

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Campus de Bauru

**Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de
supercondutores de alta temperatura crítica**

Maycon Motta

Bauru

2009

MAYCON MOTTA

**Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de
supercondutores de alta temperatura crítica¹**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

Bauru

2009

¹ Projeto realizado com apoio da Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo 2006/05200-4.

Motta, Maycon.

Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica / Maycon Motta, 2009.

123 f.

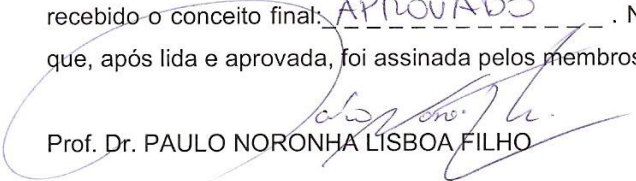
Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

1. Supercondutividade. 2. Materiais Cerâmicos. 3. Síntese Química. 4. Granularidade. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAYCON MOTTA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 23 dias do mês de março do ano de 2009, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. ALEXANDRE JOSÉ DE CASTRO LANFREDI do(a) Centro de Engenharia, Modelagem e Ciências Sociais Aplicadas / Universidade Federal do ABC, Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MAYCON MOTTA, intitulado "INOMOGENEIDADES ESTRUTURAIS EM AMOSTRAS NANOSCÓPICAS DE SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA". Após a exposição, o discente foi argüido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Prof. Dr. ALEXANDRE JOSÉ DE CASTRO LANFREDI


Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI

Dedico este trabalho, *in memorian*, a meu avô Victório Luiz Motta, pelos ensinamentos ao longo de minha vida e à minha namorada Tati, pelo apoio dispensado durante esses anos.

Agradecimentos

Inicialmente, gostaria de agradecer ao Professor Paulo pela dedicação, não somente à orientação de um aluno, mas à orientação de um ser humano. Sempre que precisei, mesmo nos momentos mais difíceis, esteve ao meu lado, aconselhando-me e auxiliando-me. Obrigado por ouvir minhas idéias, criticá-las (ainda bem!) e algumas vezes “abraçá-las”. Obrigado pelas oportunidades que surgiram ao longo desses anos, conseqüências de um trabalho em conjunto. Nunca me esqueço da primeira coisa que disse ao entrar no laboratório pela primeira vez: “Só quebra e estraga quem trabalha!”. Paulo, muito obrigado.

Ao grande amigo e colaborador César pela hospitalidade, pela fundamental ajuda na operação do SQUID, por sua persistência em encontrar soluções para os problemas. Agradeço imensamente sua amizade, ajuda e dedicação que foram tão importantes nesses anos de convivência e colaboração.

A toda minha família, em especial à minha mãe Madalena, ao meu pai Sérgio, à minha irmã Fabi, ao meu cunhado Rogério, à minha namorada Tati, à minha sogra Dona Stella e aos amigos Pitúka e Pedrão que tanto me apoiaram e têm me apoiado durante os anos de graduação e de pós-graduação. Ao Pedrinho que, mesmo longe, de alguma forma sempre esteve perto.

Ao amigo Luis Fernando da Silva pelas discussões que me ajudaram grandemente na realização deste trabalho. À Camilla dos Santos Zanatta e ao Cássio Morilla dos Santos pela ajuda com as medidas de Difração de Raios X e pela convivência.

Ao meu grande irmão de coração Adriano Vieira de Carvalho, pela força e exemplo de que não devemos desistir nunca. Aos amigos Gustavo Iachel, Neilo Marcos Trindade e Sergio Luis Bragatto Boss, além dos outros amigos do laboratório, Thiago Moura Lima, Delton Amaral, Cristiane Ap. da Silva e Rafael Ap. Ferreira pela companhia, conversas e discussões do dia-a-dia.

Agradecimentos ao Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz pela utilização do SQUID, à Profa. Dra. Margarida Juri Saeki e ao Prof. Dr. Carlos Roberto Grandini pela utilização dos

laboratórios, à Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos e ao Prof. Dr. Antonio Carlos Dias Ângelo pela realização de algumas medidas e às instituições POSMAT/UNESP, DEMa e CCDM da UFSCar. À FAPESP pelo auxílio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

A todos, meu muito obrigado!

Há homens que lutam um dia, e são bons;
Há outros que lutam um ano, e são melhores;
Há aqueles que lutam muitos anos, e são muito bons;
Porém, há os que lutam toda a vida
Estes são os imprescindíveis.

Bertolt Brecht (1898-1956)
Dramaturgo e poeta alemão

Resumo

A síntese e as condições de processamento sempre foram temas importantes em Ciência dos Materiais. Com o interesse crescente em componentes miniaturizados, que possuam propriedades especiais, os materiais nanométricos têm se desenvolvido grandemente.

Neste trabalho, a otimização do processo de obtenção da cerâmica supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com estrutura nanoparticulada e a obtenção de elos fracos (*weak-links*) suficientemente fortes e homogêneos foram estudados. As amostras foram preparadas usando o Método dos Precursores Poliméricos Modificado (MPPM) com variação do agente de quelação (ácido cítrico, ácido tartárico e EDTA) e da atmosfera de tratamento posterior (nitrogênio e oxigênio). O objetivo foi variar as condições de sinterização dos nanopós e produzir amostras que possuíssem partículas com dimensões nanométricas de modo a obter regiões intergranulares com uma distribuição de densidade de corrente crítica estreita e, ao mesmo tempo, não ultrapassar os limites que promovam o crescimento dos grãos.

Para estes estudos, foram realizadas caracterizações estruturais e microestruturais através de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), e caracterização magnética por medidas de Magnetização DC e de Susceptibilidade AC.

Além dos efeitos provenientes do processamento, estudou-se a inserção de defeitos de forma controlada, substituindo parcialmente o cobre na forma $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ por $\text{M} = \text{Zn}$ e Ni , procurando estabelecer a relação entre os defeitos causados pelas substituições (intrínsecos) e as inomogeneidades estruturais devidas ao processamento (extrínsecos) através de mudanças no diagrama de fases da Matéria de Vórtices.

Palavras-Chave: Supercondutividade, Materiais Cerâmicos, Síntese Química, Granularidade

Abstract

The synthesis and processing conditions to produce materials always were important themes for study in Materials Science. The interest in miniaturized components with special properties like nanostructured materials has been strongly developed in these last years.

In this work, the optimization processes to obtain superconducting ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nanoparticles with strong and homogeneous weak-links were studied. The samples were prepared using the Modified Polymeric Precursor Method (MPPM) by the use of different chelating agent (citric acid, tartaric acid and EDTA) and different heat treatment atmosphere (nitrogen and oxygen). Thus, variations in the nanopowder sintering conditions in order to obtain nanometric samples with intergranular region with narrow critical current density distribution without promoting grain growth were also tested.

For this, microstructural and structural characterization using Fourier Transform Infrared (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), and Transmission Electron Microscopy (TEM) were used and magnetic characterization through DC-Magnetization and AC-Susceptibility was also performed.

Moreover of the processing effects, it was studied the doping controlled, replacing partially copper in $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$ by $\text{M} = \text{Zn}$ e Ni and looking for the relation between effects due substituent (intrinsic) and the structural inhomogeneous due processing (extrinsic) comparing its effects their at vortex matter phase diagram.

Keywords: Superconductivity, Ceramic Materials, Chemical Synthesis, Granularity

Lista de Ilustrações

Figura 1 - Pirâmide com os objetos de estudo da ciência de materiais aplicados ao presente trabalho.	21
Figura 2 - Curva de Resistência vs. Temperatura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Figura adaptada de (DEIMLING, 2007).	26
Figura 3 - Curva do calor específico para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ em diferentes campos magnéticos aplicados (JUNOD; ERB; RENNER, 1999).	27
Figura 4 - Diamagnetismo perfeito apresentado abaixo da temperatura crítica do supercondutor.	28
Figura 5 - Tipos de supercondutores conforme relação entre comprimento de coerência ξ e comprimento de penetração λ_L	34
Figura 6 - Características dos supercondutores do tipo I. (a) Curva de Magnetização vs. Campo aplicado mostrando a exclusão de campo magnético até H_C e (b) diagrama de fases esquemático dos supercondutores do tipo I. Figuras adaptadas de (DÓRIA, 2007).	35
Figura 7 - Características dos supercondutores do tipo II. (a) Curva de Magnetização vs. Campo aplicado mostrando os dois campos críticos, H_{C1} e H_{C2} . (b) Diagrama de fases esquemático dos supercondutores do tipo II. Figuras adaptadas de (DÓRIA, 2007).	36
Figura 8 - Vórtices. (a) Estrutura de um vórtice do ponto de vista dos parâmetros da supercondutividade (ξ , λ_L). (b) Supercorrentes concêntricas ao núcleo. (c) Campo induzido e correntes de blindagem em torno de vórtices muito próximos.	36
Figura 9 - (a) Rede de Abrikosov em NbSe_2 observada através de Microscopia de Tunelamento com Varredura (STM) a 1,8 K e um campo aplicado de 1 T (HESS <i>et al</i> , 1989) e (b) rede de vórtices em outra amostra de NbSe_2 a 4,3 K e campo de 7 Oe realizada através da técnica de produção de imagens por magneto-óptica (GOA <i>et al</i> , 2001).	37
Figura 10 - Diagrama Campo Magnético vs. Temperatura de um supercondutor do tipo II com alto grau de desordem. Figura adaptada de (BANERJEE <i>et al</i> , 2001).	38
Figura 11 - Resposta magnética de um material supercondutor granular. (a) Procedimento <i>Zero Field Cooled</i> e <i>Field Cooled</i> . Resposta de um supercondutor granular realizada via ZFC (b) e via FC (c). Figura (a) adaptada de (NUNES, 2005) e Figuras (b) e (c) adaptadas de (PASSOS <i>et al</i> , 2001).	41
Figura 12 - Estrutura Cristalográfica do YBCO. (a) tetragonal não-supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (ROTH <i>et al</i> , 1987) e (b) ortorrômbica supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ (WILLIAMS <i>et al</i> , 1988). Celas construídas usando o <i>software</i> Diamond Versão 3.1f (BRANDENBURG, 2008; Crystal Impact).	43

Figura 13 - Diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ conforme a estequiometria de oxigênio. Figura retirada de (DAGOTTO, 1994).	44
Figura 14 - (a) Efeito da substituição no $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,9}\text{M}_{0,1})_3\text{O}_{7-\delta}$ por $\text{M} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ e Zn na resistividade normalizada e na temperatura crítica (T_c) (XIAO, 1987). (b) Efeito da quantidade de níquel e do zinco substituinte ao cobre na T_c de amostras preparadas por Reação no Estado Sólido (RODRIGUEZ; NAVROTSKY; LICCI, 2005).	45
Figura 15 - Presença de impureza no plano de Cu-O dos supercondutores de alta temperatura crítica. Em (a) momento induzido na vizinhança de um defeito pontual de zinco e (b) presença do níquel, que possui momento magnético e pouco distorce o acoplamento antiferromagnético. Figura adaptada de (YEH, 2006).	46
Figura 16 - Diagrama com as formas de síntese de Y-123 na forma de pó, adaptada de (PATHAK e MISHRA, 2005).	47
Figura 17 - Medidas de Magnetização DC vs. Temperatura de YBCO na forma de pó a 0,02 T produzidas via (a) co-precipitação e (b) RES (OCHSENKÜHN-PETROPOULOU <i>et al</i> , 2002).	48
Figura 18 - Gráfico de resistividade normalizada de amostras de Y-123, derivadas de diferentes rotas químicas mostrando a transição supercondutora (RAO <i>et al</i> , 1995).	49
Figura 19 - Diagrama esquemático do Método Pechini. Figura adaptada de (AMARAL, 2007).	51
Figura 20 - Principal problema para obtenção do YBCO com características nanoscópicas. A formação da fase de carbonato de bário ocorre em aproximadamente 500°C e se decompõe em altas temperaturas, para a formação final da fase Y-123, o que causa crescimento dos grãos.	52
Figura 21 - Agentes de quelação: (a) EDTA, (b) ácido cítrico e (c) ácido tartárico. Em verde, os grupos carboxílicos de cada molécula.	53
Figura 22 - (a) Mecanismo de crescimento de grãos e (b) coalescência entre várias partículas formando um grão com dimensões maiores (GRESKOVICH; LAY, 1972).	54
Figura 23 - Diagrama esquemático do mecanismo de formação do pó de $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_y$ do citrato precursor. Figura adaptada de (XIEN <i>et al</i> , 2004).	55
Figura 24 - Diagrama de síntese do Método dos Precursores Poliméricos Modificado.	58
Figura 25 - Diagrama esquemático das amostras do lote 1.	59
Figura 26 - Diagrama esquemático de preparação das amostras do lote 2.	60
Figura 27 - Diagrama de preparação e obtenção das amostras Padrão e dopadas com Zn e Ni.	61
Figura 28 - Difratoograma das amostras preparadas variando-se o agente de quelação, tratadas a 900°C por 30 minutos, já publicada em (MOTTA <i>et al</i> , 2008a).	69

Figura 29 - Medida de MxT, mostrando as diferentes irreversibilidades para as três amostras em pó: AC, AT e EDTA.....	70
Figura 30 - MEV das amostras preparadas variando-se o agente de quelação, com razão metal/AQ de 1/3 e temperatura final de tratamento térmico a 900°C por 30 minutos em atmosfera de ar. (a) Amostra preparada com AC, (b) Amostra preparada com AT, (c) e (d) amostras preparadas com EDTA.	71
Figura 31 - Espectro de FTIR das amostras tratadas a 400°C/2h em nitrogênio, em ar e também de carbonato de bário para comparação das bandas.	72
Figura 32 - Micrografias das amostras com relação Metal/EDTA 1/1 e pH 7 tratadas a 400°C por 2 horas em atmosfera de ar (a) e em atmosfera de nitrogênio (b).....	73
Figura 33 - Comparação entre os espectros de uma amostra preparada com relação Metal/EDTA 1/1 e outra com 1/3 tratadas a 400°C em ar (MOTTA <i>et al</i> , 2008a).....	74
Figura 34 - Espectros de Infravermelho das amostras N750, N800 e N900, medidas com a mesma massa.	75
Figura 35 - Difratoograma das amostras preparadas nas três diferentes temperaturas em atmosfera de N ₂ por 2 horas. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS.....	76
Figura 36 - Difratoograma da amostra tratada a 900°C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio e, em seguida, tratada em oxigênio por 24 horas.....	77
Figura 37 - Micrografia para a amostra preparada em atmosfera de nitrogênio em 800°C por 2 horas.	78
Figura 38 - Micrografia da amostra tratada em atmosfera de nitrogênio a 900°C por 2 horas.	79
Figura 39 - Micrografia da amostra N900 posteriormente tratada 24 horas em atmosfera de oxigênio a 550°C.....	80
Figura 40 - Comparação entre a amostra N900 e a amostra tratada posteriormente em oxigênio por 24 horas.....	81
Figura 41 - Difratoograma da amostra preparada usando Metal/EDTA 1/3 e tratada em atmosfera de N ₂ a 850°C.	82
Figura 42 - Micrografias da amostra N850 mostrando um agregado (a). Em (b) e (c) figuras de EDS das regiões em (a) indicadas. (c) mostra um agregado menor, aumentado em (d), com EDS em (f).	83
Figura 43 - Micrografias em campo claro realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão da amostra N850 em diferentes regiões.....	84
Figura 44 - Magnetização DC vs. Temperatura da amostra N850.....	85

Figura 45 - Difrátogramas das amostras Padrão-850 e Padrão-900.	87
Figura 46 - Imagens de MEV para a amostra tratada a 850°C sem dopagem e, no detalhe, microestrutura aumentada.	87
Figura 47 - Micrografias de MEV realizadas com recobrimento de ouro (a), (c), (d) e (e), e espectro de EDS da amostra Padrão-900 (b).	88
Figura 48 - Micrografias da amostra Padrão realizadas com recobrimento de carbono sobre o pó. (a) e (b) diferentes regiões.	89
Figura 49 - Imagens de MEV da amostra Padrão-900 realizadas sem recobrimento sobre o pó durante a preparação da amostra.	90
Figura 50 - (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra Padrão-900 e (b) difração de elétrons de área selecionada da região indicada em (a), identificada como BaCO ₃	91
Figura 51 - (a) Micrografia de campo claro da amostra Padrão-900, (b) de campo escuro e (c) difração de elétrons da área selecionada da região em vermelho em (a), identificada como sendo da fase YBa ₂ Cu ₃ O _{6,92}	92
Figura 52 - (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de campo claro, (b) de campo escuro e (c) Difração de Elétrons de área selecionada da região em vermelho em (a) e (b) da amostra Padrão-900.	93
Figura 53 - Medidas de Magnetização DC por Temperatura para as amostras sem dopagem (Padrão).	94
Figura 54 - Difrátogramas das amostras preparadas com adição de níquel, Ni002 para a estequiometria YBa ₂ Cu _{2,98} Ni _{0,02} O _{7-δ} e Ni005 para YBa ₂ Cu _{2,95} Ni _{0,05} O _{7-δ} . (a) Amostras tratadas à temperatura de 850°C e (b) 900°C.	95
Figura 55 - Micrografias para a amostra YBa ₂ Cu _{2,98} Ni _{0,02} O _{7-δ} com diferentes magnificações em detalhe, com recobrimento de ouro.	96
Figura 56 - Imagens de MEV para a amostra YBa ₂ Cu _{2,95} Ni _{0,05} O _{7-δ} com diferentes magnificações em duas diferentes regiões com recobrimento de ouro.	97
Figura 57 - Medidas de MxT das amostras preparadas com adição de níquel. No detalhe, amostras preparadas a 850°C em campo de 10 Oe e amostras preparadas a 900°C em campo de 100 Oe.	98
Figura 58 - Difrátogramas das amostras preparadas com adição de níquel, Zn002 para a estequiometria YBa ₂ Cu _{2,98} Zn _{0,02} O _{7-δ} e Zn005 para YBa ₂ Cu _{2,95} Zn _{0,05} O _{7-δ} . (a) Amostras tratadas à temperatura de 850°C e (b) 900°C.	99
Figura 59 - Medidas de MxT das amostras preparadas com adição de zinco (a) tratadas em 850°C e em (b) 900°C.	101

Figura 60 - Medida de χ_{AC} vs. T com campo remanente ($ H < 5$ Oe). As partes (a), (b) e (c) indicam, respectivamente, as medidas para as amostras AC, EDTA e AT.	103
Figura 61 - Componente imaginária χ'' da susceptibilidade-AC como uma função do campo de excitação para a amostra preparada com EDTA (a) e para a amostra preparada com AT (b).....	105
Figura 62 - Micrografias mostrando a distribuição de agregados presentes nas amostras (a) EDTA e (b) AT.	106
Figura 63 - Densidade de corrente crítica intergranular para amostras preparadas com AT e EDTA no campo remanente do magnetômetro.	106
Figura 64 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra Padrão-900 realizada em um campo DC de 100 Oe e três diferentes campos magnéticos AC aplicados.	108
Figura 65 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra N900 realizada em um campo DC de 100 Oe e dois diferentes campos magnéticos AC aplicados.	108
Figura 66 - Diagrama HxT da amostra padrão 900°C por 4 horas em O ₂ e oxigenada por 50 horas a 550°C.....	110
Figura 67 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra Ni002-900 realizada em um campo DC de 100 Oe e dois diferentes campos magnéticos AC aplicados.....	111
Figura 68 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra Ni005-900 realizada em um campo DC de 100 Oe e dois diferentes campos magnéticos AC aplicados.....	111
Figura 69 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra Zn005-900 realizada em um campo DC de 100 Oe e três diferentes campos magnéticos AC aplicados.	112
Figura 70 - Diagrama HxT da amostra Zn005-900 e oxigenada por 50 horas a 550°C.	113

