



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FEIS - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Campus Ilha Solteira

Síntese dos supercondutores Y123 e Y358
pelo método dos precursores poliméricos
modificado utilizando fornos convencionais e
de micro-ondas

Alexsander Lourenço Pessoa

Ilha Solteira
2016

Alexsander Lourenço Pessoa

Síntese dos supercondutores Y123 e Y358
pelo método dos precursores poliméricos
modificado utilizando fornos convencionais e
de micro-ondas

Dissertação apresentada ao programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais da Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador:

Prof. Dr. Rafael Zadorosny

Ilha Solteira
2016

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

P475s Pessoa, Alexander Lourenço.
Síntese dos supercondutores Y123 e Y358 pelo método dos precursores poliméricos modificados utilizando fornos convencionais e de micro-ondas / Alexander Lourenço Pessoa. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2016
107 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Materiais Supercondutores, 2016

Orientador: Rafael Zadorosny
Inclui bibliografia

1. Supercondutividade. 2. Y123. 3. Y358. 4. Síntese. 5. Micro-Ondas.
6. Método de precursores poliméricos modificados .

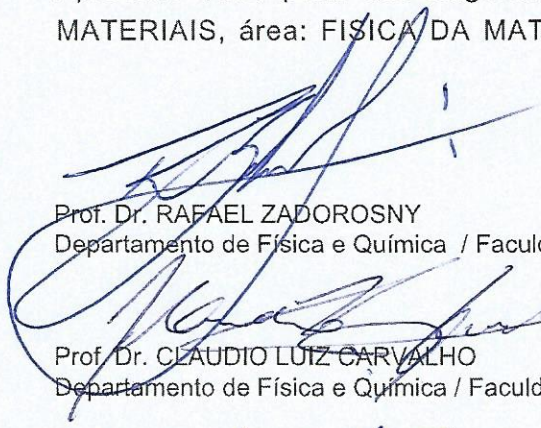
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

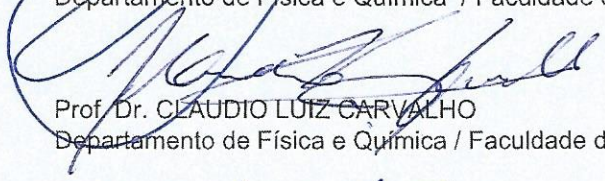
TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese dos supercondutores Y123 e Y358 pelo método dos precursores poliméricos modificado utilizando fornos convencionais e de micro-ondas

AUTOR: ALEXSANDER LOURENÇO PESSOA

ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. WAGNER DE ASSIS CANGUSSU PASSOS
Departamento de Engenharia Civil / Universidade Federal do Vale do São Francisco

Ilha Solteira, 28 de março de 2016

À minha mãe Aparecida de Fátima Lourenço Pessoa

Ao meu pai Marco Antonio Pessoa

À minha irmã Kethelyn Yara Pessoa

"Procure ser uma pessoa de valor,
em vez de procurar ser uma pessoa de sucesso.
O sucesso é consequência."

-ALBERT EINSTEIN

Agradecimentos

Primeiramente, ao Prof. Rafael Zadorosny pela dedicação e acompanhamento do trabalho desde a iniciação científica até a conclusão dessa dissertação. Pela sua supervisão pude aprender muitas coisas que foram fundamentais para a minha formação. Espero continuar com esse aprendizado e poder passar minha experiência para futuros alunos que possam vir a ingressar no grupo.

Ao Prof. Cláudio Luiz Carvalho, por toda a ajuda que me deu na montagem e nos ajustes dos equipamentos e por sempre ter estado disponível quando dúvidas surgiam. Seus conselhos foram muito valiosos para o meu crescimento.

Ao Prof. Dr. José A. Malmoge e Ms. Lincon Zadorosny. O primeiro por abrir as portas do Grupo de Polímeros, o qual é o líder, para usufruirmos do seu equipamento para medidas de DRX. O segundo, por não poupar esforços e tempo em realizar as medidas para mim, principalmente no final da dissertação.

Ao Prof. Dr Fernando R. de Paula por dicas sobre DRX

Ao Prof. Dr. Luis F. Malmoge e Ms Alex Otávio Sanches. O primeiro por ser o responsável pelo DSC e o segundo pela disponibilidade em fazer as medidas para mim.

Ao técnico Ms. Élton J. de Souza por fazer as medidas de MEV.

A todos os professores do DFQ que, de certa forma, contribuíram para o que eu sou e ainda serei.

Em especial, à toda a minha família. À minha mãe Aparecida de Fátima Lourenço Pessoa, ao meu pai Marco Antonio Pessoa e à minha irmã Kethelyn Yara Pessoa. Serei eternamente grato por todo apoio que me deram desde o começo, por sempre estar ao meu lado, me auxiliando no que fosse preciso.

Ao Meu Avó Jose Ferreira Pessoa e aos meus finados avós Therezinha Bremilda Pessoa, Dorival Lourenço e Maria Vitoria Tofanelli Lourenço, que não só me deram apoio, por me oferecerem toda a estrutura que um neto pode desejar, muito carinho e amor. Não esquecendo de minha avó que faleceu quando eu ainda era um bebê. Tenho certeza que ela também iria dar seu total apoio.

Não posso esquecer daquele que foi meu guia em todas as dificuldades, naquele que eu pude me apoiar em todas as horas que minhas pernas e cabeça enfraqueceram, longe da família, longe de gente que queria estar perto, ele estava ali sempre, e sempre andará ao meu lado, meu Deus.

De um modo mais distante, porém eficaz foi a ajuda de meus familiares, tios, primos, cunhado, não importando o grau de parentesco sempre estavam ali me dando força para seguir nessa jornada.

Devo uma gratidão enorme aos amigos que fiz em Ilha Solteira, em especial à galera do alojamento, a incrível Ala 3, apesar de passar vários "sufocos", tivemos dias

incríveis por vários anos de convivência. Apesar de não ter grau de parentesco, eles foram minha família por um longo tempo e vários deles estarão sempre em minha memória pela grande amizade.

Também não posso esquecer do pessoal do curso de Física, sempre que precisei eles estavam ali, ajudando no que podiam.

Quero deixar uma gratidão, especialmente para alguns grandes amigos e irmãos que eu pude adquirir em todos esses anos: Tiago (Enéias), Eder (Risada), Rodolfo (2gueda), Wellington (Bosta), Maycon Motta, Vivian Delmute, Gisele A. de Souza, Elwis Carlos, Danilo (Chan), Regiane, Vanessa, Maiara e Mariana Magossi, Thaila, Rafael (Penetrado), Jean Carlos (Escaleno), Willian e Tarcísio Ferreira, Pedro (Anal), Benedito (Cabrito), Pedro (Traira), Felipe Magalhães (Coveiro), Renan (Frango), Maycon (Mika) e muitos outros que me ajudaram em boa parte da minha vida aqui em Ilha Solteira (não dá pra colocar todos), estando comigo em churrascos, festas, filmes, e nas famosas jogatinas que tínhamos no alojamento e fora dele, entre card game, truco e até poker.

Ao pessoal da república, que nesses quase dois anos de convivência tivemos muitas discussões e muitas coisas boas que compartilhamos, vários churrascos e bebedeiras.

Ao pessoal do GDAM e do GSMA, grupo de supercondutividade que além de amigos, foram ótimos companheiros de trabalho, sempre que precisei eles puderam me dar uma força.

Não posso esquecer, dos amigos da minha terra, General Salgado e Magda, aos amigos que fiz durante minha infância, os quais até hoje nos reunimos para lembrar da infância e conversar sobre a vida de hoje e do futuro. Quero agradecer, em especial, ao Vitor (Vitin), Alex Dourado (Alecão) e Lucas (Siborro), grandes companheiros e amigos e aos amigos de magda, apesar do tempo que não vejo, vou levá-los para sempre comigo.

À banca examinadora, que pelos conselhos e apontamentos dos meus erros pude concluir o trabalho da forma como fico.

Por fim, à CAPES pela bolsa concedida.

À todos meus sinceros agradecimentos.

Obrigado.

RESUMO

Do ponto de vista energético e de sustentabilidade, o estudo de materiais supercondutores se torna atraente pelo fato de possuírem resistividade elétrica nula. Dentre tais materiais, os mais adequados para aplicações como transporte eletrônico, limitadores de corrente entre outros, são os cerâmicos. Os supercondutores cerâmicos se destacam pelo fato de possuírem temperaturas críticas acima da temperatura do nitrogênio líquido, deixando assim, o processo de resfriamento mais viável economicamente. Em geral, a supercondutividade desses materiais reside nos planos de CuO . Dessa forma, pode-se supor que suas propriedades, tais como T_C e J_C , melhorarão com o aumento do número desses planos. Neste ínterim, no presente trabalho foram estudadas amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ sintetizadas pelo Método de Precursores Poliméricos Modificados e tratadas termicamente em diferentes temperaturas usando tanto forno convencional quanto forno de micro-ondas. O uso deste último se deve a dois motivos principais: (i) tentativa de diminuir o tempo de síntese e, conseqüentemente, o gasto com energia elétrica e (ii) o fato de que o CuO ser um excelente absorvedor de radiação de micro-ondas, o que provoca um aquecimento interno do material. Posteriormente, as amostras foram caracterizadas por DRX, MEV/EDX, TGA e transporte elétrico. Por tais resultados podemos concluir que o uso do forno de micro-ondas nos processos de calcinação é adequado, mas que as altas taxas de aquecimento e diminuto tempo de sinterização podem comprometer a formação da fase desejada.

Palavras-chave: Supercondutividade, Y123, Y358, Síntese, Micro-Ondas, Método de precursores poliméricos modificados.

ABSTRACT

In the energetic and sustainability point of view, the superconductors are attractive materials mainly due to the fact that their resistivity is zero. The most adequate materials for applications in electronic transport, fault current limiters and so on are ceramic ones. They present critical temperatures above to that of the liquid nitrogen, which makes the cooling process much more reliable economically speaking. In general, is believed that the superconductivity resides on the CuO planes then, we can think that if the number of such planes were increased some of the properties of the material, as T_C and J_C , will increase too. In this interim, in the present work we produced samples of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ and $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ following the Modified Polymeric Precursors method. They were heat treated at several temperatures using a conventional furnace and a domestic microwave oven. This last one was used due to two main reasons: (i) the decrease of the time of the calcination processes and, consequently, avoiding the electrical energy consumption and (ii) the fact that the CuO is an excellent microwave absorber assisting the internal heating of the material. The samples were characterized by XRD, SEM/DEX, TGA and electrical transport. With the results we can conclude that the microwave oven is suitable for calcination processes. However, due to the great heat rate and very small time for the sinterization process, the desired superconducting phase could not be formed.

Keywords: Síntesis, Polymeric Precursors Modified Method, Y358, oxides, microwave

Lista de Abreviações e Siglas

Y123	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Y358	$Y_3Ba_5Cu_8O_{18-\delta}$
SC	Supercondutor
HTS	High Temperature Superconductors
SC-I	Supercondutores do tipo I
SC-II	Supercondutores do tipo II
T_C	Temperatura crítica
J_C	Densidade de corrente crítica
H_{C1}	Campo crítico inferior
H_{C2}	Campo crítico superior
FMO	Forno de Micro-ondas
H	Campo Magnético Externo
B	Campo Magnético Interno
M	Magnétização
μ_0	Permissividade magnética do vácuo
J_{sh}	Densidade de supercorrentes
E	Campo Elétrico
ZFC	Zero Field Cooling
FC	Field Cooling
\hat{n}_S	Normal a superfície
Φ	Fluxo Magnético
Θ_D	Temperatura de Debye
C_n	Calor específico
n	Densidade total de elétrons
n_n	Densidade de elétrons normais
n_S	Densidade de superelétrons
e^*	Carga do superelétron
n^*	Massa do superelétron
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Energia Dispersiva de Raio-X
χ	Suscetibilidade magnética
γ	Constante de Sommerfeld

λ_L	Comprimento de penetração de London
BCS	Teoria da supercondutividade proposta por J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer
Δ	Gap de Energia
GL	Teoria da supercondutividade de V.L. Ginzburg e de L. D. Landau
$\psi(r)$	Função de onda complexa
θ	Fase da função de onda
f_N	Energia livre do estado normal
α	Parâmetros fenomenológicos que dependem da temperatura
β	Parâmetros fenomenológicos que dependem da temperatura
$\vec{A}(\vec{r})$	Potencial vetor
\hbar	Constante de Planck dividido por 2π
ξ	Comprimento de Coerência
h	Constante de Planck
σ_{NS}	Densidade de energia
RES	Reação em Estado Sólido
AC	Ácido Cítrico
EG	Etilenoglicol
MPPM	Método dos Precursores Poliméricos Modificado
TGA	Themogravimetry analyzer
T	Temperatura

Lista de Figuras

1.1	Resistência em função da temperatura do Hg obtida por Kamerlingh Onnes.	21
1.2	Curva de resistência vs. temperatura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.	22
1.3	Efeito Meissner	23
1.4	ZFC e FC	24
1.5	Descontinuidade do calor específico	26
1.6	comprimento de penetração do campo magnético	28
1.7	Pares de Cooper	34
1.8	comprimento de coerência ξ e comprimento de penetração λ_L .	35
1.9	Supercondutor Tipo I (SC-I)	36
1.10	Supercondutor Tipo II (SC-II)	36
1.11	Vórtices	37
1.12	Rede de Abrikosov	37
1.13	Diagrama da evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores.	38
1.14	Estrutura Perovskita	39
1.15	Estrutura Cristalográfica do YBCO.	40
1.16	Camadas de reservatório de carga e de condução da estrutura cristalina do $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.	41
1.17	Influência do teor de O_2 (X_n) na T_C em filmes de YBCO.	42
1.18	Estruturas correspondentes ao Y358	43
1.19	Diferentes técnicas para a preparação do YBCO.	44
1.20	Representação da reação do estado sólido durante o processo de calcinação	45
1.21	Diagrama esquemático mostrando a decomposição de uma partícula esférica de $BaCO_3$ e a formação do composto Y123 por meio da difusão da camada sobre a superfície de partículas numa mistura de pós.	46
1.22	Diagrama esquemático do Método Pechini.	47
1.23	Espectro eletromagnético.	48
1.24	Interação das micro-ondas com os materiais.	49
1.25	Padrão de aquecimento em a) Forno Convencional e b) Forno de Micro-ondas.	50
1.26	Mecanismo de crescimento de grãos	51
1.27	Configuração de um Forno de Micro-ondas.	53

2.1	A análise térmica (TGA e DTA).	55
2.2	Difração de raios-X por planos de átomos.	56
2.3	Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da gema.	57
2.4	Esquema de medição pelo método quatro terminais (<i>dc</i>).	58
3.1	Rota de preparo da amostra de YBCO por meio da rota MPPM.	63
3.2	Solução final de YBCO obtida pelo processo MPPM.	64
3.3	Esquemática das rotas de calcinação e sinterização em fornos convencionais do YBCO.	65
3.4	Esquemática das rotas de calcinação e sinterização em fornos de Microondas para o YBCO	65
4.1	Equipamento utilizado para realizar medidas elétricas de quatro terminais.	68
4.2	Gráfico da TG e DTG de amostras de YBCO calcinados	69
4.3	Gráfico da DTA da amostra de YBCO.	70
4.4	Difratogramas de amostras em Pó do Y123 calcinadas em Forno Convencional, (a)CP6123T600 (b)CP6123T800 e (c)CP6123T850.	71
4.5	Micrografias de MEV para a amostra calcinadas em forno convencional nas temperaturas de 400 e 600°C.	72
4.6	Micrografias de MEV para a amostra calcinadas em forno convencional nas temperaturas de 800 e 850°C.	73
4.7	Difratogramas de amostras do Y123 sinterizada em Forno Convencional, (a)C123T860 (b)C123T950 e (c)C123T1010.	74
4.8	Amostra C123T1010 sinterizada a 1010°C/4h mostrando a fusão da parte inferior da mesma.	75
4.9	Análise da Energia dispersiva (EDS) das pastilhas C123T.	75
4.10	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C123T860.	76
4.11	Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura da pastilha C123T860.	77
4.12	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C123T950.	77
4.13	Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura da pastilha C123T950.	78
4.14	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C123T1010.	78
4.15	Difratogramas de amostras em Pó do Y358 calcinadas em Forno Convencional, (a)CP6358T600 (b)CP6358T800 e (c)CP6358T850.	80
4.16	Micrografias de MEV para a amostra calcinadas em forno convencional.	81
4.17	Micrografias de MEV para a amostra calcinadas em forno convencional.	81
4.18	Difratogramas de amostras do Y358 sinterizada em Forno Convencional, (a)C358T860 (b)C358T950 e (c)C358T1010.	82
4.19	Análise da Energia dispersiva (EDS) das pastilhas C358T.	83
4.20	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C358T860.	83

4.21	Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura da pastilha C358T860.	84
4.22	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C358T950. Em (a) é mostrada a imagem da superfície da amostra e em (b) o backstering. . . .	84
4.23	Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura da pastilha C358T860.	85
4.24	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C358T1010.	85
4.25	Difratogramas de amostras em Pó do Y123 calcinada em FMO, (a)MP6123T600 (b)MP6123T800 e (c)MP6123T850.	87
4.26	Micrografias de MEV para as amostras MP6123T400 e MP6123T600 em FMO.	88
4.27	Micrografias de MEV para as amostras MP6123T800 e MP6123T850 em FMO.	88
4.28	Difratogramas de amostras do Y123 sinterizada em FMO, (a)M123T860 (b)M123T950 e (c)M123T1010.	89
4.29	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M123T860.	90
4.30	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M123T950.	90
4.31	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M123T1010.	90
4.32	Análise da Energia dispersiva (EDS) das pastilhas M123T.	92
4.33	Difratogramas de amostras do Y358 calcinada em FMO, (a)MP6358T600 (b)MP6358T800 e (c)MP6358T850.	93
4.34	Micrografias de MEV para a amostra calcinada MP6358T400 em FMO em um tratamento térmico de 400°C/15min	94
4.35	Micrografias de MEV para a amostra calcinada MP6358T800 em FMO em um tratamento térmico de 800°C/15min	94
4.36	Difratogramas de amostras do Y358 sinterizada em FMO, (a)M358T860 (b)M358T950 e (c)M358T1010.	96
4.37	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M358T860.	97
4.38	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M358T950.	97
4.39	Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M358T1010.	97
4.40	Análise da Energia dispersiva (EDS) das pastilhas M358T.	98

Lista de Tabelas

1.1	Elementos, Minerais Naturais, e compostos tratados em Forno de Micro-ondas.	52
3.1	Descrição das Amostras tratadas em Fornos Convencionais.	59
3.2	Descrição das Amostras tratadas em Fornos Microondas.	60
3.3	Descrição dos Reagentes.	61
3.4	Proporções para a fabricação das amostras de $YBa_2Cu_3O_7$.	61
3.5	Proporções para a fabricação das amostras de $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$.	61
4.1	Parâmetros da estrutura das amostras de Y123 tratadas em Forno Convencional	73
4.2	Parâmetros da estrutura das amostras de Y358 tratadas em Forno Convencional	81
4.3	Parâmetros da estrutura das amostras de Y123 tratadas em FMO	91
4.4	Parâmetros da estrutura das amostras de Y358 tratadas em FMO	95

Sumário

PREFÁCIO	XVIII
1 INTRODUÇÃO AO ESTADO DA ARTE	20
1.1 INTRODUÇÃO À SUPERCONDUTIVIDADE	20
1.2 PROPRIEDADES DO ESTADO SUPERCONDUTOR	21
1.2.1 RESISTIVIDADE NULA	21
1.2.2 DIAMAGNETISMO PERFEITO	22
1.2.3 CALOR ESPECÍFICO	25
1.3 TEORIAS SOBRE SUPERCONDUTIVIDADE	26
1.3.1 EQUAÇÕES DE LONDON	26
1.3.2 TEORIA DE GINZBURG E LANDAU (GL)	29
1.3.3 TEORIA BCS	33
1.3.4 SUPERCONDUTOR DO TIPO I E DO TIPO II	35
1.4 SUPERCONDUTORES HTS E O YBCO	38
1.4.1 CUPRATOS	38
1.4.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO YBCO	40
1.5 SÍNTESE DO MATERIAL YBCO	44
1.5.1 MÉTODOS	45
1.6 MICRO-ONDAS	48
1.6.1 FUNCIONAMENTO DE UM FORNO DE MICRO-ONDAS	48
1.6.2 SINTERIZAÇÃO UTILIZANDO FORNOS DE MICRO-ONDAS	50
2 BREVE DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	54
2.1 ANÁLISES TÉRMICAS	54
2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	55
2.3 MEV e EDS	56
2.4 MÉTODO DE QUATRO TERMINAIS (DC)	58
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	59
3.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS	60
3.2 PROCESSOS DE CALCINAÇÃO E SINTERIZAÇÃO	62

4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1	ANÁLISE TÉRMICA	68
4.2	Amostras de Y123 tratadas em forno convencional em diferentes temperaturas (C123T)	70
4.2.1	Análises das pastilhas	72
4.3	Amostras de Y358 tratadas em forno convencional em diferentes temperaturas (C358T)	79
4.3.1	Análises das pastilhas	79
4.4	Amostras de Y123 tratadas em FMO em diferentes temperaturas (M123T)	86
4.4.1	Análises das pastilhas	86
4.5	Amostras de Y358 tratadas em FMO em diferentes temperaturas (M358T)	92
4.5.1	Análises das pastilhas	92
5	CONCLUSÃO	99
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	101

PREFÁCIO

O composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) foi um dos primeiros supercondutores (SCs) cerâmicos ditos de alta temperatura crítica (*HTS*, do inglês *High Temperature Superconductors*) a serem descobertos [1, 2]. Com $T_C \approx 92K$, foi possível usar o nitrogênio líquido, cuja temperatura de ebulição é de $T = 77K$, como líquido criogênico para o seu resfriamento [2, 3]. Com isso, as possibilidades de aplicação desses materiais aumentaram pelo fato do nitrogênio líquido ser de fácil obtenção e de baixo custo. As maiores possibilidades de aplicação dos SCs cerâmicos também se devem ao fato desses supercondutores serem do tipo II (SC-II) e, assim, suportarem maiores correntes de transporte e maiores campos magnéticos do que aqueles apresentados pelos supercondutores do tipo I (SC-I).

Dentre as aplicações dos SCs, destacam-se a construção de magnetos que são capazes de gerar altíssimos campos magnéticos (dezenas ou centenas de tesla) [4, 5], magnetos para aparelhos de ressonância magnética [4, 6, 7], transporte e limitadores de corrente [8, 9], trens de levitação magnética [10, 11], detectores de fótons (single photon detectors, SPD)[12, 13, 14, 15] e sensores SQUIDS [16, 17]. Outras aplicações também estudadas com materiais na forma de "bulks" (volumétricas)[18], são a produção de motores elétricos [19, 20], rolamentos [21, 22], volantes [23, 24], e interruptores de corrente persistente [25].

Dessa forma, muitas pesquisas estão focadas na obtenção de SCs (específicos para cada aplicação) que visem sua produção em massa, tais como fitas quilométricas, e melhores rotas de síntese que permitam maximizar algumas de suas propriedades como a temperatura crítica (T_C), a densidade de corrente crítica (J_C) e o campo crítico superior (H_{C2}).

Uma possibilidade para a produção em massa de amostras supercondutoras é a utilização de fornos micro-ondas (FMO) [26, 27], devido ao fato de se poder produzir amostras em um tempo muito menor com relação aos fornos convencionais. Nessa área, ainda há muito a ser estudado.

Recentemente foi descoberto um novo composto supercondutor o Y358 [28, 29], o qual apresenta T_C 's maiores que às do Y123, por exemplo.

Assim, devido ao que foi apresentado, o principal objetivo desse trabalho foi

produzir amostras de Y123 e Y358, submetendo-as a calcinações e sinterizações em fornos convencionais e de micro-ondas e comparando-as entre si. Dessa forma podemos avaliar se tratamentos térmicos rápidos usando FMO geram amostras de qualidade do que as tratadas em fornos convencionais. As amostras foram sinterizadas em três temperaturas diferentes 860, 950 e 1010 °C em atmosfera de ar e então oxigenada a uma temperatura em 450°C por 24 horas, conseqüentemente, foram feitas análises das morfologias e das propriedades supercondutoras.

Este trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos onde, Prefácio, é feita uma pequena introdução ao trabalho desenvolvido. No capítulo 1 é apresentada uma introdução contendo uma revisão bibliográfica da supercondutividade, abrangendo uma breve discussão histórica dos supercondutores, suas características e algumas teorias. Também são descritas as estruturas cristalinas dos materiais cerâmicos focando no YBCO e as técnicas de preparação. No capítulo 2 é apresenta uma breve descrição das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras. No capítulo 3 é apresentados os detalhes da síntese das amostras e os tratamentos térmicos aplicados. No capítulo 4 é apresentados e discutidos todos os resultados obtidos pelas caracterizações efetuadas, tais como: Difração de Raios-X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV); Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) e caracterização elétrica. Encerrando, no capítulo 5 são descritas todas as conclusões obtidas neste trabalho.

Capítulo 1

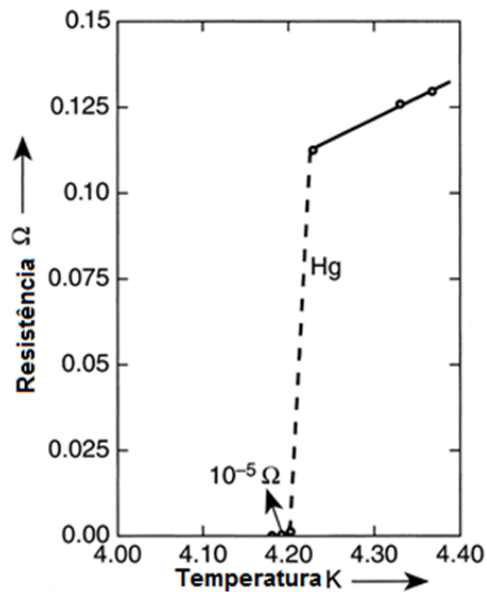
INTRODUÇÃO AO ESTADO DA ARTE

1.1 INTRODUÇÃO À SUPERCONDUTIVIDADE

No início do século XX, em 1908, H. Kamerlingh Onnes liquefez pela primeira vez o hélio em seu laboratório em Leiden, na Holanda. Três anos mais tarde, em 1911, com a ajuda de seu assistente Gilles Holst, Onnes descobriu que a resistividade do mercúrio caía abruptamente para zero abaixo da temperatura de 4,2 K. A Figura 1.1 ilustra o gráfico obtido. Tal fenômeno ficou conhecido como supercondutividade e a temperatura abaixo da qual o material se torna supercondutor é chamada de temperatura crítica (T_C). Em 1913, Onnes foi laureado com o prêmio nobel de física pela liquefação do hélio com a qual foi possível a descoberta de um novo fenômeno, a supercondutividade [2, 30, 31, 32, 33].

Com esta descoberta, diversos materiais foram estudados, principalmente os metais por se acreditar que, por serem bons condutores elétricos, também se tornariam bons supercondutores. Assim, todos os elementos metálicos e suas ligas foram testados na busca de T_C s cada vez maiores. Porém, a maior temperatura atingida foi para uma liga de nióbio e germânio com $T_C = 23,2$ K [34]. Contudo, uma das verificações que levavam, inclusive, à proposição da teoria BCS [35] foi a de que bons condutores, como o ouro (Au), prata (Ag) e cobre (Cu) não são bons supercondutores, isto se deve ao fato de que os portadores de carga nesses materiais são formados devido a uma forte interação entre elétrons e fônons [2]. Somente em 1987, com a descoberta do fenômeno da supercondutividade em amostras cerâmicas de YBCO, foi que a T_C teve um salto para 92 K, ultrapassando a temperatura do nitrogênio líquido, 77 K, líquido criogênico muito mais fácil e barato de ser produzido do que o hélio. Esta descoberta só foi possível devido ao trabalho de Bednorz e Müller [36] em 1986, no qual reportaram o descobrimento dos supercondutores cerâmicos, no caso, o LBCO. Devido aos valores apresentados de T_C , estes materiais ficaram conhecidos por supercondutores de alta temperatura crítica (High

Figura 1.1: Resistência em função da temperatura do Hg obtida por Kamerlingh Onnes.



Fonte: Ref: [30]

Temperature Superconductors, HTS).

1.2 PROPRIEDADES DO ESTADO SUPERCONDUTOR

A supercondutividade apresenta três propriedades distintas: *(i)* resistividade elétrica nula; *(ii)* diamagnetismo perfeito e *(iii)* descontinuidade do calor específico. Na sequência dessa seção serão discutidos alguns aspectos dessas propriedades.

1.2.1 RESISTIVIDADE NULA

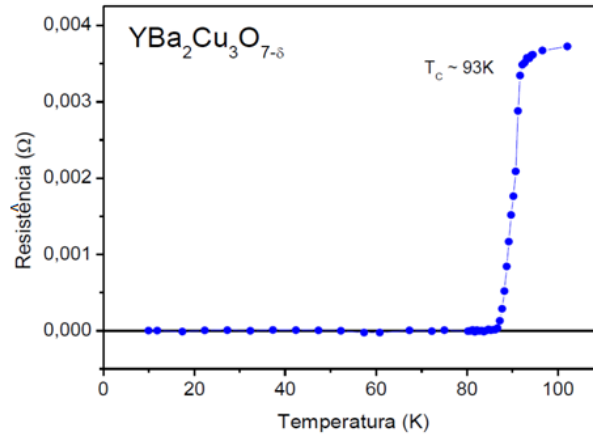
Esta foi a primeira propriedade descoberta do estado supercondutor. O material, quando resfriado à temperaturas inferiores a T_C , passa a transportar corrente elétrica sem haver perdas por efeito Joule (perda de energia na forma de calor) [2, 30], ou seja, a resistividade elétrica dos supercondutores é nula. como, de uma forma geral, mede-se a resistência elétrica, R , que é uma propriedade de cada amostra, para se obter a resistividade, ρ , devemos conhecer a área de secção transversal, A e a distância entre os contatos elétricos, l , e assim a relação entre R e ρ é dada por

$$R = \rho \frac{l}{A}. \quad (1.1)$$

a curva característica deste estado é mostrada na Figura 1.2 para uma amostra de

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123).

Figura 1.2: Curva de resistência vs. temperatura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.



Fonte: Ref: [37]

1.2.2 DIAMAGNETISMO PERFEITO

Em 1933, os físicos alemães Meissner e Ochsenfeld descobriram que os supercondutores também eram diamagnetos perfeitos; propriedade esta que ficou conhecida como Efeito Meissner. Dessa forma, o efeito Meissner é caracterizado pela exclusão do fluxo magnético do interior do material. Isto se deve ao fato de que, na presença de um campo magnético externo \vec{H} , correntes superficiais, ou supercorrentes, surgem no material produzindo um campo antiparalelo àquele aplicado [2, 31, 32, 33]. A Figura 1.3 mostra um esquema do efeito Meissner.