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características dos reagentes utilizados na síntese das amostras.	57
Tabela 2 - Temperaturas críticas e de irreversibilidade das amostras dopadas com níquel. ...	98
Tabela 3 - Temperaturas críticas e de irreversibilidade das amostras dopadas com zinco. ...	101
Tabela 4 - Raio médio do agregado a partir de uma aproximação cilíndrica para as amostras de AC e EDTA.	106
Tabela 5 - Dados para a construção do diagrama HT da amostra Padrão-900.	109
Tabela 6 - Dados para a construção do diagrama HT da amostra Zn005-900.	112

Lista de Abreviaturas e Siglas

AC – Ácido Cítrico

AQ – Agente de Quelação

AT – Ácido Tartárico

ΔT_c – Largura de Transição Supercondutora

BCS – Teoria da supercondutividade proposta por J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer

DRX - Difração de Raios X

EDS - Espectroscopia por Energia Dispersiva

EDTA – Ácido Etilenodiaminatetraacético

EG – Etilenoglicol

FC – *Field Cooled* (resfriado na presença de campo magnético aplicado)

GL – Teoria da supercondutividade de V.L. Ginzburg e de L. D. Landau

H_c – Campo Crítico para Supercondutores do Tipo I

H_{c1} – Campo Crítico Inferior para Supercondutores do Tipo II

H_{c2} – Campo Crítico Superior para Supercondutores do Tipo II

HTS – Supercondutores de Alta Temperatura Crítica

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

J_c – Densidade de Corrente Crítica

J_c^{inter} – Densidade de corrente crítica intergranular

J_c^{intra} – Densidade de corrente crítica intragranular

LTS – Supercondutores de Baixa Temperatura Crítica

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MPPM - Método dos Precursores Poliméricos Modificado

MV – Matéria de Vórtices

N₂ – Gás Nitrogênio

O₂ – Gás Oxigênio

RES – Reação em Estado Sólido

T_c – Temperatura Crítica

WL – *Weak-links* ou elos fracos

YBCO – Fórmula Química do Composto YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Y-123 - Fórmula Química do Composto YBa₂Cu₃O_{7-δ}

ZFC – *Zero Field Cooled* (resfriado em campo magnético aplicado nulo)

Lista de Símbolos

C_n = calor específico

γ = coeficiente do calor específico dos elétrons de condução

T = temperatura

A = coeficiente do calor específico dos fônons (rede)

n_T = densidade total de elétrons do material

n_n = densidade de elétrons normais

n_s = densidade de superelétrons responsáveis pela supercondutividade

$\vec{J}_S$ = densidade de supercorrentes

$\vec{E}$ = campo elétrico aplicado

e^* = carga do superelétron ($2e$)

m^* = massa do superelétron ($2m_{\text{elétron}}$)

E_L = energia livre

E_N = energia livre associada aos elétrons normais

E_{cin} = energia cinética para o movimento dos superelétrons

E_{mag} = energia do campo magnético

$\vec{H}$ = campo magnético aplicado

μ_0 = permeabilidade magnética no vácuo

λ_L = comprimento de penetração ou comprimento de London

$\vec{B}$ = campo magnético induzido

F = energia livre de Helmholtz

$\psi(\vec{r})$ = parâmetro ordem complexo

α = parâmetro fenomenológico que depende da temperatura

β = parâmetro fenomenológico que depende da temperatura

$\varphi(\vec{r})$ = fator de fase

$\hbar$ = constante de Planck dividida por 2π

c = velocidade da luz no vácuo

$\xi(T)$ = comprimento de coerência

T_C = Temperatura Crítica

h = constante de Planck

e = carga do elétron

Φ = unidade fundamental de fluxo magnético

κ = parâmetro de Ginzburg-Landau

ε = constante dielétrica do meio

$V(\vec{r})$ = potencial de interação no par de Cooper

σ_{ns} = energia ou tensão de superfície

Sumário

1	Introdução	21
2	Revisão Bibliográfica	26
2.1	A Supercondutividade	26
2.2	Supercondutividade do Tipo I, do Tipo II e Estado Misto	34
2.3	Os supercondutores HTS e o YBCO	42
2.3.1	O efeito da substituição no YBCO	44
2.4	A síntese do YBCO	47
2.4.1	Métodos de síntese	47
2.4.2	Tratamentos térmicos.....	53
3	Materiais e Métodos.....	56
3.1	Síntese	56
3.2	Métodos de caracterização	61
3.2.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) ..	61
3.2.2	Difração de Raios X (DRX)	62
3.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS)	63
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	64
3.2.5	Medidas Magnéticas	65
4	Resultados e Discussão	68
4.1	Otimização de Síntese	68
4.2	Propriedades Supercondutoras Granulares.....	102
5	Conclusão.....	115
6	Referências bibliográficas	119

1 INTRODUÇÃO

A Ciência dos Materiais, como área de pesquisa, busca estabelecer e compreender as relações entre as propriedades que o material apresenta com o seu desempenho ou razão custo-benefício, sua microestrutura, sua composição e a forma com a qual o material foi sintetizado e processado. Esses itens podem ser ilustrados como sendo os vértices de uma pirâmide, com cada um deles ligados entre si (ASKELAND; PHULÉ, 2003).

O presente trabalho contempla cada um desses vértices, como ilustrado na Figura 1. O vértice composição abrange o material aqui estudado, a cerâmica supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e mais duas dopagens $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$, com $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$ e $x = 0,02$ e $x = 0,05$. Para a síntese dessas amostras, foi utilizado o Método dos Precursores Poliméricos Modificados (MPPM), que produz grãos com grande homogeneidade e tamanhos menores, além de ser uma técnica simples e de baixo custo, o que já contempla o vértice razão custo-benefício.

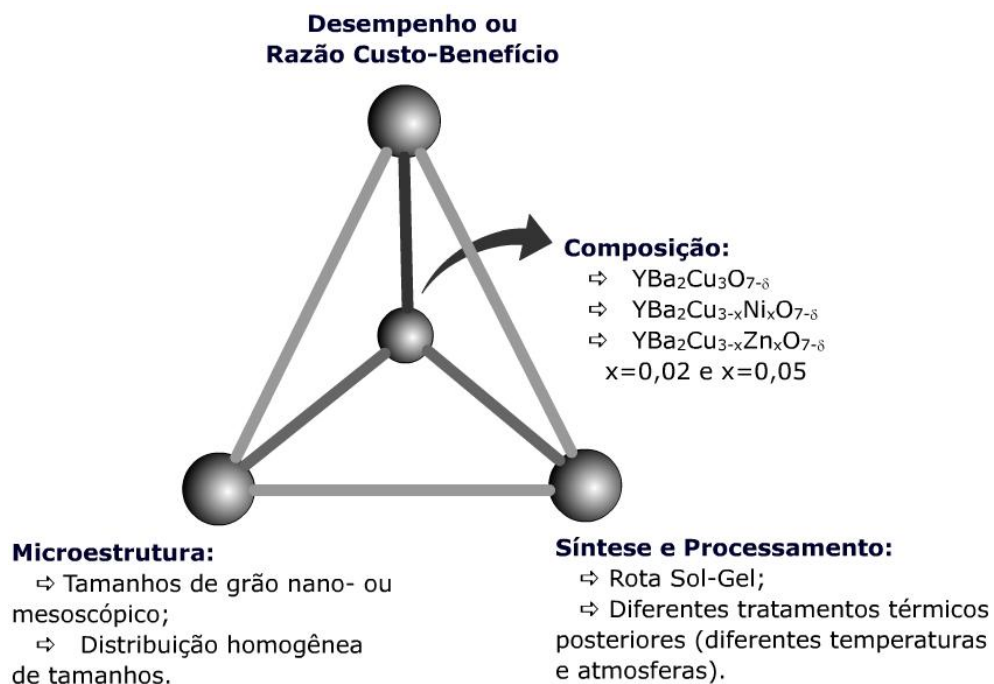


Figura 1 - Pirâmide com os objetos de estudo da ciência de materiais aplicados ao presente trabalho.

O objetivo do trabalho é obter amostras com grãos meso- e nanoscópicos que apresentem uma distribuição de tamanhos homogênea e a obtenção de *weak-links* (WLs, elos fracos) entre os grãos suficientemente fortes e homogêneos, sem, contudo, ultrapassar limites que promovam o crescimento dos grãos. Para produzir essas amostras, variações na síntese e nos tratamentos térmicos posteriores, tanto no que diz respeito à temperatura, bem como a atmosfera de tratamento, foram usados. Caracterizações estruturais, microestruturais e magnéticas serão apresentadas.

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ou YBCO) é o material supercondutor de alta temperatura crítica (HTS, do inglês *High Temperature Superconductors*) de maior destaque, devido a dois motivos principais: ele foi o primeiro material supercondutor a apresentar uma temperatura crítica acima de 77 K, temperatura de liquefação do nitrogênio (OWENS; POOLE, 1996) e sua fácil obtenção, principalmente através da síntese em Reação do Estado Sólido (RES) (BOURDILLON; BOURDILLON, 1994). Esse material, assim como a maioria dos outros HTS, é um composto cerâmico com cadeias e planos de cobre e oxigênio distribuídos ao longo de uma estrutura do tipo perovskita, com um grande eixo cristalográfico *c* (POOLE; FARACH; CRESWICK, 1995). Os HTS contrastam-se com os supercondutores de baixa temperatura crítica (LTS, do inglês *Low Temperature Superconductors*) que são, na sua maioria, metais ou ligas e que possuem estruturas cristalográficas mais simples, geralmente do sistema cristalino cúbico ou hexagonal.

O YBCO é um supercondutor do tipo II, isso significa que há no seu diagrama de fases magnéticas uma região denominada Estado Misto, na qual a energia livre é minimizada através da penetração de fluxo magnético na forma de vórtices. Esses vórtices se arranjam de forma que a energia de interação entre eles seja minimizada e, em um material livre de defeitos, esse arranjo ou rede seria hexagonal. Além disso, essa estrutura de vórtices possui propriedades elásticas, térmicas, elétricas e magnéticas que são similares as da matéria condensada. Devido a essas semelhanças, usa-se o termo matéria de vórtices (MV) ao tratar da rede de vórtices e suas interações.

A desordem estrutural característica dos materiais cerâmicos, que provém principalmente do tipo de ligação, predominantemente iônica, influencia fortemente nas características da MV no YBCO. Dessa forma, essas inomogeneidades extrínsecas, que

ocorrem devido a defeitos estruturais causados durante a própria síntese do material, ocasionam o surgimento de novas fases magnéticas, pois distorcem a distribuição dos vórtices pelo material, que ficam ancorados ou aprisionados nesses defeitos.

Além da presença de defeitos, a resposta magnética de materiais granulares é influenciada pelas suas duas contribuições, a intragranular e a intergranular. A primeira delas se refere ao grão em si, que geralmente possui resposta supercondutora superior, devido à menor quantidade de defeitos, e a segunda contribuição refere-se à matriz sobre a qual esses grãos estão inseridos. Tanto a contribuição intergranular, como a capacidade da amostra de transportar supercorrentes são regidas pelos elos fracos (*weak-links*, WL) entre os grãos vizinhos. Esses WLs são, em geral, um material com resposta supercondutora inferior ao intragrão ou uma fase secundária não-supercondutora.

As propriedades magnéticas e de transporte desses materiais dependem da rota de preparação da amostra e das condições de processamento posteriores. Dessa forma, é indispensável trabalhar com amostras que possuam uma granularidade especial e refinada em dois aspectos: uma coleção de grãos com propriedades similares e uma matriz formada por WLs, cujas propriedades sejam as mais homogêneas possíveis. Para garantir condições similares em espécimes de supercondutores de altas temperaturas críticas, o caminho aqui tomado foi o de preparar as amostras através de rotas químicas, pois garantem alta homogeneidade tanto de composição, como de tamanho, com pequena dispersão, ao contrário da RES que produz grãos grandes e com alta inomogeneidade, e a presença de material não reagido que se apresenta como fases secundárias.

Além dos defeitos ligados à síntese, outra forma mais controlada de criar armadilhas para os vórtices é a inserção de inomogeneidades estruturais intrínsecas, ou seja, a substituição de algum dos componentes químicos do material por outros. Tais inomogeneidades irão influenciar fortemente a correlação de forças entre os vórtices e, por fim, alterar o diagrama de fases magnéticas. As substituições realizadas neste trabalho foram do cobre por níquel ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_{7-\delta}$) e zinco ($\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Zn}_x\text{O}_{7-\delta}$) com $x=0,02$ e $x=0,05$ para comparar a evolução das linhas que delimitam as diferentes contribuições num diagrama HT, no qual é possível separar as diferentes contribuições supercondutoras de uma amostra.

Os efeitos da granularidade e sua influência nas repostas supercondutoras são importantes, pois a aplicação dos HTS em dispositivos práticos depende diretamente da maneira com a qual os vórtices ficam aprisionados em seu interior e quais os limites de transporte de corrente para a região supercondutora mais fraca, o intergrão. Para tal, estudar essas relações são necessárias amostras especialmente preparadas e que possuam a característica atípica de exibirem uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares ($N(J_c^{\text{inter}})$), podendo ser identificada abaixo de uma temperatura dita limiar T^* , indicando que a amostra possui os WLs com as propriedades desejadas.

Para a caracterização magnética das amostras, utilizou-se a técnica de susceptibilidade magnética AC (χ_{AC}), que tem sido usada com êxito há vários anos. Efeitos da granularidade em amostras na forma de *bulk* (volumétrica) se manifestam na resposta magnética de supercondutores das mais diversas formas (KOSTIC, 1996). Durante anos, fenômenos como o Efeito Meissner Paramagnético (ou efeito Wohleben), anomalias do tipo *fishtail* e as remanências da magnetização foram relatados na literatura como propriedades intrínsecas dos supercondutores. Contudo, o uso da técnica de susceptibilidade AC pode contribuir indicando se tratar de manifestações extrínsecas dos materiais, relacionadas com os diferentes graus de granularidade apresentados pelas amostras. Além disso, medidas de χ_{AC} permitem uma visão volumétrica das propriedades supercondutoras, das componentes intragranulares e intergranulares de amostras policristalinas. Tipicamente, em uma medida de χ_{AC} vs. temperatura com campos AC (h) fixos é possível separar as contribuições intergranulares e intragranulares do material supercondutor. Por outro lado, medidas de χ_{AC} vs. campos AC (h) com temperaturas fixas permitem uma avaliação da corrente crítica intergranular (J_c^{inter}) em separado da intragranular, contribuindo de maneira significativa na elucidação das anomalias reportadas e as relações dessas com a microestrutura e/ou centros de *pinning* desses materiais.

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos, além desta introdução, cada qual dividido da seguinte forma:

- Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: apresenta uma introdução sucinta sobre supercondutividade geral; o YBCO e suas características estruturais; os efeitos da substituição do cobre por outros metais de transição; os métodos de síntese e

condições posteriores de processamento dessa cerâmica; e o tratamento em atmosfera de nitrogênio para a obtenção de materiais em escala nanoscópica;

- Capítulo 3 – Materiais e Métodos: mostra as variações do processo de síntese e as diferentes temperaturas e atmosferas de tratamento térmico das amostras produzidas. Além disso, apresenta uma breve descrição dos métodos experimentais utilizados para a caracterização dos três lotes de amostra aqui estudados;
- Capítulo 4 – Resultados e Discussões: apresentação e discussão dos resultados obtidos divididos em duas partes: Otimização de Síntese, com estudos via Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR); Difração de Raios X (DRX); Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET); Magnetização DC vs. Temperatura; e Propriedades Supercondutoras Granulares estudadas através da técnica de susceptibilidade AC;
- Capítulo 5 – Conclusão: neste capítulo estão as conclusões sobre os resultados da caracterização das amostras sintetizadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O fenômeno físico conhecido como *Supercondutividade* tem sido um tema de grande importância nas últimas décadas. Relevância reforçada recentemente com a premiação dos físicos Anthony Legget, Alexei Abrikosov e Vitaly Ginzburg com o Prêmio Nobel de Física de 2003 pelas suas “contribuições pioneiras para a teoria de supercondutores e superfluidos” (THE NOBEL FOUNDATION, 2003). Essa importância está ligada tanto ao entendimento do fenômeno, pois o mecanismo para a supercondutividade em alta temperatura não é bem compreendido, quanto à sua aplicação tecnológica, com uma menor perda por Efeito Joule e, por consequência, uma maior eficiência energética.

2.1 A SUPERCONDUTIVIDADE

A supercondutividade é caracterizada por três assinaturas físicas distintas abaixo de uma determinada temperatura, denominada temperatura crítica supercondutora (T_c). A primeira delas é a resistividade elétrica nula (ONNES, 1911), que resulta num material com condutividade infinita, ou seja, que transporta corrente elétrica sem perdas por Efeito Joule. A Figura 2 mostra um gráfico de resistência (propriedade extrínseca, que é diretamente proporcional à resistividade) vs. temperatura de uma amostra cerâmica supercondutora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

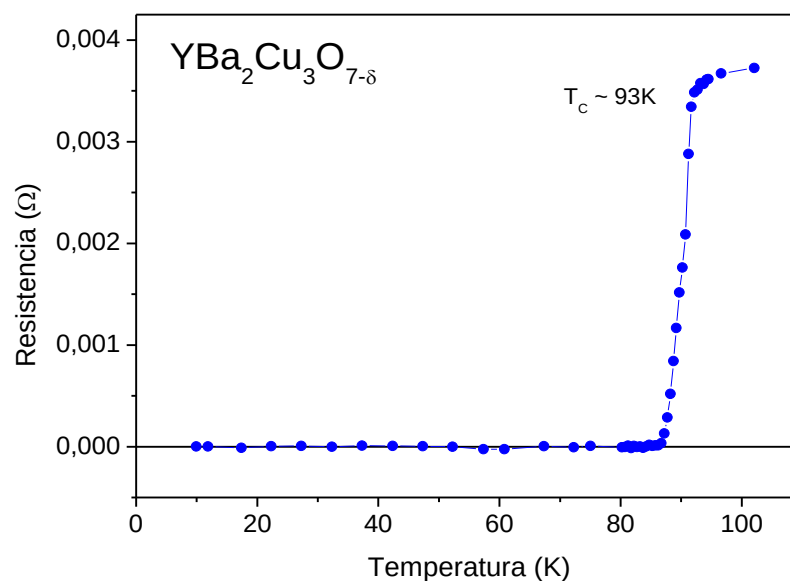


Figura 2 - Curva de Resistência vs. Temperatura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Figura adaptada de (DEIMLING, 2007).

A segunda assinatura diz respeito à descontinuidade do calor específico em T_C . Acima da temperatura crítica, o comportamento do supercondutor tende a seguir a equação de Debye para o calor específico ($C_n = \gamma T + AT^3$). Exatamente sobre T_C há um aumento no seu valor e abaixo de T_C , a curva do calor específico decai exponencialmente em relação à temperatura. Na Figura 3, são mostradas várias curvas de calor específico com diferentes campos magnéticos aplicados. A transição supercondutora é uma transição dita de segunda ordem, pois tanto a energia livre de Gibbs, como sua derivada com relação à temperatura são contínuas em T_C .

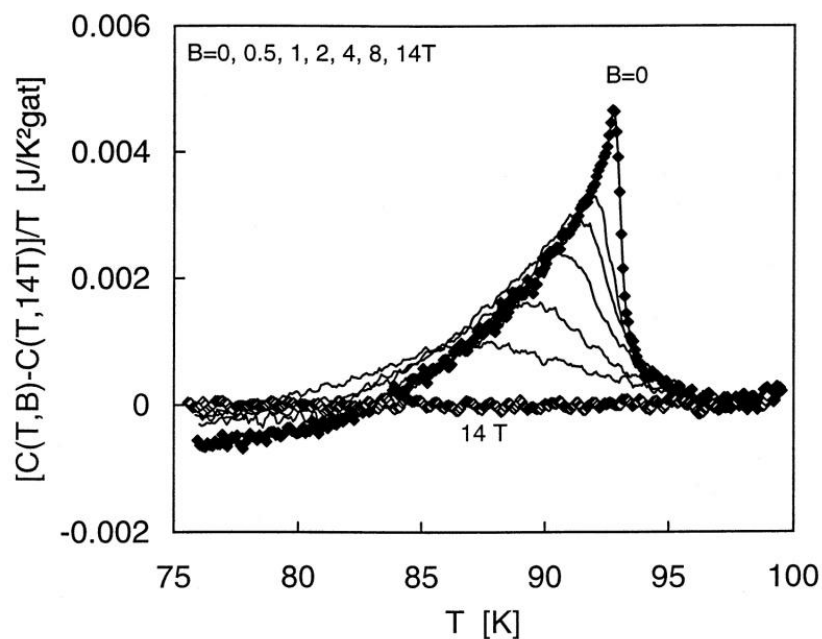


Figura 3 - Curva do calor específico para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$ em diferentes campos magnéticos aplicados (JUNOD; ERB; RENNER, 1999).

O diamagnetismo perfeito é a terceira assinatura da supercondutividade, conforme pode ser observado na Figura 4. Esse efeito também é conhecido como Efeito Meissner (POOLE; FARACH; CRESWICK, 1995 *apud* MEISSNER; OCHSENFELD, 1933) e ocorre devido a correntes de blindagem superficiais ou supercorrentes, que percorrem o material gerando um campo magnético induzido que se opõe ao campo magnético no qual o material está imerso, impedindo a penetração deste no seu interior.

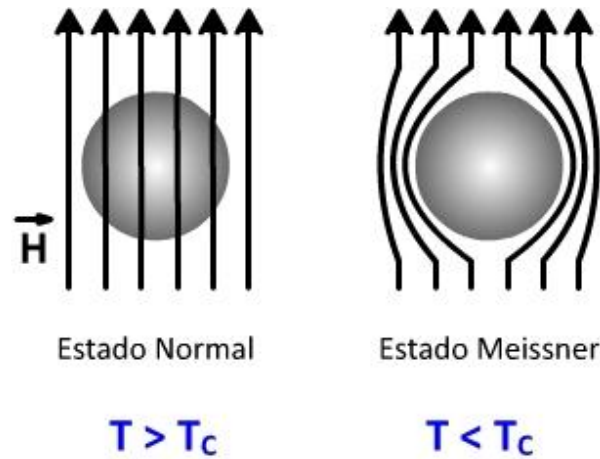


Figura 4 - Diamagnetismo perfeito apresentado abaixo da temperatura crítica do supercondutor.

Há basicamente três teorias explicativas para a supercondutividade, duas delas fenomenológicas (London e Ginzburg-Landau) e a terceira de primeiros princípios, conhecida como teoria BCS (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957). Na sequência, de forma sucinta, serão mostradas as principais características dessas teorias.

A teoria dos irmãos London (KETTERSON; SONG, 1999 *apud* LONDON; LONDON, 1935) para a supercondutividade, desenvolvida no ano de 1935, permitiu explicar o efeito Meissner do ponto de vista fenomenológico. Essa teoria partiu do modelo de Drude para os metais, que descrevia muito bem sua condutividade, através da suposição de que os elétrons estão dispostos no material como um mar de elétrons, sem interagirem entre si, como na teoria cinética dos gases, por isso também conhecido como gás de elétrons (ASHCROFT; MERMIN, 1970). Associando essa idéia ao modelo de dois fluidos (um fluido normal e um “superfluido”), desenvolvido para explicar a superfluidez do hélio a baixas temperaturas (OWENS; POOLE, 1996), os irmãos London propuseram que os materiais supercondutores possuíam, abaixo de T_c , uma densidade de elétrons normais (n_n) e uma densidade de superelétrons² responsáveis pela supercondutividade (n_s), ambos dependendo da temperatura. A densidade $n_s(T)$ deixa de ser nula abaixo de T_c e, à medida que a temperatura diminui, seu valor aumenta, obedecendo à equação (2.1).

$$n_T = n_n(T) + n_s(T) \quad (2.1)$$

com n_T representando a densidade total de elétrons do material.

² Nome usado inicialmente para designar os portadores da supercondutividade, conhecidos hoje como par de Cooper, com massa e carga que são o dobro das do elétron.

A partir da equação de Drude-Lorentz para a condução de um metal e considerando que o supercondutor é um condutor perfeito, ou seja, os superelétrons não enfrentam um movimento viscoso (resistência elétrica nula), chega-se à primeira equação de London:

$$\frac{d\vec{J}_S}{dt} = \frac{n_S e^{*2}}{m^*} \vec{E} \quad (2.2)$$

onde $\vec{J}_S$ é a densidade de supercorrentes, $\vec{E}$ é o campo elétrico aplicado, e^* e m^* são a carga e a massa do superelétron.

Uma das formas de se chegar à segunda equação de London é assumir que a energia livre para o superfluido (fluido de superelétrons) possui três contribuições:

$$E_L = E_N + E_{cin} + E_{mag} \quad (2.3)$$

onde E_N é a energia livre associada aos elétrons normais, E_{cin} é a energia cinética para o movimento dos superelétrons e E_{mag} é a energia do campo magnético. Minimizando a energia livre total, é possível encontrar a segunda equação de London estacionária:

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{H}) + \lambda_L^2 \vec{H} = 0 \quad (2.4)$$

onde

$$\lambda_L = \left(\frac{m^*}{n_S e^{*2} \mu_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.5)$$

e $\vec{H}$ é o campo aplicado, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo e λ_L é um comprimento característico da supercondutividade, conhecido como comprimento de penetração de London, que é uma camada de transição na superfície do supercondutor, em que o campo magnético aplicado externamente decai exponencialmente até zero dentro do supercondutor. Usando a equação (2.2) e a Lei de Ampère ($\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$), é possível mostrar que:

$$\nabla^2 \vec{J}_S = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{J}_S \quad (2.6)$$

Isso significa que as correntes de blindagem do material supercondutor são apenas superficiais e decaem exponencialmente até zero dentro do supercondutor.

Em 1950, V. L. Ginsburg e L. D. Landau publicaram sua teoria semi-quântica para a supercondutividade (KETTERSON; SONG, 1999 *apud* GINZBURG; LANDAU, 1950). Nessa teoria, eles levaram em consideração o modelo de transição de fase de segunda ordem, desenvolvido em 1937 por Landau, e supuseram que próximo à temperatura crítica, a energia livre de Helmholtz (F) poderia ser expandida em termos de uma quantidade chamada de parâmetro ordem complexo $\psi(\vec{r})$, como pode ser visto na equação (2.7), na ausência de campos magnéticos.

$$F(T, \psi) = \alpha |\psi|^2 + \beta |\psi|^4 \quad (2.7)$$

onde α e β são parâmetros fenomenológicos que dependem da temperatura.

Minimizando a energia total do supercondutor e adicionando uma contribuição devido à exclusão do campo magnético do seu interior, é possível construir as equações de Ginzburg-Landau (GL). Para obter a primeira equação GL, o parâmetro de ordem que minimiza a energia livre é dado pela equação (2.8).

$$\alpha \psi(\vec{r}) + \beta |\psi(\vec{r})|^2 \psi(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\vec{\nabla} - \frac{ie^*}{\hbar c} \vec{A} \right)^2 \psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.8)$$

Minimizando a energia livre F com relação ao potencial vetor ($\vec{A}$) é possível obter a segunda equação GL:

$$\vec{J}_s(\vec{r}) = -\frac{ie^* \hbar}{2m^*} [\psi^*(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r}) \vec{\nabla} \psi^*(\vec{r})] - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\psi(\vec{r})|^2 \vec{A}(\vec{r}) = 0 \quad (2.9)$$

O parâmetro de ordem é escrito na forma de um produto envolvendo um fator de fase ($\varphi(\vec{r})$) e o módulo $|\psi(\vec{r})|$. No entanto, $|\psi|^2$ é igual à densidade de superelétrons (n_s), dessa forma, o parâmetro de ordem é escrito como na equação (2.10).

$$\psi(\vec{r}) = \sqrt{n_s(\vec{r})} e^{i\varphi(\vec{r})} \quad (2.10)$$

Dessa teoria, é possível extrair outro comprimento característico nos supercondutores, conhecido como comprimento de coerência $\xi(T)$ e é uma escala típica da variação espacial do parâmetro de ordem. É possível deduzir $\xi(T)$ através de uma

inomogeneidade no parâmetro de ordem, em uma fronteira normal-supercondutor, sem a aplicação de campo magnético ($\vec{A} = 0$) (KETTERSON; SONG, 1999). Aplicadas essas condições na primeira equação de GL e fazendo uma troca de variável, temos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \cdot \frac{d^2f}{dx^2} - f + f^3 = 0 \text{ com } f = \left(\frac{\beta}{|\alpha|}\right)^{\frac{1}{2}} \psi \quad (2.11)$$

O comprimento de coerência será exatamente o termo que multiplica a derivada segunda de f da equação (2.11). Substituindo $|\alpha| = a(T - T_C)$, teremos:

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*aT_C}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Onde “a” é uma constante de proporcionalidade, T é a temperatura, T_C é a temperatura crítica do material e $\hbar$ é a constante de Planck dividido por 2π .

Além disso, o comprimento de London dependente da temperatura pode ser escrito como:

$$\lambda_L(T) = \left(\frac{m^*c^2\beta}{4\pi e^*aT_C}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

As equações (2.12) e (2.13) indicam que o estado supercondutor não é abrupto numa interface normal-supercondutor e que esses comprimentos dependem da temperatura. Acima de T_C não faz sentido mencionar esses comprimentos e exatamente sobre T_C valem zero.

A partir da teoria de GL é possível extrair outras informações importantes:

- O valor da unidade fundamental de fluxo magnético ou quantum de fluxo magnético (Φ), que é dado pela relação:

$$\Phi = \frac{h}{2e} \quad (2.14)$$

onde h é a constante de Planck e e é a carga do elétron. Seu valor numérico é $\Phi = 2,07 \cdot 10^{-15}$ Wb;

- O parâmetro de Ginzburg-Landau, como sendo:

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi} \quad (2.15)$$

Usando esse parâmetro, é possível definir se o supercondutor é do tipo I, ou do tipo II;

- Deduzir as equações de London partindo das equações de GL, abrangendo a teoria anterior.

Apesar das teorias de London e de Ginzburg-Landau descreverem muito bem a supercondutividade do ponto de vista fenomenológico, elas não descrevem microscopicamente qual o mecanismo para a supercondutividade. Essa explicação veio em 1957 com J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer e ficou conhecida como teoria BCS (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957). Porém, essa teoria prevê uma série de propriedades dos supercondutores convencionais.

O mecanismo proposto pela teoria BCS é que há uma interação atrativa entre dois elétrons mediada pela deformação da rede cristalina, chamada de interação elétron-fônon. Em 1956, Cooper havia estudado qual seria o efeito de adicionar dois elétrons em um metal com $T = 0$ K. Esses elétrons teriam uma energia acima do nível de Fermi, já que obedecem à estatística de Fermi-Dirac, e passariam a ter uma interação atrativa fraca entre eles, desde que seus vetores de onda e spin fossem $(k, \uparrow)$ e $(-k, \downarrow)$, resultando no que é chamado de pares de Cooper (OLIVEIRA, 2008 *apud* COOPER, 1956).

Para o par de Cooper, o potencial de interação pode ser escrito como:

$$V(\vec{r}) = \frac{e^2}{\epsilon r} \hat{r} \quad (2.16)$$

onde e é a carga do elétron, ϵ é a constante dielétrica do meio e r é a distância entre os elétrons. A única maneira dessa interação ser atrativa é com a constante dielétrica do meio sendo negativa, e sob certas condições da rede cristalina isso se torna possível. Portanto, a interação atrativa se dá através da troca de um fônon entre esses elétrons e é maior do que a energia de repulsão coulombiana entre eles. Fisicamente, um elétron distorce a rede cristalina numa região. Essa distorção se propaga e afeta o segundo elétron com certo atraso, já que a velocidade iônica é menor do que a eletrônica (PUREUR, 2001).

A idéia central da teoria BCS surgiu a partir da constatação de Cooper de que os elétrons situados em estados próximos à superfície de Fermi atraem-se mutuamente aos pares, formando uma quase-partícula com spin inteiro. Como na estatística de Bose-Einstein duas ou mais partículas podem ocupar o mesmo estado quântico, os pares de Cooper poderiam estar no mesmo estado quântico, resultando em uma única função de onda para todo o estado condensado. Dessa forma, os pares de Cooper são os responsáveis pela supercondutividade e são, portanto, o superfluido. Como no estado supercondutor a energia dos pares de Cooper é ligeiramente menor do que para os elétrons individuais, surge um *gap* de energia 2Δ , que depende da temperatura. Se esse *gap* 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 ao estado normal.

Essa teoria permite calcular o valor de T_c e de H_c livre de quaisquer parâmetros fenomenológicos. Explica também a existência do Efeito Isótopo, que é a diferença de temperatura crítica dos isótopos de alguns materiais, já que uma massa maior da rede vai resultar numa interação elétron-fônon com energia diferente. O efeito Meissner emerge naturalmente dessa teoria e as equações de London são obtidas para campos magnéticos que variam lentamente no espaço.

Em certos limites, a teoria microscópica pode fundamentar a teoria de Ginzburg-Landau, assim o parâmetro ordem $\psi(\vec{r})$ pode ser interpretado como a função de onda que descreve o centro de massa de um par de Cooper e, como todos eles estão no mesmo estado, essa função de onda irá descrever todo o condensado supercondutor. O comprimento de coerência (ξ) ganha uma interpretação física mais robusta, sendo a medida da extensão espacial da função de onda de um par de Cooper. Além disso, os parâmetros fenomenológicos m^* e e^* são a massa e a carga do par de Cooper, $2m_e$ e $2e$ (m_e = massa do elétron).

2.2 SUPERCONDUTIVIDADE DO TIPO I, DO TIPO II E ESTADO MISTO

Os comprimentos característicos λ_L e ξ dos materiais supercondutores permitem classificá-los quanto ao seu comportamento na presença de um campo magnético. Dessa forma, eles podem ser de dois tipos: tipo I e tipo II.

Essa classificação pode ser feita considerando-se um campo aplicado em uma interface normal-supercondutor. Nessa interface, é possível calcular uma energia ou tensão de superfície (σ_{ns}), que é definida como a diferença da energia livre de Gibbs por unidade de área entre uma fase homogênea (ou toda normal ou toda supercondutora) e uma fase mista (região da interface onde a supercondutividade não está completamente estabelecida) (KETTERSON; SONG, 1999). Dessa forma, a energia de superfície será:

$$\sigma_{ns} = \frac{|\alpha|^2}{2\beta}(\xi - \lambda_L) \text{ ou } \sigma_{ns} = \frac{|\alpha|^2}{2\beta} \left(\frac{1}{\kappa} - \sqrt{2} \right) \quad (2.17)$$

onde α e β são constantes fenomenológicas da teoria de GL.

Da equação (2.17), é possível separar dois comportamentos: um para $\sigma_{ns} > 0$ e outro para $\sigma_{ns} < 0$. Quando ξ for maior do que λ_L ou $\kappa < 1/\sqrt{2}$, a energia superficial é positiva. Isso significa que a fase homogênea possui uma energia menor do que a fase mista, e, dessa forma, o material permanecerá supercondutor até um valor crítico para o campo magnético aplicado (H_c), a partir do qual ele irá para o estado normal. Portanto, nesse caso haverá apenas dois estados possíveis: o estado Meissner e o estado normal (POOLE; FARACH; CRESWICK, 1995). Esses supercondutores são chamados do tipo I e o comportamento de ξ e de λ_L pode ser visto na Figura 5a.

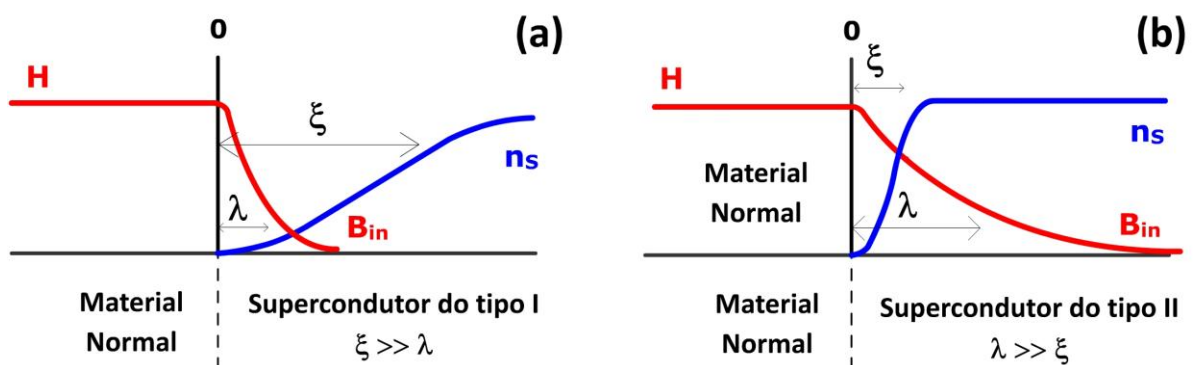


Figura 5 - Tipos de supercondutores conforme relação entre comprimento de coerência ξ e comprimento de penetração λ_L .

Ao resfriar um supercondutor do tipo I abaixo de sua temperatura crítica sem a presença de campo magnético ($H=0$) e, em seguida, aplicar um campo a partir de zero, a magnitude da magnetização cresce negativamente à medida que o campo magnético aumenta, até atingir o campo crítico (H_c), no qual o material é levado ao estado normal, como está mostrado na Figura 6a. A Figura 6b ilustra uma curva crítica que separa o estado supercondutor do estado normal e sua dependência com relação a H e T .