Seja então, a equação constitutiva dos campos, onde \vec{B} é o campo interno, \vec{H} o campo magnético aplicado, \vec{M} a magnetização e μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo, que no sistema SI é dado por:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1.2)$$

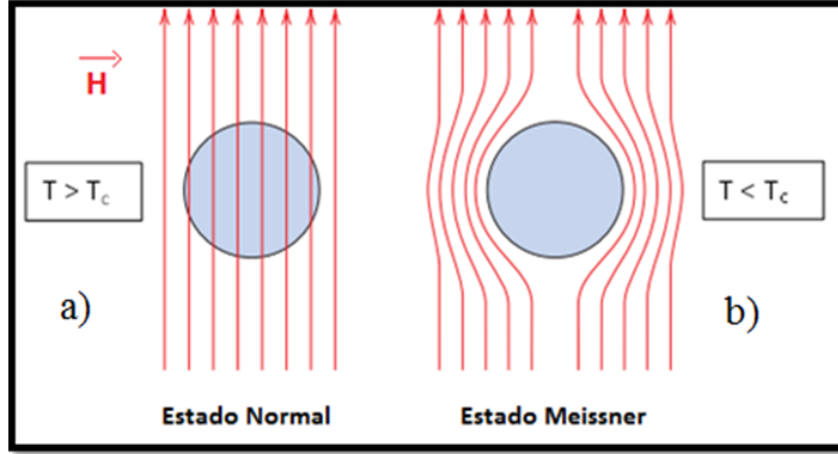
Admitindo meios lineares e isotrópicos, a suscetibilidade magnética χ , pode ser definida como $\vec{M} = \chi\vec{H}$. Assim a equação (1.2) fica:

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H}(1 + \chi) \quad (1.3)$$

No estado Meissner, não há penetração de campo magnético no supercondutor, i.e., $\vec{B} = 0$, assim da (1.3) tem-se que

$$\chi = -1 \quad (1.4)$$

Figura 1.3: (a) Penetração de campo magnético em uma temperatura maior que T_C ; (b) Exclusão do campo magnético quando o material se encontra em uma temperatura abaixo de T_C .



Fonte: adaptado da Ref: [38]

ou

$$\vec{H} = -\vec{M} \quad (1.5)$$

Aplicando o rotacional em ambos os lados da equação (1.5), temos que:

$$\nabla \times \vec{H} = -\nabla \times \vec{M} \quad (1.6)$$

Contudo, pela lei de Ampère:

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{sh} \quad (1.7)$$




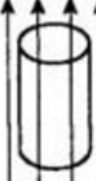








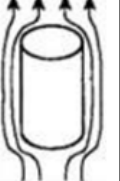
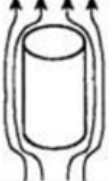

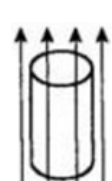



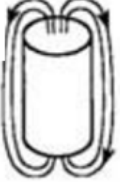
onde \vec{J}_{sh} é a densidade de supercorrente. Substituindo a equação (1.7) na equação (1.6) extraímos que, $-\nabla \times \vec{M}$ é consequência da corrente de blindagem que é gerada no material.

$$\vec{J}_{sh} = -\nabla \times \vec{M} \quad (1.8)$$

Não devemos confundir supercondutores com condutores perfeitos, a diferenciação pode ser feita por dois procedimentos de medições distintas, o *Zero Field Cooling* (ZFC) e o *Field Cooling* (FC) como apresentado na Figura 1.4 [2].

Na primeira coluna da Figura 1.4, é mostrado o procedimento ZFC em um material supercondutor tal que em (a1) a amostra está em uma temperatura ambiente e, então, é resfriada abaixo de sua T_C (a2); na sequência é aplicado um campo magnético externo (a4) e, conseqüentemente, este é excluído da amostra (a5); ao desligar o campo externo, não haverá mais correntes de blindagem e, então, a amostra retorna ao seu estado

Figura 1.4: Efeito do ZFC e FC no supercondutor sólido e cilíndrico (esquerda) e um condutor perfeito (direita).

	SUPERCONDUTOR		CONDUTOR PERFEITO	
	ZFC Exclusão	FC Expulsão	ZFC Exclusão	FC Expulsão
Alta temperatura	<i>a1)</i> 	<i>b1)</i> 	<i>c1)</i> 	<i>d1)</i> 
Amostra Resfriando $T < T_C$	<i>a2)</i> 	<i>b2)</i> 	<i>c2)</i> 	<i>d2)</i> 
Estado de baixa temperatura	<i>a3)</i> 	<i>b3)</i> 	<i>c3)</i> 	<i>d3)</i> 
Estado com o campo ligado	<i>a4)</i> 	<i>b4)</i> 	<i>c4)</i> 	<i>d4)</i> 
Estado com o campo desligado	<i>a5)</i> 	<i>b5)</i> 	<i>c5)</i> 	<i>d5)</i> 

Fonte: adaptado da Ref: [2]

inicial, sem remanência magnética (a5).

No segundo caso, (procedimento FC), um campo magnético é aplicado sobre material em $T > T_C$ e, só então, é resfriado abaixo de sua T_C (b2, b3). Conseqüentemente, o campo no interior do material é expulso (b4) e é esse o efeito Meissner. O qual difere o SC de um condutor perfeito. Além disso, o efeito Meissner não se origina da lei de Faraday já que, mesmo na presença de um campo estático este é expulso do interior do SC.

No caso de um possível condutor perfeito, quando a amostra estiver abaixo de T_C , ou seja, em seu estado de resistividade nula, e o campo for desligado, temos que, pela lei de Faraday, o campo elétrico em um caminho fechado C no material é:

$$\oint_C \vec{E} \cdot d\vec{l} = -\frac{d}{dt} \int_S \vec{B} \cdot \hat{n}_S ds = -\frac{d\Phi_S}{dt} \quad (1.9)$$

onde S é uma superfície delimitada pelo caminho fechado; \hat{n}_S é a normal à superfície e ϕ_S é o fluxo magnético que a atravessa.

Assim, quando \vec{H} é desligado, há uma variação temporal do fluxo no interior do condutor perfeito e, então, para evitar essa variação, há a formação de um dipolo magnético, como mostra a Figura 1.4(d5).

1.2.3 CALOR ESPECÍFICO

O calor específico (C_n) de um material normal é uma medida da mudança da sua energia interna provocada por uma variação de temperatura devido à contribuição eletrônica e dos fônons do material. Em baixas temperaturas a contribuição eletrônica é predominante e dada pela eq. (1.10) onde γ é a constante de Sommerfeld. E, em baixíssimas temperaturas, o calor específico de um metal $C_\gamma(T)$, tem um comportamento linear devido à contribuição eletrônica do material. Contudo, em altas temperaturas a contribuição eletrônica é suprimida pela contribuição dos fônons da rede do material, cuja representação é dada pela equação (1.11).

$$C_e = \gamma T \quad (1.10)$$

$$C_{fônons} = \left(\frac{12\pi^4}{5}\right) R \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 = AT^3 \text{ para } T \ll \Theta_D \quad (1.11)$$

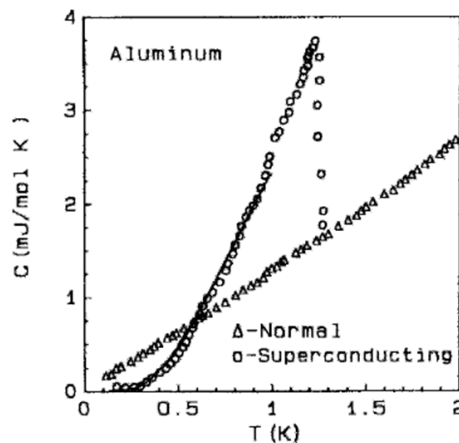
onde Θ_D é a temperatura de Debye e R é a constantes dos gases. Assim o calor específico total de metais pode ser expresso pela soma das duas contribuições como na equação (1.12)

$$C_n = \gamma T + AT^3 \quad (1.12)$$

A equação (1.12) vale, de uma forma geral, para materiais supercondutores

(metálicos) no estado normal. Contudo, ao passarem por T_C , os supercondutores, na ausência de campo magnético, apresentam uma descontinuidade em seu calor específico, como mostrado na Figura 1.5. Como o calor específico pode ser obtido pela derivada segunda de um potencial termodinâmico ($C_n = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} |_p$, G sendo a energia livre de Gibbs, que é mostrado na equação (1.29)), uma descontinuidade indica que a transição normal-supercondutor é uma transição de fase de segunda ordem consequentemente não havendo o calor latente [2]. Caso haja campo magnético aplicado, a transição passa a ser de primeira ordem.

Figura 1.5: Descontinuidade do calor específico em uma amostra de alumínio ao entrar no estado supercondutor (círculos), comparado com o específico do estado normal (triângulos).



Fonte: Ref: [2]

1.3 TEORIAS SOBRE SUPERCONDUTIVIDADE

1.3.1 EQUAÇÕES DE LONDON

Desde a descoberta da supercondutividade, diversas teorias surgiram para explicar tal fenômeno. Em 1935 os irmãos F. London e H. London propuseram uma teoria utilizando a Mecânica e a Eletrodinâmica Clássica. Eles introduziram uma ideia de que haveria um fluido normal e um SC (chamado de Modelo de dois fluidos). Assim, se basearam em teoria usada para explicar as propriedades de superfluidez do hélio para formular uma teoria para o efeito Meissner [1, 2, 39, 40].

Dessa forma, os irmãos London propuseram que o campo magnético aplicado na amostra supercondutora penetra apenas superficialmente na amostra; deixando o interior dessa com um campo nulo. Assim, o comprimento que caracteriza o decaimento do campo no interior do SC é a profundidade de penetração de London (λ_L) [2, 31].

Baseando-se, então na ideia de dois fluidos [3] e usando o modelo de Drude [41], os irmãos propuseram que os materiais supercondutores, abaixo de T_C , contém uma densidade total de elétrons (n) dada pela densidade de elétrons normais (n_n) mais uma densidade de superelétrons (n_s) como mostra a equação (1.13) [31]. Essas densidades dependem da temperatura, portanto, $n_n(T_C) = 0$ e $n_s(0) = n$ [39].

$$n = n_n + n_s. \quad (1.13)$$

A densidade de supercorrentes pode ser escrita como:

$$\vec{J}_S = n_s e^* \vec{v}_S. \quad (1.14)$$

Sendo \vec{v}_S a velocidade dos superelétrons. Assim, utilizando a segunda lei de Newton, temos:

$$m^* \frac{\partial \vec{v}_S}{\partial t} = e^* \vec{E}. \quad (1.15)$$

Substituindo a equação (1.14) na (1.15), obtemos a primeira equação de London:

$$\frac{\partial \vec{J}_S}{\partial t} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{E}. \quad (1.16)$$

Na qual \vec{J}_S é a densidade de supercorrentes, \vec{E} é o campo elétrico aplicado, e^* e m^* são a carga e a massa dos superelétrons.

Aplicando, agora, o rotacional em ambos os lados da equação (1.16), temos:

$$\nabla \times \vec{E} = \frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{J}_S) \frac{m^*}{n_s e^{*2}} \quad (1.17)$$

Pela lei de Faraday, $\nabla \times \vec{E} = -\partial \vec{B} / \partial t$ onde $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, assim da equação (1.17), temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla \times \vec{J}_S) \frac{m^*}{n_s e^{*2}} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \rightarrow \frac{\partial}{\partial t} \left[(\nabla \times \vec{J}_S) \frac{m^*}{n_s e^{*2}} \right] = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (1.18)$$

o fluxo magnético, de acordo com a equação (1.19), se conserva no tempo, ou seja, o termo entre parênteses é constante. Então, os irmãos London propuseram uma solução particular onde o fluxo magnético em um material com resistência elétrica nula se conserva. Eles também impuseram que o fluxo magnético em si fosse sempre zero devido ao estado Meissner.

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\nabla \times \vec{J}_S + \frac{n_s \mu_0 e^{*2} \vec{H}}{m^*} \right) = 0. \quad (1.19)$$

Pela lei de Ampère $\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_S$, substituindo-o na equação (1.19), temos:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{H} = -\frac{\mu_0 n_s e^{*2}}{m^*} \vec{H} \quad (1.20)$$

Pela identidade vetorial $\nabla \times \nabla \times \vec{H} = \nabla(\nabla \cdot \vec{H}) - \nabla^2 \vec{H}$, como o divergente de \vec{H} é nulo pela lei de Gauss do magnetismo temos:

$$\nabla^2 \vec{H} = \frac{\mu_0 n_s e^{*2}}{m^*} \vec{H} \quad (1.21)$$

ou

$$\nabla^2 \vec{H} - \lambda_L^{-2} \vec{H} = 0 \quad (1.22)$$

onde o comprimento de penetração de London, λ_L , é dado por

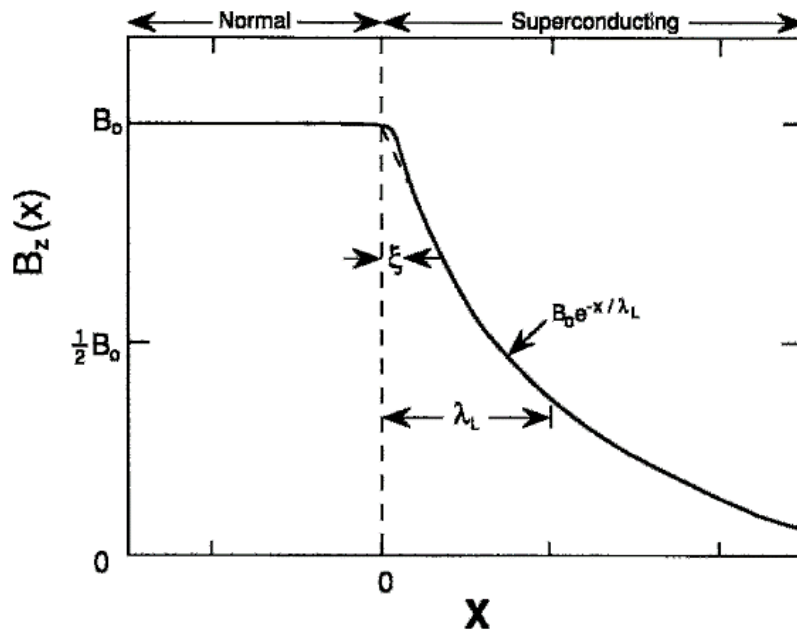
$$\lambda_L^2 = (m^*/n_s e^2 \mu_0) \quad (1.23)$$

A solução da equação (1.21) é

$$\vec{H} = \vec{H}_a e^{-\frac{r}{\lambda_L}}. \quad (1.24)$$

Assim, o comprimento de penetração de London mede quanto o campo magnético penetra no interior do material como exemplificado na Figura 1.6.

Figura 1.6: Penetração do campo magnético em uma amostra de um material que apresenta fenômenos da supercondutividade.



Fonte: Ref: [2].

1.3.2 TEORIA DE GINZBURG E LANDAU (GL)

A teoria de Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau - (GL) [42, 43] foi proposta em 1950 para explicar o comportamento dos materiais supercondutores na presença de campos magnéticos. Tal teoria tem por base a teoria de Landau para transições de fase de segunda ordem [44]. Assim, a energia livre do estado supercondutor pode ser escrita como uma expansão do parâmetro de ordem nas proximidades de T_C .

A teoria GL assume, ainda, que no estado supercondutor os portadores de carga tem massa m^* e, carga e^* e densidade n^* [2] os quais estão relacionados como:

$$m^* = 2m, \quad (1.25)$$

$$e^* = 2e, \quad (1.26)$$

$$n^* = n_S \quad (1.27)$$

onde m e e são a massa e a carga do elétrons e n_S a densidade de pares de Cooper.

O parâmetro de ordem da GL é uma função de onda complexa, $\psi(r)$, que pode ser escrita como:

$$\psi(r) = |\psi(r)|e^{i\theta}. \quad (1.28)$$

Onde θ é a fase da função de onda, na qual está relacionada com as supercorrentes que circulam através do material em temperaturas abaixo de T_C . O seu módulo quadrado, $|\psi(r)|^2$, é a densidade dos superelétrons, n_S . Ambos são nulos acima de T_C .

Então na presença de um campo magnético, a densidade de energia livre do estado supercondutor é dada por [45]:

$$G = G_n + pt|\psi|^2 + q|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| -i\hbar\vec{\nabla}\psi - e^*\vec{A}\psi \right|^2 + \frac{B^2(r)}{2\mu_0} - \mu_0\vec{H}\cdot\vec{M}, \quad (1.29)$$

onde $pt|\psi|^2 + q|\psi|^4$ são as energias do condensado, $B^2(r)/2\mu_0$ é a densidade de energia do campo magnético, $\mu_0\vec{H}\cdot\vec{M}$ o trabalho realizado para expulsar o campo magnético aplicado, o $\vec{A}(\vec{r})$ é potencial vetor, \vec{H} é o campo magnético externo aplicado, e \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , o termo $\frac{1}{2m^*} \left| (i\hbar\nabla - e^*\vec{A})\psi \right|^2 = \frac{1}{2m^*} [\hbar^2(\nabla|\psi|)^2 + (\hbar\nabla\theta - e^*\vec{A})^2|\psi|^2]$ é um termo de energia cinética dos superelétrons associada com o gradiente da amplitude do parâmetro de ordem e o potencial vetor [45].

Com isso a energia livre de Gibbs pode ser escrita como:

$$G = G_n + \int \left[pt|\psi|^2 + q|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| -i\hbar\vec{\nabla}\psi - e^*\vec{A}\psi \right|^2 + \frac{B^2}{2\mu_0} - \mu_0\vec{H}\cdot\vec{M} \right] d^3r, \quad (1.30)$$

Para obter a primeira equação GL, minimiza-se a energia livre com relação à ψ^* obtendo [37, 45]:

$$\frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\vec{\nabla} - e^*\vec{A} \right)^2 \psi + 2q|\psi|^2|\psi| + pt|\psi| = 0 \quad (1.31)$$

A equação (1.31) descreve a variação de $\psi(r)$ no interior da amostra supercondutora e assemelha-se formalmente à equação de Schrödinger. Sua solução fornece o valor do parâmetro de ordem. Tal equação é obtida minimizando a energia livre com relação ao potencial vetor \vec{A} , obtendo.

$$\vec{J}_S = \frac{ie^*\hbar}{2m^*} (\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} |\psi|^2 \vec{A}. \quad (1.32)$$

A equação (1.32) fornece as correntes associadas com às partículas de carga, ou seja, à resposta diamagnética do supercondutor frente à aplicação e um campo magnético. Portanto, a equação (1.31) está associada ao comprimento de coerência e a equação (1.32) associada com o comprimento de penetração de London [45].

Se considerarmos a primeira equação sem a presença do campo externo e adotando uma temperatura na qual α não seja nulo, temos:

$$\left(\frac{\beta}{\alpha} |\psi|^2 + \frac{\hbar}{2m^*\alpha} (i\nabla)^2 + 1 \right) \psi = 0 \quad (1.33)$$

Para resolver a equação (1.33) escrevemos o parâmetro de ordem em uma forma adimensional tal que $\psi = \psi_0 g(r)$, onde $\psi_0 = (\alpha/\beta) > 0$. A função g é real, assim, aplicando tal mudança de variável na equação (1.33) e considerando uma única dimensão, temos:

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{d^2g}{dx^2} - g^3 + g = 0 \quad (1.34)$$

Onde o “comprimento característico de coerência”, $\xi(T)$, é dado por:

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \right)^{1/2} = \xi(0) \frac{1}{\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{1/2}} \quad (1.35)$$

Sendo que $\xi(0) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha_0 T_C} \right)$.

Multiplicando (1.34) por dg/dx , após alguma álgebra temos que:

$$\xi^2(T) \left(\frac{dg}{dx} \right)^2 = \frac{1}{2} (1 - g)^2 \quad (1.36)$$

Cuja solução é:

$$g = \tanh\left(\frac{x}{\sqrt{2}\xi(T)}\right) \quad (1.37)$$

Vê-se, então, que $\xi(T)$ é o comprimento característico dentro do qual o parâmetro de ordem varia apreciavelmente em uma interface normal-supercondutor, como mostrado na Figura 1.8.

Para determinarmos a profundidade de penetração vamos aplicar algumas condições de contorno. A primeira é considerar um campo magnético aplicado e a outra fazer $\nabla\psi = 0$. Utilizando a lei de Ampère $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_S$, aplicando na segunda equação de GL, e aplicando as condições de contorno, temos:

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \left(\frac{ie^*\hbar}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} \psi_0^2 \vec{A} \right) \quad (1.38)$$

$$\nabla \times \vec{B} = \frac{\mu_0 e^{*2}}{m^*} n_S \vec{A} \quad (1.39)$$

Tomando o rotacional da equação (1.39):

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} = \frac{\mu_0 e^{*2}}{m^*} n_S \nabla \times \vec{A} \quad (1.40)$$

onde $\nabla \times \vec{A} = \vec{B}$.

Como já vimos na teoria de London, a identidade vetorial $\nabla \times \nabla \times \vec{B} = \nabla(\nabla \cdot \vec{B}) - \nabla^2 \vec{B}$, portanto:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} = -\nabla^2 \vec{B}. \quad (1.41)$$

Aplicando a equação (1.41) na (1.40)

$$-\nabla^2 \vec{B} = -\frac{\mu_0 e^{*2} n_S}{m^*} \vec{B}, \quad (1.42)$$

onde

$$\lambda_L^2 = -\frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} n_S}, \quad (1.43)$$

portanto temos que para campos em uma dimensão ($B_Z(x)$)

$$\nabla^2 B = \lambda_L^2 \vec{B}, \quad (1.44)$$

então

$$\frac{d^2 B_Z}{dx^2} \lambda_L^2 B_Z = 0, \quad (1.45)$$

$$, B_Z(x) = B_o e^{\frac{x}{\lambda_L}} \quad (1.46)$$

recuperando a equação xx, lembrando que a relação entre \vec{B} e \vec{H} é dado por $\vec{B} = \mu(\vec{H} + \vec{M})$ onde \vec{M} é a magnetização do material.

em relação a profundidade de penetração, temos que

$$n_S = |\psi|^2 = |\alpha|/\beta, \quad (1.47)$$

obtemos:

$$\lambda^2_L = -\frac{m^*\beta}{\mu_0 e^{*2} |\alpha|}. \quad (1.48)$$

como ainda

$$\alpha = \alpha_0(T - T_C) = \alpha_0 T_C \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right), \quad (1.49)$$

a equação (1.49) fica:

$$\lambda^2 = -\frac{m^*\beta}{\mu_0 e^{*2} \alpha_0 T_C \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right)}, \quad (1.50)$$

ou seja,

$$\lambda^2 = -\frac{m^*\beta}{\mu_0 e^{*2} \alpha_0 T_C} \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right)^{-1} \quad (1.51)$$

e, assim tem-se:

$$\lambda^2(T) = -\lambda^2(0) \left(\frac{T}{T_C} - 1 \right)^{-1}, \quad (1.52)$$

ou ainda:

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left(1 - \frac{T}{T_C} \right)^{-1/2}. \quad (1.53)$$

O campo crítico H_C (campo que destrói a fase supercondutora) [45] pode ser escrito como.

$$\frac{\alpha^2(T)}{\beta} = \mu_0 H_C^2 \quad (1.54)$$

Utilizando as equações (1.47) e (1.54), obtemos:

$$\alpha(T) = -\frac{\mu_0 e^{*2}}{m^*} H_C^2(T) \lambda_L^2(T) \quad (1.55)$$

e

$$\beta(T) = \mu_0^3 \left(\frac{e^{*2}}{m^*} \right)^2 H_C^2(T) \lambda_L^2(T). \quad (1.56)$$

Utilizando a equação (1.55) podemos reescrever a expressão (1.35) para o comprimento de coerência, de forma que:

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{\sqrt{2}\mu_0 e^* H_C(T) \lambda_L(T)}. \quad (1.57)$$

Esse resultado é expresso em termos do quantum de fluxo magnético para supercondutores,

$$\phi_0 = \frac{h}{e^*} = \frac{h}{2e}. \quad (1.58)$$

Então, reescrevendo a equação (1.57), temos que:

$$\xi(T) = \frac{\phi_0}{2\sqrt{2}\pi\mu_0 H_C(T) \lambda_L(T)}. \quad (1.59)$$

A equação (1.59) expressa uma interessante relação entre os dois comprimentos característicos do estado supercondutor e o campo crítico termodinâmico, portanto:

$$H_C(T) \xi(T) \lambda_L(T) = \frac{\phi_0}{2\sqrt{2}\pi\mu_0} = cte. \quad (1.60)$$

Introduzindo o parâmetro de GL o κ o qual é definido como a razão entre dois comprimentos característicos,

$$\kappa = \frac{\lambda_L(T)}{\xi(T)}, \quad (1.61)$$

onde H_C pode ser escrito como:

$$H_C(T) = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{2}\pi\kappa\xi^2(T)}, \quad (1.62)$$

Os diferentes valores que κ pode assumir, são responsáveis por se distinguir dois tipos de SCs, os do tipo I e do tipo II. Na seção 1.3.4 será apresentada uma discussão a esse respeito.

1.3.3 TEORIA BCS

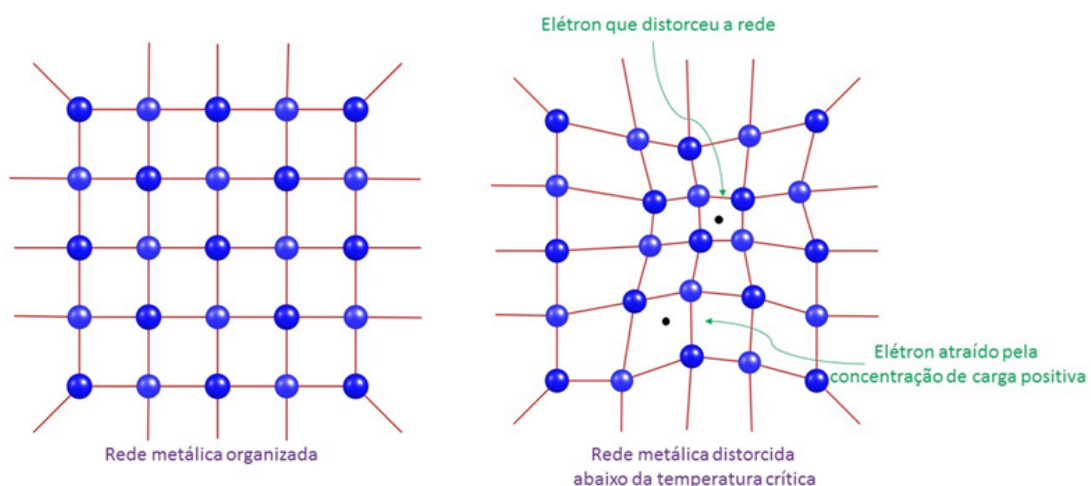
Em 1957 os físicos J. Bardeen, L.N. Cooper e T.R. Schrieffer formularam a primeira teoria microscópica para a supercondutividade, conhecida como BCS [35]. Essa teoria explica o mecanismo da supercondutividade de baixas temperaturas que ocorre pela interação atrativa entre os elétrons mediada por fônons da rede cristalina [46], os pares de Cooper. Ou seja, elétrons com spins e momentos lineares opostos podem interagir

atrativamente por meio de trocas de fônons (elétron - fônon) [47] ocasionando um estado ligado entre os dois elétrons, ou seja, se opondo à força coulombiana.

A Figura 1.7 é uma representação pictórica da formação dos pares de Cooper (elétrons ligados). A interação de um elétron com os íons da rede cristalina cria um aumento local na densidade de cargas positivas, que acaba por atrair outro elétron. Assim, essa interação é intermediada por um fônon associado com a deformação da rede. O fônon cria uma espécie de estado ligado entre os dois elétrons, i.e., há uma interação atrativa entre os elétrons mediados pelos fônons da rede [39]. A distorção da rede cristalina se propaga com certo atraso, já a velocidade do elétron é muito maior do que a do fônon, o que faz com que o par de Cooper se mantenha por longas distâncias [39, 48].

No estado fundamental de um SC, todos os pares de Cooper ocupam o mesmo estado quântico, com isso uma única função de onda pode descrever todo o estado condensado e, por isso, o estado supercondutor é dito ser um estado quântico-macroscópico. Pela teoria BCS, é descrito que, no estado supercondutor, a energia dos pares de Cooper é ligeiramente menor do que para os elétrons individuais, ou seja, entre o estado supercondutor e o estado normal existe um gap de energia Δ , que depende da temperatura. Este gap é o responsável pelas características incomuns dos SC_S como a supercorrente e o efeito Meissner. Lembrando que se Δ for vencido, seja pela energia térmica ($T > T_C$) ou pela aplicação de campo ($H > H_C$, onde H_C é o campo crítico), os pares serão aniquilados e o sistema irá para estado normal.

Figura 1.7: Formação dos pares de Cooper, onde dois elétrons de spins opostos se ligam formando um par com spin zero além de apresentarem momentos opostos também.



Fonte: adaptado da Ref: [49]

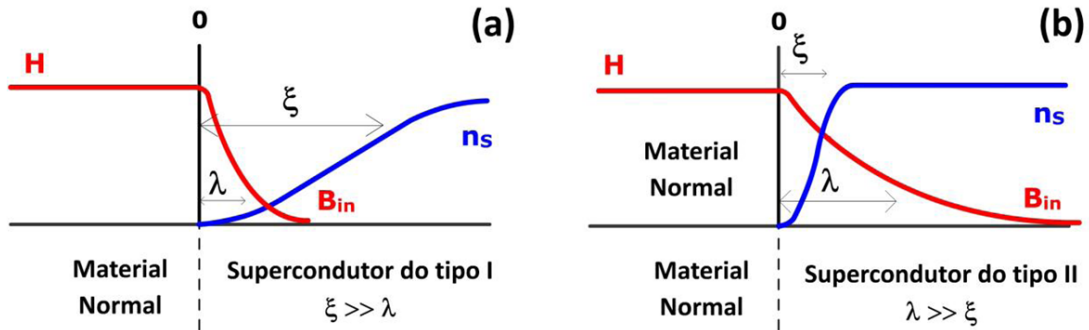
1.3.4 SUPERCONDUTOR DO TIPO I E DO TIPO II

A. A. Abrikosov [50] em 1957, publicou um trabalho no qual, manipulando a teoria de GL, permitiu verificar que, em certas condições, a densidade de energia, associada à uma interface entre o estado normal e o supercondutor, σ_{NS} , era negativa.

Assim, tornava-se energeticamente favorável a penetração do fluxo no interior dos SCs. Estes então, ficaram conhecidos por SCs do tipo II e aqueles cuja σ_{NS} era positiva como SCs do tipo I.

Abrikosov mostrou que o valor de σ_{NS} está diretamente associado ao valor de κ , i.e., para $\kappa < 1/\sqrt{2}$ tem-se que $\sigma_{NS} > 0$, i.e. tem-se o SC-I [33]. Portanto, há uma fase homogênea que possui uma energia menor do que a fase mista, conseqüentemente, o material irá continuar sendo um SC até um campo crítico aplicado (H_C). Os sistemas que apresentam $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ($\sigma_{NS} < 0$) o material será um SC-II [2] o que significa que o SC pode ter sua energia livre minimizada pelo surgimento de uma região normal com fluxo magnético. Quando isso ocorre, diz-se que o SC está no estado misto ou estado de vórtices. As relações entre λ_L e ξ estão exemplificadas na Figura 1.8(a) para os SC-I e (b) para os SC-II [31, 37].

Figura 1.8: Tipos de supercondutores conforme relação entre comprimento de coerência ξ e comprimento de penetração λ_L .

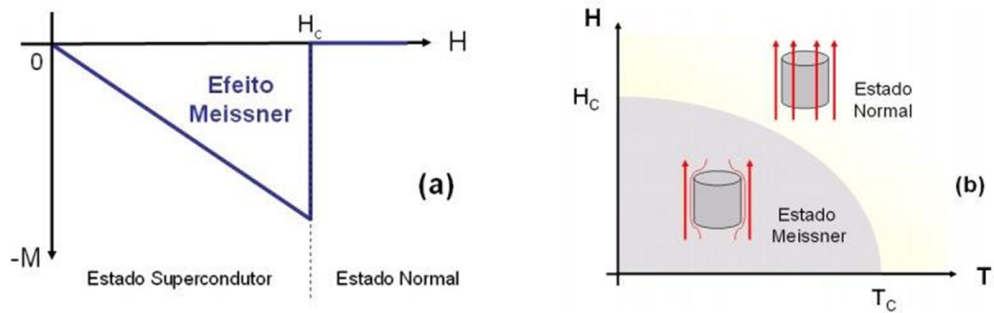


Fonte: Ref: [37].