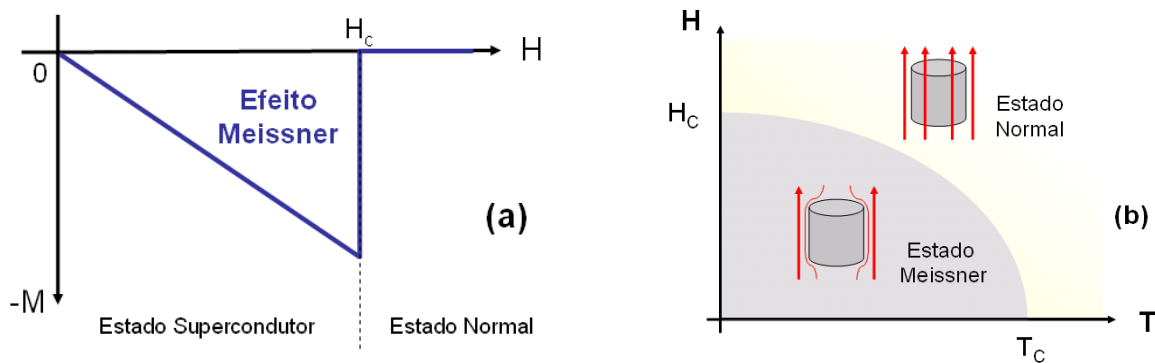


Figura 6 - Características dos supercondutores do tipo I. (a) Curva de Magnetização vs. Campo aplicado mostrando a exclusão de campo magnético até H_c e (b) diagrama de fases esquemático dos supercondutores do tipo I. Figuras adaptadas de (DÓRIA, 2007).

Quando ξ é menor do que λ_L ou $\kappa > 1/\sqrt{2}$, a energia superficial é negativa. Isso significa que o supercondutor pode ter sua energia livre diminuída pelo surgimento espontâneo de regiões normais com fluxo magnético. A energia livre será menor maximizando a área superficial entre as duas fases, normal e supercondutora. Isso é alcançado através de regiões normais com um quantum de fluxo magnético distribuídas ao longo do material. Para esses materiais há três estados possíveis: o estado Meissner, um estado supercondutor com regiões normais, denominado estado misto e, por fim, o estado normal (POOLE; FARACH; CRESWICK, 1995). Esses são os supercondutores do tipo II e a relação entre seu comprimento de coerência e comprimento de London pode ser vista na Figura 5b.

Nos supercondutores do tipo II, há ao menos dois campos críticos: o campo crítico H_{c1} e o campo crítico H_{c2} . Para campos inferiores a H_{c1} , o supercondutor comporta-se como um supercondutor do Tipo I, ou seja, exclui todo o campo magnético de seu interior. Entre H_{c1} e H_{c2} , o supercondutor encontra-se no estado misto, em que há a convivência entre o estado normal e o estado supercondutor devido à penetração do fluxo na forma de

vórtices. Na Figura 7a, é possível observar a magnetização dos supercondutores do Tipo II, que não tem mais uma transição abrupta, mas suave devido à penetração de vórtices. Quando a distância entre os vórtices é da ordem de ξ , o volume supercondutor tende a zero e resulta em H_{C2} . Na Figura 7b, o diagrama de fases magnéticas ilustra os três estados básicos nesses materiais.

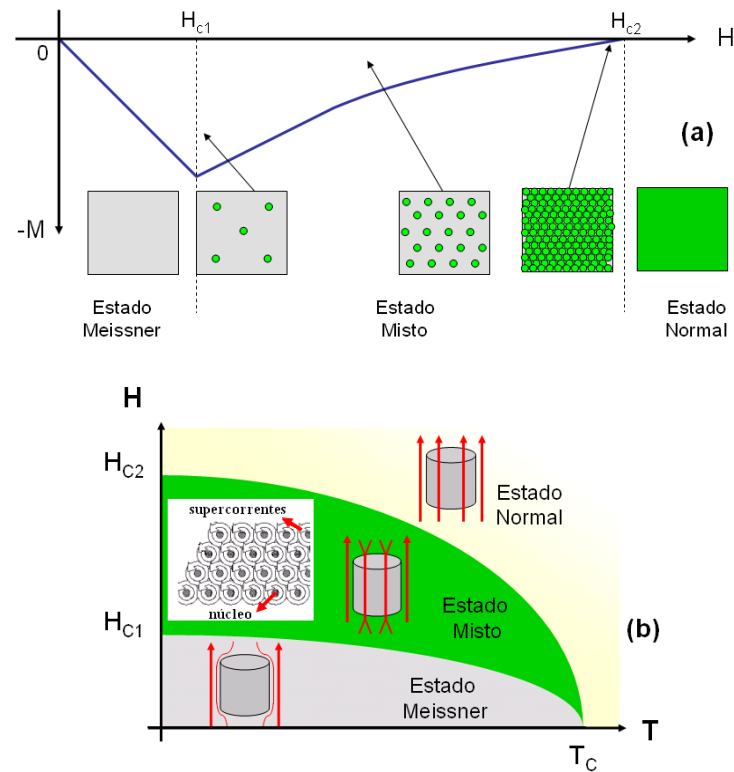


Figura 7 - Características dos supercondutores do tipo II. (a) Curva de Magnetização vs. Campo aplicado mostrando os dois campos críticos, H_{C1} e H_{C2} . (b) Diagrama de fases esquemático dos supercondutores do tipo II. Figuras adaptadas de (DÓRIA, 2007).

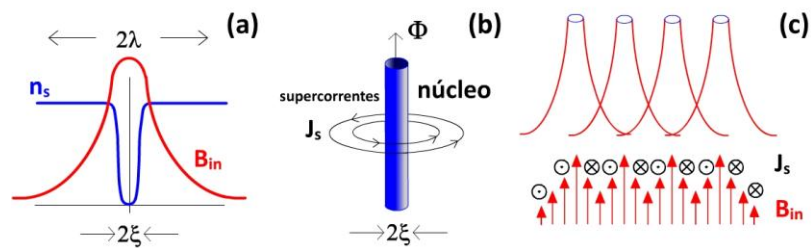


Figura 8 - Vórtices. (a) Estrutura de um vórtice do ponto de vista dos parâmetros da supercondutividade (ξ , λ_L). (b) Supercorrentes concêntricas ao núcleo. (c) Campo induzido e correntes de blindagem em torno de vórtices muito próximos.

Um vórtice é formado por um núcleo cilíndrico retilíneo de diâmetro 2ξ , paralelo ao campo aplicado, cuja supercondutividade é suprimida e que contém um quantum de fluxo. Concêntrico a ele, as correntes supercondutoras blindam o material num

raio médio de λ_L (Figura 8a e b). Na Figura 8c, é mostrado o perfil do campo induzido e a densidade de corrente supercondutora em vórtices próximos.

No estado misto, os vórtices interagem de forma repulsiva entre si e, por isso, se distribuem em uma rede regular, chamada de rede de Abrikosov. Usando a teoria de Ginzburg-Landau, Alexei Abrikosov mostrou que essa rede de vórtices teria uma configuração de menor energia desde que tivesse um arranjo periódico *quadrado*, considerando-se um material ideal (sem defeitos), em que os vórtices entrariam e sairiam do supercondutor num processo reversível. Porém, mais tarde, descobriu-se que o arranjo hexagonal é levemente mais estável, podendo ser observado com várias técnicas, como Microscopia de Tunelamento com Varredura (HESS *et al*, 1989) apresentado na Figura 9a e Produção de Imagens por Magneto-Óptica (GOA *et al*, 2001) em (b). Os estudos de Abrikosov acerca dos vórtices abriram uma nova área de pesquisa em supercondutividade, a Dinâmica de Vórtices e lhe rendeu o Prêmio Nobel de 2003 (THE NOBEL FOUNDATION, 2003).

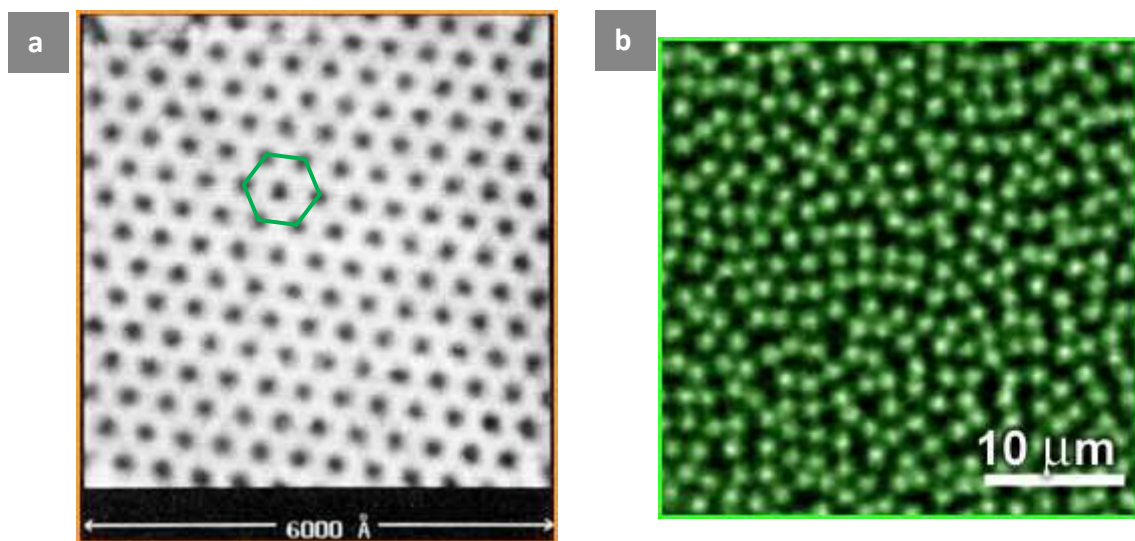


Figura 9 - (a) Rede de Abrikosov em NbSe₂ observada através de Microscopia de Tunelamento com Varredura (STM) a 1,8 K e um campo aplicado de 1 T (HESS *et al*, 1989) e (b) rede de vórtices em outra amostra de NbSe₂ a 4,3 K e campo de 7 Oe realizada através da técnica de produção de imagens por magneto-óptica (GOA *et al*, 2001).

Há uma grande variedade de estudos que busca explicar o comportamento coletivo dos vórtices num supercondutor (SARDELLA *et al*, 2006; OLSEN *et al*, 2004). Esse comportamento leva a rede de vórtices a possuir propriedades térmicas, elásticas, elétricas

e magnéticas próprias, tal como a matéria condensada, justificando o nome de matéria de vórtices (MV).

Os materiais supercondutores cerâmicos fornecem uma visão diferente do diagrama de fases magnéticas. Na presença de defeitos característicos de materiais cerâmicos, tais como: contornos de grão, vacâncias de oxigênio, plano de maclas, discordâncias e fases secundárias, o diagrama de fases é alterado em relação ao diagrama apresentado na Figura 7b, com o aparecimento de outras fases magnéticas mais complexas. Com essas novas fases, os diagramas dos HTS e outros supercondutores do tipo II tornaram-se mais ricos e intrincados, como ilustrado na Figura 10. Portanto, a presença de inomogeneidades estruturais, extrínsecas ou intrínsecas, altera a correlação de forças que atuam na matéria de vórtices, influenciando o surgimento de novas fases magnéticas.

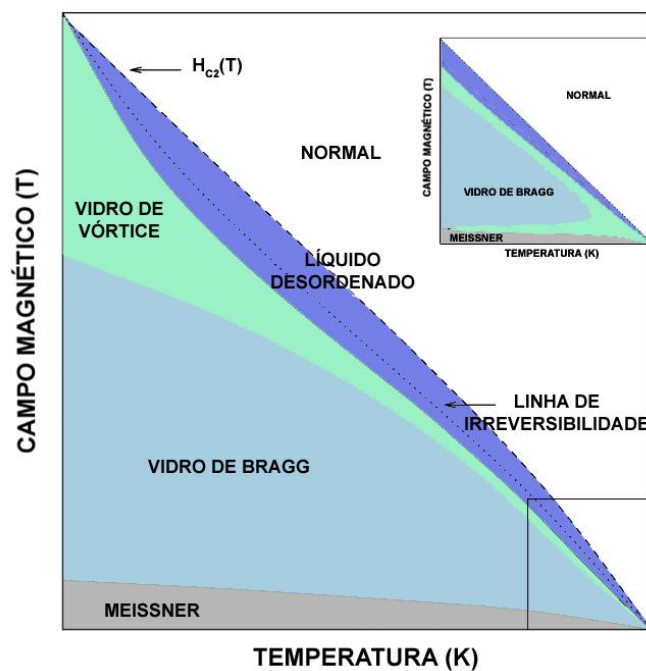


Figura 10 - Diagrama Campo Magnético vs. Temperatura de um supercondutor do tipo II com alto grau de desordem. Figura adaptada de (BANERJEE *et al*, 2001).

Além da temperatura e do campo magnético, o estado supercondutor também pode ser suprimido devido a correntes de transporte aplicadas no material, que acima de um valor característico, chamado densidade de corrente crítica J_c , é levado ao estado normal. Um fator que influencia fortemente o valor de J_c nos supercondutores do Tipo II é a quantidade de defeitos e imperfeições que o material possui. Esses defeitos são

chamados de centros de aprisionamento de fluxo (*flux pinning sites*, em inglês) e funcionam como âncoras para os vórtices.

Da teoria de GL é possível deduzir uma equação para a densidade de corrente crítica. Ela depende da temperatura, da temperatura crítica e do material (POOLE; FARACH; CRESWICK, 1995):

$$J_c(T) = \left(\frac{8\sqrt{2}B_c(0)}{3\sqrt{3}\mu_0\lambda_L(0)} \right) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.18)$$

Porém, no limite $T \rightarrow 0$ K, teremos $J_c(T) \rightarrow J_c(0)$, logo:

$$J_c(0) = \left(\frac{8\sqrt{2}B_c(0)}{3\sqrt{3}\mu_0\lambda_L(0)} \right) \quad (2.19)$$

Portanto, a equação para a densidade de corrente crítica pode ser escrita como sendo:

$$J_c(T) = J_c(0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2.20)$$

Quando uma corrente de transporte perpendicular aos vórtices é aplicada, a força de Lorentz ($\vec{F}_L$) age sobre eles induzindo-os a um movimento coletivo. Por outro lado, há também uma força devido ao ancoramento dos vórtices nos defeitos, denominada força de aprisionamento ($\vec{F}_p$), que tende a impedir esse movimento. Assim, quanto mais intensa for $\vec{F}_p$, maior será a densidade de corrente que o material pode transportar sem apresentar perda de energia. À medida que o módulo da Força de Lorentz se aproxima do módulo da força de aprisionamento ($F_L \sim F_p$), os vórtices começam a migrar lentamente de um defeito para o outro, num movimento viscoso, com perda de energia, chamado *flux creep* (fluxo de arraste). Quando $F_L > F_p$, há um movimento coletivo dos vórtices ocasionando o chamado *flux flow* (fluxo de escoamento) com grande dissipação de energia.

Em materiais supercondutores granulares, a capacidade de transporte de corrente é dependente dos elos fracos (do inglês *weak-links*, WL) entre os grãos. Os WL são considerados como sendo uma matriz na qual os grãos supercondutores estão distribuídos. Dessa forma, nesses materiais, é possível separar duas diferentes respostas, tanto magnética, quanto de transporte, quando um campo magnético é aplicado. A resposta

intergranular, referente aos WL, possui propriedades supercondutoras mais pobres, com baixa temperatura crítica e baixa densidade de corrente, ou mesmo sem nenhuma resposta supercondutora, e a resposta intragranular referente aos grãos, geralmente com propriedades supercondutoras superiores ao intergrão (PASSOS *et al*, 2001).

Para observar e separar as duas contribuições, devem-se usar dois procedimentos de medida. O primeiro consiste em medir a resposta magnética após um *Zero Field Cooled* (resfriado em campo magnético aplicado nulo, ZFC). O segundo é realizado medindo a resposta magnética enquanto a amostra é resfriada, denominado de *Field Cooled* (resfriado na presença de campo magnético aplicado, FC), como ilustrado na Figura 11a para os dois procedimentos.

O ZFC é realizado da seguinte forma: (1) a amostra é resfriada abaixo da temperatura crítica do material; (2) o campo magnético é aplicado; (3) a resposta magnética é obtida ao elevar a temperatura da amostra. A Figura 11b mostra a situação ZFC na qual os weak-links são fracamente supercondutores. Ambas as respostas são diamagnéticas, porém a contribuição intergranular (verde) possui uma temperatura limiar (T^* ou T_{Cwl}), dependente do campo aplicado, menor do que a temperatura crítica do intergrão (T_C) (azul). A resposta medida apresenta, então, uma superposição das duas contribuições, conhecida como duplo platô (ou *double plateau*). Do ponto de vista de transporte de corrente elétrica, a amostra também terá duas contribuições, a densidade de corrente intragranular (J^{intra}) e a densidade de corrente crítica intergranular (J^{inter}). A contribuição intergranular desaparece em $T = T^*$, ou seja, $J_C^{inter}(T^*) = 0$.

Já o procedimento FC é realizado com os seguintes passos, como ilustrado na Figura 11a: (4) com a amostra acima de T_C , o campo magnético desejado é aplicado; (5) a resposta magnética é medida ao diminuir a temperatura. Nesse caso, a região intergranular possui uma resposta paramagnética, havendo uma diminuição da amplitude da resposta diamagnética da amostra abaixo de T^* , como pode ser visto na Figura 11c. Em alguns casos, a amplitude da resposta intergranular pode ser maior do que a intragranular, resultando em uma superposição com sinal paramagnético abaixo de T^* .

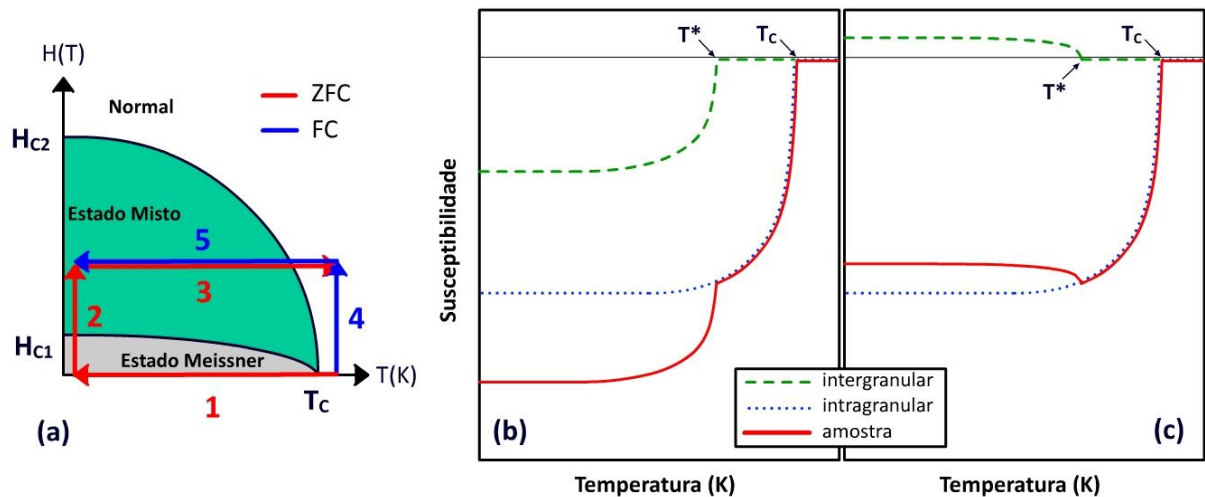


Figura 11 - Resposta magnética de um material supercondutor granular. (a) Procedimento *Zero Field Cooled* e *Field Cooled*. Resposta de um supercondutor granular realizada via ZFC (b) e via FC (c). Figura (a) adaptada de (NUNES, 2005) e Figuras (b) e (c) adaptadas de (PASSOS *et al*, 2001).