O diagrama magnético $H(T)$ do SC-I apresenta apenas o efeito Meissner completo como mostrado na Figura 1.9(a).

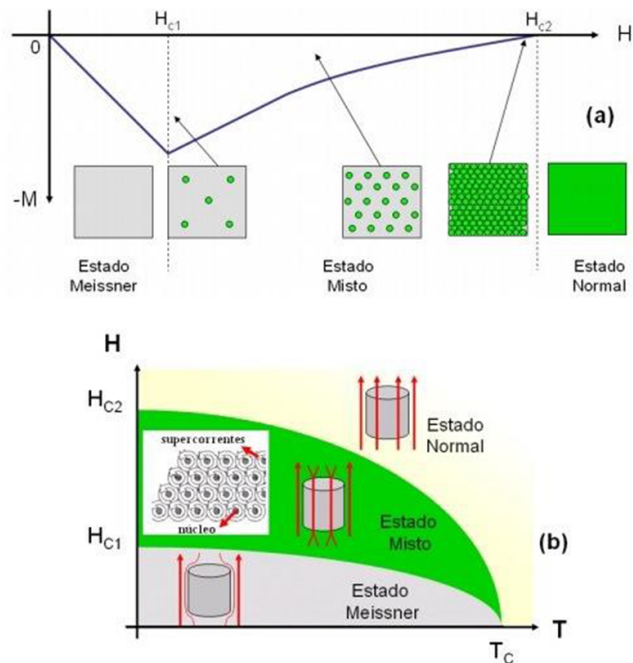
Os SC-II apresentam um efeito Meissner parcial [33, 36, 51], ou seja, até um campo crítico inferior, H_{C1} há o efeito Meissner completo, como em um SC-I (veja a Figura 1.9). Entre H_C , e um campo crítico superior, denominado H_{C2} , tem-se o estado misto no qual há a existência do estado normal e o estado supercondutor devido à penetração do fluxo magnético na forma de vórtices. Conforme a intensidade do campo aumenta, a densidade dos vórtices também aumenta e em H_{C2} , seus núcleos se sobrepõem levando o material para o estado normal. O comportamento descrito está representado na Figura 1.10.

Figura 1.9: Características dos SC-I. (a) Curva de Magnetização vs. Campo aplicado mostrando a exclusão de campo magnético até H_C e (b) diagrama de fases esquemático dos SC-I.



Fonte: adaptado da Ref: [37].

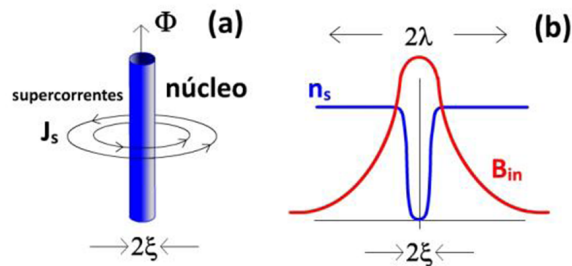
Figura 1.10: (a) Curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado para um SC-II. (b) Diagrama de fases esquemático dos SC-II.



Fonte: adaptado da Ref: [37].

O vórtice pode ser exemplificado como contendo um núcleo cilíndrico no estado normal (de diâmetro $2\xi(T)$) circundado por correntes que impedem o campo que está em seu interior de se espalhar pelo material. Tais correntes em seu entorno se distribuem por uma região de raio $\lambda_L(T)$. Essas características dos vórtices são mostradas nas Figura 1.11.

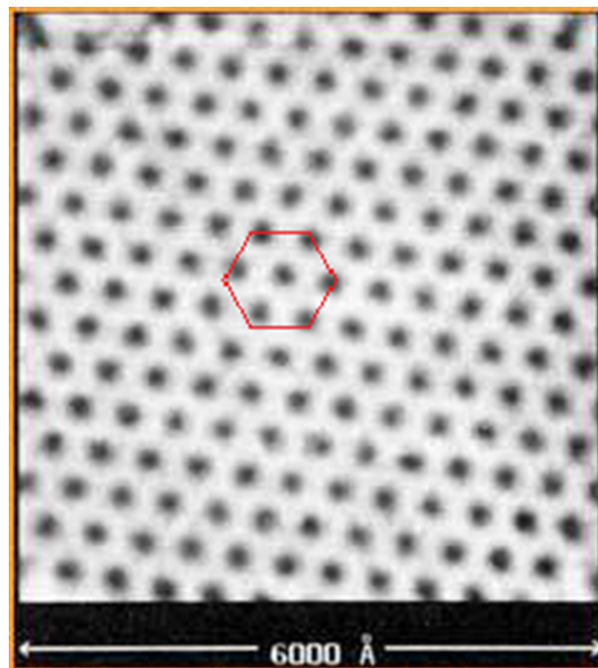
Figura 1.11: (a) Estrutura de um vórtice. (b) Variação dos comprimentos característicos do SC na forma de vórtice.



Fonte: adaptado da Ref: [37].

Os vórtices interagem repulsivamente e Abrikosov demonstrou que a estrutura que minimiza tal interação é uma estrutura hexagonal, hoje conhecida como rede de Abrikosov, como mostrado na Figura 1.12.

Figura 1.12: Rede de Abrikosov em NbSe2 observada através de Microscopia de Tunelamento com Varredura (STM) a 1,8 K e um campo aplicado de 1 T.



Fonte: adaptado da Ref: [52].

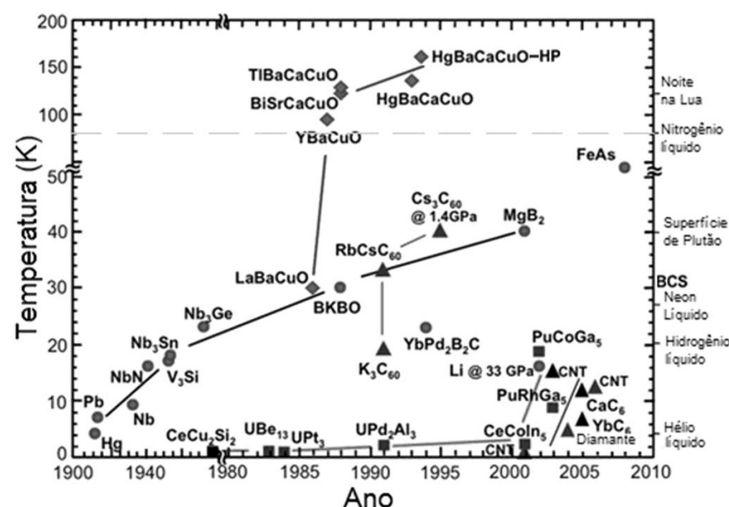
1.4 SUPERCONDUTORES HTS E O YBCO

1.4.1 CUPRATOS

Na década de 1980, foi reportada a observação do fenômeno da supercondutividade em óxidos cerâmicos [31]. Basicamente estes são cupratos onde, em sua estrutura química, estão contidos átomos de cobre e oxigênio. Por serem muito distintos dos SCs ditos BCS (que seguem a teoria BSC) o estudo desses materiais se intensificou enormemente, especificamente a descoberta dos cupratos ocorreu em 1986 por Karl Alex Müller e Georg Bednorz [36] em Zurique, na Suíça. No trabalho relataram a descoberta de supercondutividade em um material cerâmico com estrutura perovskita, o composto $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ (LBCO), com $x = 0,15$ e $T_C = 36$ K [3, 36]. Este é um sistema óxido metálico que apresenta uma complexa estrutura cristalina e um número reduzido de cargas; são caracterizados por planos duplos de CuO_2 nos quais estão localizados os portadores de carga do estado SC [31].

Em 1987, Wu e colaboradores [53] substituíram no composto original, o lantânio (La^{3+}) pelo ítrio (Y^{3+}), resultando no composto $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO). Este apresentou $T_C = 92$ K, a qual é superior à temperatura de ebulição do nitrogênio (77K). Conseqüentemente, um novo estímulo foi dado às possíveis aplicações tecnológicas destes materiais, pelo fato do nitrogênio líquido ser muito mais barato e fácil de ser obtido do que o Hélio líquido. Por isso são também conhecidos por SCs de alta temperatura crítica (HTS). Outros compostos com temperaturas críticas elevadas foram descobertos tais como o $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ com $T_C = 150$ K sob altíssimas pressões [54], BSCCO, TBCCO e entre outros. A evolução no crescimento de T_C é mostrada na Figura 1.13.

Figura 1.13: Diagrama da evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores.

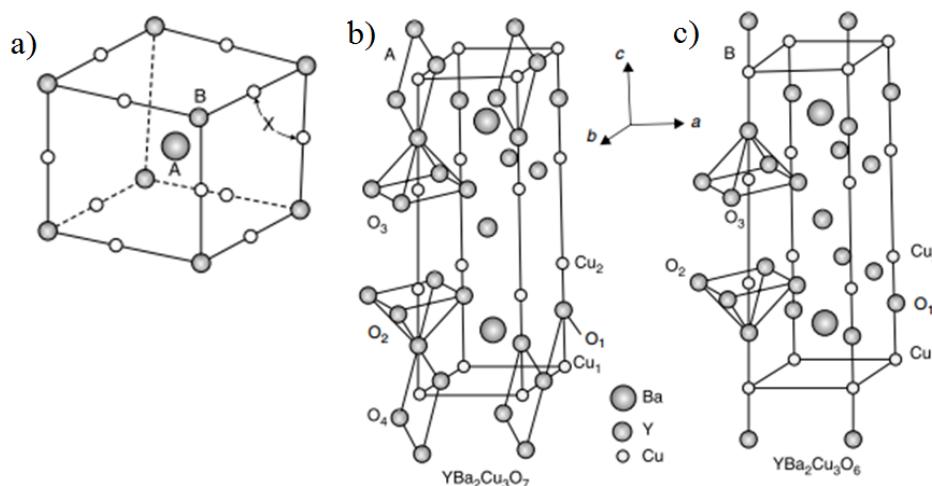


Fonte: Ref: [55].

Os SCs cupratos apresentam semelhante estrutura cristalina, incluindo o próprio YBCO. Eles apresentam camadas tetragonais ou ortorrômbicas de acordo com a quantidade de oxigênio e todos apresentam um ou mais planos atômicos de CuO_2 adjacentes à célula unitária. Esses planos são paralelos ao plano ab e, portanto, perpendiculares ao plano c . A interação com os demais planos da estrutura do material é relativamente fraca. Os planos de CuO_2 são separados por átomos metálicos e se encontram intercalados por uma quantidade variável de vários outros óxidos e terras raras e, por essas razões, os cupratos apresentam propriedades anisotrópicas tanto no estado normal quanto no estado supercondutor [53, 54]. Assim, o campo magnético crítico e a densidade de corrente crítica são diferentes em relação ao plano ab e à direção c . No caso de materiais policristalinos as medidas representam a média das propriedades, pois os grãos estão orientados aleatoriamente [56].

Estruturas *perovskitas* são representadas como sendo do tipo ABX_3 [3, 57], como mostra a Figura 1.14 onde os átomos A e B são cátions metálicos e X é um ânion não metálico, quase sempre o oxigênio. As propriedades das perovskitas as tornam extremamente interessantes do ponto de vista tecnológico, pois os minerais mais abundantes na superfície da terra devido ao fato de apresentarem condutividade elétrica e iônica tem excelente estabilidade química em uma ampla faixa de temperatura, podendo existir diferentes tipos de materiais, como por exemplo, os isolantes, semicondutores, metálicas e as supercondutores.

Figura 1.14: a) Estrutura Perovskita ABX_3 b) Estrutura Ortorrômbica ($a_0 = 3.823\text{\AA}$, $b_0 = 3.885\text{\AA}$, $c_0 = 11.7\text{\AA}$), c) Estrutura tetragonal ($a_0 = b_0 = 3.86\text{\AA}$, $c_0 = 11.7\text{\AA}$).

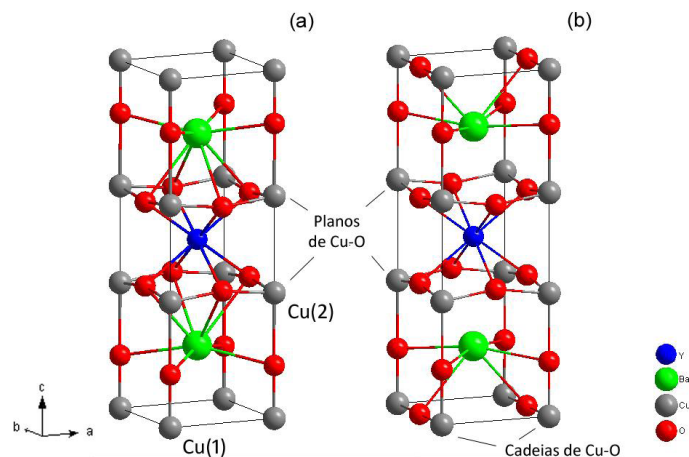


Fonte: adaptado da Ref: [58].

1.4.2 ESTRUTURA CRISTALINA DO YBCO

Como já foi dito, o primeiro HTS a ser encontrado foi o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123), o subscrito δ indica um fator que falta para preencher o oxigênio, normalmente o átomo do oxigênio toma dois elétrons de outros átomos da rede, se δ for igual a zero, o material apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica com os seguintes parâmetros $a = 3,821\text{Å}$, $b = 3,885\text{Å}$ e $c = 11,676\text{Å}$ [51, 59]. A estrutura cristalográfica do YBCO é um empilhamento de três celas unitárias do tipo perovskita como mostra a Figura 1.15. Nesta estrutura, há um átomo de ítrio no centro da célula que a separa em dois lados e situa-se entre planos de CuO_2 (Cu(2)). Acima e abaixo deste empilhamento, estão localizados os planos BaO , onde um átomo de bário é compartilhado por quatro átomos de oxigênio e, nos extremos superior e inferior da célula estão as cadeias Cu, conhecidas por Cu(1) que, dependendo da estequiometria do oxigênio, podemos ter a coordenação linear dois (Figura 1.15(a)) e quatro (Figura 1.15(b)) [60].

Figura 1.15: Estrutura Cristalográfica do YBCO. (a) tetragonal (não-supercondutor) $YBa_2Cu_3O_6$ e (b) ortorrômbica supercondutora $YBa_2Cu_3O_{6,9}$.

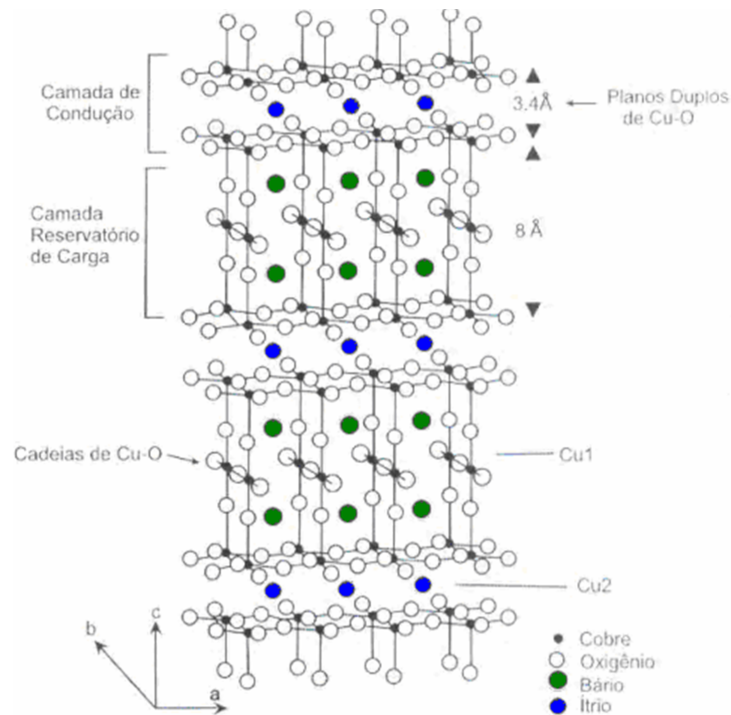


Fonte: Ref: [37].

A estrutura linear dos átomos de $Cu - O - Cu - O - \dots$, gera uma estrutura unidimensional ao longo do eixo b forma, assim, as chamadas cadeias lineares de CuO . Então temos no sistema a seguinte sequência de planos ao longo do eixo c : $CuO - BaO - CuO_2 - Y - CuO_2 - BaO - CuO$. Nessa configuração, $CuO_2 - Y - CuO_2$ é denominada camada de condução e a estrutura $BaO - CuO - BaO$ é chamada de reservatório de carga, conforme ilustra a Figura 1.16. As camadas que formam os planos duplos de CuO_2 característicos da célula unitária são separados por uma distância da ordem de $3,4\text{Å}$ [61]. A distância entre planos subsequentes de condução é da ordem de 8Å [62].

A quantidade de oxigênio apresentada no material é fundamental para determinar o tipo de estrutura que o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ apresentará, isto é, tetragonal ou ortorrômbica,

Figura 1.16: Camadas de reservatório de carga e de condução da estrutura cristalina do $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.



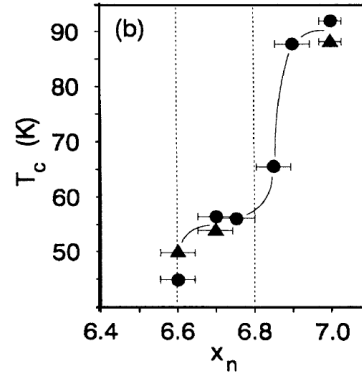
Fonte: Ref: [61].

lembrando que normalmente o átomo do oxigênio toma dois elétrons de outros átomos da rede, portanto se estiver faltando oxigênio, dois desses elétrons estarão livres para se moverem ao longo da rede cristalina [57]. Essa estequiometria pode variar de 6 a 7, sendo representada como $7 - \delta$. O material irá apresentar uma estrutura ortorrômbica se $0 \leq \delta \leq 0,4$, com parâmetro de rede a diferente do parâmetro b e, caso delta esteja nesse intervalo $0,4 < \delta \leq 1,0$, ele, irá apresentar uma estrutura tetragonal na qual o parâmetro de rede a é igual a b . Essa variação provoca uma mudança de simetria e, conseqüentemente, alterações na T_C do material [63]. Em outras palavras, a T_C depende da concentração de portadores nos planos de CuO_2 e da carga armazenada pelos átomos de oxigênio nas cadeias de CuO [64]. A Figura 1.17 [65] mostra a variação de T_C em função da concentração de oxigênio na célula unitária. O material deixa de ser supercondutor para uma estequiometria de $O_2 < 0,66$ por apresentar uma estrutura tetragonal, como já mencionado.

Materiais, em geral, possuem defeitos em suas estruturas cristalinas. No caso dos HTS's e, em particular, no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, esses defeitos influenciam as propriedades supercondutoras do material sendo classificados em três escalas, a macroscópica, a mesoscópica e a microscópica [61, 66]. Na escala macroscópica, os defeitos característicos são as fronteiras de grãos, precipitados e poros. Na escala mesoscópica, as maclas e as falhas de empilhamento constituem os principais defeitos estruturais. As maclas, que consistem na

inversão dos eixos a e b , têm sua origem na transição estrutural tetragonal-ortorrômbica que ocorre em aproximadamente 700°C [66] e, na escala microscópica, os defeitos presentes são as vacâncias de oxigênio.

Figura 1.17: Influência do teor de O_2 (X_n) na T_C em filmes de YBCO.

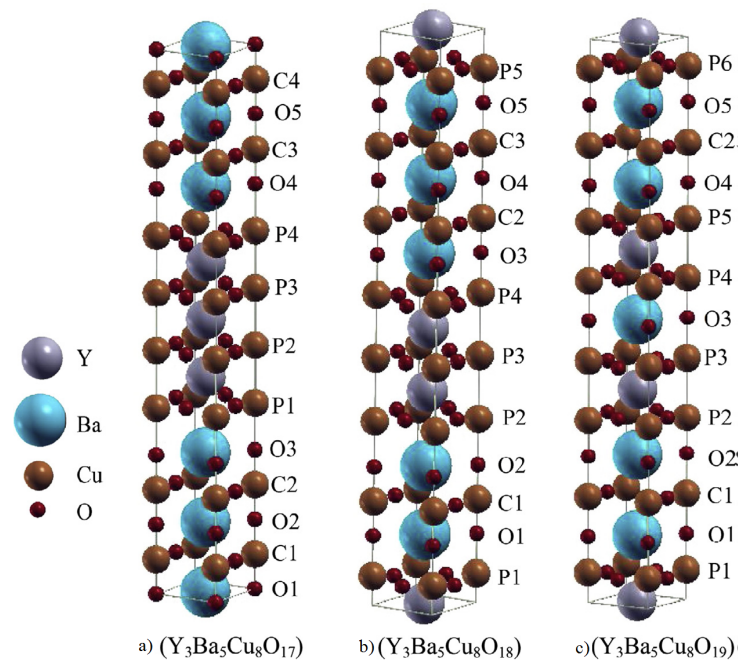


Fonte: Ref: [63].

Após a descoberta do Y123, muitos outros materiais foram estudados, dentre os quais, alguns apresentando um maior número de cadeias de CuO como, por exemplo, o Y124 [29, 65]. Entretanto, há trabalhos sobre um novo composto, o $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{18}$ (Y358) [67], reportando $T_C = 102\text{K}$, isto é, maior do que a do Y123. O Y358 apresenta uma estrutura cristalina semelhante à do Y123, no entanto, se difere pelo número de cadeias de CuO e de planos de CuO_2 . Contudo, na Ref [67] é descrito que três estruturas são possíveis para este material, vide Figura 1.18, havendo, então, a necessidade de estudos com tal propósito.

Na Figura 1.18(a) é mostrada a estrutura com 4 planos de CuO_2 e 4 cadeias de CuO . Na Figura 1.18(b) a quantidade de CuO_2 e CuO é de 5 e 3 respectivamente e, na Figura 1.18(c), tem-se 6 planos de CuO_2 e 2 cadeias de CuO . Uma das consequências do aumento desses planos e cadeias é que o material deve apresentar uma T_C de aproximadamente 102K (para uma amostra sintetizada pelo método de RES), quanto maior a concentração de O_2 , mais estável a estrutura se tornaria, no entanto não há cadeias suficiente de CuO , fazendo com que a estrutura $\text{Y}_3\text{Ba}_5\text{Cu}_8\text{O}_{19}$ seja a fase de equilíbrio [29], diferentemente do Y123, a estrutura Y358 somente se diferencia de um único parâmetro de rede c que é cerca de três vezes maior que o do Y123 já o parâmetro a e b são praticamente iguais, na literatura podemos encontrar vários valores com uma pequena diferenciação, fazendo uma aproximação temos o seguinte valores para o Y123, parâmetro $a \approx 3,8\text{\AA}$, $b \approx 3,9\text{\AA}$ e $c \approx 11,7\text{\AA}$ e para Y358 como já comentado somente vai diferenciar o parâmetro c na qual seu valor aproximado é de $c \approx 31\text{\AA}$.

Figura 1.18: Estruturas correspondentes ao Y358. Em (a) tem-se $Y_3Ba_5Cu_8O_{17}$, (b) $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ e em (c) o $Y_3Ba_5Cu_8O_{19}$. Há certa controvérsia na literatura sobre a estrutura correta [67].



Fonte: Ref. [67].

1.5 SÍNTESE DO MATERIAL YBCO

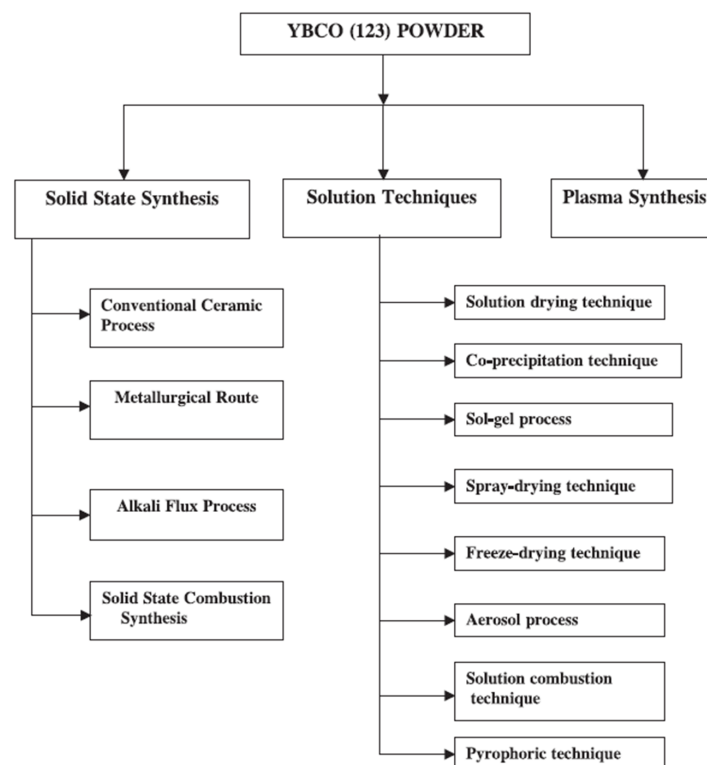
Com o passar dos anos, a evolução de tecnologias de fabricação de materiais permitiu o estudo e a descoberta de diversos materiais e novas propriedades.

Algumas técnicas como a deposição de filmes por PLD [68, 69], exigem equipamentos muito caros. Assim, vários estudos são voltados ao uso de técnicas de síntese mais simples e baratas, mas que também produzam amostras com alta qualidade.

No caso dos supercondutores, um dos focos na escolha da técnica de síntese apropriada é aquela que permite produzir um material com alta T_C , J_C e uma maior homogeneidade dos grãos. A capacidade de um SC de transportar elevadas densidades de correntes elétrica está diretamente relacionada aos “*weak links*” do material (região normal que une os grãos SCs) e à homogeneidade dos mesmos [70].

Na literatura são reportadas diversas técnicas de síntese de materiais SCs, o que nos permite escolher usar o melhor método que enfatiza as propriedades que queremos estudar. De forma geral, os métodos de síntese são divididos em dois tipos, os Métodos Físicos, que são subdivididos em duas categorias, a Síntese em Estado Sólido e Síntese vapor/plasma, e os Métodos Químicos, compostos pelas Técnicas de Soluções [18, 71, 72], a quais são constituídas por diversas métodos como mostra a Figura 1.19.

Figura 1.19: Diferentes técnicas para a preparação do YBCO.

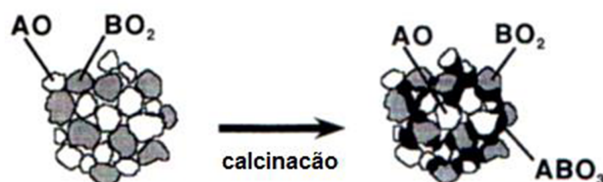


Abordando um pouco de cada método, todos eles apresentam algumas vantagens e desvantagens. Na sequência iremos descrever suas características. Em relação ao Método Físico, a rota mais conhecida e utilizada é o Processo Cerâmico Convencional, mais conhecido como Reação em Estado Sólido (RES). Nesse, sais metálicos (óxidos ou carbonatos), são misturados estequiometricamente e levados a uma série de tratamentos térmicos em altas temperaturas e moagens. O resultado desse processo é a obtenção de amostras não homogêneas contendo fases secundárias [71], contudo, é o processo mais investigado para a preparação em largas escalas. Contudo, os Métodos Químicos, tais como Sol-Gel, Pechini entre outros, vem sendo muito utilizados pelo fato de produzirem amostras mais homogêneas em comparação do que aquelas obtidas por RES [70, 73].

1.5.1 MÉTODOS

No processo de RES, esquematizado na Figura 1.20, durante a calcinação (que é um processo endotérmico), os sais se decompõem para formar os óxidos. Enquanto os gases liberados na superfície dos grãos podem facilmente mover-se para longe, os gases libertados no interior dos grãos são liberados para a atmosfera apenas por difusão através da massa do grão, que é um processo lento, Figura 1.21. Conseqüentemente, todo o processo de conversão dos grãos de sal em grãos de óxido demora muito tempo. Tal processo pode ser acelerado utilizando pós mais finos ou então, usando de moagem mecânica [18, 71] para diminuir o tamanho dos grãos. Contudo, nesse processo pode ocorrer a perda da estequiometria do material. Após a formação dos óxidos, os íons, Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} e O^{2-} , se difundem através dos limites dos grãos do Y_2O_3 , BaO e CuO para formar o composto YBCO [18]. Muitas das amostras produzidas por esse procedimento acabam tendo uma sinterização de qualidade ruim, gerando materiais heterogêneos e multifásicos.

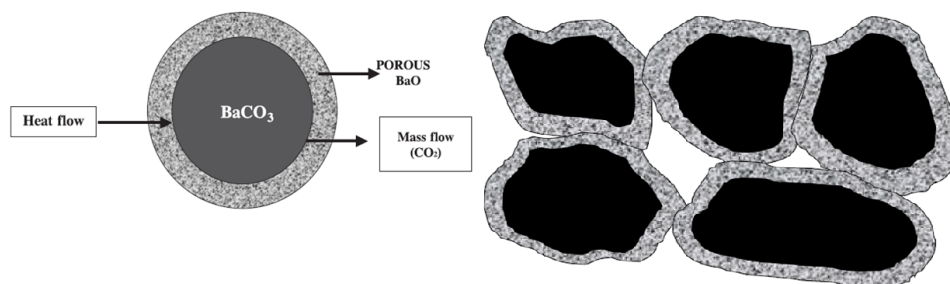
Figura 1.20: Representação da reação do estado sólido durante o processo de calcinação



Fonte: Ref: [71].

Em relação ao processo de rotas químicas, o mais utilizado é o Sol-Gel. Este se destaca por gerar materiais com maior grau de homogeneidade. Ele basicamente consiste na mistura em solução de sais e óxidos em quantidades estequiometricamente calculadas. Contudo, neste trabalho utilizamos o Método dos Precursores Poliméricos Modificado (MPPM), que é uma variação do de Pechini que, por sua vez, é uma variação do Sol-Gel.

Figura 1.21: Diagrama esquemático mostrando a decomposição de uma partícula esférica de $BaCO_3$ e a formação do composto Y123 por meio da difusão da camada sobre a superfície de partículas numa mistura de pós.



Fonte: Ref: [18].

Segundo Kakihana [71], há essencialmente três tipos diferentes de Processo Sol-Gel:

- (i) Sol-Gel coloidal;
- (ii) Gel polimérico inorgânico derivado de compostos organometálicos;
- (iii) Rotas de gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos.

Na primeira temos uma dispersão de partículas coloidais com diâmetros entre 1 e 100 nm em um meio líquido para formar um “sol” e esse, posteriormente, é convertido num “gel”. Lembrando que *coloides* são sistemas nos quais uma de suas dimensões estão dentro do intervalo de 1nm a 1 μ m; o *sol* é coloides formados pela dispersão de um sólido em um líquido ou sólido e o *gel* é definido como um coloide ou um sólido polimérico, no qual um de seus componentes se apresenta na fase líquida e, com o aumento da viscosidade do material (gerado pela perda da fase líquida) as partículas se aproximam formando, assim, o gel [18, 71].