Nos supercondutores cerâmicos, a resposta intragranular é inerente ao material. Já a resposta intergranular é considerada extrínseca, dependente das condições de síntese e processamento. Para ambas as respostas, a granularidade é um ponto-chave e passível de ser controlado para a obtenção de materiais com determinadas propriedades. Granularidade é interpretada com sendo uma quebra da simetria translacional da rede cristalográfica (PASSOS *et al*, 2001), e pode ser vista considerando-se duas escalas: na escala micrométrica, com defeitos extensos, como contornos de grão e plano de maclas; e na escala nanométrica, com defeitos pontuais, como impurezas, vacâncias, substituições, deficiência de oxigênio e defeitos de empilhamento da perovskita. Um estudo do efeito da granularidade leva ao entendimento das respostas supercondutoras do material e sua relação com a matéria de vórtices.

Por fim, as condições de síntese têm papel fundamental no controle das propriedades intergranulares e determinar uma condição de síntese tal que a distribuição da densidade de corrente crítica intergranular seja a mais estreita possível é um dos objetivos deste trabalho.

2.3 OS SUPERCONDUTORES HTS E O YBCO

Em 1986, Bednorz e Müller relataram a descoberta de supercondutividade no material cerâmico de estrutura perovskita $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ (LBCO), com $x = 0,15$ e temperatura crítica de 36 K. Esse material apresenta uma temperatura crítica maior do que 30 K, valor máximo previsto pela teoria BCS (OWENS; POOLE, 1996), e não possui elétrons livres, como nos compostos metálicos. Com essas características, a teoria BCS não explica completamente qual o mecanismo responsável pela supercondutividade nesse material e nos outros HTS descobertos posteriormente, apesar de prever algumas propriedades com bom ajuste. Até o momento, uma nova teoria ou uma adaptação na teoria BCS que englobe também os HTS ainda não foi apresentada.

No ano seguinte, 1987, os grupos dos pesquisadores Wu e Chu sintetizaram o composto cerâmico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (WU *et al*, 1987), também chamado de YBCO ou Y-123, que apresenta uma temperatura crítica bastante superior ao $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, de aproximadamente 92 K. Além de um aumento no valor da temperatura crítica em relação ao LBCO, a T_c dessa cerâmica é superior à temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K), o que representou um grande avanço em relação aos custos de resfriamento do material, abrindo novos horizontes para aplicações tecnológicas.

A estrutura cristalográfica do YBCO é um empilhamento de três celas unitárias do tipo perovskita, com o átomo de ítrio no centro da cela central e os de bário no centro das celas mais externas. Os átomos de cobre situam-se em dois sítios distintos, separados pelo plano de bário-oxigênio. Em um dos lados, situa-se a posição planar Cu(2) com coordenação piramidal quadrada, que forma o plano de Cu-O, presente na maioria dos outros supercondutores de alta temperatura crítica. Entre dois desses planos, encontra-se o átomo de Y. Do outro lado dos planos Ba-O, está localizado o segundo sítio do Cu, conhecido como Cu(1) que, dependendo da estequiometria de oxigênio, pode ter coordenação linear dois (Figura 12a) ou quatro (Figura 12b) (BOURDILLON; BOURDILLON, 1994).

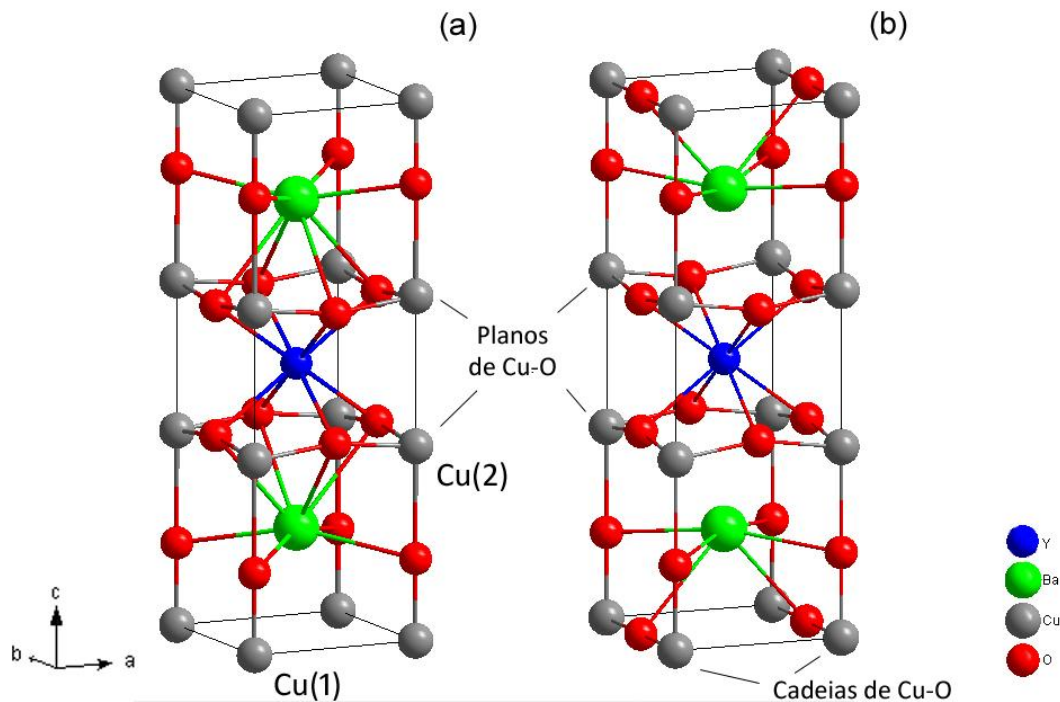


Figura 12 - Estrutura Cristalográfica do YBCO. (a) tetragonal não-supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ (ROTH *et al*, 1987) e (b) ortorrômbica supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ (WILLIAMS *et al*, 1988). Celas construídas usando o *software* Diamond Versão 3.1f (BRANDENBURG, 2008; Crystal Impact).

Essa distinta coordenação dos átomos do sítio Cu(1) ocorre devido à quantidade de oxigênio presente no material e leva a duas estruturas cristalográficas distintas: a tetragonal e a ortorrômbica. Na fase Y-123, a estequiometria de oxigênio pode variar de 6,0 a 7,0, sendo representada como $7-\delta$. Se $0,7 < \delta < 0$, o material apresenta a estrutura ortorrômbica (parâmetro de rede $a \neq$ parâmetro de rede b), com uma cadeia aproximadamente linear de Cu-O, com coordenação linear quatro. Na faixa de 0,7 a 1,0, a coordenação do Cu(1) é linear e igual a dois, com a presença de vacâncias de oxigênio ao longo de b , resultando numa estrutura tetragonal ($a = b$). A variação da estequiometria de oxigênio (δ) provoca uma transição de fase cristalográfica e também faz variar os valores da temperatura crítica do material, conforme pode ser visto na Figura 13 (JORGENSEN, 1987).

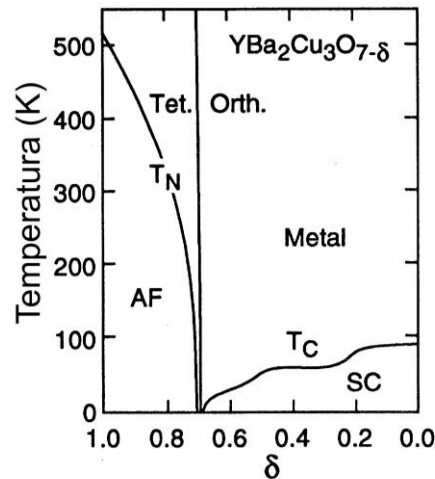


Figura 13 - Diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ conforme a estequiometria de oxigênio. Figura retirada de (DAGOTTO, 1994).

Outra característica dos cupratos supercondutores é a anisotropia nas propriedades desses materiais. Assim, o campo magnético crítico e a densidade de corrente crítica são bastante diferentes em relação ao plano *a* e *b* e a direção *c*. No caso de materiais policristalinos, o que se mede é uma média da propriedade, pois os grãos estão orientados aleatoriamente (ASKELAND; PHULÉ, 2003). Essa anisotropia é explicada pelo mecanismo proposto de lacunas ou ausência de elétrons da última camada do cobre, com carga positiva e responsável pela formação do par de Cooper do tipo lacuna. A flutuação da valência do cobre faz com que essa lacuna se movimente mais facilmente dentro do mesmo plano de Cu-O, devido à distância ser menor do que para uma movimentação para outros planos de Cu-O. A carga positiva dos portadores no YBCO é confirmada pela medida do coeficiente de Hall (OWENS; POOLE, 1996).

A dependência das propriedades supercondutoras com a estequiometria de oxigênio para o YBCO pode ser explicada pelo fato do oxigênio controlar a concentração de lacunas nos planos condutores (de Cu-O). Mesmo com a explicação dessas características dos cupratos, não há uma teoria completa para a supercondutividade nesses materiais.

2.3.1 O EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO NO YBCO

Qualquer um dos constituintes do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pode ser substituído. O ítrio pode ser parcialmente substituído por lantanídeos e vários átomos divalentes e trivalentes;

o bário pode ser substituído por alguns lantanídeos, estrôncio e cálcio; e o oxigênio, por flúor, como pode ser visto em (SKAKLE, 1998).

Uma das formas para tentar elucidar o mecanismo da supercondutividade nos cupratos é através da substituição do cobre por metais de transição 3d (Co, Fe, Zn, Ni, Ga, Ti e Cr) comparando, assim, os efeitos sobre os estados eletrônicos no plano e na cadeia de cobre-oxigênio. O principal efeito dessa substituição é a supressão da temperatura crítica (Figura 14a) e dependendo do substituinte e da quantidade substituída, há uma queda mais ou menos acentuada de T_C , como pode ser visto na Figura 14b para o Ni e Zn.

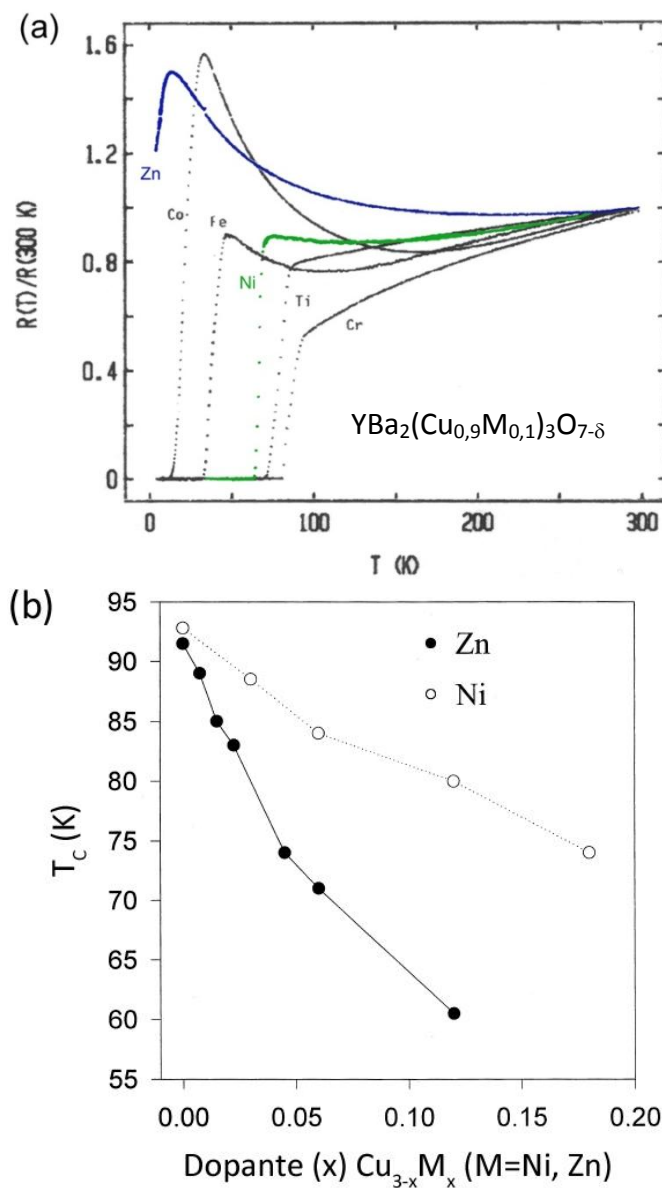


Figura 14 - (a) Efeito da substituição no $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0.9}\text{M}_{0.1})_3\text{O}_{7-\delta}$ por $M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}$ e Zn na resistividade normalizada e na temperatura crítica (T_C) (XIAO, 1987). (b) Efeito da quantidade de níquel e do zinco substituinte ao cobre na T_C de amostras preparadas por Reação no Estado Sólido (RODRIGUEZ; NAVROTSKY; LICCI, 2005).

Através da Figura 14, é possível verificar que o Zn diminui de forma mais acentuada a temperatura crítica do material do que o níquel, mesmo com este possuindo momento magnético e substituindo preferencialmente o sítio do plano de Cu-O. O limite de solubilidade do Ni e do Zn no $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_{7-\delta}$ depende da forma de preparação das amostras, mas o valor aceito é de $x = 0,1$ (SKAKLE, 1998).

Segundo Davis (2002), a supercondutividade nos HTS que possuem planos de Cu-O na sua estrutura origina-se do forte acoplamento dos elétrons desse plano, que resulta em um acoplamento antiferromagnético entre os átomos de cobre. Quando o zinco substitui um átomo de cobre no plano de Cu-O, ele quebra esse acoplamento de maneira abrupta, já que não possui momento magnético. Dessa forma, ao seu redor surge um momento magnético induzido pelos átomos vizinhos de cobre, como está mostrado na Figura 15a. Já substituição de um átomo de cobre por um de níquel não destrói esse acoplamento antiferromagnético de forma abrupta, apesar de modificá-lo, pois o Ni possui um momento magnético maior do que o Cu, conforme pode ser visto na Figura 15b (YEH, 2002). Portanto, a quebra abrupta desse acoplamento leva a uma diminuição mais acentuada da temperatura crítica.

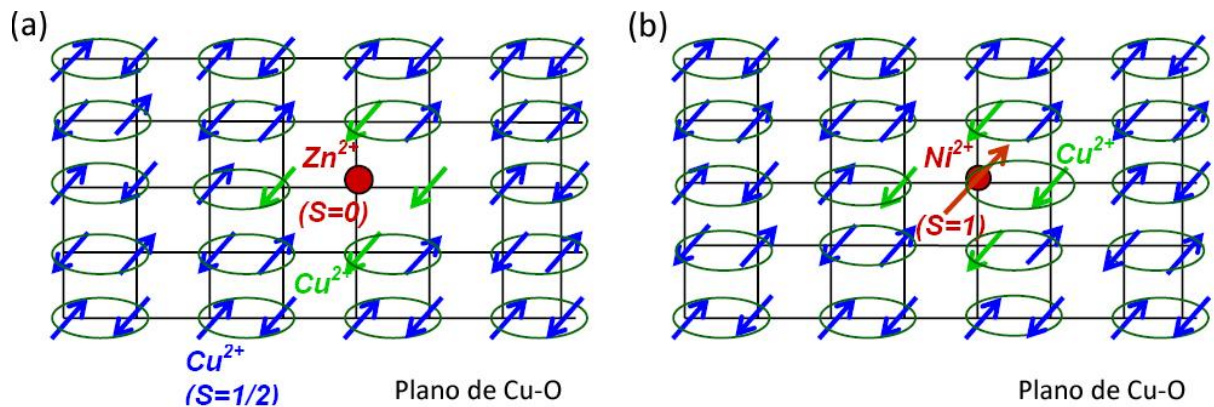


Figura 15 - Presença de impureza no plano de Cu-O dos supercondutores de alta temperatura crítica. Em (a) momento induzido na vizinhança de um defeito pontual de zinco e (b) presença do níquel, que possui momento magnético e pouco distorce o acoplamento antiferromagnético. Figura adaptada de (YEH, 2002).

Neste trabalho, o objetivo não é elucidar o mecanismo da supercondutividade HTS, mas inserir uma granularidade devido à substituição do cobre por zinco e níquel, isto é, a inserção de defeitos pontuais de forma controlada e localizada, o que quebra a simetria translacional do material.

2.4 A SÍNTESE DO YBCO

2.4.1 MÉTODOS DE SÍNTESE

O processo de síntese tem fundamental importância na obtenção de determinadas propriedades para alguns materiais. Dessa forma, estudos de otimização desse processo são requeridos devido às especificidades de sua aplicação.

Os métodos de síntese podem ser divididos em duas partes: os Métodos Físicos e os Métodos Químicos, e subdivididos como mostrados na Figura 16. Dentro dos Métodos Físicos, a rota mais utilizada é a Reação em Estado Sólido (RES), que consiste na mistura estequiométrica dos sais metálicos, geralmente óxidos e carbonatos, seguida de uma série de recozimentos em altas temperaturas e moagens, a fim de permitir a interdifusão dos cátions. As amostras resultantes dessa rota são inhomogêneas, com fases secundárias indesejáveis, com grãos grandes, da ordem de dezenas de micrometros e pouco reativos, o que dificulta o controle e a homogeneização da estequiometria de oxigênio no interior do grão (KAKIHANA, 1996).

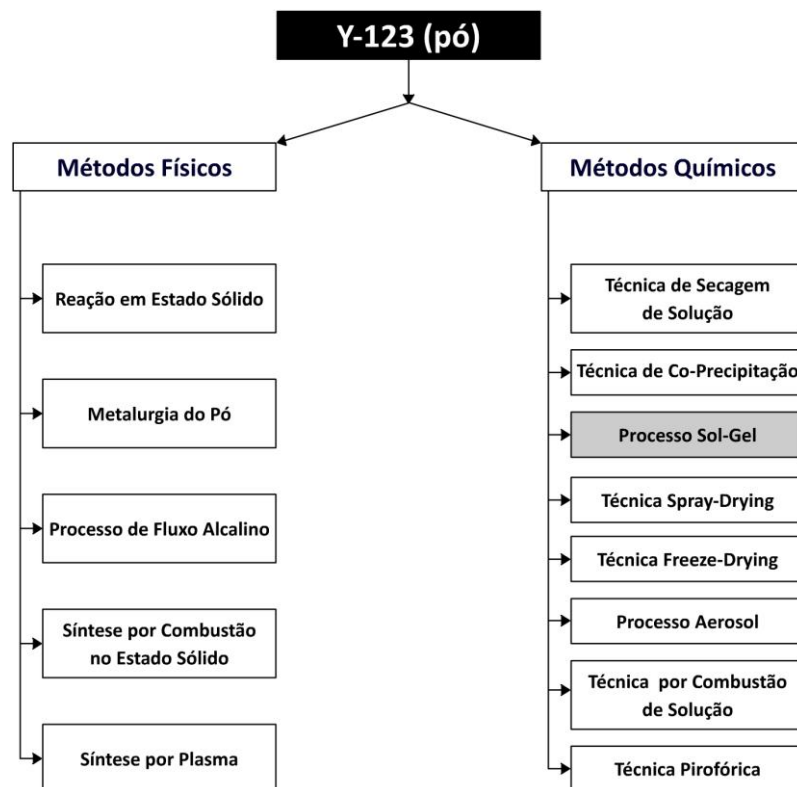


Figura 16 - Diagrama com as formas de síntese de Y-123 na forma de pó, adaptada de (PATHAK e MISHRA, 2005).