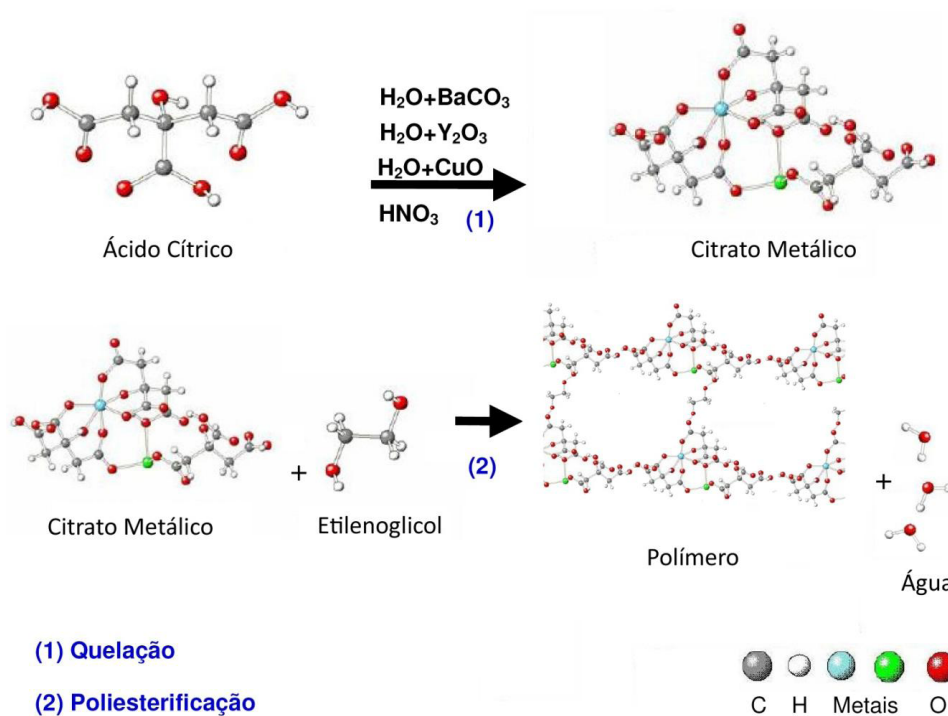
Já o segundo método (gel polimérico inorgânico) baseia-se na dissolução de compostos organometálicos num solvente apropriado, seguidos de reações de hidrólise, condensação e polimerização até a formação de um gel.

O terceiro tipo de método, que é o Gel Polimérico Orgânico, consiste na formação de uma rede polimérica orgânica ou em uma resina polimérica, a qual é convertida em um gel. Isso se deve à concentração dessa solução que é fruto da reação de quelação dos cátions metálicos com um ácido α -hidroxicarboxílico, seguido da poliesterificação entre esses complexos metálicos e um álcool polihídrico adicionado à solução para a formação final de um polímero [71]. Conseqüentemente, essa resina é tratada termicamente e o pó resultante passa por vários processos de calcinação e moagens para que se elimine toda matéria orgânica do material. Esse método é conhecido como método dos precursores poliméricos ou método de Pechini [74].

Quando tratamos da rota de Pechini, representada na Figura 1.22, a formação da resina polimérica é feita utilizando um ácido α -hidroxicarboxílico representado pelo

ácido cítrico (AC), que faz papel de agente de quelação, e o álcool polihídrico que é representado pelo etilenoglicol (EG), que é um agente de esterificação ou de polimerização, com uma relação molar fixa entre AC/EG de 20/80 [72].

Figura 1.22: Diagrama esquemático do Método Pechini.



Fonte: Ref: [37].

Com o passar dos anos, começaram a ocorrer variações na relação molar entre o AC/EG a fim de aprimorar a preparação de amostras cerâmicas a qual ficou conhecida por Método dos Precursores Poliméricos Modificado (MPPM). O sucesso de tal rota se deve ao fato de ser de custo menor, pois é possível a utilização de sais simples como óxidos e carbonatos entre outros que são solúveis em água, o que acaba tornando o procedimento muito mais simples e barato [18], lembrando que quando falamos em RES a produção é muito mais barata, no entanto o material tem uma menor homogeneidade quando comparadas com outras técnicas.

É importante ressaltar que, a solução final deve apresentar uma distribuição homogênea dos cátions metálicos no gel. Isso, contudo, só é possível desde que não ocorra precipitações indesejadas na amostra. Outros fatores tais como o controle do pH da solução, da temperatura da síntese, calcinações entre outros são de fundamental importância e influenciam no resultado final, levando à obtenção de pós mais puros.

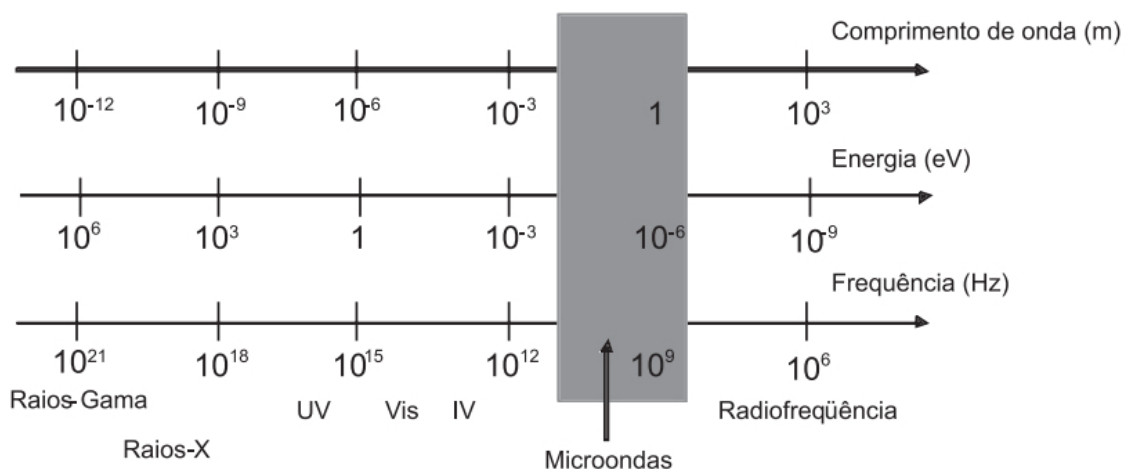
1.6 MICRO-ONDAS

O forno de micro-ondas (FMO) foi descoberto acidentalmente em 1945 por Percy Lebaron Spencer quando trabalhava nos laboratórios da Raytheon Company nos E.U.A [75]. Ele percebeu que uma barra de chocolate havia derretido quando estava trabalhando na fabricação de magnetrons para radares. Ele adaptou o aparelho que deu origem aos fornos domiciliares que conhecemos hoje [76]. Além do uso doméstico os FMOs vem sendo aplicados em diferentes tipos de procedimentos tanto na industria quanto em pesquisas. Atualmente, a síntese de materiais com a utilização do FMO vem ganhando muito espaço tendo como foco principal a economia de energia. Muitos trabalhos vem sendo publicados com utilização de FMO como um fator principal de calcinação e sinterização de óxidos e outros compostos [26, 77], pois permite um aquecimento rápido e uniforme em todo o material.

1.6.1 FUNCIONAMENTO DE UM FORNO DE MICRO-ONDAS

O FMO funciona com uma válvula chamada “*magnetron*”. É ela que gera as micro-ondas, que por sua vez, são ondas eletromagnéticas de frequências situadas na região espectral entre 300 e 300.000 MHz ou, equivalentemente, com comprimentos de onda variando entre 0,001 e 1 m [27, 78]. A Figura 1.23 mostra um espectro eletromagnético onde podemos notar a região compreendida pelas micro-ondas.

Figura 1.23: Espectro eletromagnético.



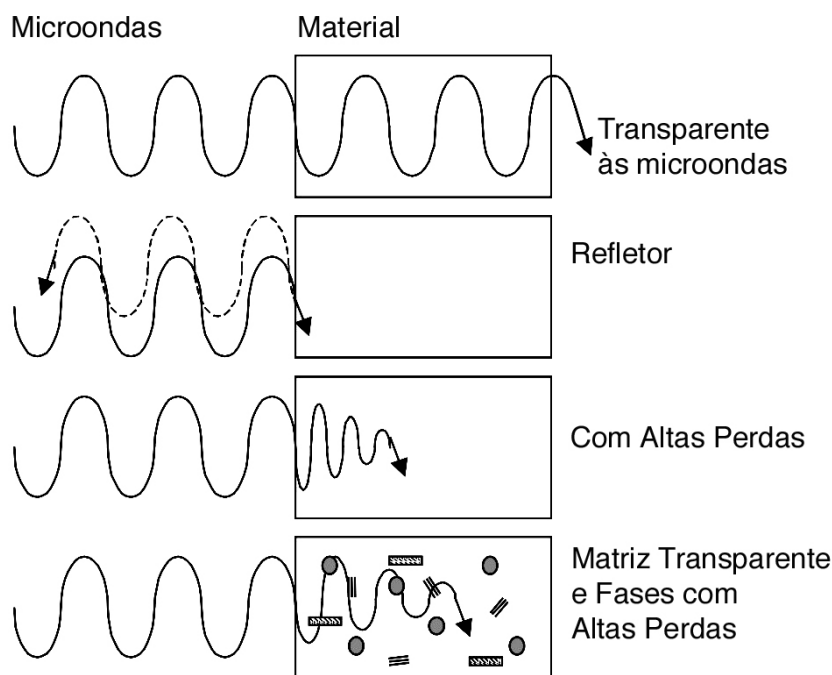
Fonte: Ref: [79].

Essas ondas são geradas no magnetron pela aplicação de uma altíssima diferença de potencial (ddp) entre o ânodo e o cátodo, fazendo com que os elétrons sejam acelerados. Estes são obrigados a percorrer uma trajetória em espiral devido à aplicação de um campo

magnético produzido por um eletroímã. Basicamente, como todo movimento circular é acelerado, tais partículas emitem ondas eletromagnéticas que são guiadas para dentro do espaço onde se encontra a amostra a ser aquecida. Dentro do forno, as paredes metálicas refletem as ondas no intuito que elas percorram todo o espaço até encontrar a amostra. Contudo, sempre há uma absorção por essas paredes e a energia é dissipada por um dispositivo chamado de "*dummy load*" que evita que os fornos se danifiquem [80].

As micro-ondas interagem com diferentes tipos de materiais os quais podem ser divididos em três categorias: (i) transparentes, (ii) refletores e (iii) absorvedores, como esquematizado na Figura 1.24. Meios transparentes são, na sua maioria, materiais dielétricos como, vidros e polímeros; os refletores geralmente são compostos por metais ou ligas metálicas que são opacos à radiação; já os absorvedores, que também são dielétricos, podem ser utilizados no processo de aquecimento já que convertem as energias das micro-ondas em calor [81, 82].

Figura 1.24: Interação das micro-ondas com os materiais.



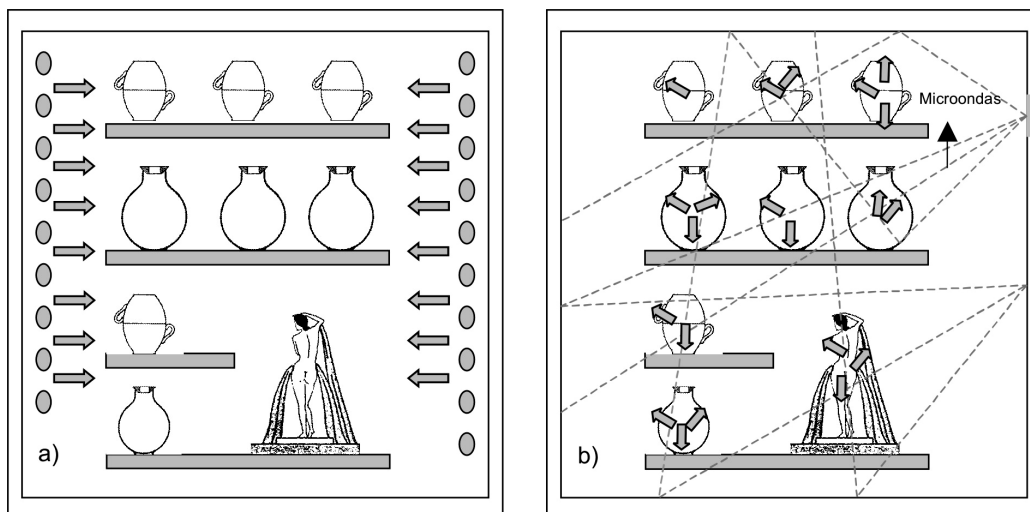
Fonte: Ref: [83].

As micro-ondas ocasionam uma reorganização das cargas das moléculas polares e dos íons livres no material dielétrico, devido a interação com o campo elétrico, que tende a alinhar os dipolos na mesma direção do campo. O quão permissivo é o material ao campo elétrico das micro-ondas ou, de outra forma (no nosso caso), o quanto a amostra absorve as micro-ondas está relacionado com a permissibilidade elétrica complexa do material [84]. Quando a radiação penetra no material, ela interage com os dipolos elétricos locais fazendo-os rotacionar para se alinhar ao sentido do campo elétrico da onda. Assim, por

conta de alguns fatores tais como viscosidade do meio e choques com outras partículas, há a liberação de calor [84].

Ao comparar-se a forma de aquecimento entre fornos convencionais e de micro-ondas nota-se que no forno convencional o material é aquecido, absorvendo energia térmica em sua superfície a qual, por processo de convecção e condução, se difunde para o interior do material. Já quando a amostra é aquecida por micro-ondas, a energia térmica é gerada no interior do material (por meio das interações das moléculas com campo eletromagnético), conseqüentemente, acaba permitindo um aquecimento de forma rápida e uniforme evitando deformações no material e impedindo que ocorra trincas na amostra [81, 83, 85]. A Figura 1.25 ilustra os dois processos de aquecimento ora discutidos.

Figura 1.25: Padrão de aquecimento em a) Forno Convencional e b) Forno de Micro-ondas.



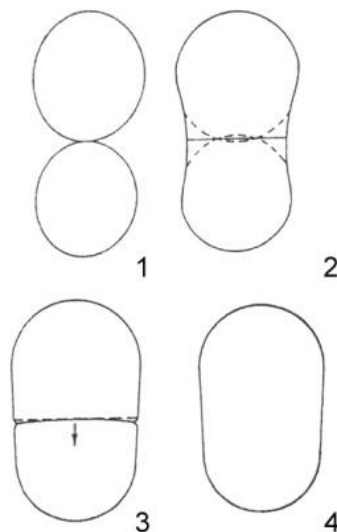
Fonte: Ref: [83].

1.6.2 SINTERIZAÇÃO UTILIZANDO FORNOS DE MICRO-ONDAS

A utilização do FMO permite um aquecimento rápido, calcinando e sinterizando a amostra em curtos períodos de tempo. A sinterização é um tratamento térmico necessário para unir as partículas da amostra promovendo crescimento dos grãos e uma maior densificação do material como mostra a Figura 1.26. Nesse sentido os resultados obtidos utilizando FMO são melhores do que aqueles obtidos usando fornos convencionais [86].

A sinterização por FMO possibilita uma queima muito mais eficiente do que quando do uso de fornos convencionais, permitindo o aquecimento completo do material de forma mais homogênea. No forno convencional a energia térmica é conduzida para dentro do núcleo do grão liberando gases (CO_2 no caso) da superfície para o interior. Assim, a principal desvantagem é o grande tempo necessário para o grão se difundir com os de

Figura 1.26: Mecanismo de crescimento de grãos



Fonte: Ref: [37].

outros em suas vizinhanças. Já o tratamento térmico com o FMO, o aquecimento é gerado dentro dos grãos, devido à absorção da radiação de micro-ondas, o que permite a saída dos gases mais facilmente do núcleo dos grãos e, conseqüentemente, a sinterização é muito mais rápida. [18, 81].

Para potencializar o aquecimento das amostras no FMO, materiais conhecidos por susceptores podem ser utilizados. Estes são ótimos absorvedores de micro-ondas. Assim, além da transferência de calor por radiação, haverá também a transferência por condução [83].

Os susceptores podem ser divididos em dois tipos: (i) aqueles que são consumidos durante a calcinação e (ii) os permanentes. Os primeiros abrangem o carbono, feltros de carbono, entre outros. Eles queimam em elevadas temperaturas e não são muito eficientes, pois acabam gerando gradientes invertidos de temperaturas acentuadas e, assim, induzem não homogeneidades na amostra. Já os susceptores permanentes não queimam em altas temperaturas, ou seja, permanecem intactos, o que acaba não influenciando na amostra final. Um dos materiais permanentes, por exemplo, é o carbetto de silício, pois possui uma elevada resistência mecânica e estabilidade estrutural em altas temperaturas [83]. A Figura 1.27 mostra um esquema da utilização de susceptor no FMO juntamente com o resto do aparato montado.

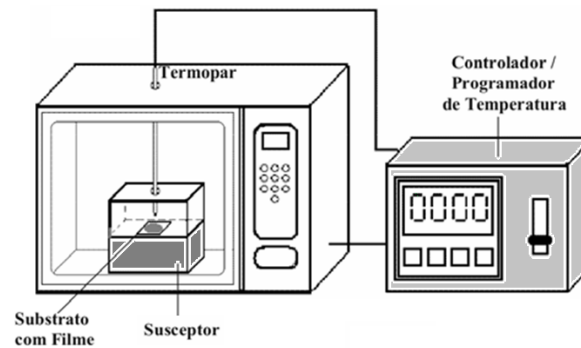
No caso dos SCs cerâmicos, por conterem CuO que é um ótimo absorvedor de micro-ondas (veja a Tabela 1.1), a sua síntese foi proposta no fim da década de 80 [87] utilizando o FMO domésticos. Na Tabela 1.1 são mostrados vários materiais e as temperaturas atingidas após determinados tempos de exposição às micro-ondas.

Tabela 1.1: Elementos, Minerais Naturais, e compostos tratados em Forno de Micro-ondas.

Elementos/Minerais/Compostos	Tempo (min) de Exposição no Micro-ondas	T,K
<i>Al</i>	6	850
<i>C</i> (Amorfo, $<1\mu m$)	1	1556
<i>C</i> (Grafite, 200 mesh)	6	1053
<i>C</i> (Grafite, $<1\mu m$)	1,75	1346
<i>Co</i>	3	970
<i>Fe</i>	7	1041
<i>Mo</i>	4	933
<i>V</i>	1	830
<i>W</i>	6,25	963
<i>Zn</i>	3	854
<i>TiB₂</i>	7	1116
<i>Co₂O₃</i>	3	1563
<i>CuO</i>	6,25	1285
<i>Fe₃O₄</i> (magnetita)	2,75	1531
<i>MnO₂</i>	6	1560
<i>NiO</i>	6,25	1578
<i>V₂O₅</i>	11	987
<i>WO₃</i>	6	1543
<i>Ag₂S</i>	5,25	925
<i>Cu₂S</i> (chalcocite)	7	1019
<i>CuFeS₂</i> (chalcopyrite)	1	1193
<i>Fe_{1-x}S</i>	1,75	1159
<i>FeS₂</i> (pyrite)	6,75	1292
<i>MoS₂</i>	7	1379
<i>PbS</i>	1,25	1297
<i>PbS</i> (galena)	7	956
<i>CuBr</i>	11	995
<i>CuCl</i>	13	892
<i>ZnBr₂</i>	7	847
<i>ZnCl₂</i>	7	882

Fonte: Ref: [88].

Figura 1.27: Configuração funcional de um Forno de Micro-ondas doméstico conectado a um controlador externo. É utilizado um susceptor para calcinações e sinterizações e um termopar próximo à amostra para leitura da temperatura.



Fonte: adaptado ref. [86].

A Ref. [89] descreve a produção de uma, cuja T_C atingida de uma amostra de YBCO foi de 96,5 K.

Capítulo 2

BREVE DESCRIÇÃO DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

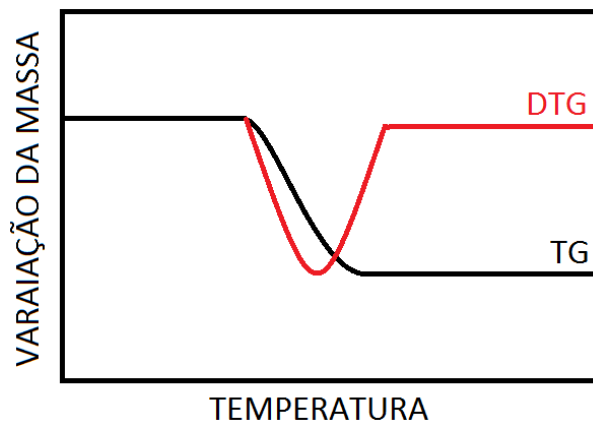
Para a caracterização das amostras algumas técnicas são necessárias para que se possa averiguar a formação do material desejado e, também, a influência dos processos de tratamento térmico que foram utilizados. Assim, foram realizadas análises térmicas (DTA, TG e DTG) para verificação de perdas de massa e as temperaturas de formação de fases; a técnica de Difração de Raios-X para a caracterização estrutural; a Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia de Raios-X para a caracterização morfológica e química e a caracterização por medidas de transporte elétrico usando o método de quatro terminais DC.

2.1 ANÁLISES TÉRMICAS

A técnica de TG ou TGA (thermogravimetry ou thermogravimetry analyzer), é definida como um técnica que mede a variação da massa da amostra em função da temperatura ou do tempo. Essa técnica é muito utilizada na análise da degradação de polímeros e outros materiais [90]. Para evidenciar alguns aspectos das curvas de TGA, tal como mudanças de comportamento, pode ser feita a sua derivada (DTG), a qual consiste na variação da massa em relação ao temperatura (dm/dT), e que permite identificar reações que não são visualizadas em medidas de TGA. A Figura 2.1 mostra um comportamento esquemático correspondente às curvas de TGA e DTG, onde o pico da DTG refere-se à temperatura de mudança de fase. O vale é o ponto inicial da transição, lembrando que utilizamos a sigla TGA para diferenciar com a Tg (Transição vítrea).

O equipamento utilizado na análise termogravimétrica é constituído basicamente por uma microbalança, um forno, termopares e um sistema de fluxo de gás.

Figura 2.1: A análise térmica (TGA e DTA).



Fonte: Ref: próprio autor.

Diferentemente do TGA, o DTA (técnica criada por LeChatelier em 1887 [91]), foi introduzida para analisar as curvas apresentando mudanças nas taxas de aquecimento como uma função do tempo, no caso, para identificar as composições da argila. O desenvolvimento dessa técnica veio com Roberts-Austin (1889) um metalúrgico inglês que sugeriu a inserção de dois termopares no equipamento, um no interior da referência e outro no interior da amostra. Ele também verificou que esse procedimento possibilitava leituras de temperatura mais precisas, o que eliminava os efeitos da taxa de aquecimento e outros distúrbios externos que poderiam mudar a temperatura da amostra [90, 91].

2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Röntgen foi um físico experimental e trabalhava na investigação de propriedades elétricas de cristais, efeito Kerr, e muitos outros fenômenos. Foi em Würzburg que Röntgen descobriu os raios X no final de 1895, aos 50 anos de idade. Em 1901, ele recebeu o primeiro Prêmio Nobel em Física, por essa descoberta [92, 93] a qual fornece dados para identificação de materiais, tais como parâmetros de rede cristalina, estrutura atômica, além da detecção de possíveis fases secundárias presentes nas amostras, entre outros.

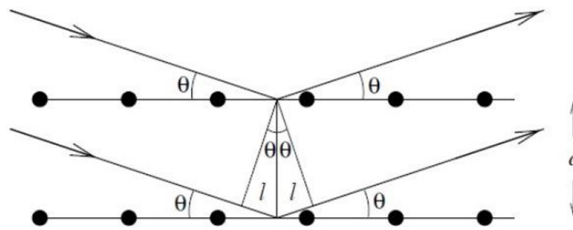
O dispositivo que gera Raios X é chamado de tubo de Crookes. Este componente é um tubo oco e evacuado onde há um cátodo incandescente que gera um fluxo de elétrons que são acelerados por uma grande diferença de potencial. Estes atingem um ânodo ou placa e essa abrupta aceleração dos elétrons (aceleração negativa) produz ondas eletromagnéticas de vários comprimentos de onda. Contudo, para análise de materiais, é preciso se conhecer exatamente a frequência da onda incidente, assim, em geral, seleciona-se a mais intensa, conhecida por K_{α} , usando-se um filtro de níquel que permite a passagem de onda com $\lambda = 1,5413\text{\AA}$. Esse processo é denominado de monocromatização do feixe.

Uma das utilidades da técnica de raios-X é a possibilidade de se estimar o tamanho dos cristalitos que foi desenvolvida por William H. Bragg e seu filho William L. Bragg em 1913 [92]. Eles observaram que ao incidir um feixe de raios X sobre um cristal, picos intensos de radiação eram observados para determinadas direções (hkl) e comprimentos de onda. Quando a estrutura não é cristalina, a radiação é refletida para todas as direções. Com isso, Bragg propôs que tal radiação seria refratada de acordo com a geometria nos planos cristalográficos, como mostra a Figura 2.2, e que a diferença entre os caminhos percorridos pelos dois raios é de $2l$. Portanto, a interferência construtiva das ondas é dado pela lei de Bragg, como apresentado na equação (2.1), sendo que m é um número inteiro

$$2d \sin \theta = m\lambda, \quad (2.1)$$

de onda construtiva só é observada quando a diferença entre os caminhos percorridos pelos dois raios é de $2d \sin \theta$ [92].

Figura 2.2: Difração de raios-X por planos de átomos.



Fonte: Ref: [38].

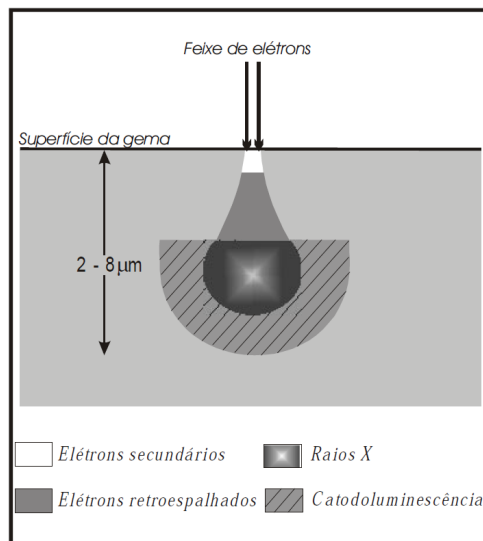
2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV), é uma técnica que fornece diversas informações tal como a morfologia da amostra. É possível produzir imagens de alta resolução da superfície da amostra, oferecendo resolução espacial e de profundidade com aumentos de 10 a 3×10^5 vezes [94, 95].

O aparelho consiste de um canhão que contém um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo) que, mediante a uma diferença de potencial permite a aceleração dos elétrons. Esse feixe é focado sobre a superfície do material através de uma série de lentes eletromagnéticas que, juntamente com um conjunto de bobinas defletoras, varre

ponto a ponto da superfície da amostra. Um esquema do aparelho é mostrado na Figura 2.3. A incidência do feixe de elétrons promove a emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, fótons, elétrons Auger, etc [96].

Figura 2.3: Representação esquemática da região de ionização gerada na interação do feixe de elétrons com a superfície da gema.



Fonte: Ref: [94].

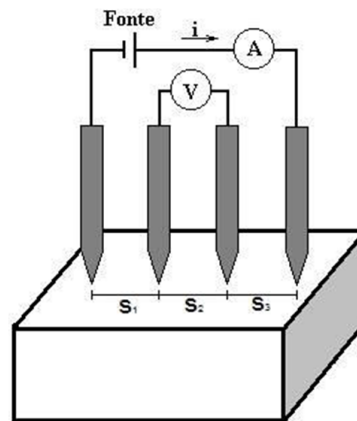
Com essa técnica é possível também a produção de imagens em escalas de cinza obtidas pelo mapeamento e a contagem dos elétrons secundários (SE) e dos retroespalhados (BSE-backscattering electrons). Tal imagem nos fornece detalhes da superfície ionizada, na qual tons mais claros podem representar as faces da amostra e, as imagens de backscattering, demonstra a diferença na composição da região ionizada. O volume da região ionizada depende do número atômico (Z) e da zona de interação com o feixe de elétrons [94].

Já a técnica de EDS (do inglês Energy Dispersive Spectrometer) consiste de um detector acoplado ao MEV e é uma técnica de análise química usada para a caracterização de uma ampla gama de materiais a partir da interação do feixe de elétrons com a amostra. Essa técnica funciona com a excitação energética dos átomos, permitindo que os elétrons saltem para níveis mais elevados. Quando esses elétrons retornam para seu estado fundamental, eles liberam energia por meio de emissão de um fóton de comprimento de onda na região espectral dos raios-X, por meio de um detector que mede essa energia é possível distinguir cada elemento, pois os elétrons dos diferentes átomos possuem energias distintas [95].

2.4 MÉTODO DE QUATRO TERMINAIS (DC)

Uma das técnicas mais utilizadas na caracterização elétrica de materiais é o método de quatro terminais (*DC*). Assim, é possível obter, por exemplo, a resistência elétrica da amostra em função da temperatura e curvas I-V (corrente-tensão) [97] e então determinar os valores de T_C e J_C do material. Ela foi desenvolvida por Frank Wenner e colaboradores em 1915 para medir a resistividade elétrica da Terra [97, 98]. Kim, S.-M. e Lee, S.Y. [99] adaptaram o sistema proposto para a caracterização de filmes finos supercondutores do sistema YBaCuO. A técnica de quatro terminais empregada é bastante utilizada e tem grandes vantagens, pois é um método relativamente simples, e que gera resultados muito precisos. Um esquema do método é mostrado na Figura 2.4, o processo de medidas de quatro terminais, aplica-se uma corrente contínua nos eletrodos externos e a medição da tensão nos dois terminais internos [97].

Figura 2.4: Esquema de medição pelo método quatro terminais (*dc*).



Fonte: Ref: [97].

Capítulo 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Nesse capítulo apresentaremos os procedimentos adotados na fabricação das amostras, e suas sinterização. As amostras foram nomeadas de acordo com o composto, i.e., se Y123 ou Y358, a temperatura de tratamento térmico e se tal processo foi feito em forno convencional (C) ou de micro-ondas (M). Assim, a nomenclatura segue o padrão: M123T860, i.e., uso de forno de micro-ondas - material sinterizado em $T=860^{\circ}\text{C}$, por exemplo, e C358T1010 para uso de forno convencional - material Y358 e temperatura de sinterização de $T=1010^{\circ}\text{C}$, todas as temperaturas foram baseadas em análises de DTA apresentados na seção 4.1 . As Tabelas 3.1 e 3.2 mostram todas as amostras produzidas e analisadas. Os pós analisados apresentam “Pó” em sua nomenclatura, uma observação é que todas as amostras apresentadas não foram feitas oxigenação nas amostras, tal procedimento foi realizado depois como segue a rota apresentada na seção 3.2.

Tabela 3.1: Descrição das Amostras tratadas em Fornos Convencionais.

NOME	AMOSTRA	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)
CP6123T400	Y123	400
CP6123T600	Y123	600
CP6123T800	Y123	800
CP6123T850	Y123	850
C123T860	Y123 - (pastilha)	860
C123T950	Y123 - (pastilha)	950
C123T1010	Y123 - (pastilha)	1010
CP6358T400	Y358	400
CP6358T600	Y358	600
CP6358T800	Y358	800
CP6358T850	Y358	850
C358T860	Y358 - (pastilha)	860
C358T950	Y358 - (pastilha)	950
C358T1010	Y358 - (pastilha)	1010

Fonte: Ref: Próprio autor.

Tabela 3.2: Descrição das Amostras tratadas em Fornos Microondas.

NOME	AMOSTRA	TEMPERATURA (°C)
MP6123T400	Y123	400
MP6123T600	Y123	600
MP6123T800	Y123	800
MP6123T850	Y123	850
M123T860	Y123 - (pastilha)	860
M123T950	Y123 - (pastilha)	950
M123T1010	Y123 - (pastilha)	1010
MP6358T400	Y358	400
MP6358T600	Y358	600
MP6358T800	Y358	800
MP6358T850	Y358	850
M358T860	Y358 - (pastilha)	860
M358T950	Y358 - (pastilha)	950
M358T1010	Y358 - (pastilha)	1010

Fonte: Ref: próprio autor.

3.1 FABRICAÇÃO DAS AMOSTRAS

Na síntese das amostras de YBCO, utilizamos o Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM), onde usamos o ácido cítrico como agente quelante, na proporção molar de 3 : 1 de ácido com relação aos cátions. Posteriormente, adicionamos o etilenoglicol (EG) - $C_2H_4(OH)_2$ à solução como álcool polihidroxílico na proporção (AC/EG) de 60/40 tal como apresentado na referência [37]. Assim, para a produção de amostras de Y123 e Y358, foram feitos os devidos cálculos usando os reagentes conforme a Tabela 3.3. A quantidade de EG para o Y123 foi de 6,2445ml, quanto para o Y358 foi de 6,3447ml. Nas Tabelas 3.3,3.4 e 3.5 apresentamos os reagentes utilizados e as proporções para a fabricação de 2g de material, com o cálculo feito levando-se em consideração as correções necessárias devidos às purezas dos reagentes, isso porque alguns reagentes apresentam uma pureza de 99%, no entanto desejamos algo que seja 100%.

A partir daqui, vamos explicar as várias etapas da fabricação das amostras. A primeira etapa é a separação dos precursores que irão ser utilizados. Após separados, os deixamos em uma estufa por um dia para que toda água incorporada nos reagentes sólidos fosse evaporada. No dia seguinte, os compostos foram pesados em uma balança analítica modelo AY220 da Shimadzu Corporation.

Na segunda etapa, com os compostos (Y_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO) já pesados e separados, foram diluídos em seus respectivos béqueres, utilizado um agitador magnético. Para tal, foram usados béqueres com 50 ml de água deionizada e 1ml de ácido nítrico em uma temperatura de 70°C. Vale ressaltar que o ácido nítrico foi inserido após a temperatura da água atingir a temperatura desejada para evitar que o mesmo não evaporasse muito

Tabela 3.3: Descrição dos Reagentes.

COMPOSTO QUÍMICO	FÓRMULA QUÍMICA	FABRICANTE	PUREZA (%)
Óxido de Ítrio	Y_2O_3	Alfa Aesar	99,9
Carbonato de Bário	$BaCO_3$	Lafan	98
Óxido de Cobre	CuO	Aldrich	99
Ácido Nitrico	HNO_3	Vetec	P.A.
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	Audaz	99,5
Etileno Glicol	$C_2H_6O_2$	Vetec	99,5
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	P.A.

Fonte: Ref: Próprio autor.

Tabela 3.4: Proporções para a fabricação das amostras de $YBa_2Cu_3O_7$.

REAGENTE	Massa Molar (g/mol)	Massa (g)
Y_2O_3	225,81	0,33905
$BaCO_3$	79,545	1,20820
CuO	197,34	0,72309
Ácido Cítrico	192,13	10,4271

Fonte: Ref: Próprio autor.

Tabela 3.5: Proporções para a fabricação das amostras de $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$.

REAGENTE	Massa Molar (g/mol)	Massa (g)
Y_2O_3	225,81	0,38755
$BaCO_3$	79,545	1,15086
CuO	197,34	0,73469
Ácido Cítrico	192,13	10,5944

Fonte: Ref: Próprio autor.

rápido. Assim, cada composto foi adicionado aos poucos até a sua total dissolução. Quando do caso da não diluição total, mais 1ml de ácido nítrico era acrescentado à solução até que a dissolução total fosse atingida. A solução, apresenta-se transparente independentemente da cor, a qual depende do precursor utilizado. No caso, a solução aberta do Y_2O_3 , $BaCO_3$ apresentara-se sem coloração e o CuO uma coloração azul clara.

A terceira etapa consistiu-se em diluir o ácido cítrico em 60-65ml de água deionizada.

Na quarta etapa, acrescenta-se todos os reagentes diluídos na solução de ácido cítrico, dando início ao processo de quelação. Para evitar desperdício e desvios na estequiometria, em cada béquer é colocado um pouco de água para a dissolução completa do material remanente e então despejado na solução. Esse procedimento é feito no mínimo três vezes. A solução, então, é deixada no mínimo uma hora em agitação magnética constante a $70^\circ C$.

A quinta etapa iniciou-se após uma hora de agitação constante onde o EG foi adicionado, dando início ao processo de poliesterificação. A solução foi deixada em agitação novamente por mais uma hora.

A sexta etapa consistiu no controle do pH para que haja uma estabilização da amostra. Adicionou-se vagarosamente uma solução de hidróxido de amônio até o pH igual a 7. Tal controle é essencial para que a solução não tenha precipitados, caso contrario a solução não apresentará uma solução homogênea. Na qual foi deixada em agitação em temperatura próximas de $80^\circ C$ até que a água fosse totalmente evaporada. Vale ressaltar que com a evaporação da água, durante o processo, o pH da amostra diminui, portanto devemos aos poucos controlá-lo até que a formação do gel polimérico seja feito. A Figura 3.1 mostra um diagrama dos processos de fabricação do sol e a Figura 3.2 mostra as imagens da solução, um gel de coloração azul clara.

Após a formação do gel polimérico, este foi levado a um forno elétrico convencional da marca Mondial, modelo Premium, para o processo de pirólise, que é a queima do mesmo, por um período de 6h em uma temperatura de $250^\circ C$ até a formação do pó.

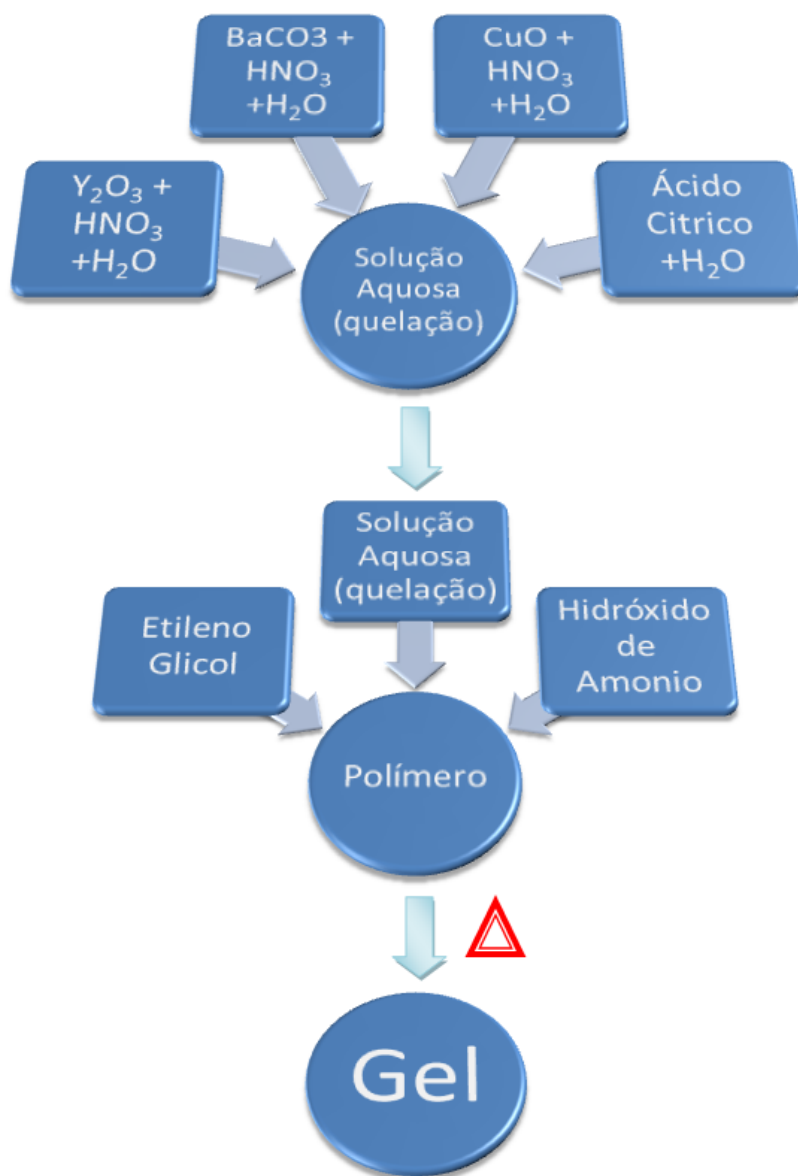
Frisando que todo o processo de fabricação é o mesmo para o Y358 tanto os processos de calcinação e sinterização que foram descritos na sequência.

3.2 PROCESSOS DE CALCINAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

Os pós de Y123 e Y358 resultantes da pirólise, foram separados em dois lotes, um deles para a calcinação em fornos convencionais e o outro para calcinação em forno de micro-ondas.

Primeiramente vamos focar no tratamento em forno convencional. Os pós foram

Figura 3.1: Rota de preparo da amostra de YBCO por meio da rota MPPM.



Fonte: Ref: próprio autor.

Figura 3.2: Solução final de YBCO obtida pelo processo MPPM.

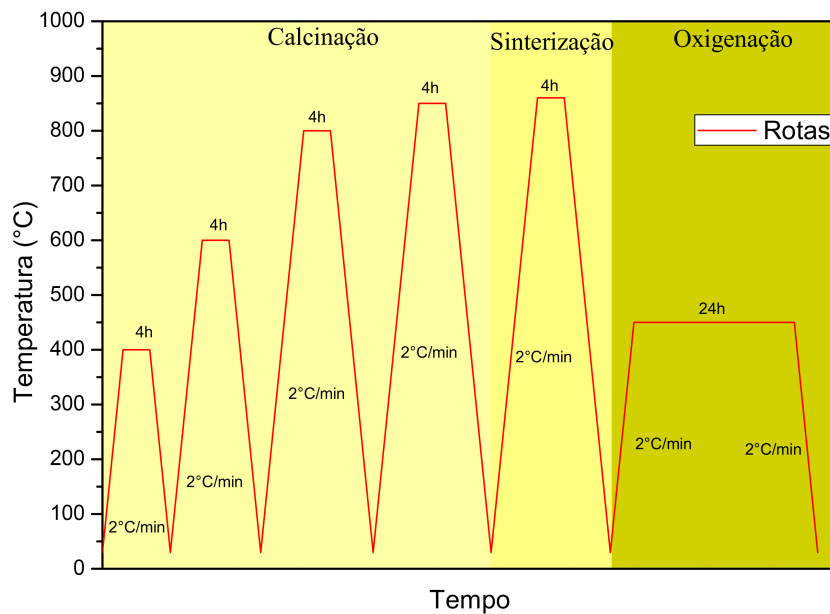


Fonte: Ref: próprio autor.

tratados sequencialmente em 400°C/4h, 600°C/4h, 800°C/4h e 850°C/4h em cadinhos de alumina onde, a cada etapa do tratamento foram maceradas com intuito de diminuir o tamanho dos grãos e assim diminuir o tempo de calcinação e sinterização. Uma parte dos pós foi separadas após a calcinação a 600°C, pois com isso matéria orgânica do material já saiu uma boa parte e assim levada para a caracterização termogravimétrica. Em todos os tratamentos térmicos a taxa de aquecimento e de resfriamento foi de 2°C/min. Após esse tratamento de calcinação, o pó foi dividido em 3 novos lotes e em seguida foram pastilhados em uma prensa hidráulica uniaxial da Bovenau P15ST a 6 GPa, o diâmetro da pastilha é de $7,4 \times 10^{-3}m$. As pastilhas foram sinterizadas nas seguintes temperaturas de 860°C/4h, 950°C/4h e 1010°C/4h escolhidas pela análise de DTA como iremos mostrar na seção 4.1. No último passo, as amostras foram tratadas em fluxo de oxigênio a uma temperatura de 450°C/24h em um forno convencional, temperatura ideal para o oxigênio se difundir pela amostra [29, 70, 100, 101], O processo de oxigenação do material é necessário pois o YBCO é deficiente em oxigênio e o seu teor é fundamental nas propriedades estruturais e supercondutoras. Todo o tratamento está exemplificado na Figura 3.3.

Com relação ao tratamento em FMO, os pós foram calcinados em 400°C/10min, 600°C/10min (com parte foi feito o DTA), 800°C/10min e 850°C/10min. A cada tratamento térmico os pós também foram macerados com intuito de diminuir o tamanho dos grãos, o tratamento é mostrado na Figura 3.4. Em todos os tratamentos térmicos a taxa de aquecimento e de resfriamento foi de 20°C/min, pois o principal objetivo é a formação do composto com o mínimo de tempo possível quando utilizamos o FMO. Após a calcinação, esse lote foi dividido em 3 novos lotes e em seguida foram pastilhados e sinterizados nas temperaturas de 860°C/15min, 950°C/15min e 1010°C/15min. Após esse processo, as

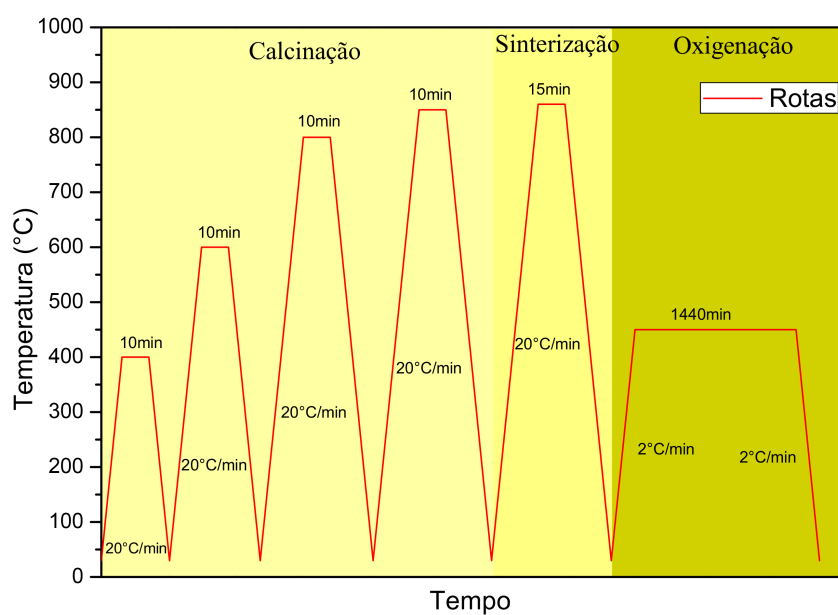
Figura 3.3: Esquematização das rotas de calcinação e sinterização em fornos convencionais do YBCO.



Fonte: Ref: próprio autor.

amostras foram oxigenadas a 450°C/24h em uma rampa de 2°C/min no forno convencional. Não foi usado o FMO para oxigenação pelo fato do nosso aparato não ter as devidas adaptações para injeção de O_2 .

Figura 3.4: Esquematização das rotas de calcinação e sinterização em fornos de Micro-ondas para o YBCO



Fonte: Ref: próprio autor.

A temperatura para a oxigenação foi escolhida levando em consideração uma referência, na qual indica que no momento em que a etapa isotérmica é atingida (a temperatura de 450°C), quase 90% da quantidade total de oxigênio é absorvida pela amostra de YBCO [102].

As amostras foram, caracterizadas por difração de Raios-X, MEV e medidas de transporte elétrico.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as caracterizações das amostras produzidas, analisando-as com relação às diferentes temperaturas de tratamento térmico e os diferentes métodos aplicados em tais tratamentos, i. e., o uso do FMO e do forno convencional.

As análises térmicas das amostras foram feitas pelas técnicas de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA), por um equipamento da TA Instrument SDT Q600 V20.9 no Laboratório de Análise Térmica, do Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira/SP. A taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min em atmosfera de ar, varrendo de 50°C até 1200°C em atmosfera de ar e depois resfriado com nitrogênio até 30°C. Para a realização das medidas, cerca de 10 mg tratados a 600°C/4h, foram colocados em um cadinho de alumina. A escolha de pós pré-tratados termicamente se deve ao fato de que, com menos material orgânico para ser queimado, uma massa maior de amostra permanece no aparelho melhorando a sensibilidade da medida. Dessa forma, há uma melhora na definição dos picos de transição de fases.

Para a verificação da morfologia dos materiais estudados, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Assim, analisamos o formato, o tamanho dos grãos e sua distribuição nas diferentes condições de tratamentos térmicos. Primeiramente, analisamos os pós após os diversos processos de calcinação para acompanhar a evolução dos mesmos. Em seguida foram feitas análises das superfícies de todas as pastilhas produzidas. As imagens foram obtidas com vários aumentos em um MEV da ZEISS, modelo EVO LS15, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, no Departamento de Química e Física da UNESP- Ilha Solteira.

Para fazer as análises na forma de pó, foi feito o seguinte procedimento: uma pequena quantidade de pós foi dispersos em uma solução de acetona; na sequência, com uma pipeta recolhemos o produto e então gotejamos a solução em cima de um “stub” de alumínio; após a evaporação da acetona, foram feitos os MEV's desses pós.

As pastilhas foram prensadas e então sinterizadas a 860, 950 e 1010°C por 4h, tais temperaturas de sinterização escolhidas será explicada no item 4.1. Em seguida foram oxigenadas à 450°C por cerca de 24h em fluxo contínuo de O_2 . Após tal processo, as

amostras foram caracterizadas por MEV onde focamos, a princípio, no imageamento da superfície das mesmas apenas por questão de tempo hábil para as análises.

As medições de difratometria de Raios-X foram feitas em um difratômetro da Shimadzu XRD-6000 do Laboratório de Polímeros I, no Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira/SP. O difratômetro conta com um monocromador de radiação $\text{CuK}\alpha$ com $\lambda = 1,542\text{\AA}$. As medições foram feitas a uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$, com intervalo de leitura de $0,02^\circ$ e varredura 2θ compreendendo os ângulos de 10° a 60° .

As medidas elétricas foram realizadas em um equipamento "home made"[103], apresentado na Figura 4.1, O inset de tal figura mostra o porta-amostras do equipamento. Esse aparato se encontra no Laboratório de Aplicações e Desenvolvimento de Materiais (GDAM), do Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira/SP. O sistema é constituído por uma fonte da Keithley, modelo 236 e um nanovoltímetro também da Keithley, modelo 2181A. A amostra é resfriada lentamente com a ajuda de um motor de passo submergindo a amostra em um *Dewar* contendo nitrogênio.

Figura 4.1: Equipamento utilizado para realizar medidas elétricas de quatro terminais.



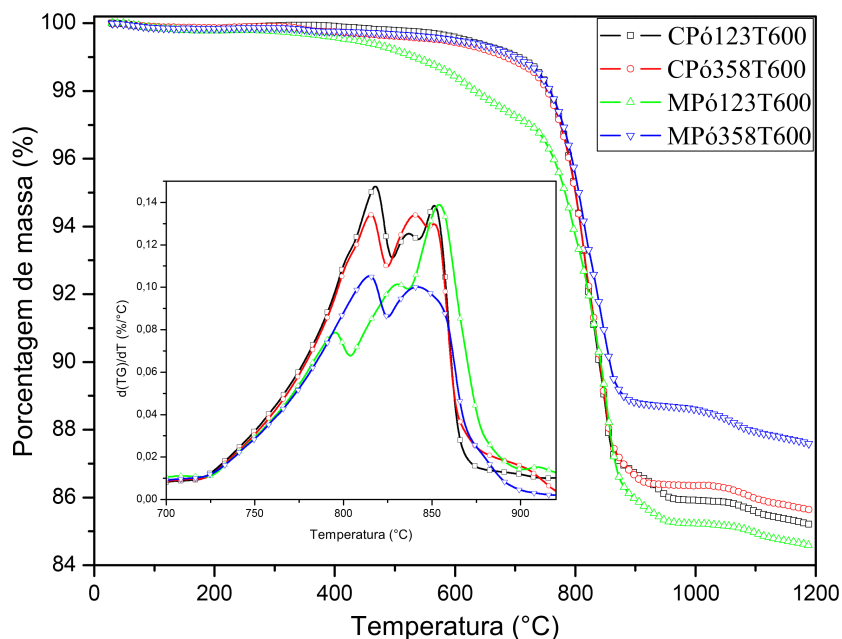
Fonte: Ref: Próprio autor.

4.1 ANÁLISE TÉRMICA

Na Figura 4.2 são apresentadas as curvas de TG para o conjunto de amostras produzidas. Nota-se que há pouca perda de massa, estando entre 12,4 e 15,5% para as

diferentes amostras. Isso é devido à calcinação prévia feita nos pós estudados. Embora as amostras tenham estequiometrias diferentes e processos distintos de calcinação, o comportamento das curvas é similar e a perda de massa ainda existente devido ao material orgânico não degradado no tratamento térmico anterior.

Figura 4.2: Gráfico da TG e DTG de amostras de YBCO calcinados .

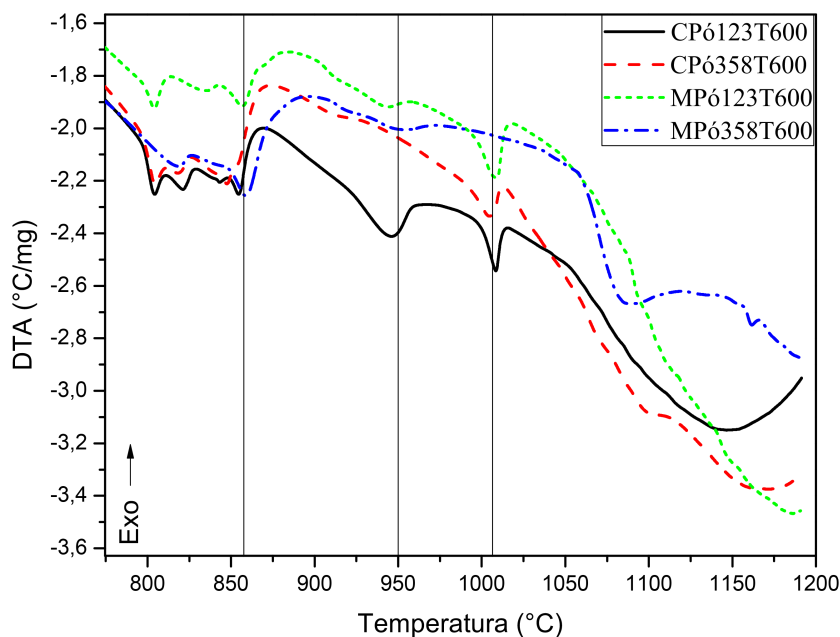


Fonte: Ref: próprio autor.

Na mesma Figura 4.2 é apresentado um inset com as derivadas das curvas termogravimétricas (DTG). Por tais curvas pode-se determinar a variação da massa em função da temperatura. Os picos correspondem à variação máxima de perda da massa e a área sobre a curva é proporcional à massa perdida em uma determinada faixa de temperatura. Assim, entre 720 e 920°C, região de maiores perdas, para as amostras CP6123T600, CP6358T600, MP6123T600 e MP6358T600, houveram perdas de 12,36%, 12,26%, 11,38% e 10,05% respectivamente de suas massas iniciais. A presença de carbono durante a formação do composto não é desejável já que este pode se unir com os outros elementos e prejudicar a perfeita formação do YBCO. Um desses compostos é o $BaCO_3$ como veremos nas análises de difratometria de raios-X.

Para determinarmos a temperatura a ser utilizada no processo de sinterização das amostras, utilizamos como base os resultados de DTA. Os picos endotérmicos indicam a temperatura na qual o material analisado apresenta uma transição de fase cristalina. A Figura 4.3 mostra as curvas de DTA de todos os pós. Para escolher as temperaturas de sinterização usamos por base aquelas encontradas em algumas referências [37, 57, 104] associando-as com os picos endotérmicos das curvas de DTA. Assim, as temperaturas escolhidas foram 860, 950 e 1010°C.

Figura 4.3: Gráfico da DTA da amostra de YBCO.



Fonte: Ref: próprio autor.

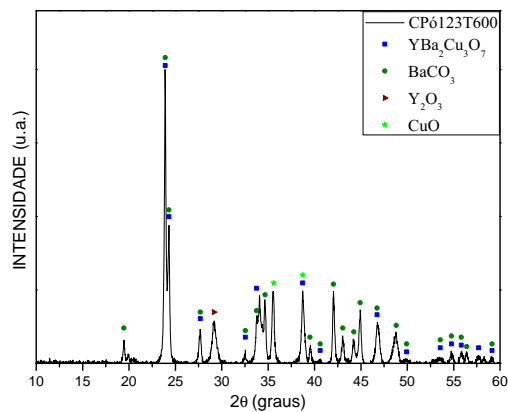
4.2 Amostras de Y123 tratadas em forno convencional em diferentes temperaturas (C123T)

Para começarmos a analisar os resultados, devemos ter em mente que quando trabalhamos com o material YBCO pode ocorrer a formação de diversas fases, uma delas é o carbonato de bário ($BaCO_3$) que se forma até 850°C . A presença do $BaCO_3$ em todas as amostras é devido ao fato da temperatura e do tempo de tratamento não terem sido suficientes para a sua decomposição. De acordo com a literatura [71] esse composto começa a se formar em cerca de 500°C pelo fato do íon CO_3^{2-} ($CO_2 + O^{2-}$) reagir com o íon de bário. A decomposição do $BaCO_3$ inicia-se acima de 850°C , portanto iremos verificar em cada etapa de tratamento térmico a eliminação do composto e a formação da fase do material.

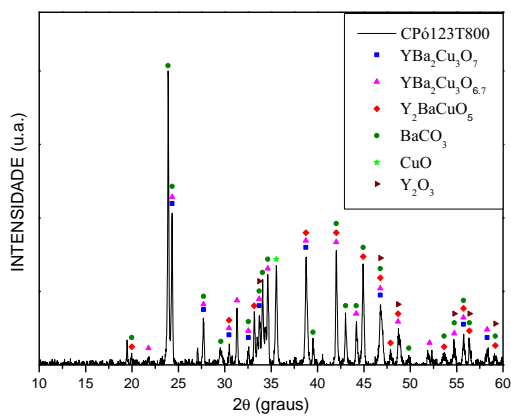
Na Figura 4.4, são mostrados os difratogramas feitos dos pós do composto Y123 calcinados a 600, 800 e $850^\circ\text{C}/4\text{h}$ em um aquecimento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$ em um forno convencional.

Podemos observar que em todas as amostras há picos sobrepostos de vários materiais diferentes. A amostra CP6123T600 apresenta picos dos compostos $BaCO_3$, Y_2O_3 e CuO o que indica a não degradação de toda a parte orgânica e não reação, pelo menos majoritariamente, dos reagentes para formar o Y123, em relação com a amostra CP6123T800 e CP6123T850, além de apresentar os mesmos compostos, há uma maior reação desses precursores dando origem a várias outras fases do YBCO.

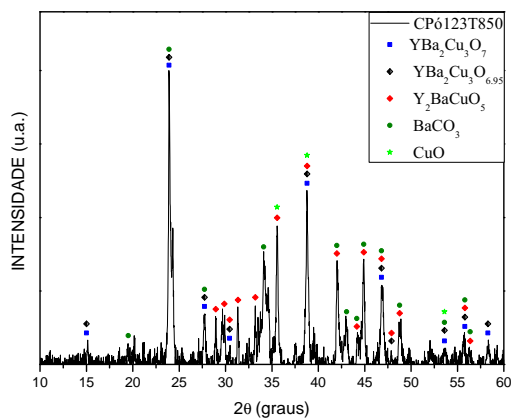
Figura 4.4: Difratogramas de amostras em Pó do Y123 calcinadas em Forno Convencional, (a)CP6123T600 (b)CP6123T800 e (c)CP6123T850.



(a) Difratograma da amostra CP6123T600



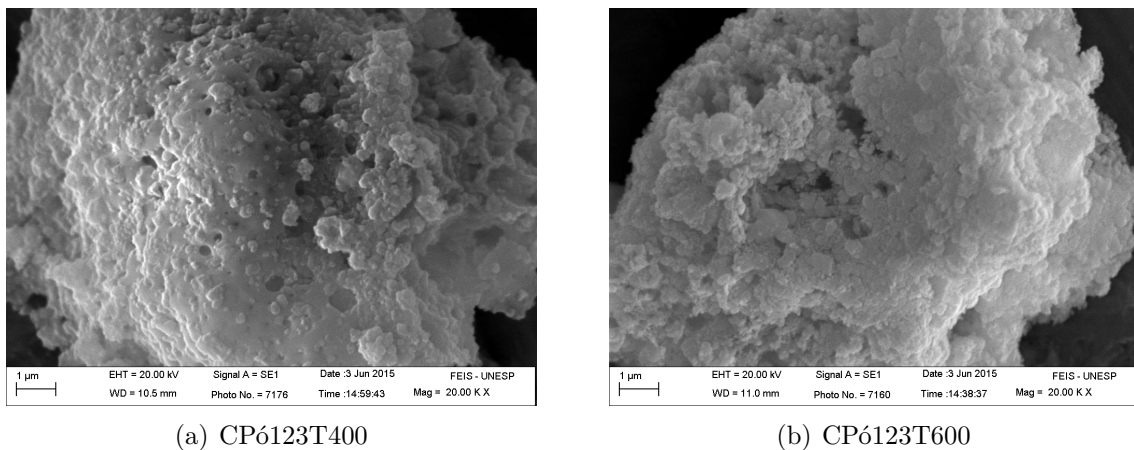
(b) Difratograma da amostra CP6123T800



(c) Difratograma da amostra CP6123T850

Para verificarmos a formação do material, foi feita uma análise dos pós de Y123 calcinados em forno convencional por meio de MEV. Podemos notar, primeiramente, que os pós calcinados a 400 e 600°C respectivamente (Figura 4.5) são bastante rugosos. Pelos resultados do DRX não houve a agregação dos precursores (exceto a de 400°C na qual não foi feito o DRX, o mesmo se aplica para todas as outras amostras). Os grãos analisados apresentaram tamanhos de cerca de $13\mu m$, contudo não há uniformidade de tamanhos, apenas escolhemos grãos com tamanhos que conseguíssemos identificar alguma estrutura. Na Figura 4.6 são mostradas as micrografias das amostras CP6123T800 e CP6123T850 respectivamente. Nota-se que os pós são mais compactos indicando uma união dos precursores. Tais grãos apresentam tamanhos da ordem de $13\mu m$. Apresentam, também, a formação de diferentes compostos de YBCO, incluindo a presença da fase verde, isto é, Y_2BaCuO_5 (observados pelo DRX). Embora haja início de reação e formação do Y123, tal amostra apresenta vários materiais não reagidos.

Figura 4.5: Micrografias de MEV para a amostra calcinadas em forno convencional nas temperaturas de 400 e 600°C.



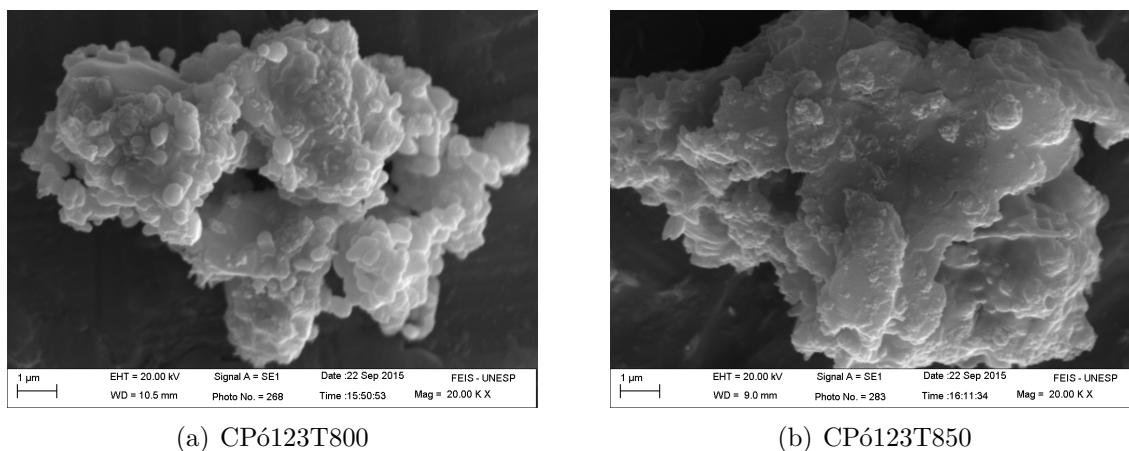
4.2.1 Análises das pastilhas

Os difratogramas apresentados na Figura 4.7 são das pastilhas de Y123 sinterizadas nas temperaturas de 860, 950 e 1010°C/4h respectivamente. Foi usado a equação de Scherrer, equação (4.1), para determinar os parâmetros de rede do material. Assim, consideramos uma estrutura ortorrômbica e a carta como sendo a do $YBa_2Cu_3O_7$ (84-1760) pela qual obtivemos os índices de Miller.