Por outro lado, os Métodos Químicos de preparação de amostras de óxidos metálicos vêm sendo utilizados há vários anos, consistindo em uma excelente alternativa à tradicional reação em estado sólido (YANG, 1989), pois resultam em amostras com homogeneidade dos cátions superior às amostras preparadas via Reação em Estado Sólido (RES). A aplicação dos Métodos Químicos na síntese de óxidos supercondutores de alta temperatura crítica tem sido largamente estudada desde a sua descoberta, e uma comparação entre a temperatura crítica, largura de transição (ΔT_c) e o valor da magnetização DC de uma amostra preparada via Método de Co-precipitação e outra via RES pode ser vista na Figura 17. A temperatura crítica de ambas é de 91 K (propriedade intrínseca), enquanto a largura de transição para a amostra preparada via Método de Co-precipitação é de 3 K, bem menor do que a largura de 11 K para a amostra preparada via RES, indicando uma baixa homogeneidade da estequiometria de oxigênio. Além disso, a intensidade da magnetização das amostras difere em uma ordem de grandeza (OCHSENKÜHN-PETROPOULOU *et al*, 2002),

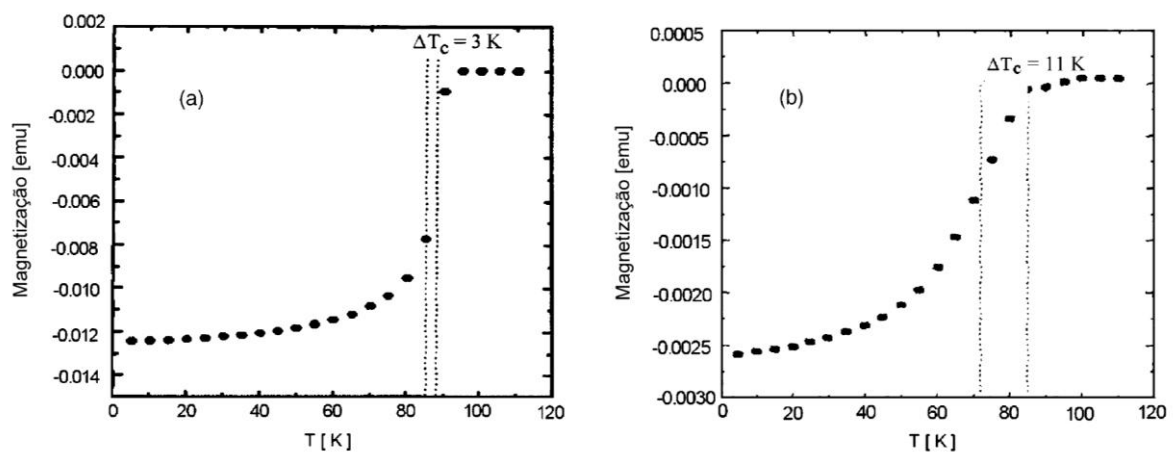


Figura 17 - Medidas de Magnetização DC vs. Temperatura de YBCO na forma de pó a 0,02 T produzidas via (a) co-precipitação e (b) RES (OCHSENKÜHN-PETROPOULOU *et al*, 2002).

As diferentes rotas dentro dos Métodos Químicos também apresentam disparidades entre si nas propriedades supercondutoras do YBCO (CATANIA *et al*, 1990; RAO *et al*, 1995; KAREIVA *et al*, 1996), como é mostrado na Figura 18, através de um gráfico de Resistividade Normalizada vs. Temperatura.

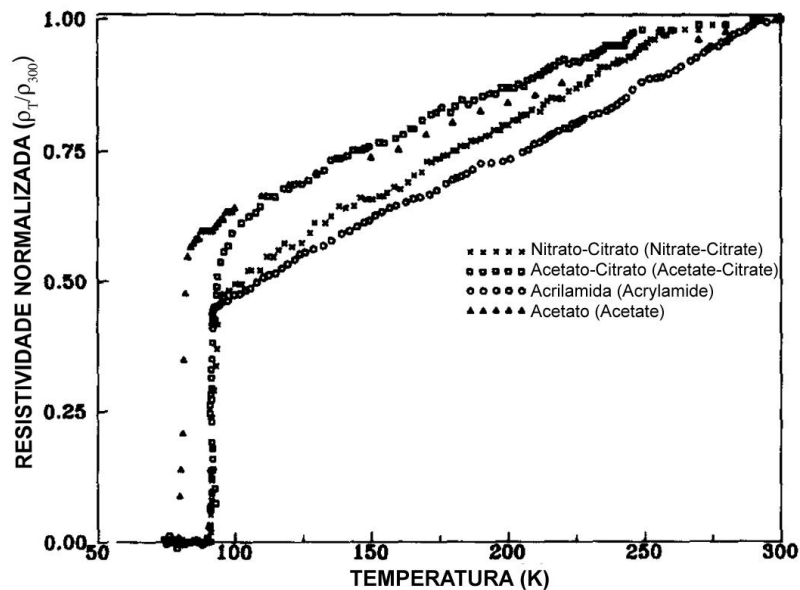


Figura 18 - Gráfico de resistividade normalizada de amostras de Y-123, derivadas de diferentes rotas químicas mostrando a transição supercondutora (RAO *et al*, 1995).

Dentro dos Métodos Químicos, o processo Sol-Gel se destaca pela obtenção de amostras com alto grau de homogeneidade, através da mistura dos componentes em escala atômica, resultando em amostras predominantemente monofásicas de boa qualidade obtidas com temperaturas de tratamento térmico mais baixas do que aquelas utilizadas em RES. O processo Sol-Gel consiste na produção de um sol e a transformação desse num gel. Um sol é uma dispersão de colóides, isto é, de partículas na faixa de 1-100nm de diâmetro numa fase líquida. Já um gel é definido como um colóide ou um sólido polimérico, com um dos seus componentes na fase líquida, ambos dispostos de forma dispersa. Se a viscosidade do sol é aumentada, por exemplo, pela perda parcial da fase líquida, as partículas coloidais se aproximam e formam um gel (PATHACK; MISHRA, 2005). Portanto, uma síntese Sol-Gel é o procedimento que leva à conversão de uma solução inicial, também chamada de solução precursora, em um gel.

A homogeneidade composicional da amostra final é resultado direto da distribuição homogênea dos cátions metálicos no gel. Dessa forma, um dos passos fundamentais é a preparação adequada da solução precursora que dará origem ao gel homogêneo, de forma que não ocorra precipitação ou formação de fases segregadas. Além da homogeneidade dos cátions, vários outros fatores influenciam na amostra final, tais como: espécie e pureza dos precursores, dos solventes, pH da solução, temperaturas de síntese e de calcinação e o ambiente de processamento do material. Esses cuidados durante

o processo resultam num pó óxido puro, monofásico, com microestrutura e propriedades desejadas (BOURDILLON; BOURDILLON, 1994).

Segunda Kakihana (1996), há três espécies de Sol-Gel: o sol-gel coloidal, o gel polimérico inorgânico, derivado de compostos organometálicos e as rotas envolvendo a formação de um vidro polimérico orgânico. Na primeira espécie, há uma dispersão coloidal (sol) que é convertida em um gel, através do controle das interações eletrostáticas entre as partículas do sol até a formação de um gel. A segunda envolve a dissolução de compostos organometálicos num solvente seguido de reações de hidrólise, condensação e polimerização até alcançar um gel. Na terceira espécie, íons metálicos são distribuídos homogeneamente em monômeros orgânicos, que são polimerizados para a produção do gel.

Na terceira espécie do processo Sol-Gel, destaca-se a síntese proposta e patenteada por Pechini, conhecida como Método Pechini (PECHINI, 1967). Nesse método há a formação de uma resina polimérica, que é fruto da reação de quelação dos cátions metálicos (em geral, sais dissolvidos em solução aquosa) com um ácido α -hidroxicarboxílico, seguido da poliesterificação entre esses complexos metálicos e um álcool polihídrico adicionado à solução para a final formação de um polímero (TAI; LESSING, 1992; KAKIHANA, 1996), como é mostrado esquematicamente na Figura 19. Em seguida, a resina é tratada termicamente e o pó resultante passa pelo processo de calcinação, com várias moagens intermediárias, com o objetivo de retirar a matéria orgânica residual e definir a fase cristalográfica do material.

No Método Pechini, o ácido α -hidroxicarboxílico é o ácido cítrico (AC), que faz papel de agente de quelação, e o álcool polihídrico é o etilenoglicol (EG), que é um agente de esterificação ou de polimerização, com uma relação molar fixa entre AC/EG de 20/80.

A versatilidade do Método Pechini é grande, por isso, vem sendo usado para produzir diferentes tipos de materiais. Com o passar dos anos, uma série de variações de seus agentes e relações foi sendo proposta, a fim de aprimorá-lo. Usa-se chamar o Método Pechini modificado de Método dos Precursores Poliméricos Modificado (MPPM). Uma dessas variações foi apresentada por Tai e Lessing (1992), que propuseram uma composição otimizada entre o AC e o EG e em uma faixa de 43 a 57% em mol. Já outros trabalhos têm usado a síntese sem a presença do etilenoglicol (PATURI *et al*, 2003).

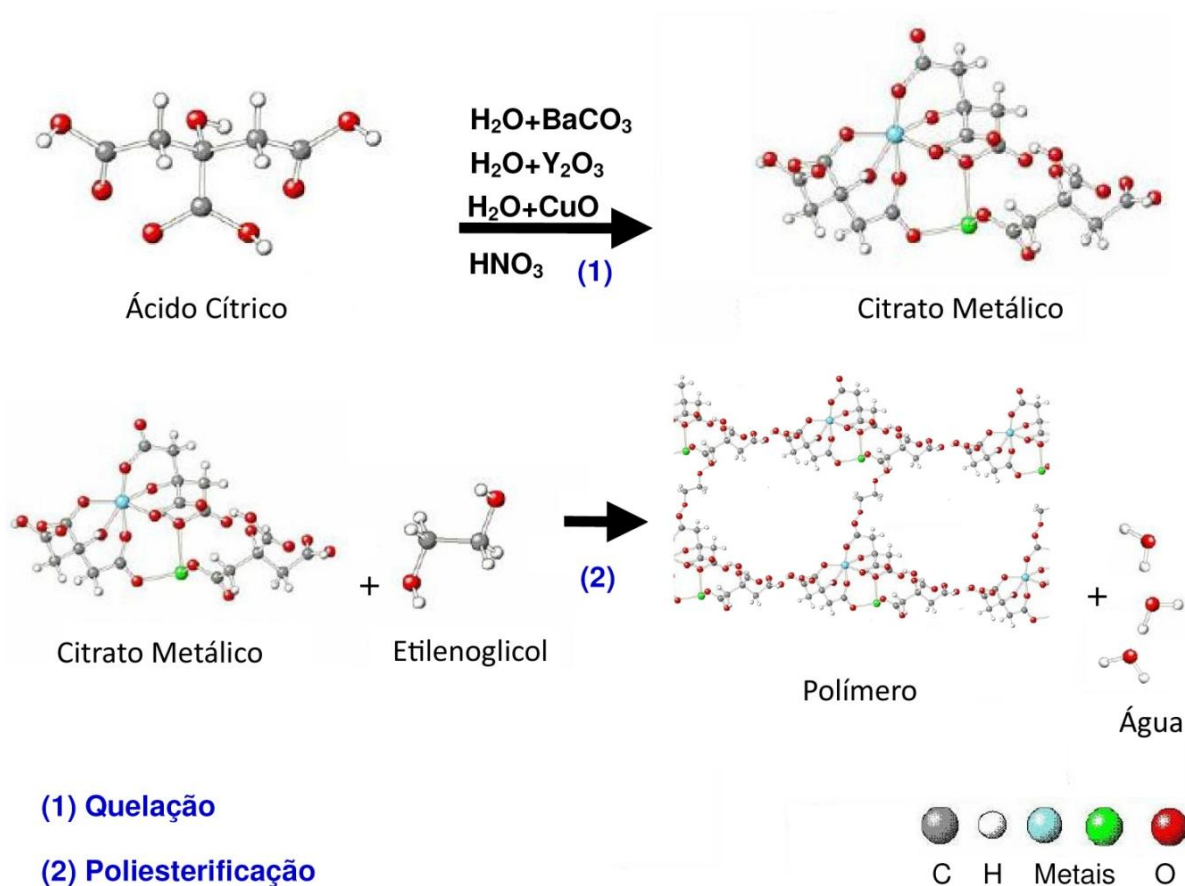


Figura 19 - Diagrama esquemático do Método Pechini. Figura adaptada de (AMARAL, 2007).

O uso de organometálicos (segunda espécie de Sol-Gel) e o MPPM são vastamente usados para a síntese de amostras policristalinas de YBCO. Porém, o uso de compostos organometálicos é dificultado por três motivos: os alcóxidos de Y, Ba e Cu são caros e difíceis de se obter; a baixa solubilidade do alcóxido de cobre; e a natureza higroscópica do alcóxido de ítrio (PATHAK; MISHRA, 2005).

A síntese via MPPM possui um custo menor, pois é possível a utilização de sais simples, como óxidos, carbonatos e nitratos de ítrio, bário e cobre que são solúveis em água e tornam o processo mais simples e, em alguns casos, com melhores resultados que outras rotas Sol-Gel de preparação de amostras cerâmicas nanoestruturadas (PATHACK; MISHRA, 2005).

O principal obstáculo para a síntese de nanopartículas do YBCO em temperaturas menores do que 800°C é a formação de uma fase intermediária estável de carbonato de bário (BaCO_3) em aproximadamente 500°C (Figura 20). Essa fase é formada durante a pirólise do gel e eliminação do gás carbônico (CO_2), resultante da decomposição. O

íon CO_3^{2-} ($\text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$) reage com o íon de bário e forma essa fase altamente estável, que é decomposta em ar somente em temperaturas de 815°C a 830°C (KAKIHANA, 1996). Essa alta temperatura de decomposição causa o crescimento dos grãos de YBCO e dificulta a obtenção de partículas nanoscópicas.

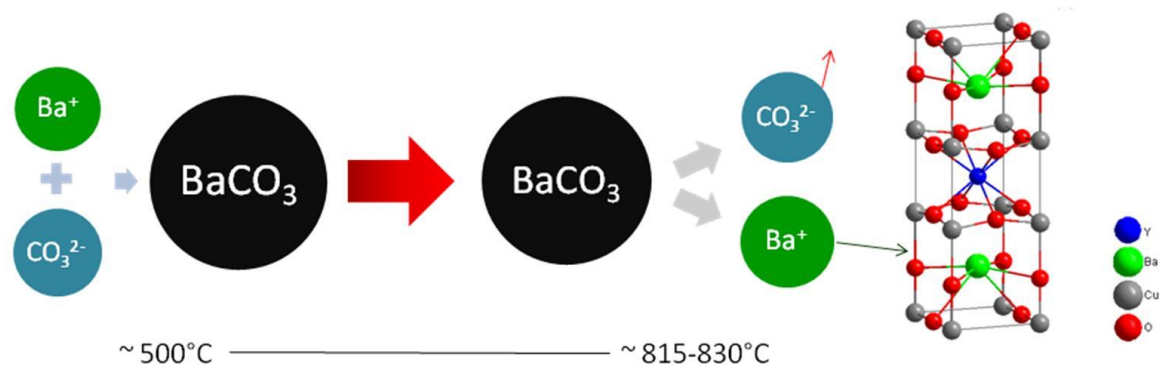


Figura 20 - Principal problema para obtenção do YBCO com características nanoscópicas. A formação da fase de carbonato de bário ocorre em aproximadamente 500°C e se decompõe em altas temperaturas, para a formação final da fase Y-123, o que causa crescimento dos grãos.

Para tentar diminuir a temperatura da formação da fase Y-123, Motta e colaboradores (2008a) prepararam amostras usando diferentes agentes de quelação: ácido cítrico (AC), ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e ácido tartárico (AT), relação molar fixa de metal/agente de quelação de 1/3 e relação de massa de agente de quelação/etilenoglicol de 60/40. Através de medidas de Termogravimetria (TG), Calorimetria Exploratória de Varredura (DSC), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pôde-se verificar que a amostra preparada usando EDTA apresentou qualitativamente uma fase com melhor cristalinidade de Y-123 a 850°C, pequena porção da fase BaCO_3 e tamanho de grão médio de 500 nm.

A escolha desses três agentes de quelação foi feita com base na quantidade de grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) de cada molécula. Na reação de quelação, o ácido α -hidroxicarboxílico perde o H^+ desse grupo e se liga com os metais dispersos na solução, ainda na fase de sol. O EDTA possui quatro grupos, o AC possui três grupos carboxílicos e o AT possui dois grupos $-\text{COOH}$, como é mostrado em detalhe na Figura 21. A capacidade de quelação do EDTA garante a formação de complexos com vários metais da tabela periódica,

porém o pH é um fator importante para a protonização desses grupos carboxílicos (SHEEN *et al*, 1997).

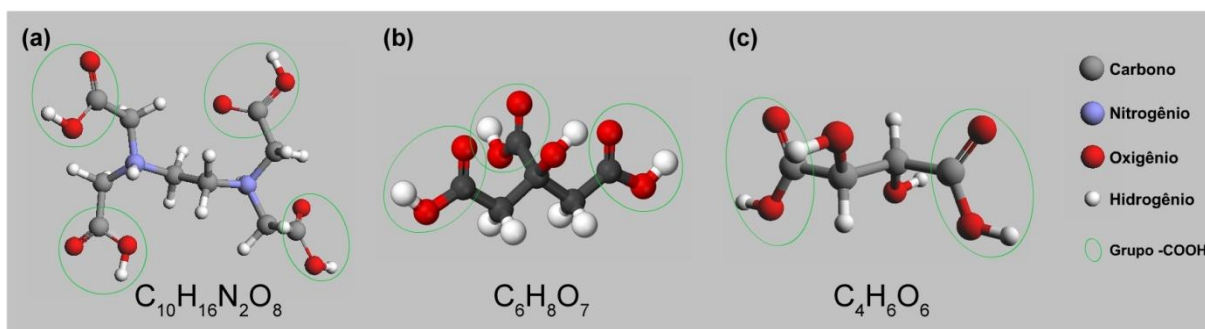


Figura 21 - Agentes de quelação: (a) EDTA, (b) ácido cítrico e (c) ácido tartárico. Em verde, os grupos carboxílicos de cada molécula.

Além do trabalho de Sheen e colaboradores (1997), outros trabalhos têm proposto a substituição do ácido cítrico por EDTA (CHIANG *et al*, 1991; CUSHING; KOLESNICHENKO, O'CONNOR, 2004) e têm encontrado bons resultados com relação ao tamanho de partículas. Outra variável importantíssima na obtenção de amostras de alta qualidade são as condições em que o material é processado, sua temperatura e atmosfera de tratamento térmico, que serão discutidas na próxima seção.