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

Nos difratogramas apresentados na Figura 4.7(a) e (b), nota-se a quase formação de fase única, i.e., há picos majoritários do composto Y123. Tal verificação indica que tanto 860°C quanto 950°C são temperaturas adequadas para a sinterização desses materiais. Já

Figura 4.6: Micrografias de MEV para a amostra calcinadas em forno convencional nas temperaturas de 800 e 850°C.



para a amostra C123T1010, ver Figura 4.7(c), é observada a perda de estequiometria do material com formação de outros compostos. Propomos que tal comportamento se deve a uma fusão parcial não controlada da amostra levando a um desequilíbrio do material e a consequente formação de outros compostos. A Figura 4.8 mostra a imagem da amostra após sair do forno onde sua parte inferior apresenta-se fundida tanto que, houve a necessidade de colocar a pastilha sobre um substrato de silício na qual não se interage com a pastilha, no intuito de se poder manipulá-la *a posteriori*, tal pastilha houve uma redução em seu diâmetro.

Na Tabela 4.1 são mostrados os valores dos parâmetros de rede das amostras. Como nosso intuito é saber o valor do parâmetro c pelo fato de ser este que diferenciará os compostos Y123 dos Y358, os valores de a e b foram fixados de acordo com a carta do software (84-1760). Assim, e, então, pela equação (4.1) foi determinado o parâmetro c . Este, por sua vez, está próximo dos valores encontrados na literatura.

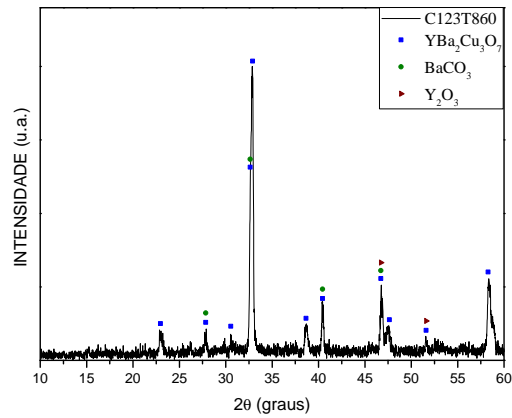
Tabela 4.1: Parâmetros da estrutura das amostras de Y123 tratadas em Forno Convencional

Y123	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
C123T860	3,822	3,887	11,639
C123T950	3,822	3,887	11,561
C123T1010	3,822	3,887	11,775

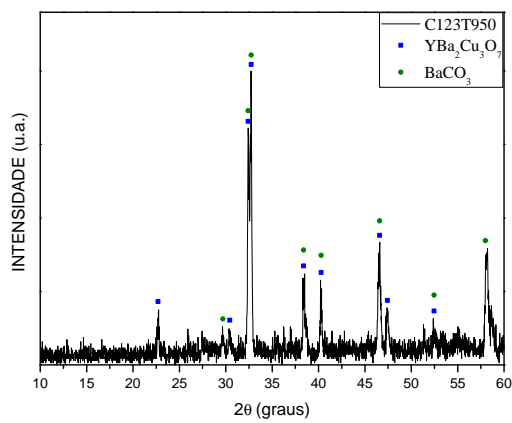
Fonte: Ref: Próprio autor.

Como ferramenta para corroborar com as análises de DRX e verificarmos qualitativamente a molaridade da amostra, fizemos análise da energia dispersiva de raio-X (EDX ou EDS). A Figura 4.9 apresenta tais medidas onde podemos notar que a estequiometria da C123T860 é próxima à ideal; a C123T950 apresenta baixo teor de Ítrio (Y) principalmente, e a C123T1010 é bem distinta da estequiometria ideal, apesar da

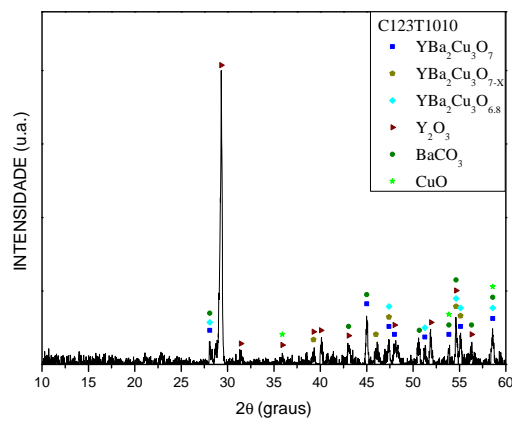
Figura 4.7: Difratomogramas de amostras do Y123 sinterizada em Forno Convencional, (a)C123T860 (b)C123T950 e (c)C123T1010.



(a) Difrátograma da amostra C123T860

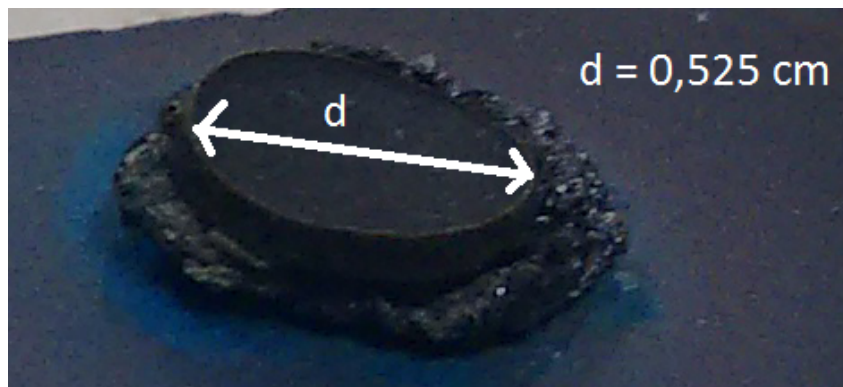


(b) Difrátograma da amostra C123T950



(c) Difrátograma da amostra C123T1010

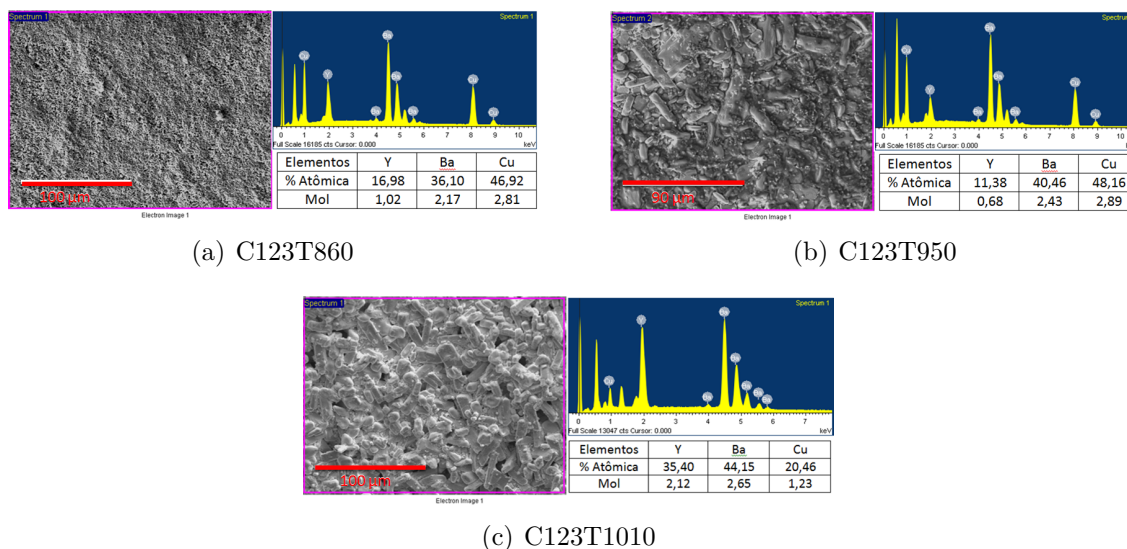
Figura 4.8: Amostra C123T1010 sinterizada a 1010°C/4h mostrando a fusão da parte inferior da mesma.



Fonte: Ref: Próprio autor.

degradação mesmo que pouco houve sim indicativos da formação do Y123 como mostra do DRX, no entanto não significativo.

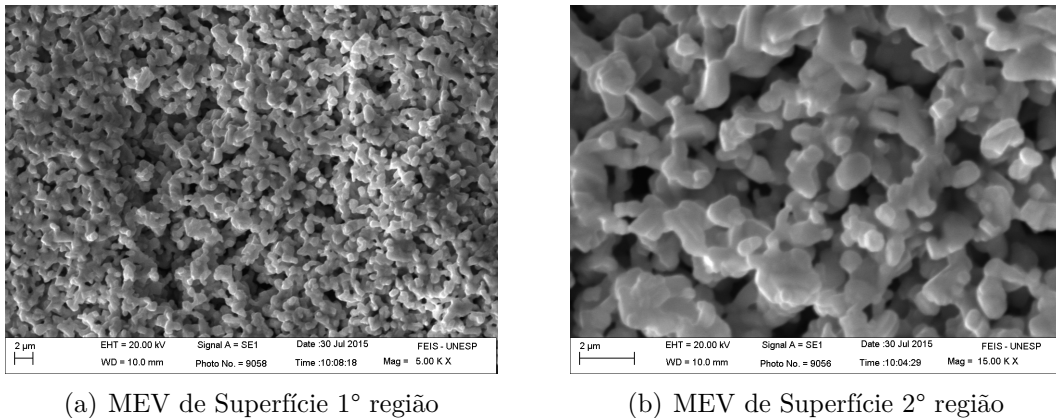
Figura 4.9: Análise da Energia dispersiva (EDS) das pastilhas C123T.



As imagens de micrografias que serão apresentadas logo a seguir, foram feitas por MEV, observaremos a estrutura da superfície das amostras. A C123T860, (Figura 4.10(a)), apresenta uma superfície formada por grãos pequenos com uma distribuição de tamanhos homogênea apresentando dimensões menores que $1\mu m$. Na Figura 4.10(b) é mostrada uma imagem de backscattering.

A formação de fase supercondutora pode ser verificada por medidas elétricas, no caso, de resistência em função da temperatura, $R(T)$. A Figura 4.11 mostra o comportamento da pastilha C123T860. Acima de T_C , a amostra apresenta um comportamento do tipo semiconductor, i.e., a resistência aumenta inversamente com a temperatura. A

Figura 4.10: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C123T860.



(a) MEV de Superfície 1° região

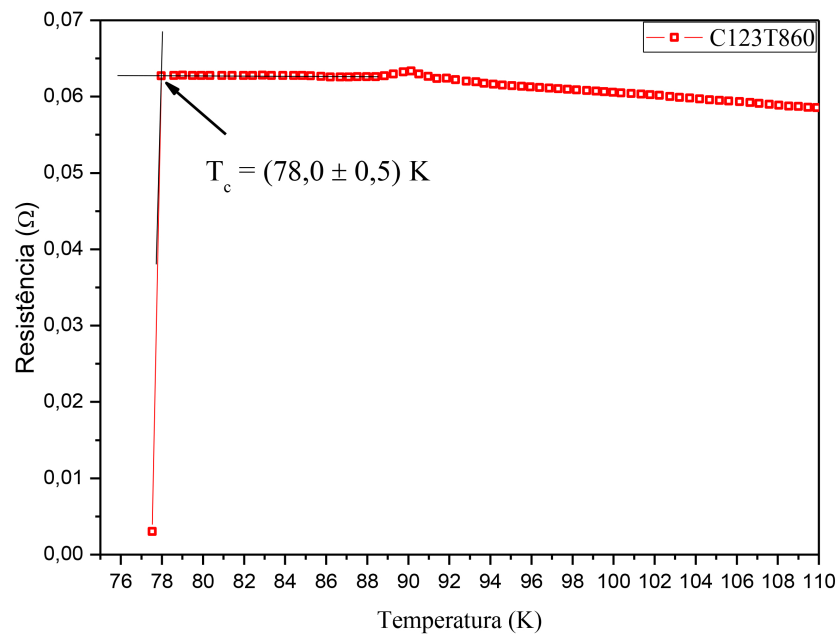
(b) MEV de Superfície 2° região

transição inicia-se em 78 K, temperatura esta, muito menor do que usualmente se encontra na literatura [37]. Não podemos afirmar nada com relação à largura da transição ou mesmo extrairmos alguma característica granular. Essa limitação se deve ao nosso aparato experimental, "home made", o qual não atinge temperaturas menores do que 77-78 K. Contudo, podemos afirmar que ou o tempo de sinterização (acreditamos que este seja o principal fator pelo conjunto de dados que temos e que está sendo exposto nesse trabalho) ou a temperatura não foram suficientes para a devida formação do material. Motta em seu trabalho [105] demonstra, que amostras queladas com ácido cítrico, apresentavam $T_C'S$ bem menores do que aquelas queladas com outros reagentes, tais como Ácido Tartárico e o Ácido Etilenodiaminatetraacético. Embora naquele trabalho as análises tenham sido feitas com amostras na forma de pós caracterizado por magnetometria, acreditamos que o mesmo possa ter acontecido no nosso trabalho.

A amostra C123T950, apresenta grãos maiores que os da C123T860, como pode ser comparados os MEV, porém com uma distribuição de tamanhos e disposição bastante heterogênea, como pode ser visto na Figura 4.12. Apresenta, também, uma rugosidade menor. Há, então, um indicativo de que a temperatura maior de tratamento ocasionou um crescimento dos grãos do material. Na prática, maiores grãos podem estar associados a um aumento da J_C do material pelo fato de haver uma conexão melhor entre os grãos (weak-links).

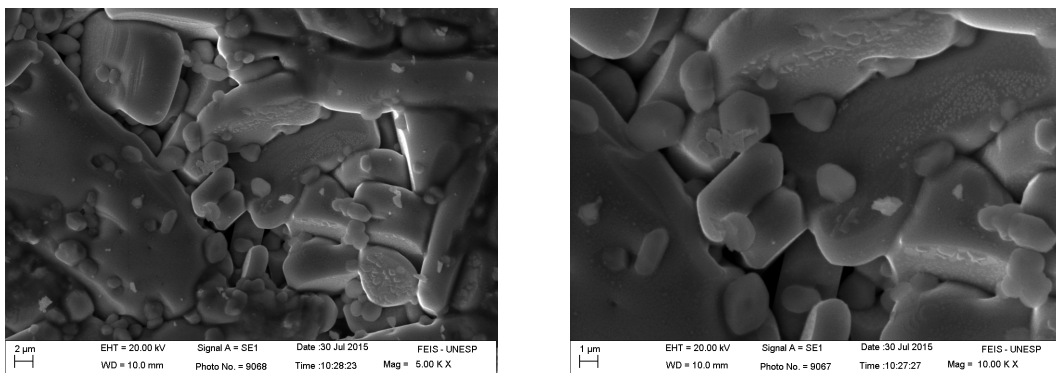
A medida elétrica da pastilha C123T950 mostra uma T_C maior do que a da C123T860, $T_C = 79,5$ K, como mostrado na Figura 4.13. Esse fato indica que a formação e o crescimento dos grãos é fundamental para aumentar a temperatura crítica do material. Contudo, a T_C da C123T950 ainda está bem abaixo dos 92 K encontrados na literatura. O motivo para isso creditamos, também ao uso do ácido cítrico, como já descrito anteriormente. Optaremos por não fazer interpretações embasadas na largura de transição pelo fato de que, estando limitados por uma pequena janela de temperaturas, pode haver comportamentos que não foram acessados acarretando, então, em interpretações equivocadas. Contudo,

Figura 4.11: Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura da pastilha C123T860.



Fonte: Ref: Próprio autor.

Figura 4.12: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C123T950.



(a) MEV de Superfície 1° região

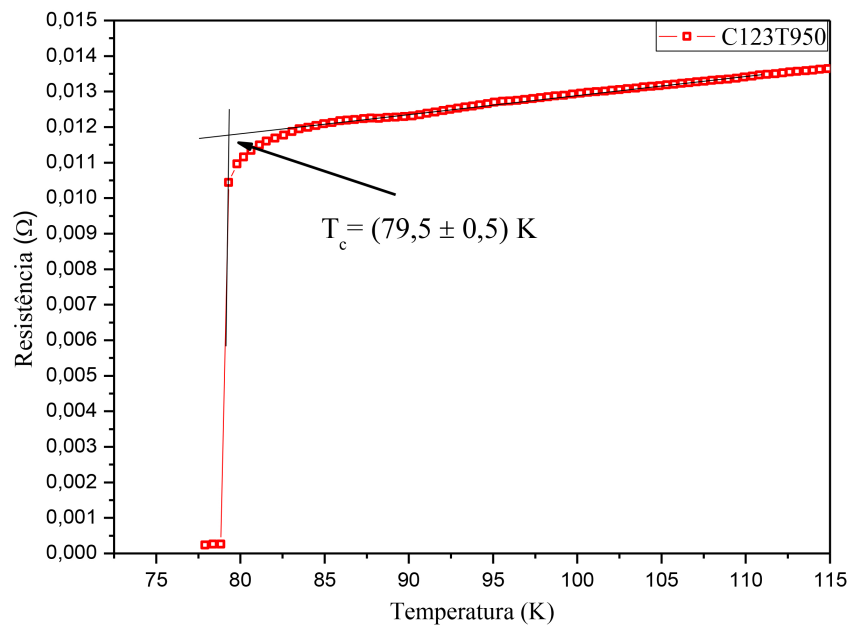
(b) MEV de Superfície 2° região

podemos ver que o início da transição não é abrupto. Isso indica que a fase supercondutora no material não é homogênea, e.g., grãos com diferentes estequiometrias de oxigênio apresentam T_C distintas, o que causa um início de transição mais suave..

A amostra C123T1010, ver Figura 4.14(a), também apresenta grãos grandes, porém com tamanhos não homogêneos. Parece, também, haver indícios de uma fusão parcial (veja, como exemplo, o grão extenso do lado direito da Figura 4.14(b)), tal como havia sido verificado na Figura 4.8.

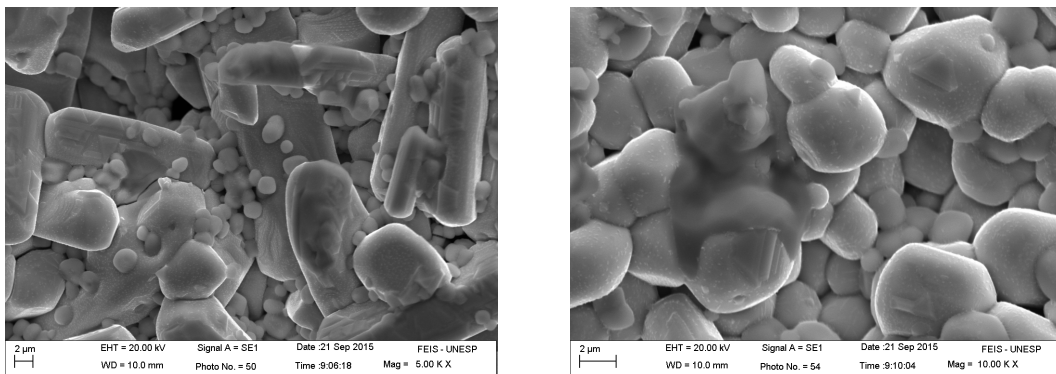
Não foi possível fazer a caracterização elétrica da amostra C123T1010. Alguns fatores possíveis para isso podem estar associados a uma T_C mais baixa do que 78 K,

Figura 4.13: Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura da pastilha C123T950.



Fonte: Ref: Próprio autor.

Figura 4.14: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C123T1010.



estando fora da sensibilidade do nosso equipamento; pode, também, não ter havido a formação da fase supercondutora do Y123 ou mesmo que a quantidade de material dessa fase é tão baixa que não há conectividade elétrica entre os grãos e, então, a corrente de transporte não percola por toda a amostra.

4.3 Amostras de Y358 tratadas em forno convencional em diferentes temperaturas (C358T)

Os resultados apresentados pelas amostras Y358 são semelhantes aos apresentados pelas Y123. A Figura 4.15 mostra os difratogramas amostras CP6358T600, CP6358T800 e CP6358T850. Apesar da estequiometria diferente, os picos de DRX são coincidentes com os do Y123, tal como descrito na Ref. [29]. Assim, para diferenciar as duas estequiometrias, uma opção é analisar o valor do parâmetro de rede c que, para o Y358, é cerca de três vezes maior que o do Y123. Tais análises serão mostradas para as pastilhas sinterizadas mais adiante.

Como podemos ver na Figura 4.15, há vários materiais formados, principalmente a fase verde (Y211) e o $BaCO_3$ como já discutido. A presença dessas fases é um indicativo de que as temperaturas usadas e o tempo de tratamento não foram suficientes para formar o composto Y358 em sua totalidade.

Com relação às micrografias dos pós, após as calcinações em diferentes temperaturas e em forno convencional, estes também não apresentaram grandes alterações com relação ao composto Y123. As amostras CP6358T400 e CP6358T600, cujas micrografias estão nas Figuras 4.16, apresentam grãos porosos e sem indícios de agregação de seus precursores.

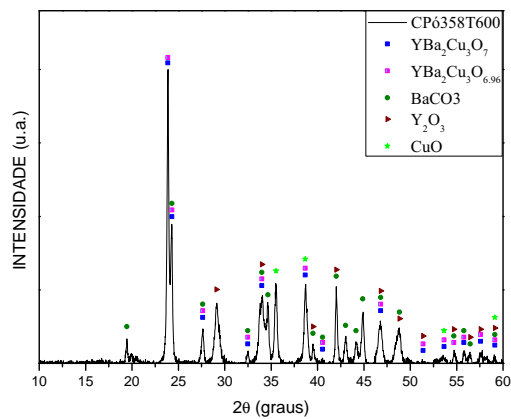
As micrografias das amostras CP6358T800 e CP6358T850 estão apresentadas na Figura 4.17, apresentando aspectos mais compactos do pó, e, assim, a amostra começa a ter seu processo de sinterização.

4.3.1 Análises das pastilhas

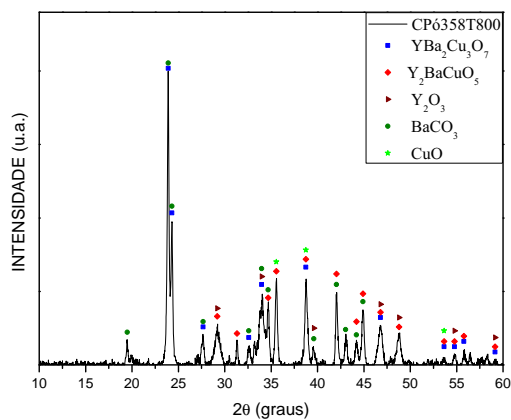
Com relação às pastilhas, os difratogramas das amostras do Y358 estão mostrados na Figura 4.18. Podemos verificar que, assim como as correspondentes amostras Y123, as amostras C358T860 e C358T950 apresentaram a quase total conversão dos reagentes no composto Y123. Em similaridade com a C123T1010, a C358T1010 também apresentou fusão parcial da pastilha, também verificado pelo pico endotérmico das curvas de DTG e DTA. Esse processo de fusão mostrou-se desastroso para o sistema, impossibilitando a formação da fase YBCO em sua totalidade.

Para obter o parâmetro de rede c do material, no caso do composto Y358, fixamos os valores dos parâmetros a e b , tal como feito anteriormente. Este, por sua vez, apresentou um valor cerca de três vezes maior que o do composto Y123 [29], como mostrado na Tabela 4.2. Importante frisar que os valores usados para os índices de Miller, por falta de uma carta correspondente ao nosso composto na biblioteca do software, foram aqueles indicados no trabalho de A. Aliabadi e colaboradores [29]. As análises de EDS dessas amostras estão apresentadas na Figura 4.19. Nota-se que o composto Y358 está presente

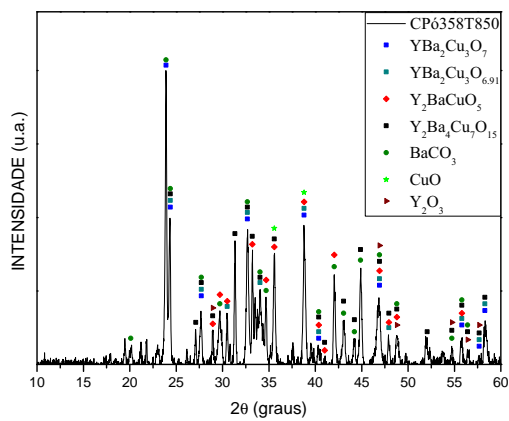
Figura 4.15: Difratogramas de amostras em Pó do Y358 calcinadas em Forno Convencional, (a)CP6358T600 (b)CP6358T800 e (c)CP6358T850.



(a) Difratograma da amostra Cp6358T600

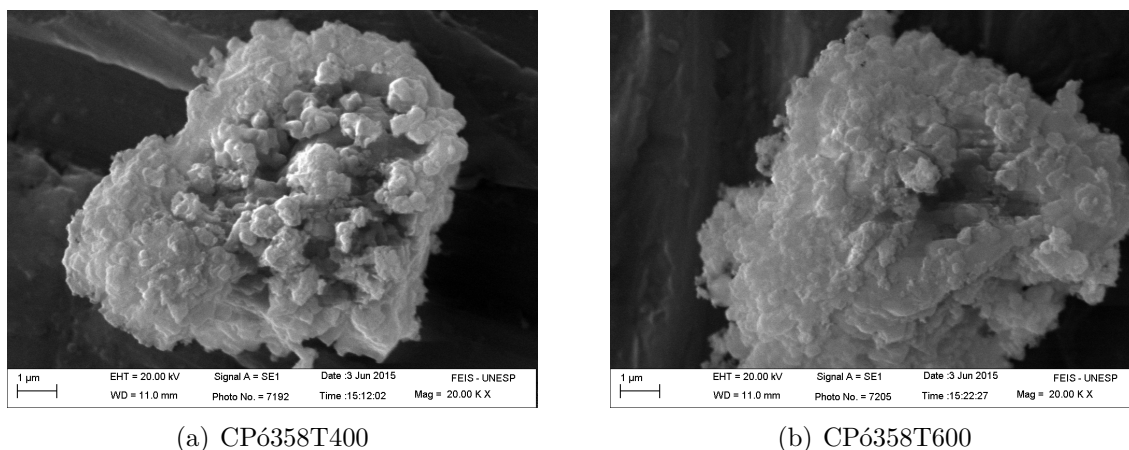


(b) Difratograma da amostra Cp6356T800



(c) Difratograma da amostra Cp6358T850

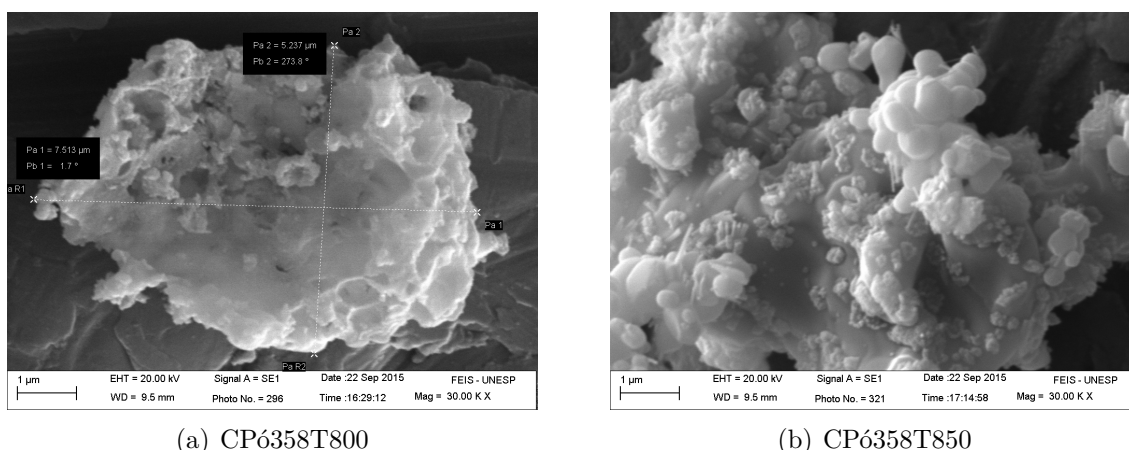
Figura 4.16: Micrografias de MEV para a amostra calcinadas em forno convencional.



(a) CP6358T400

(b) CP6358T600

Figura 4.17: Micrografias de MEV para a amostra calcinadas em forno convencional.



(a) CP6358T800

(b) CP6358T850

na C358T860, mas não nas outras amostras. Como os DRX da amostra C358T950 (que são comprovados pelas medidas elétricas, como veremos adiante), constatam a presença da fase Y358, acreditamos que a não estequiometria apresentada na Fig. 4.19(b) é pelo fato do EDS ser uma análise apenas qualitativa e não quantitativa. Outro motivo pode ser pelo fato de que na região escolhida para tal análise tenha uma concentração de material não reagido, levando a uma estequiometria diferente da esperada.

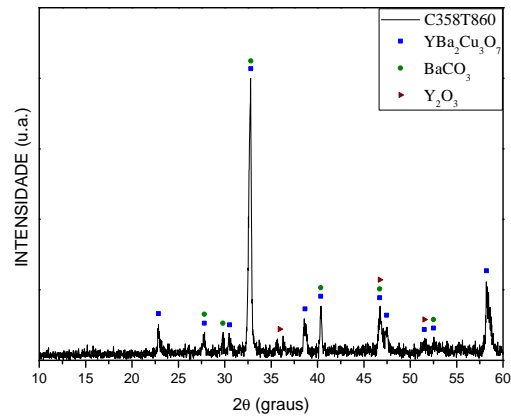
Tabela 4.2: Parâmetros da estrutura das amostras de Y358 tratadas em Forno Convencional

Y358	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
C358T860	3,822	3,887	30,687
C358T950	3,822	3,887	30,725
C358T1010	3,822	3,887	26,708

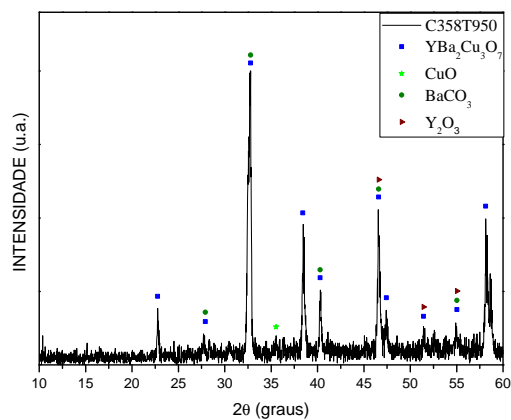
Fonte: Ref: Próprio autor.

As pastilhas com composição Y358 apresentaram morfologias correlatas àquelas

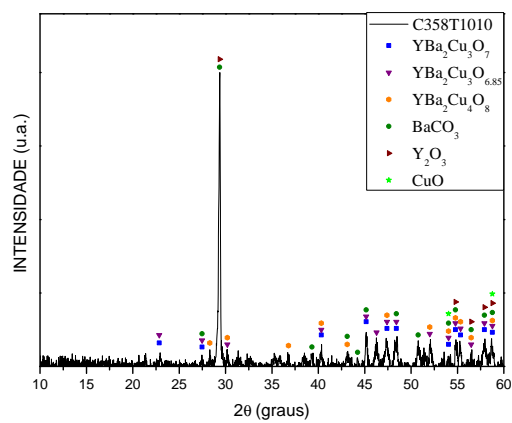
Figura 4.18: Difratomogramas de amostras do Y358 sinterizada em Forno Convencional, (a)C358T860 (b)C358T950 e (c)C358T1010.