2.4.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

A temperatura e a atmosfera de tratamento térmico têm papel fundamental na formação da fase supercondutora do Y-123, ou seja, em diferentes estequiometrias de oxigênio e diferentes dinâmicas e temperaturas de formação de fase, principalmente no que diz respeito a amostras sintetizadas usando o Método dos Precursores Poliméricos.

Em trabalho publicado em 2008, MOTTA e colaboradores (2008b) mostraram que o tratamento em atmosferas de argônio e de oxigênio conduz a diferentes respostas magnéticas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Amostras sintetizadas usando EDTA como agente de quelação e pH 7 foram estudadas usando Difração de Raios X para acompanhar a formação da fase Y-123 em temperaturas de 780°C, 850°C e 900°C por quatro horas nas atmosferas de O_2 e Ar, totalizando seis amostras. O tratamento em 780°C/Ar apresentou a fase secundária de carbonato de bário e ainda não tinha resposta supercondutora, ao contrário da amostra

preparada em oxigênio à mesma temperatura. Apesar de a atmosfera ser oxidante, a decomposição do BaCO_3 ocorreu em temperaturas menores. No que diz respeito à microestrutura dessas amostras tratadas a 780°C , não há diferença na morfologia e no tamanho de grão, de aproximadamente 300nm, acima da escala nanométrica, de 1 a 100 nm (CUSHING *et al*, 2004).

O crescimento dos grãos nos compostos cerâmicos se deve à formação de um empescoamento (ou *necking*) entre as nanopartículas próximas, nucleadas durante o processo de calcinação da amostra, o que resulta na coalescência dessas partículas, como pode ser observado na Figura 22a. Esse processo de sinterização parcial resulta na formação de grãos micrométricos, muito maiores do que os grãos iniciais (Figura 22b). Dessa forma, controlar o crescimento inicial das partículas é um caminho interessante na busca por uma amostra com grãos de tamanho nanométrico.

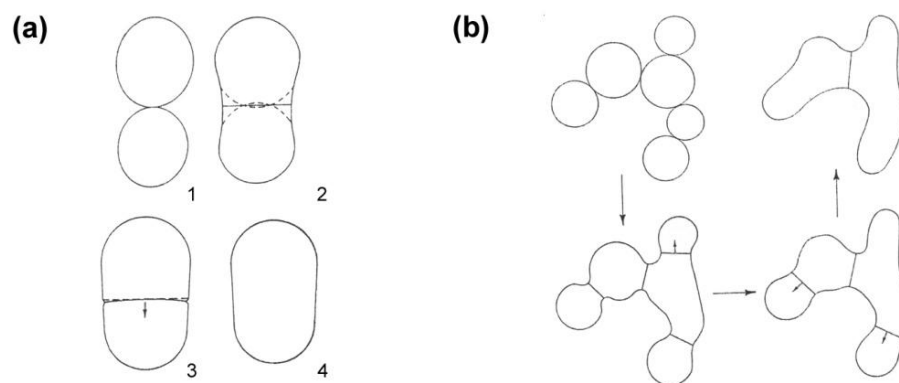


Figura 22 - (a) Mecanismo de crescimento de grãos e (b) coalescência entre várias partículas formando um grão com dimensões maiores (GRESKOVICH; LAY, 1972).

Em dois trabalhos recentes, Chen e colaboradores (CHEN *et al*, 2004) e Xie e colaboradores (XIE *et al*, 2007) sintetizaram amostras de MgO e NiO/MgO e de $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_y$, respectivamente, usando o Método do Citrato Precursor. Os tratamentos térmicos após a obtenção do gel polimérico foram realizados em atmosfera de nitrogênio. Em ambos, o resultado alcançado foi a diminuição do tamanho médio de grão. No caso do $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_y$, a diminuição foi de 62,1 nm para dimensões menores que 10 nm. A Figura 23 ilustra esquematicamente o modelo fenomenológico proposto para explicar o efeito do tratamento em atmosfera de nitrogênio em comparação com o tratamento em ar.

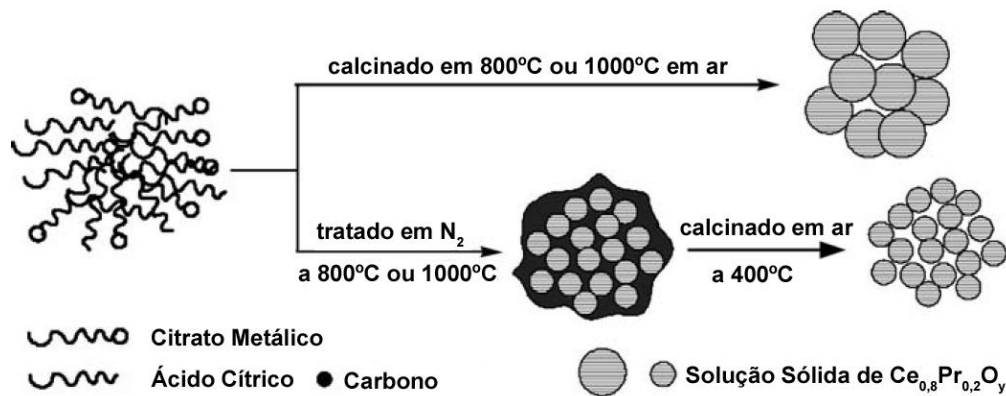


Figura 23 - Diagrama esquemático do mecanismo de formação do pó de Ce_{0,8}Pr_{0,2}O_y do citrato precursor. Figura adaptada de (XIEN *et al*, 2004).

O gel calcinado diretamente a altas temperaturas em ar, entra em processo de combustão de seus compostos orgânicos, resultando em altas temperaturas locais e, conseqüente coalescência das nanopartículas, como mostrado na Figura 22b. Para o caso em que o gel é tratado em atmosfera de N₂, o material orgânico não é totalmente queimado e eliminado, mas se decompõe em um pó ultrafino de carbono, que encapsula e isola os grãos e impede a formação do empescoamento, resultando em grãos com dimensões nanométricas (XIE *et al*, 2007). Para eliminação do carbono residual, realiza-se um tratamento térmico posterior em uma temperatura mais baixa e em outra atmosfera, como por exemplo, o oxigênio, podendo inclusive homogeneizar a estequiometria de oxigênio.

Esse resultado indica que o nitrogênio como atmosfera de tratamento térmico inicial parece ser ideal na obtenção de compostos cerâmicos com grãos nanométricos preparados via Métodos Químicos, desde que utilizem cadeias carbônicas durante a síntese para servirem como bloqueio que previna a sinterização dos grãos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos materiais é um dos passos mais importantes na obtenção das propriedades desejadas. O processo Sol-Gel tem sido largamente empregado pela facilidade e baixo custo na obtenção de amostra com características especiais. A alta homogeneidade é um dos pontos-chave desse processo, já que os átomos são misturados em nível atômico resultando em estruturas bem distribuídas.

3.1 SÍNTESE

Para sintetizar as amostras de YBCO, foi utilizado o Método dos Precursores Poliméricos Modificado. As duas reações químicas básicas envolvidas no método são: a reação de quelação dos cátions metálicos com o agente de quelação (AQ) e a reação de poliesterificação entre os complexos quelados e um álcool polihídrico. Após a formação do éster, realizou-se a pirólise da resina polimérica que resultou num pó e, após vários tratamentos térmicos com o objetivo de eliminar seus resíduos orgânicos (calcinação), obteve-se a fase cristalográfica Y-123 na forma de pó policristalino, com a intenção de obter tamanhos de grão nanoscópicos.

Neste trabalho, foram sintetizados três lotes de amostras. Em um deles, a síntese foi modificada através da utilização de diferentes agentes de quelação: ácido cítrico (AC), ácido tartárico (AT) e ácido etilenodiaminatetraacético (EDTA). No segundo lote, foi utilizado o EDTA como agente de quelação e tratamentos térmicos em atmosfera de nitrogênio. Amostras com estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$, com $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ e $x = 0,00$ (Amostra Padrão), $x = 0,02$ e $x = 0,05$ foram sintetizadas como sendo o terceiro lote. A Tabela 1 apresenta as características dos reagentes utilizados na síntese das amostras.

Para a realização da síntese, quantidades estequiométricas dos sais de Y_2O_3 , BaCO_3 e CuO foram diluídas em água a 70°C , com o auxílio de ácido nítrico. Esse ácido tem o objetivo de criar uma barreira energética para que ocorra a dissolução dos sais em cátions metálicos e ânions (solvatação), a fim de que esses não voltem a se reagrupar e formem precipitados.

Tabela 1 - Características dos reagentes utilizados na síntese das amostras.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Pureza (%)
Óxido de Ítrio	Y ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9
Carbonato de Bário	BaCO ₃	Mallinckrodt	99,9
Óxido de Cobre	CuO	Aldrich	99
Óxido de Cobre	CuO	Aldrich	99,99
Óxido de Zinco	ZnO	Aldrich	99,9
Óxido de Níquel	NiO ₂	Vetec	99
Ácido Nítrico	HNO ₃	Synth	65
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	Acros Organics	99
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Synth	99,9
Ácido Tartárico	C ₄ H ₆ O ₆	Merck	99,5
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Nuclear	99
Hidróxido de Amônio	NH ₄ OH	Synth	P. A.

Conforme já descrito na seção 2.4.1 e reportado na literatura (MOTTA *et al*, 2008a), o primeiro lote de amostras foi sintetizado usando como sais de partida Y₂O₃, BaCO₃ e CuO, com 99% de pureza, variando-se os agentes de quelação (AQ), sendo utilizado o AC, o EDTA e o AT. Usando a razão molar metal/agente de quelação de 1/3, diluiu-se separadamente os agentes de quelação. Para o EDTA, foi necessário acrescentar hidróxido de amônio (NH₄OH) para que o pH ficasse maior do que quatro, quando se torna solúvel em água. Manteve-se o etilenoglicol (EG) como álcool polihídrico padrão, na proporção de massa AQ/EG de 60/40, pois a princípio, o EG é aquele que apresenta melhor desempenho na formação do complexo polimérico em comparação com outros alcoóis polihídricos (VIVEKANANDHAN *et al*, 2005). Após 30 minutos de agitação, foram adicionadas, para cada uma das soluções, quantidades de NH₄OH até que o pH de cada uma chegasse a 7. Em seguida, a solução foi mantida a 80°C para a evaporação da água e conseqüente formação do gel. A Figura 24 ilustra os passos para a realização da síntese das amostras.

Após a formação do gel polimérico, foram realizados tratamentos térmicos a 200°C, 400°C, 600°C e 900°C com uma taxa de 10°C/minuto durante 30 minutos em ar, com desaglomerações intermediárias (moagens) usando almofariz de ágata. Essas amostras na forma de pó foram então investigadas, neste trabalho, por curvas de magnetização DC em função da temperatura (MxT) e de susceptibilidade AC em função da temperatura ($\chi_{AC} \times T$), a fim de determinar os efeitos da microestrutura e da granularidade nas propriedades de

densidade de corrente crítica intergranular das amostras. A Figura 25 mostra um diagrama resumindo a preparação dessas amostras.

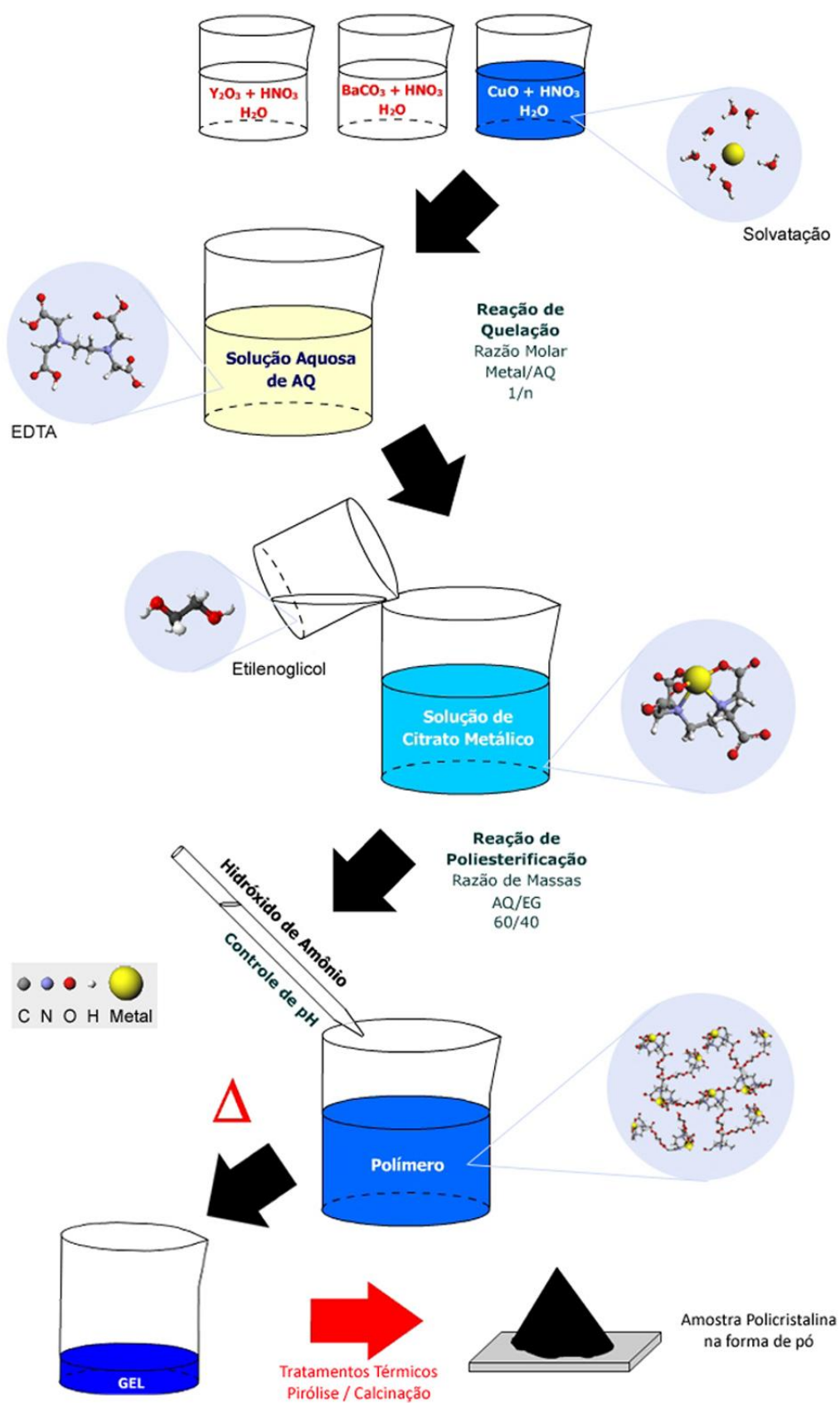


Figura 24 - Diagrama de síntese do Método dos Precursores Poliméricos Modificado.



Figura 25 - Diagrama esquemático das amostras do lote 1.

No segundo lote, utilizou-se nitrogênio como atmosfera de tratamentos térmicos, buscando alcançar amostras com partículas nanométricas, com base nos resultados descritos na seção 2.4.1. Dessa forma, tratamentos nessa atmosfera foram realizados para verificar os efeitos sobre a formação da fase Y-123. Para isso, foram usados como sais de partida Y_2O_3 , $BaCO_3$ e o CuO com 99,99% de pureza, e o EDTA como agente de quelação, usando-se, para uma amostra, a relação metal/EDTA de 1/1 e pH 7. O tratamento térmico inicial foi a 400°C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio, da qual foi separada uma alíquota. Em seguida, mais três alíquotas foram separadas para tratamentos em 750°C, 800°C e 900°C por 2 horas nessa mesma atmosfera (N_2), com uma taxa de aquecimento padrão de 10°C/min. Uma alíquota dessa amostra tratada a 900°C foi novamente tratada termicamente a 550°C por 24 horas em atmosfera de O_2 . Uma nova amostra foi preparada utilizando EDTA, porém a relação metal/EDTA foi alterada para a razão molar 1/3. Essa amostra foi tratada a 400°C por 2 horas e, em seguida, a 850°C por 8h em N_2 .

As cinco amostras resultantes foram estudadas através de medidas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX) e Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a formação e a microestrutura da fase desejada, e de Magnetização DC em função da temperatura (MxT) para verificar suas propriedades supercondutoras. A obtenção das amostras do lote 2 está ilustrado na Figura 26.

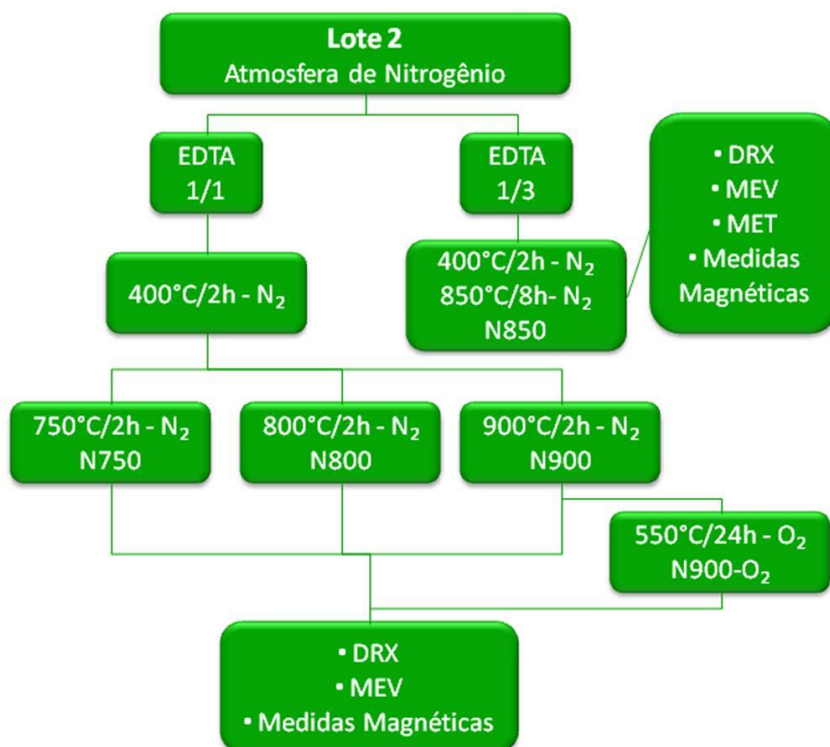


Figura 26 - Diagrama esquemático de preparação das amostras do lote 2.

Visando estudar o efeito do níquel e do zinco como substituintes nos sítios do cobre, como uma granularidade inserida de forma controlada, amostras com a estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$, com os valores de x sendo 0,00, 0,02 e 0,05 e $M = \text{Zn}$ e Ni foram preparadas. Nas estequiometrias apresentadas, supondo uma distribuição homogênea desses átomos substituintes, a relação para $x = 0,02$ seria de um átomo de impureza a cada 150 celas de YBCO e para $x = 0,05$, um átomo de níquel ou zinco a cada 60 celas unitárias.