(a) Difrátograma da amostra C358T860

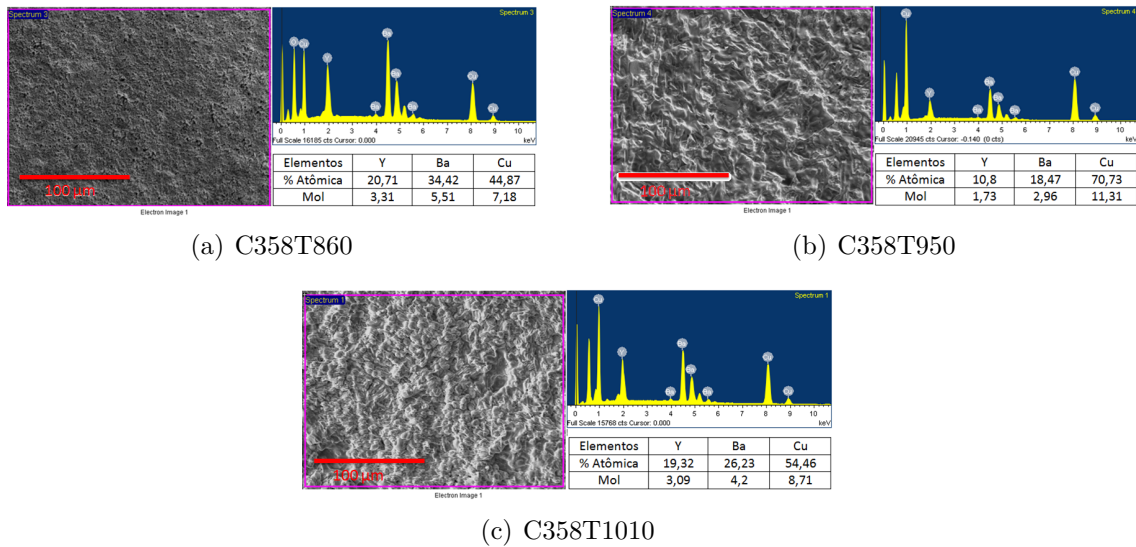


(b) Difrátograma da amostra C358T950



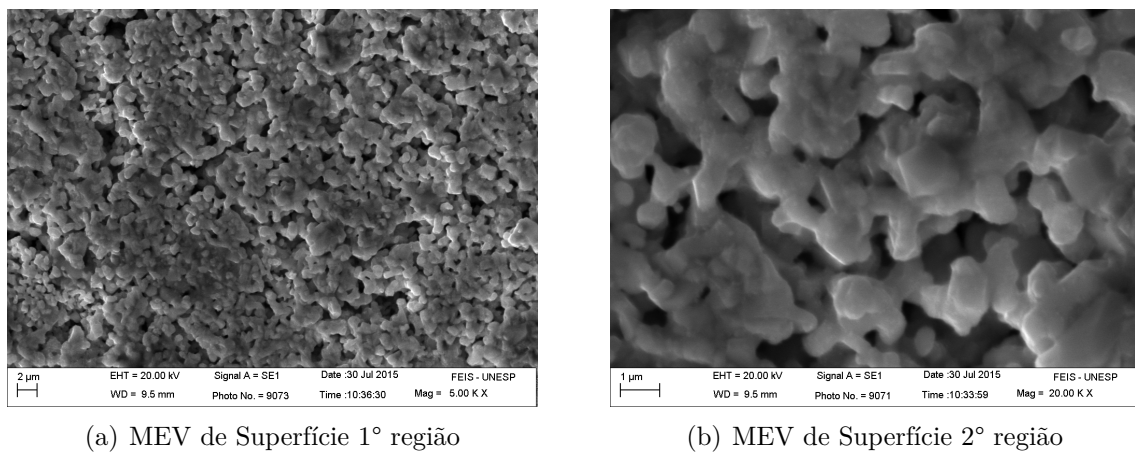
(c) Difrátograma da amostra C358T1010

Figura 4.19: Análise da Energia dispersiva (EDS) das pastilhas C358T.



das amostras de composição Y123. A amostra C358T860 apresenta grãos pequenos ($< 1\mu\text{m}$) e de tamanhos homogêneos, apresentando um aspecto mais distribuídos pela amostra, observando a Figura 4.20.

Figura 4.20: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C358T860.

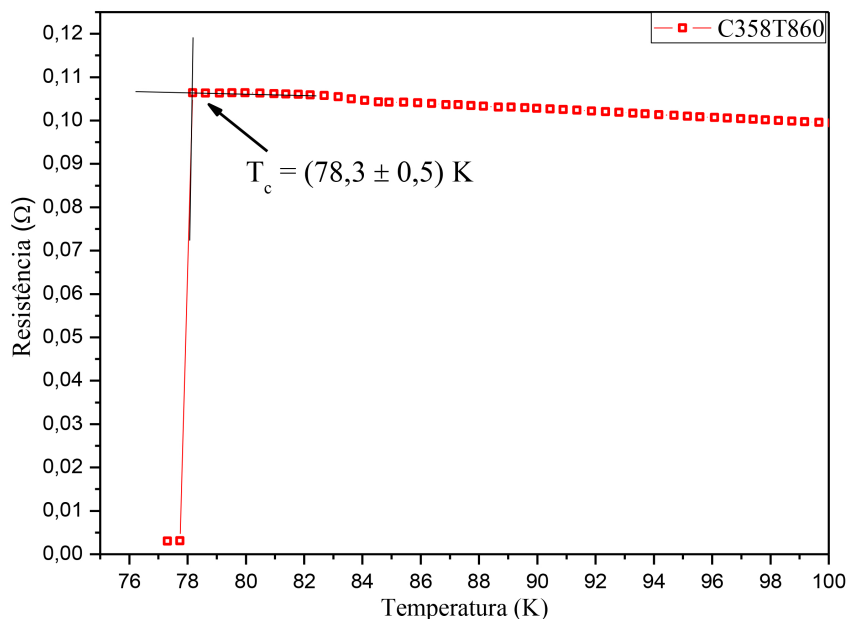


A curva $R(T)$ da amostra C358T860 é apresentada na Figura 4.21, apresentando uma baixa T_C . Embora a estequiometria seja a do Y358, alguns fatores podem ter influenciado para a obtenção de uma $T_C = 78,3\text{K}$. Primeiramente, o tempo de sinterização pode não ter sido suficiente para a formação majoritária da fase Y358. Contudo, como o parâmetro c calculado ficou dentro do esperado, o que de fato pode ter influenciado tal comportamento foi uma falta de oxigenação da amostra, tal como descrito no Capítulo 1.

A amostra C358T950, Figura 4.22(a), apresenta grãos muito maiores do que a C358T860, no entanto, com tamanhos variados e dispostos de forma aleatória.

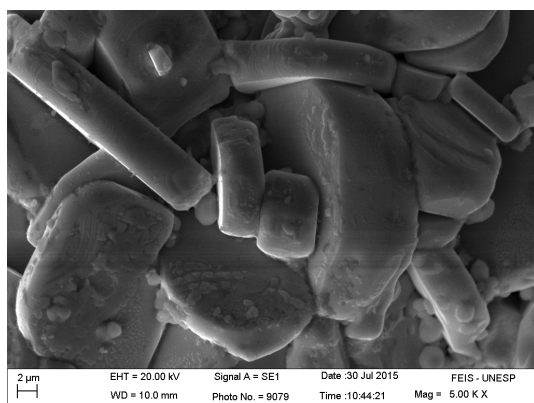
É verificado na pastilha C358T950 apresenta grãos muito maiores comparados

Figura 4.21: Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura da pastilha C358T860.

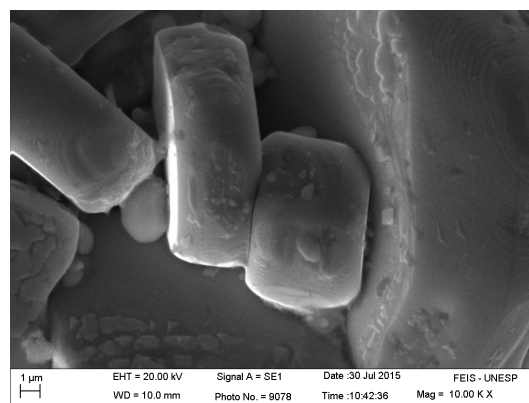


Fonte: Ref: Próprio autor.

Figura 4.22: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C358T950. Em (a) é mostrada a imagem da superfície da amostra e em (b) o backstering.



(a) MEV de Superfície 1° região

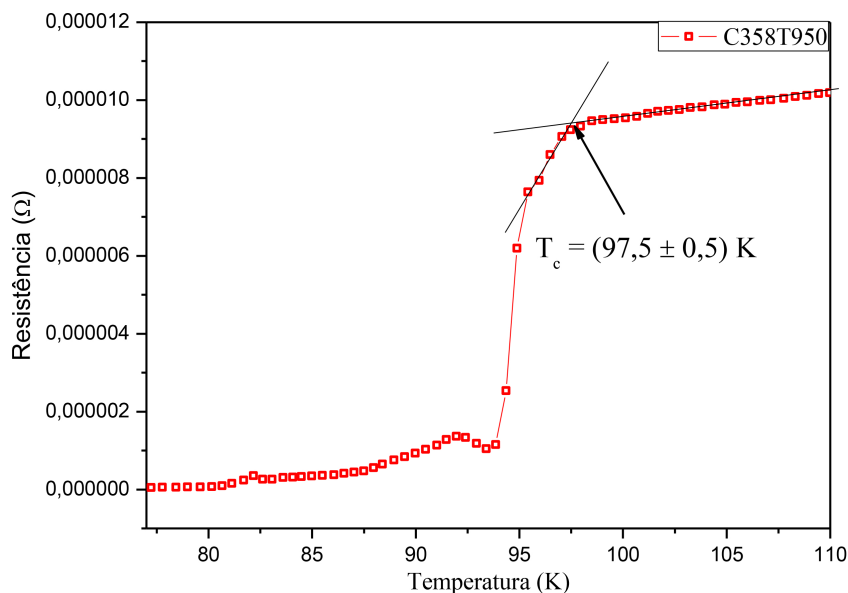


(b) MEV de Superfície 2° região

com os das outras amostras. Essa característica dos grãos, mostrados na Figura 4.22, é responsável pelo valor de $T_C = 97,8K$ mostrado na Figura 4.23. Valor, este, maior que aquele esperado para amostras Y123, sugerindo que, de fato, o composto Y358 foi formado corroborando, dessa forma, com as análises de DRX. Sendo este valor de T_C ainda inferior ao descrito na literatura ($T_C = 102K$), associamos dois fatores principais para tal diferença. Primeiramente, como já discutido, pode ser o uso do ácido cítrico como agente de quelação. O segundo fator, pode ser devido a uma oxigenação insuficiente da amostra. Há nessa amostra, uma mudança na inclinação da curva (segunda transição) em 95,4K.

Descartamos, a priori, a possível presença da fase Y123 pelo fato desta temperatura ser superior à T_C comumente encontrada ($\sim 92K$)

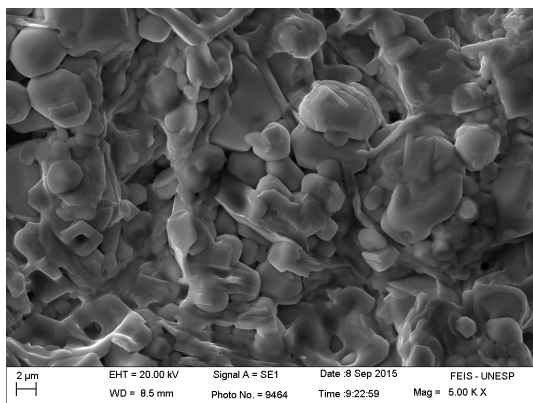
Figura 4.23: Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura da pastilha C358T860.



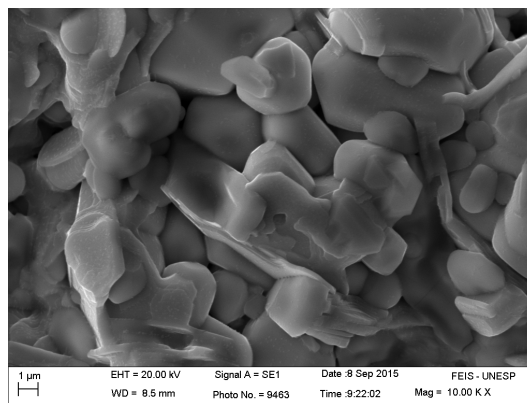
Fonte: Ref: Próprio autor.

A amostra C358T1010 (Figura 4.24(a)), apresenta uma morfologia que remete a uma fusão parcial dos grãos, caracterizada pelo pico endotermico a $1010^{\circ}C$ nas curvas de DTG e DTA. Com relação à medida elétrica do material, correu com a amostra C358T1010 a mesma coisa que para a C123T1010, ou seja, não conseguimos resposta adequada da amostra ou pelo fato de sua T_C estar abaixo dos 77 K ou pelo fato de que o composto supercondutor não foi formado em quantidade suficiente para promover a percolação das correntes de transporte.

Figura 4.24: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada C358T1010.



(a) MEV de Superfície 1^o região



(b) MEV de Superfície 2^o região

4.4 Amostras de Y123 tratadas em FMO em diferentes temperaturas (M123T)

Os difratogramas dos pós calcinados no FMO apresentaram aspectos semelhantes aos tratados em forno convencional. Tais difratogramas são mostrados na Figura 4.25 para o composto Y123.

Esses resultados podem ser comparados quando levamos em consideração as análises dos MEV e termogravimétricas. Podemos afirmar que a proporção de material não reagido no tratamento em FMO é maior que a do forno convencional. A provável razão para isso pode estar no tempo de calcinação e na taxa de aquecimento que foram de 10 min e 20°C/min respectivamente para o FMO enquanto que para o convencional foram de 4h e 2°C/min. Contudo, pela análise térmica, as perdas de massa ocorridas nas amostras calcinadas em FMO e forno convencional são muito próximas, indicando que para a queima de material orgânico, as duas técnicas apresentam a mesma eficiência.

Nas Figuras 4.26 e 4.27 são mostradas as espectroscopias dos pós de Y123 calcinados em FMO na qual não há diferença substancial entre os grão analisados. Como, pelo forno convencional houve uma maior compactação dos grão nas temperatura de 800 e 850°C, acreditamos que o tempo de calcinação não foi o suficiente para, após a retirada do material orgânico das amostras, promover um início de sinterização dos grãos.

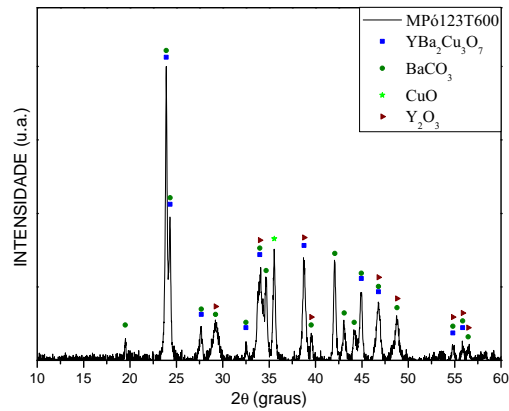
4.4.1 Análises das pastilhas

Já nos difratogramas da Figura 4.28 das pastilhas de Y123 observam-se vários subprodutos e a não conversão total dos reagentes no composto YBCO. Isso se deve ao fato dos processos de tratamento térmico em um forno de micro-ondas ser muito mais rápida, não dando tempo para que reações entre os componentes ocorra adequadamente. Um dos indicativos para a falta de tempo no tratamento em FMO é o fato do difratograma da Figura 4.28(a) apresentar picos de $BaCuO_2$, material este que poderia ter formado o YBCO caso houvesse um tempo maior de sinterização. Note que é a única amostra que apresenta tal composto.

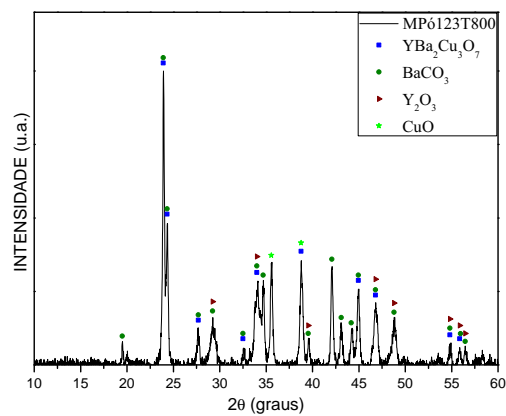
As amostras sinterizadas em FMO, de forma geral, não apresentaram em sua morfologia evidências da agregação dos compostos por toda a amostra. Nas Figuras 4.29 e 4.30 são mostradas as micrografias das amostras M123T860 e M123T950, respectivamente. Nota-se que não há formação de grãos bem definidos e as superfícies são rugosas.

Fato interessante é apresentado pela amostra M123T950, onde em uma região específica houve a formação de grãos em forma de agulhas (wiskers), ver canto superior esquerdo da Figura 4.30. Acreditamos que tais formações podem ter sido induzidas pela radiação de micro-ondas, contudo, por problemas técnicos não foi possível uma análise da composição de tal região.

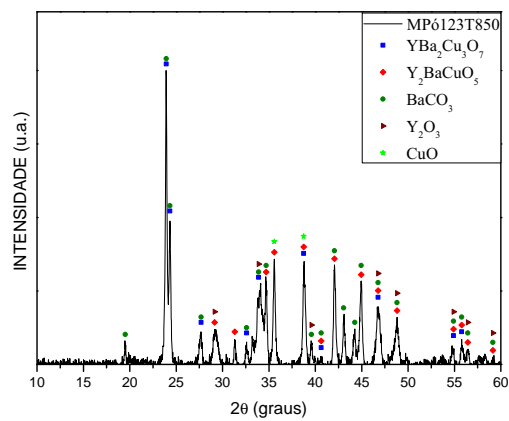
Figura 4.25: Difratomogramas de amostras em Pó do Y123 calcinada em FMO, (a)MP6123T600 (b)MP6123T800 e (c)MP6123T850.



(a) Difrátograma da amostra Mp6123T600



(b) Difrátograma da amostra Mp6123T800



(c) Difrátograma da amostra Mp6123T850

Figura 4.26: Micrografias de MEV para as amostras MP6123T400 e MP6123T600 em FMO.

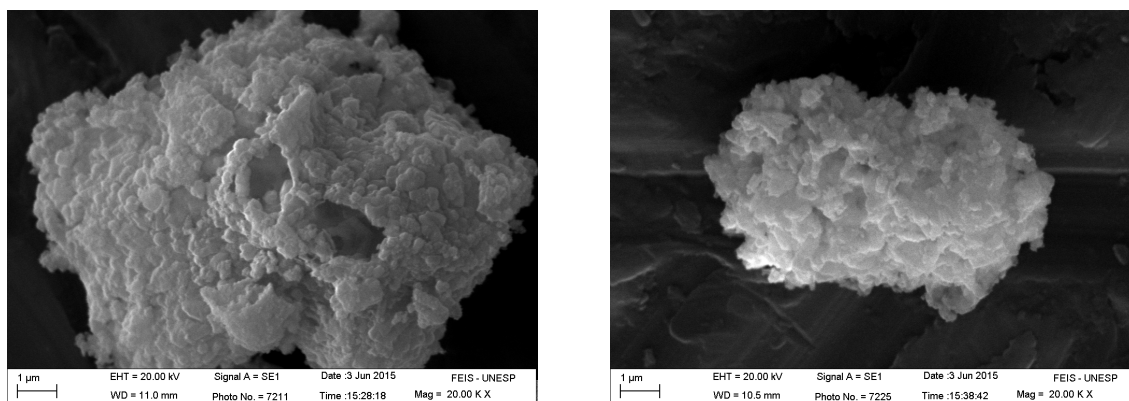
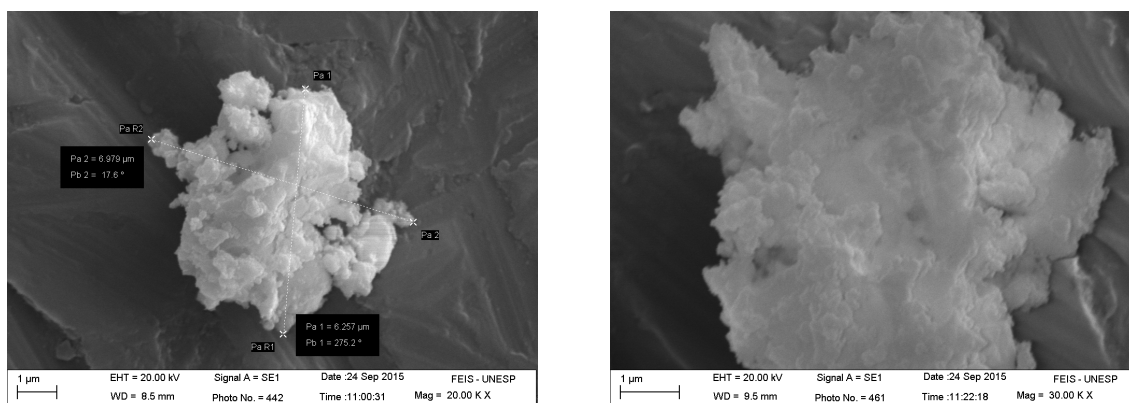


Figura 4.27: Micrografias de MEV para as amostras MP6123T800 e MP6123T850 em FMO.

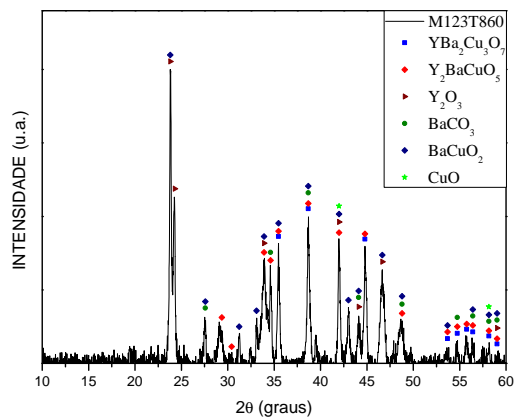


A amostra M123T1010, ver Figura 4.31, apresenta um material que parece ter se originado de um processo de fusão dos precursores.

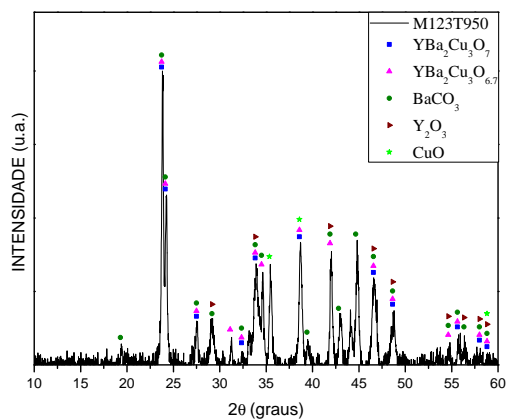
Com relação às medidas elétricas, não foi possível obtê-las pelo mesmo fato relatado anteriormente na C123T1010, ou seja, provavelmente não foi formada a fase supercondutora nas pastilhas sinterizadas no FMO devido a não formação majoritária do YBCO e conseqüentemente sua T_C deve estar abaixo da temperatura do nitrogênio.

Os parâmetros de rede determinados estão apresentados na Tabela 4.3 e os EDS estão representados na Figura 4.32. Estes últimos corroboram com os DRX que apresentam formação de Y123 em 860, 950 e 1010 °C, contudo, a impossibilidade de efetuar a caracterização elétrica indica que não houve a formação da fase supercondutora.

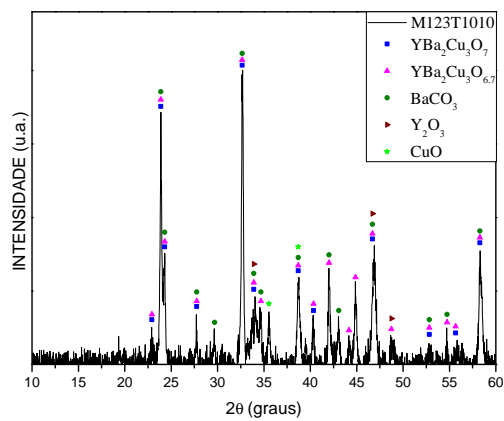
Figura 4.28: Difratomogramas de amostras do Y123 sinterizada em FMO, (a)M123T860 (b)M123T950 e (c)M123T1010.



(a) Difrátograma da amostra M123T860

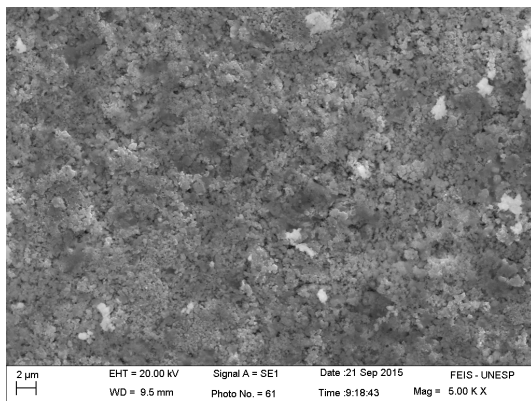


(b) Difrátograma da amostra M123T950

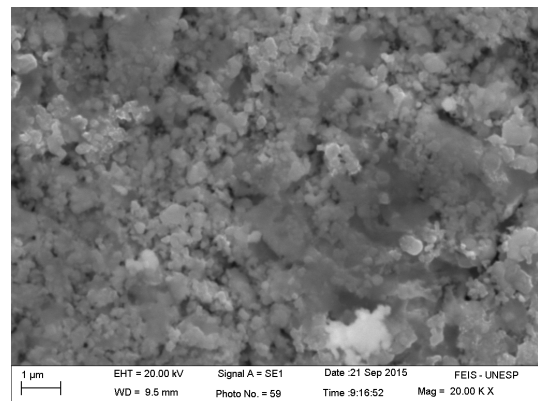


(c) Difrátograma da amostra C123T1010

Figura 4.29: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M123T860.

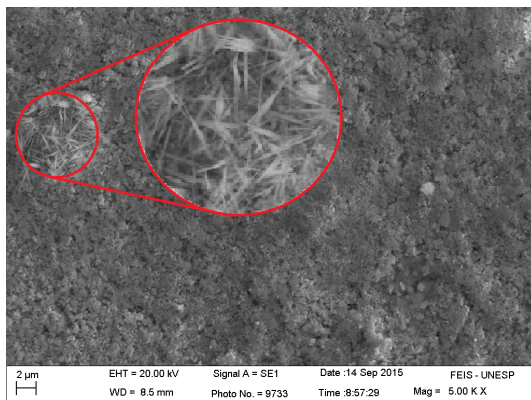


(a) MEV de Superfície 1º região

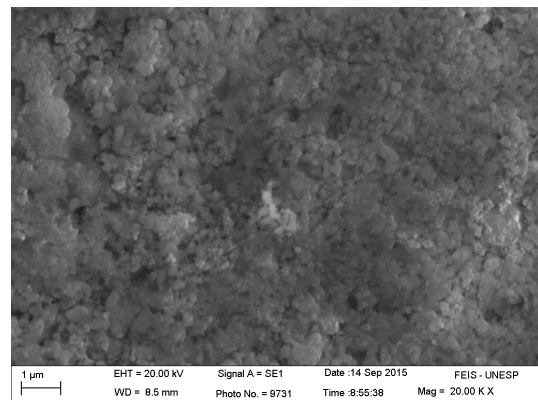


(b) MEV de Superfície 2º região

Figura 4.30: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M123T950.

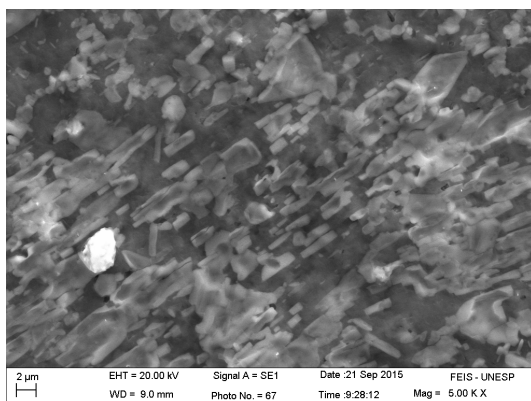


(a) MEV de Superfície 1º região

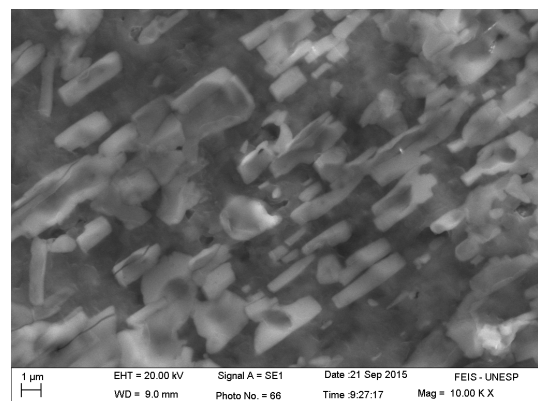


(b) MEV de Superfície 2º região

Figura 4.31: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M123T1010.



(a) MEV de Superfície 1º região



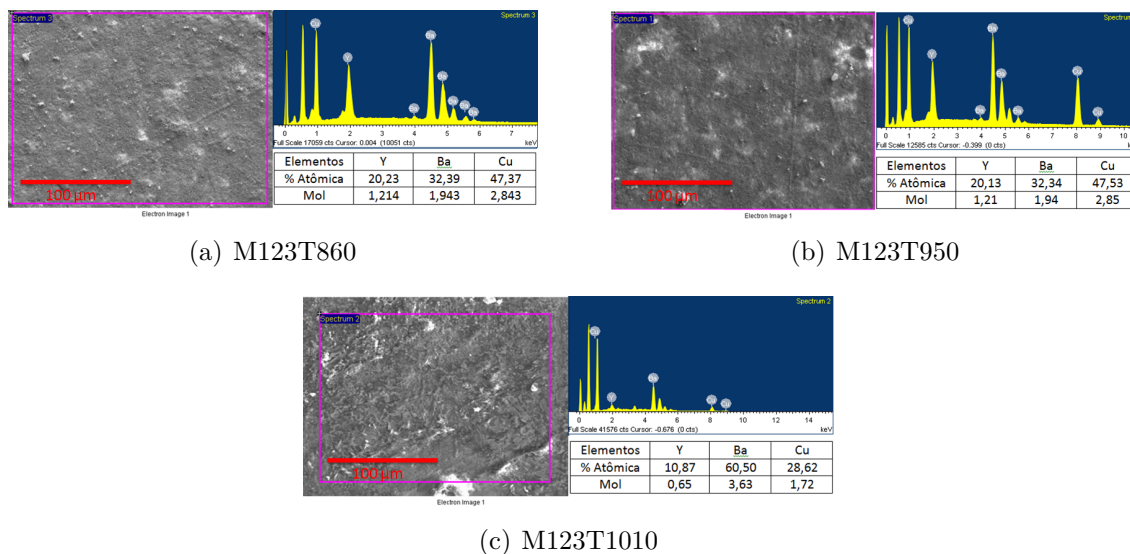
(b) MEV de Superfície 2º região

Tabela 4.3: Parâmetros da estrutura das amostras de Y123 tratadas em FMO

Y123	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
M123T860	3,822	3,887	11,467
M123T950	3,822	3,887	13,986
M123T1010	3,822	3,887	11,603

Fonte: Ref: Próprio autor.

Figura 4.32: Análise da Energia dispersiva (EDS) das pastilhas M123T.



4.5 Amostras de Y358 tratadas em FMO em diferentes temperaturas (M358T)

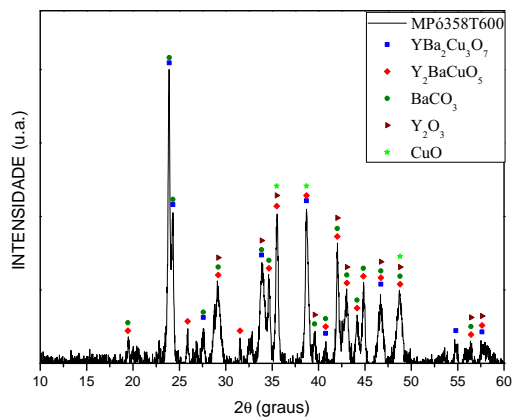
Os pós de Y358 calcinados em FMO, também não se diferenciam de sobremaneira daqueles calcinados em forno convencional. É verificado em seu difratograma pouca reação dos precursores. As medições são mostradas na Figura 4.33 e as imagens de MEV nas Figuras 4.34 e 4.35. Nota-se certa semelhança com os pós Y123 em FMO, não apresenta compactação e há uma presença significativa de sua rugosidade, tal como, contudo há certas diferenças com os pós calcinados em forno convencionais no que condiz com a rugosidade apresentada.

4.5.1 Análises das pastilhas

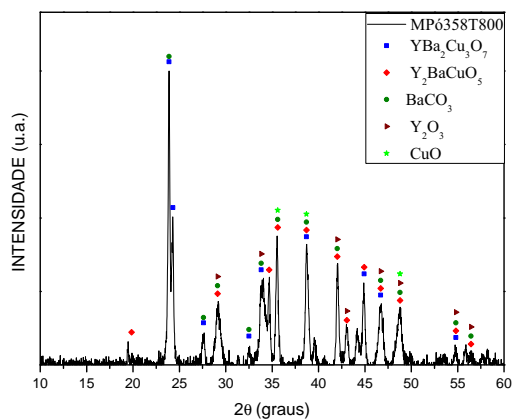
Em relação à sinterização das pastilhas, as amostras de Y358 apresentaram uma melhor formação da fase desejada quando comparadas com as amostras Y123, como pode ser visto na Figura 4.36. Contudo, mesmo estas não apresentam conversão total dos reagentes em YBCO. É verificado então, que realmente o fator tempo, ou seja, fornecimento de energia para o material é fundamental para a devida sinterização dos precursores e, assim, obter a formação da fase desejada.

As características dos compostos Y358 não diferem das apresentadas pelo Y123, ambos com sinterização em FMO. As micrografias das amostras M358T860 e M368T950, mostradas nas Figuras 4.37 e 4.38 respectivamente, não apresentam grãos bem definidos e as imagens de backscattering apenas confirmam tal morfologia. Fato interessante ocorre na

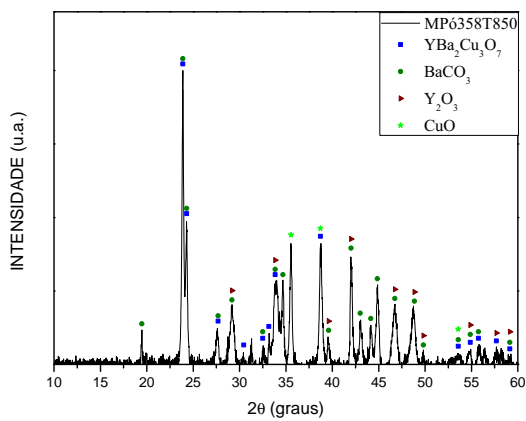
Figura 4.33: Difratomogramas de amostras do Y358 calcinada em FMO, (a)MP6358T600 (b)MP6358T800 e (c)MP6358T850.



(a) Difratomograma da amostra Mp6358T600



(b) Difratomograma da amostra Mp6358T800



(c) Difratomograma da amostra Mp6358T850

Figura 4.34: Micrografias de MEV para a amostra calcinada MP6358T400 em FMO em um tratamento térmico de 400°C/15min

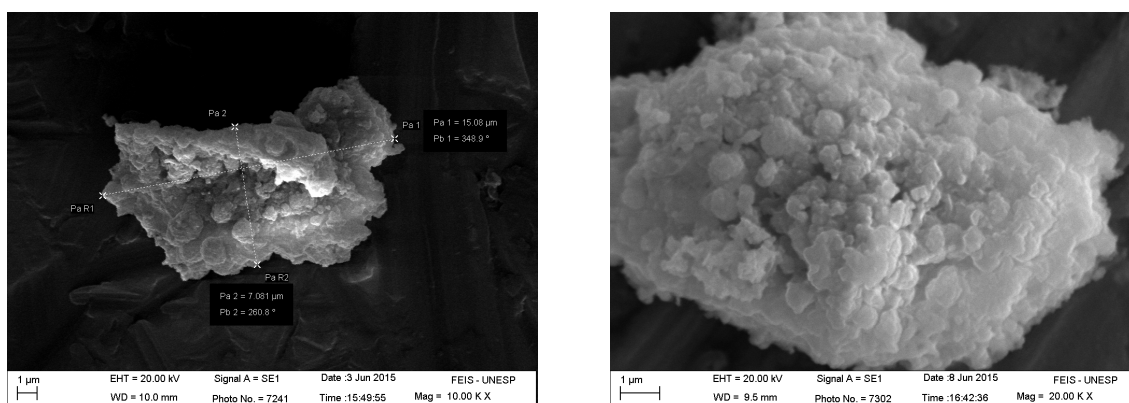
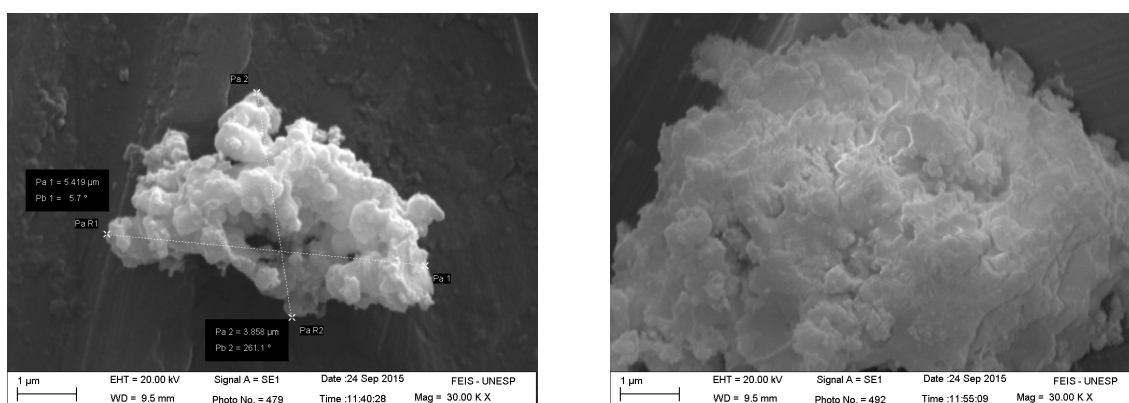


Figura 4.35: Micrografias de MEV para a amostra calcinada MP6358T800 em FMO em um tratamento térmico de 800°C/15min



amostra M358T950, a exemplo do que ocorreu na M123T950, i.e., houve a formação de pequenas agulhas. A diferença é que enquanto na M123T950 há uma região bem definida onde as agulhas foram formadas, na M358T950 estas estão espalhadas por toda a superfície da amostra, como mostra o inset da Figura 4.38. Fato esse que corrobora com a hipótese de que o fator temperatura de 950°C e radiação de micro-ondas induzem o crescimento de agulhas. Contudo, não foi possível saber o material constituinte dessas estruturas.

A amostra M358T1010, ver Figura 4.39, apresenta um material fundido em sua superfície assim como a M123T1010, contudo com regiões melhor definidas.

Como já comentado, não foi possível a verificação da medida elétrica desses materiais sinterizados em FMO.

Os valores dos parâmetros de rede das amostras Y358 sinterizadas em FMO estão apresentadas na Tabela 4.4. Tal como feito nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 os parâmetros a e b foram fixados como sendo aqueles da carta para o Y123 pelo fato de não haver distinção entre esses dois compostos [29]. Vemos então, que o valor do parâmetro c é cerca de três vezes maior que o apresentado pelo Y123, o que nos indica que houve a formação de

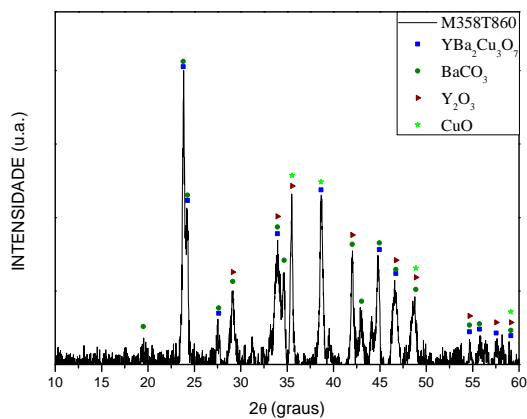
Y358. Nas análises qualitativas de EDS mostrado na Figura 4.40 foi verificado a presença da fase Y358 nas amostras C358T860 e C358T950. Já a amostra C358T1010 apresenta molaridades bastante distintas de seus componentes. Tal verificação corrobora com os resultados de DRX.

Tabela 4.4: Parâmetros da estrutura das amostras de Y358 tratadas em FMO

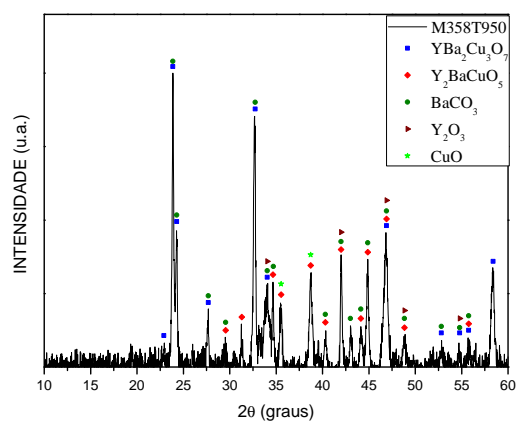
Y358	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$
M358T860	3,822	3,887	31,526
M358T950	3,822	3,887	31,229
M358T1010	3,822	3,887	30,965

Fonte: Ref: Próprio autor.

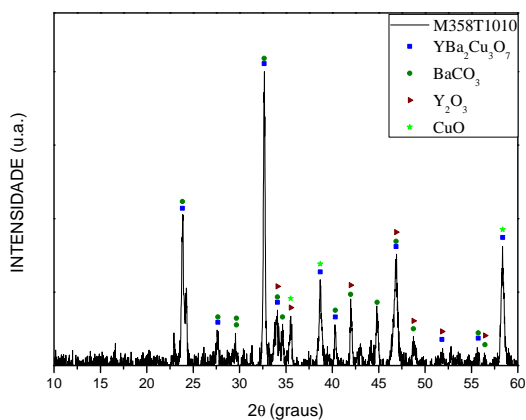
Figura 4.36: Difratomogramas de amostras do Y358 sinterizada em FMO, (a)M358T860 (b)M358T950 e (c)M358T1010.



(a) Difrátograma da amostra M358T860

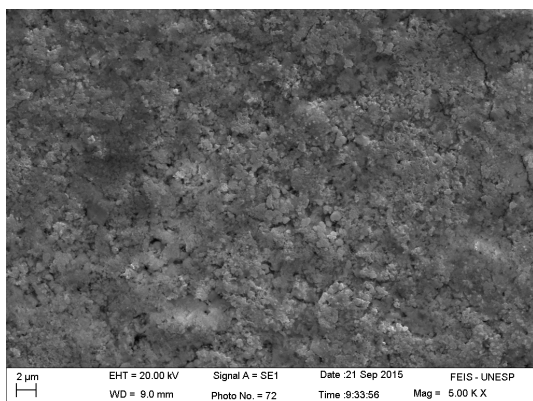


(b) Difrátograma da amostra M358T950

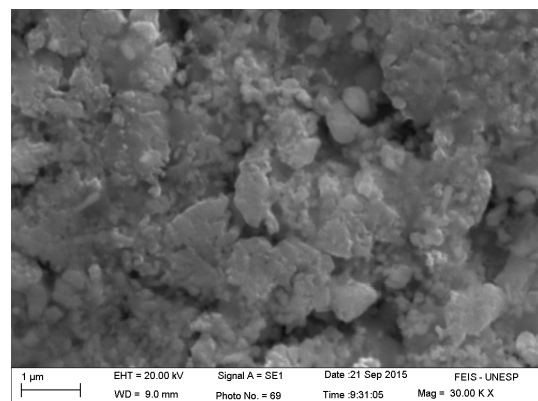


(c) Difrátograma da amostra C358T1010

Figura 4.37: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M358T860.

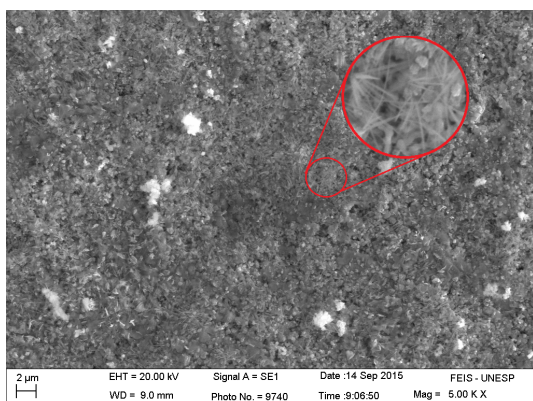


(a) MEV de Superfície 1° região

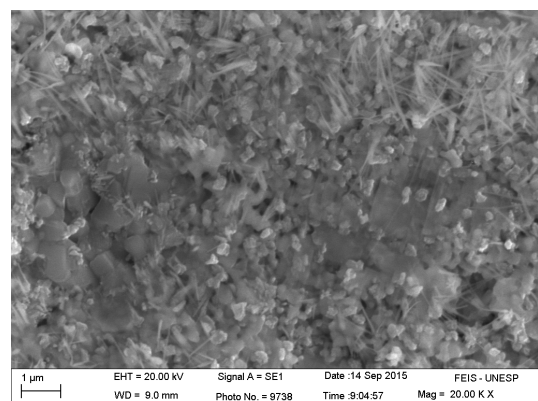


(b) MEV de Superfície 2° região

Figura 4.38: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M358T950.

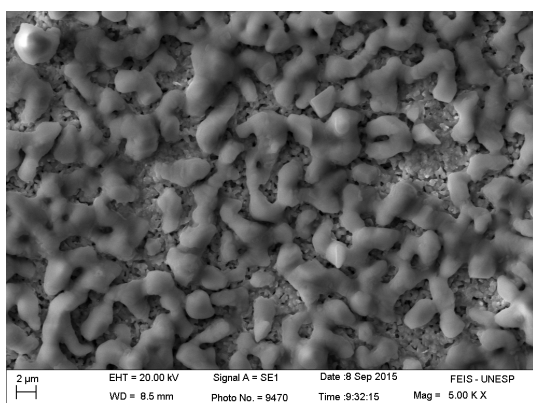


(a) MEV de Superfície 1° região

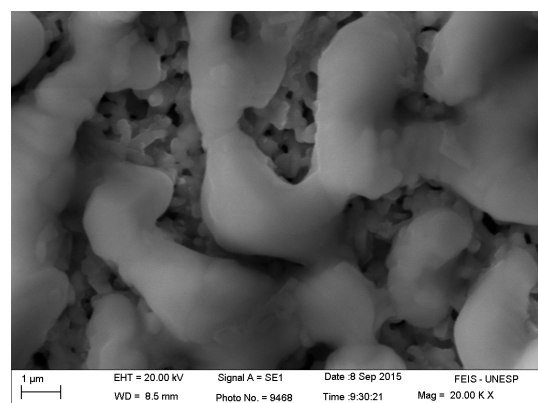


(b) MEV de Superfície 2° região

Figura 4.39: Micrografias de MEV para a amostra sinterizada M358T1010.

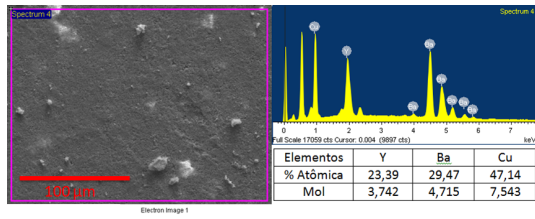


(a) MEV de Superfície 1° região

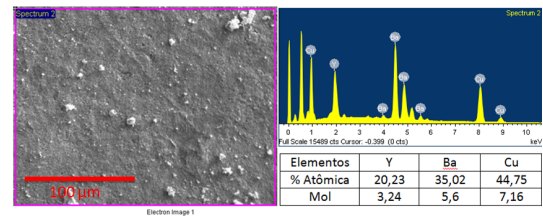


(b) MEV de Superfície 2° região

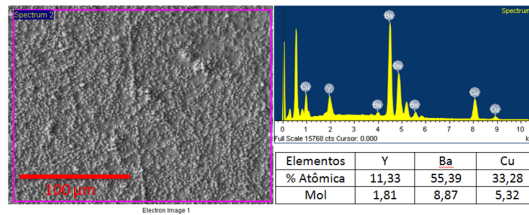
Figura 4.40: Análise da Energia dispersiva (EDS) das pastilhas M358T.



(a) M358T860



(b) M358T950



(c) M358T1010

Capítulo 5

CONCLUSÃO

De uma forma geral, os pós das amostras calcinadas em forno convencional se mostraram compactados para as temperaturas de calcinação de 800 e 850°C e com morfologia que indica a formação do composto YBCO. A formação de tal composto foi confirmada por medidas de difratometria de raios-X. Os pós tratados em forno de micro-ondas nas mesmas temperaturas, também se mostraram compactados mas com aspecto poroso, indicando uma menor formação do composto YBCO, também confirmado pelas medidas de raios-X. Contudo, pelas análises térmicas, os pós gerados pelos dois tratamentos foram semelhantes, inclusive apresentando perdas de massa muito próximas. Assim, concluímos que o uso do forno de micro-ondas é efetivo na calcinação dos pós, bastando fazer adequações na taxa de aquecimento e no tempo do patamar, mas que não precisam atingir os mesmos ajustes usados no forno convencional.

Das pastilhas sinterizadas em forno convencional, a C123T860 apresentou uma morfologia com grãos uniformes com tamanhos pequenos e distribuídos homoganeamente. Os difratogramas mostraram uma formação majoritária do composto Y123. A amostra C123T950 apresentou grãos maiores de tamanhos não uniformes e distribuição não homogênea. Os difratogramas também apresentaram formação majoritária do composto Y123. A amostra C123T1010 apresentou fusão parcial evidenciada nas imagens de MEV e confirmada pela presença de muitos subprodutos formados por materiais não reagidos. Comportamento análogo foi obtido para as pastilhas do composto Y358. Apesar dos difratogramas desse composto serem similares ao do Y123, sua formação foi evidenciada ao verificar que o valor do parâmetro de rede c foi cerca de 3 vezes maior que o do composto Y123.

As caracterizações elétricas só foram possíveis de serem realizadas nas amostras sinterizadas no forno convencional e nas temperaturas de 860°C e 950°C. As T_{C_s}' das amostras C123T860, C123T950, C358T860 e C358T950 foram de 78,8K, 85,9K, 78,6K e 98,5K respectivamente. O fato dessas temperaturas estarem distantes das esperadas (92K para Y123 e 102K para Y358) pode estar associado à uma oxigenação deficiente ou mesmo ao uso do ácido cítrico como agente quelante. Mesmo assim, tais resultados corroboram

com as outras técnicas utilizadas para a caracterização desses materiais.

As pastilhas sinterizadas em forno de micro-ondas de ambos os compostos produzidos, apresentaram morfologias indicando a não reação majoritária dos reagentes. Os difratogramas mostraram picos de uma variedade de subprodutos além daqueles relativos ao do composto YBCO. Estes resultados, a princípio, se devem ao fato do pouco tempo de tratamento ao qual as amostras foram submetidas e à taxa de aquecimento muito alta (20°C/min no forno FMO e 2°C/min no convencional). Um dos fatores que corroboram com tal conclusão (além das análises de MEV e de difratometria) é a formação do composto $BaCuO_2$ na M123T860, não verificado nas outras amostras produzidas.

A não formação do composto supercondutor também é verificada pelo fato de não conseguirmos fazer as medidas de caracterização elétrica, $R(T)$. Isso ocorreu para todas as pastilhas sinterizadas em micro-ondas e para aquelas tratadas em forno convencional e que apresentaram fusão parcial da amostra, i.e, C123T1010 e C358T1010.

Capítulo 6

PERSPECTIVAS FUTURAS

Este trabalho evidenciou que tratamentos térmicos em fornos de micro-ondas são factíveis para a produção de supercondutores cerâmicos, contudo, há a necessidade de continuação dos estudos para complementar o trabalho ora apresentado tal como segue:

(I) Estudo da influência do tempo de tratamento térmico em fornos de micro-ondas na formação final da fase desejada.

(II) Verificar a influência da taxa de aquecimento.

(III) Principalmente nos compostos de Y358, fazer refinamento Rietveld nos DRX para averiguação da formação de tal composto.

Referências Bibliográficas

- [1] KETTERSON, J. B. et al., *Superconductivity*, Cambridge University Press, 1999.
- [2] POOLE, C. P. et al., editors, Academic Press, Amsterdam, second edition edition, 2007.
- [3] OWENS, F. J. et al., *The New Superconductors*, Plenum Press., 1996.
- [4] DANIELI, E. et al., Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 180801.
- [5] OKA, T. et al., Applied Superconductivity, IEEE Transactions on **13** (2003) 1584.
- [6] ANDROES, G. M. et al., Phys. Rev. **121** (1961) 779.
- [7] Vinante, A. et al., Nature Communications **2** (2011) 572.
- [8] DU, H.-I. et al., Physica C: Superconductivity **471** (2011) 1559 , The 23rd International Symposium on Superconductivity.
- [9] COLANGELO, D. et al., Superconductor Science and Technology **27** (2014) 124005.
- [10] RODRÍGUEZ-FORTUÑO, F. J. et al., Phys. Rev. Lett. **112** (2014) 033902.
- [11] ZENG, R. et al., Applied Superconductivity **5** (1997) 201 .
- [12] BERDIYOROV, G. et al., Applied Physics Letters **100** (2012) 262603.
- [13] KERMAN, A. J. et al., Phys. Rev. B **79** (2009) 100509.
- [14] LIN, S.-Z. et al., Phys. Rev. B **87** (2013) 184507.
- [15] SALIM, A. J. et al., Journal of Applied Physics **115** (2014) 054514.
- [16] RYU, C. et al., Phys. Rev. Lett. **111** (2013) 205301.
- [17] WEINSTOCK, H., *SQUID sensors: fundamentals, fabrication and applications*, volume 329, Springer Science & Business Media, 2012.
- [18] PATHAK, L. et al., Superconductor Science and Technology **18** (2005) R67.

- [19] HULL, J. R., *Superconductor Science and Technology* **13** (2000) R1.
- [20] KOVALEV, L. et al., *Superconductor Science and Technology* **15** (2002) 817.
- [21] DAY, A. et al., *Superconductor Science and Technology* **15** (2002) 838.
- [22] ZHANG, Y. et al., *Superconductor Science and Technology* **15** (2002) 823.
- [23] COOMBS, T. et al., *Superconductor Science and Technology* **15** (2002) 831.
- [24] MATSUNAGA, K. et al., *Superconductor Science and Technology* **15** (2002) 842.
- [25] TOMITA, M. et al., *Superconductor Science and Technology* **15** (2002) 846.
- [26] BINNER, J. et al., *Superconductor Science and Technology* **11** (1998) 449.
- [27] THOSTENSON, E. et al., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **30** (1999) 1055.
- [28] TAVANA, A. et al., *The European Physical Journal B* **73** (2010) 79.
- [29] ALIABADI, A. et al., *Physica C: Superconductivity* **469** (2009) 2012.
- [30] BUCKEL, W. et al., *Superconductivity: Fundamentals and Applications* (2008) 11.
- [31] CYROT, M. et al., *Introduction to superconductivity and high-Tc materials*, World Scientific, 1992.
- [32] MEISSNER, W. et al., *Naturwissenschaften* **21** (1933) 787.
- [33] KITTEL, C., *Introduction to solid state physics*, Wiley, 2005.
- [34] COHEN, U., *Journal of The Electrochemical Society* **130** (1983) 1480.
- [35] BARDEEN, J. et al., *Phys. Rev.* **108** (1957) 1175.
- [36] BEDNORZ, J. G. et al., *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **64** (1986) 189.
- [37] MOTTA, M., *Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica*, Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2009.
- [38] CALLISTER JR, W. D. et al., *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*, Livros Técnicos e Científicos, 2008.
- [39] OLIVEIRA, I. S. et al., *Introdução à física do estado sólido*, Editora Livraria da Física, 2005.

- [40] PUREUR, P., Parte I: Supercondutividade. Porto Alegre: Instituto de Física-UFRGS (2004).
- [41] ASHCROFT, N. W. et al., There is no corresponding record for this reference (2005) 490.
- [42] KAMMERLINGH ONNES, H., Commun. physical lab., leiden. 124c, 1911, apud ginzburg, vl; andryushin, ea superconductivity revised edition, 2004.
- [43] TINKHAM, M. et al., *Introduction to Superconductivity: (Dover Books on Physics)(Vol i)*, Dover Publications, 2004.
- [44] LANDAU, L. D. et al., *Course of theoretical physics*, Elsevier, 2013.
- [45] ROCHA, F. S., *Estudo experimental e teórico das propriedades magnéticas e supercondutoras dos compostos borocarbeto da série Y (Ni $1-x$ Mn x) $2 B2 C$ com $x=0,0; 0,01; 0,025, 0,05; 0,10$ e $0,15$* , (2002).
- [46] PINA, J. M. M., *Desenho e modelização de sistemas de energia empregando materiais supercondutores de alta temperatura*, Faculdade de Ciências e Tecnologia, 2010.
- [47] MAHAN, G. D., *Many-particle physics*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [48] PUREUR, P., Porto Alegre, Instituto de Física-UFRGS, caps **2** (2001) 15.
- [49] Ensinando e Aprendendo, Você sabe a diferença entre um simples condutor elétrico e um supercondutor? disponível em <<http://www.ensinandoeaprendendo.com.br/quimica/condutor-eletricidade-supercondutor/>>, Acesso em 21 de abril de 2015.
- [50] ABRIKOSOV, A., JETP **5** (1957) 1174.
- [51] TARASCON, J. M. et al., Phys. Rev. B **38** (1988) 8885.
- [52] HESS, H. F. et al., Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 214.
- [53] WU, M. K. et al., Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- [54] CHU, C. et al., *Superconductivity above 150 K in HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} at high pressures*, Nature Publishing Group, 1993.
- [55] SILVA, M. G., *Assimetria no GAP dos supercondutores de altas temperaturas*, Universidade Federal do Amazonas, 2009.
- [56] ASKELAND, D. R. et al., *The science and engineering of materials*, Springer, 2003.

- [57] SHEAHEN, T., *Introduction to high-temperature superconductivity*, Springer Science & Business Media, 1994.
- [58] SAXENA, A. K., Crystal structure of high temperature superconductors, in *High-Temperature Superconductors*, pages 43–60, Springer, 2012.
- [59] BEYERS, R. et al., Applied physics letters **50** (1987) 1918.
- [60] BOURDILLON, A. et al., *High temperature superconductors: processing and science*, 1994.
- [61] JORGENSEN, J. D., Physics Today **44** (1991) 34.
- [62] VIEIRA, V. D. N., *Efeitos das substituições químicas na irreversibilidade magnética e magnetocondutividade do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , 2004.
- [63] WUYTS, B. et al., Physical Review B **47** (1993) 5512.
- [64] JORGENSEN, J. D. et al., Phys. Rev. B **41** (1990) 1863.
- [65] MARSH, P. et al., Nature **334** (1988) 141.
- [66] PANDE, C. S. et al., Phys. Rev. B **36** (1987) 5669.
- [67] KHOSROABADI, H. et al., Physica C: Superconductivity and its Applications **497** (2014) 84.
- [68] QING-QING, M. et al., Chinese Physics Letters **32** (2015) 078102.
- [69] MIHALACHE, V. et al., Journal of Superconductivity and Novel Magnetism **27** (2014) 2475.
- [70] RAO, C. et al., Superconductor Science and Technology **6** (1993) 1.
- [71] KAKIHANA, M., Journal of Sol-Gel Science and Technology **6** (1996) 7.
- [72] TAI, L.-W. et al., Journal of materials research **7** (1992) 502.
- [73] YANG, Y. et al., Journal of Applied Physics **66** (1989) 312.
- [74] PECHINI, M., Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor: Us, 3330697, 1967.
- [75] THUÉRY, J., *Microwaves: industrial, scientific, and medical applications*, Artech House on Demand, 1992.
- [76] WATKINS, K. W., Journal of chemical education **60** (1983) 1043.

- [77] INAM, A. et al., Applied physics letters **56** (1990) 1178.
- [78] DE ALMEIDA, F. J. M., *OBTENÇÃO DE VIDROS FOSFATOS CONTENDO FERRO POR MEIO DO AQUECIMENTO EM FORNOS DE MICROONDAS*, PhD thesis, Universidade São Paulo, 2006.
- [79] DE SOUZA, R. O. M., Quim. Nova **34** (2011) 497.
- [80] BARBOZA, A. et al., Química Nova **24** (2001) 901.
- [81] SUTTON, W. H., American Ceramic Society Bulletin **68** (1989) 376.
- [82] KINGSTON, H. M. et al., *Introduction to microwave sample preparation: theory and practice*, American Chemical Society, 1988.
- [83] MENEZES, R. et al., Cerâmica **53** (2007) 1.
- [84] MEREDITH, R. J., *Engineers' handbook of industrial microwave heating*, Number 25, IET, 1998.
- [85] AGRAWAL, D. K., Current Opinion in Solid State and Materials Science **3** (1998) 480.
- [86] KEYSON, D. et al., Cerâmica **52** (2006) 50.
- [87] BAGHURST, D. et al., *Microwave syntheses for superconducting ceramics*, Nature Publishing Group, 1988.
- [88] RAO, K. et al., Chemistry of Materials **11** (1999) 882.
- [89] MINGOS, D. M. P. et al., Chem. Soc. Rev. **20** (1991) 1.
- [90] MOTHE, C. G. et al., *Análise térmica de materiais*, 2002.
- [91] IONASHIRO, M., *Giolito: Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial/Calorimetria Exploratória Diferencial*, volume 1, 2005.
- [92] BLEICHER, L. et al., *Introdução à difração de raios-X em cristais*, 2000.
- [93] CULLITY, B. D. et al., *Elements of X-ray Diffraction*, volume 3, Prentice hall Upper Saddle River, NJ, 2001.
- [94] DUARTE, L. D. C. et al., Pesquisas em Geociências. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 (2003), p. 3-15. (2003).

- [95] MALISKA, A. M., Universidade Federal de Santa Catarina–UFSC. Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais, Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens [cited 2010 Jun]. Available from: URL: http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-mev/mev_apostila.pdf. [Links] (2005).
- [96] REED, S. J. B., *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*, Cambridge University Press, 2005.
- [97] GIROTTO, E. M. et al., *Química Nova* **25** (2002) 639.
- [98] WENNER, F., *Journal of the Franklin Institute* **180** (1915) 373.
- [99] KIM, S.-M. et al., *Thin Solid Films* **355** (1999) 461.
- [100] AZAMBUJA, P., *PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS*, 2008.
- [101] DUARTE, E. A. et al., *Superconductor Science and Technology* **28** (2015) 015006.
- [102] VÁZQUEZ-NAVARRO, M. D., *A thermogravimetric study of oxygen diffusion in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , 1998.
- [103] TORSONI, G. et al., *Revista Brasileira de Ensino de Física* (2012) 1.
- [104] LICCI, F. et al., *Journal of the Less Common Metals* **150** (1989) 201.
- [105] MOTTA, M. et al., *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **46** (2008) 201.