Essas amostras foram sintetizadas utilizando os sais de partida Y_2O_3 , BaCO_3 e CuO , com 99,99% de pureza, NiO_2 , ZnO e EDTA, como agente de quelação, relação metal/EDTA de 1/3 e pH 7. O tratamento térmico inicial do gel foi a 200°C em ar e, posteriormente, em atmosfera de oxigênio (O_2) a 400°C e 600°C , em seguida, separadas em duas alíquotas, uma tratada em 850°C e outra em 900°C , todos os tratamentos por 4 horas, com uma rampa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Por fim, foi realizado um último tratamento a 550°C em atmosfera de O_2 para homogeneização da estequiometria de oxigênio. Essas amostras foram caracterizadas via DRX, MEV, MxT e susceptibilidade-AC. Os passos de preparação e os respectivos nomes estão ilustrados na Figura 27.

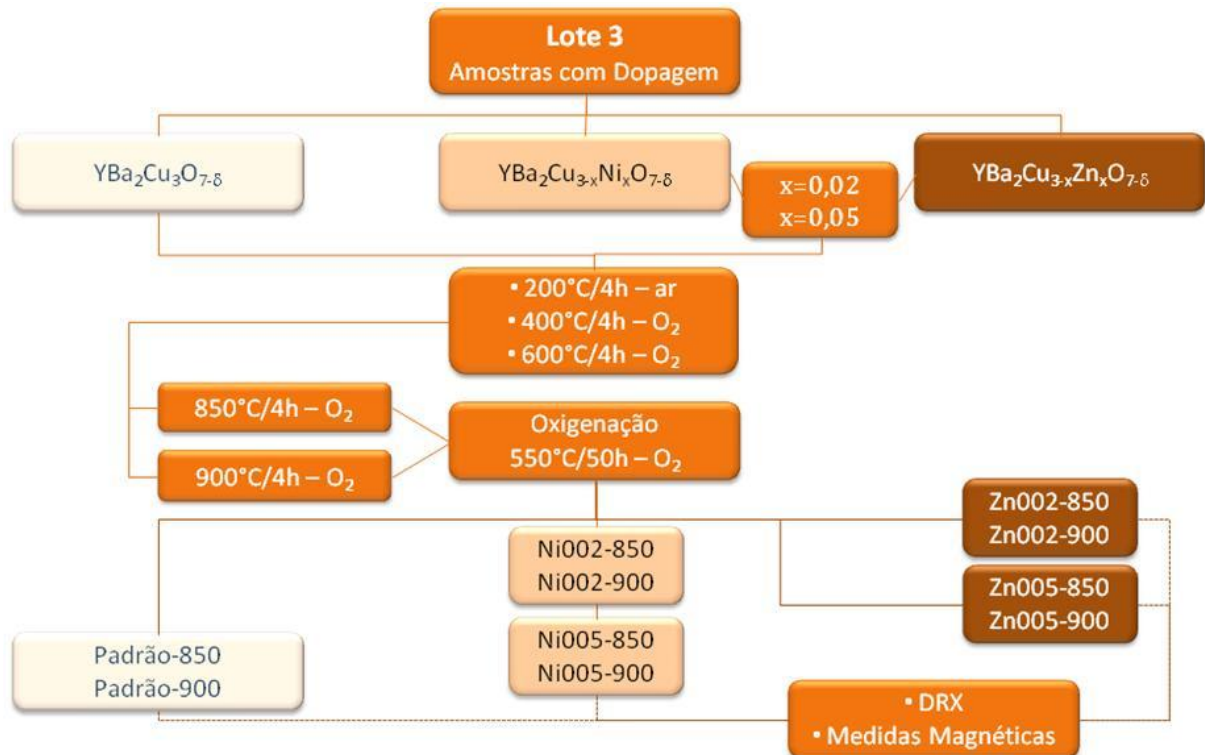


Figura 27 - Diagrama de preparação e obtenção das amostras Padrão e dopadas com Zn e Ni.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização estrutural e microestrutural das amostras foi realizada através das técnicas: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR, sigla do inglês *Fourier Transform Infrared*), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A caracterização magnética foi feita através de Medidas de Magnetização DC e de Susceptibilidade AC. Em seguida, há uma descrição sucinta de cada uma das técnicas.

3.2.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho, também chamada de espectroscopia vibracional, ocorre quando uma molécula absorve radiação e a converte em energia de vibração molecular. Isso ocorre apenas com determinados comprimentos de

ondas, que variam entre 2,5 e 25 μ m, região do espectro eletromagnético chamada de infravermelho médio. Quando a energia incidente é exatamente igual à energia específica de uma determinada vibração molecular, ocorre a absorção da energia pela molécula (DEPT OF CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY, 2002).

O valor dessa energia absorvida pela molécula depende basicamente de três fatores: massa relativa, energia de ligação e geometria dos átomos. Desse modo, certos grupos de átomos apresentam bandas características independentemente da estrutura do restante da molécula, sendo possível identificar os grupos funcionais que compõem a amostra.

O espectro é geralmente mostrado em termos de Porcentagem (%) de Transmitância vs. Número de onda. A transmitância é a razão entre a intensidade transmitida pela amostra e a intensidade incidente sobre ela. Quando a absorção é de 100%, a transmitância corresponde a zero. Número de onda, por sua vez, é o inverso do comprimento de onda incidente.

Para essas medidas foi utilizado um espectrofotômetro Nicolet modelo Cary-17 no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 100 *scans*, utilizando-se sempre a mesma massa das amostras durante as medidas.

3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Um cristal é formado por um conjunto de planos paralelos igualmente espaçados entre si por uma distância interplanar d , com distâncias interatômicas da ordem de angstroms (10^{-10} m). Para ocorrer o fenômeno da difração, o comprimento de onda incidente deve ter essa mesma ordem de grandeza, o que ocorre na região dos raios X do espectro eletromagnético. Assim, o cristal se comportará como uma rede de difração tridimensional.

Quando um feixe de raios X incide sobre um plano do cristal com um ângulo θ , parte dele sofrerá um processo de espalhamento em todas as direções pelos átomos do cristal. Em cada um dos planos ocorrerá esse processo de espalhamento, resultando num

conjunto de ondas espalhas com o mesmo comprimento de onda incidente em todas as direções. Parte desses raios espalhados sofre uma interferência destrutiva ou fracamente construtiva, porém, em ângulos e em um conjunto de planos específicos, os raios X espalhados estarão em fase entre si, resultando em uma interferência construtiva e, portanto, um máximo. Como cada material terá um conjunto de planos com diferentes distâncias interplanares, uma varredura da intensidade pelo ângulo de difração (2θ) pode ser realizada num difratômetro, a fim de localizar os picos que corresponderão a planos específicos permitindo, entre outras informações, a identificação do material. Com esses dados, portanto, é possível estudar a formação e a evolução das fases cristalográficas presentes na amostra (RODRIGUES, 2005).

Um difratômetro Rigaku modelo AFC-7 foi utilizado para realizar as medidas apresentadas na Figura 28, Figura 35, Figura 36 e Figura 54a. Para o resultado apresentado na Figura 58 foi utilizado um difratômetro Rigaku modelo Geigerflex e, para os resultados expostos na Figura 41, Figura 45 e Figura 54b, um equipamento Siemens D-5000, em um intervalo de 2θ de 20° a 90° . O software Crystallographica Search-Match versão 3.0.1.0 da Oxford Cryosystems (OXFORD, 1999) foi utilizado para a identificação das fases através da posição dos picos.

3.2.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) consiste em um canhão que produz um feixe de elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial da ordem de algumas dezenas de kV. 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 a superfície da amostra. Como os elétrons penetram na superfície, um grande número de interações ocorre e pode resultar na emissão de elétrons do material. Se esses elétrons tiverem energia inferior a 50 eV, eles são ditos elétrons secundários, resultantes de interações inelásticas dos elétrons do feixe primário com elétrons da banda de condução dos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Esses elétrons

secundários são coletados por detectores e, dependendo da quantidade, é possível observar pontos de maior ou de menor intensidade. Ao fim da varredura, observa-se uma imagem topográfica da amostra (MALISKA, 2008).

Além dessa imagem, é possível obter a sua composição através da Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS). A partir da interação do feixe de elétrons com a amostra, há a ejeção de elétrons das camadas mais internas dos átomos constituintes do material. Através de uma série de transições permitidas, os elétrons das camadas mais externas preenchem a camada mais interna. A diferença de energia nessas transições é bem característica para cada átomo, podendo haver a emissão de um fóton de raio-X. Como a energia do fóton é específica de cada elemento, ela contém informações sobre a composição química da amostra.

As micrografias mostradas na Figura 30, Figura 32, Figura 37, Figura 38 e Figura 39 foram realizadas num Microscópio Leo Stereoscan 440, com fonte de tungstênio (W), no CCDM (Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais) e as imagens das amostras da Figura 42, Figura 46, Figura 47, Figura 48, Figura 49, Figura 55, Figura 56 e Figura 62 foram feitas num Philips XL-30 FEG (Canhão de Emissão de Campo, do inglês *Field Emission Gun*), com canhão do tipo Schottky de tungstênio (W), no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa), ambos da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). O software ImageJ versão 1.40g (RASBAND, 2008) foi utilizado para encontrar o tamanho médio de grão.

3.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Na técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), um feixe de elétrons é emitido por um filamento e acelerado até altas energias, entre 80 a 300 keV. Esse feixe é direcionado por um sistema ótico composto de lentes magnéticas, bobinas de deflexão e aberturas ao longo de seu caminho, numa coluna a baixa pressão (aproximadamente 10^{-5} Pa), até atingir uma amostra com espessura de até 100 nm. Durante a travessia da amostra, o feixe de elétrons sofre uma série de processos físicos, tais como espalhamento elástico e inelástico e, ao ser transmitido, é direcionado por uma lente

objetiva e projetado sobre uma câmera CCD ou uma tela de fósforo (LAGOS PAREDES, 2008; PADILHA, 2008). O conjunto lente objetiva, abertura da objetiva e lentes intermediárias permite selecionar o padrão de difração ou a imagem da amostra.

O padrão de difração de área selecionada permitirá conhecer a estrutura cristalográfica de uma região da amostra, isto é, se ela é amorfa, cristalina ou policristalina. Já a imagem da amostra é uma projeção em 2D do volume que o feixe atravessou e o contraste nas imagens é devido a diferenças na espessura, na densidade, no coeficiente de absorção, à difração e a campos de tensão (PADILHA, 2008). Essas imagens podem ser de dois tipos: campo claro, cujo feixe transmitido através da amostra também contribui para a formação da imagem, e campo escuro, em que somente os feixes difratados formam a imagem.

A preparação das amostras é fundamental para obter imagens com boa qualidade. O procedimento para sua preparação foi dispersar o pó em álcool metílico e em um ultra-som de alta potência para desaglomerar as partículas. Em seguida, parte da solução foi colocada sobre uma máscara/grade de cobre coberta por um filme de carbono. O álcool metílico evaporou em temperatura ambiente, finalizando o processo de preparação.

As medidas foram realizadas num Microscópio Philips CM120, com fonte de hexaboreto de Lantânio (LaB_6) e tensão de aceleração de 120 kV, no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar (Universidade Federal de São Carlos).

3.2.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS

Empregaram-se duas técnicas para a caracterização da resposta magnética das amostras: a magnetização em campo magnético aplicado constante ($\vec{M}$) e a susceptibilidade AC.

Inicialmente, o momento magnético ($\vec{m}$) de uma amostra é uma grandeza que exprime a resposta dessa a um campo magnético externo aplicado ($\vec{H}$). Para comparar diferentes materiais ou diferentes tamanhos de amostras, a quantidade macroscópica de

interesse é a magnetização ($\vec{M}$), ou seja, o conjunto de momentos magnéticos por unidade de volume ou por unidade de massa:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{m}_i}{V} \quad (3.1)$$

Outra forma de escrever a magnetização é:

$$\vec{M} = \chi_{DC} \vec{H} \quad (3.2)$$

onde χ_{DC} é a susceptibilidade magnética, $\vec{H}$ é o campo magnético uniforme aplicado. Para materiais diamagnéticos, a susceptibilidade é negativa, com um valor entre 0 e -1 (KITTEL, 1996).

As medidas de magnetização DC apresentadas neste estudo foram obtidas da seguinte forma: um campo magnético constante é aplicado na amostra, a qual excursiona através de bobinas de detecção que captam a variação no fluxo magnético convertendo o sinal em momento magnético. A excursão é realizada a cada variação de temperatura e resulta em uma curva $\vec{m} \times T$ (McELFRESH, 1994). Dividindo o momento magnético pela massa da amostra utilizada, obtém-se a Magnetização DC por unidade de massa e uma curva $\vec{M} \times T$ pode ser visualizada. As intensidades do campo magnético utilizadas foram de 10 Oe e 100 Oe pelos procedimentos de ZFC e FC, como descritos na seção 2.2 e Figura 11a. A temperatura crítica considerada ao longo deste trabalho é a de *onset*, onde T_c^{onset} é a temperatura do primeiro ponto com magnetização negativa após a região linear normal.

A técnica de susceptibilidade magnética AC (χ_{AC}), a partir daqui denominada susceptibilidade AC, consiste em aplicar um campo magnético alternado ($h = h_0 \cdot \cos(\omega t)$) na amostra. Dessa forma, a amostra não se movimenta, pois há variação do fluxo nas bobinas de detecção. Essas bobinas são supercondutoras e estão em uma configuração de gradiômetro de segunda ordem, em que uma delas é enrolada no sentido inverso em relação à outra. Como as correntes num supercondutor são persistentes, o sinal entre as bobinas será subtraído, o que resulta apenas na mudança no fluxo magnético devido à variação do momento magnético da amostra como resposta ao campo AC (McELFRESH, 1994), permitindo que a dinâmica do sistema seja estudada (YOUSSIF *et al*, 2000).

Matematicamente, a susceptibilidade AC depende da frequência e do módulo do campo magnético AC aplicado, e pode ser escrita como:

$$\chi_{AC}(f, h) = \chi' + i\chi'' \quad (3.3)$$

ou seja, a componente real χ' corresponde à resposta da susceptibilidade que está em fase com o campo aplicado e a componente imaginária χ'' à resposta fora de fase. Para sistemas calibrados, a resposta de χ' está relacionada à magnetização da amostra e a resposta de χ'' refere-se à energia absorvida pelo material, ou seja, à perda magnética apresentada pela amostra. Assim, amostras monofásicas apresentam apenas uma transição em χ' e apenas um pico em χ'' . Por outro lado, amostras polifásicas apresentam, para cada uma, um conjunto de transições e picos em χ' e χ'' , respectivamente.

Como as amostras neste trabalho estavam na forma de pó, o procedimento de preparação para a realização das medidas magnéticas foi aferir uma massa de aproximadamente 0,03 grama do pó e misturá-lo com graxa de vácuo (Dow Corning®) até uma completa homogeneização. À mistura, foi adicionado algodão para facilitar a evacuação do oxigênio em uma cápsula comercial do tipo utilizada para medicamentos e, em seguida, foi colocada no porta-amostras do equipamento. Esse procedimento foi realizado para garantir que o pó não se moveria dentro do equipamento, o que comprometeria o resultado. Além disso, medidas com diferentes campos magnéticos aplicados (AC e DC) foram realizadas com o sistema cápsula/graxa de vácuo/algodão e as respostas obtidas são desprezíveis, aproximadamente três ordens de grandeza menores do que para as amostras medidas.

As medidas foram realizadas em um Magnetômetro SQUID MPMS-5S da Quantum Design do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho foram divididos em duas partes: Otimização de Síntese e Propriedades Supercondutoras Granulares. Na primeira parte são mostradas as caracterizações estruturais das amostras, compreendendo medidas de DRX, FTIR, MEV, MET e MxT e, na segunda, as caracterizações magnéticas usando susceptibilidade-AC.

4.1 OTIMIZAÇÃO DE SÍNTESE

Como um dos objetivos deste trabalho é otimizar o processo de síntese e os processamentos posteriores para alcançar amostras de YBCO com tamanho de grão nanoscópico e a obtenção de amostras com distribuição de correntes críticas intergranulares estreitas, os efeitos da variação dos agentes de quelação durante a síntese, a utilização de atmosfera de nitrogênio nos tratamentos e a dopagem de amostras com níquel e zinco foram estudados.

Como a síntese do Y-123 utilizando o Método dos Precursores Poliméricos Modificados pode levar à formação de BaCO_3 até aproximadamente 850°C , é fundamental acompanhar a decomposição do carbonato de bário e a formação da fase final desejada, através da identificação das fases presentes no material. Na Figura 28 é apresentada a medida de DRX das amostras preparadas variando-se o agente de quelação, podendo ser o ácido cítrico (AC), EDTA e ácido tartárico (AT). Essas amostras foram tratadas em 900°C por 30 minutos em ar, buscando-se uma melhor fase supercondutora, com a total eliminação do carbonato de bário, que estava presente até 850°C (MOTTA *et al*, 2008a). É possível verificar através desses difratogramas que as três amostras possuem somente a fase cristalina Y-123.

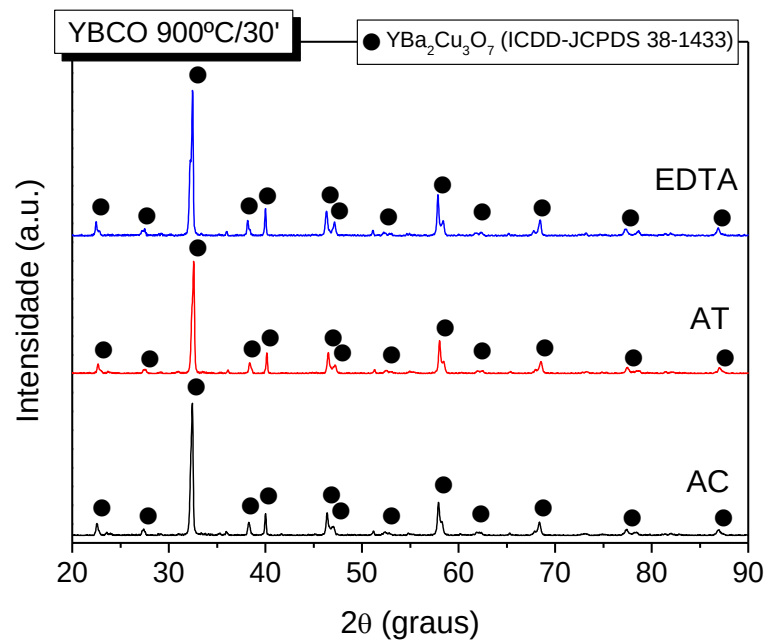


Figura 28 - Difratoograma das amostras preparadas variando-se o agente de quelação, tratadas a 900°C por 30 minutos, já publicado em (MOTTA *et al*, 2008a).

Para obter a resposta supercondutora dessas amostras na forma de pó foram realizadas medidas de Magnetização DC vs. Temperatura, como mostrado na Figura 29. As amostras apresentam diferenças na temperatura crítica de *onset*, principalmente a amostra preparada com AC, cujo T_c^{onset} é aproximadamente 72K. As amostras preparadas com AT e EDTA apresentam valores de T_c^{onset} maiores, de 90K e 92K, respectivamente. Possivelmente, essas diferenças resultam das estequiometrias de oxigênio das amostras, cujos valores obtidos por complexometria ou titração foram de 6,855, 6,925 e 6,955 para o AC, AT e EDTA, respectivamente.

Além da temperatura crítica, outra informação importante a ser observada na Figura 29 é a irreversibilidade magnética das amostras, com relação à realização dos procedimentos de medida ZFC (resfriado na ausência de campo magnético) e FC (resfriado na presença de campo magnético).

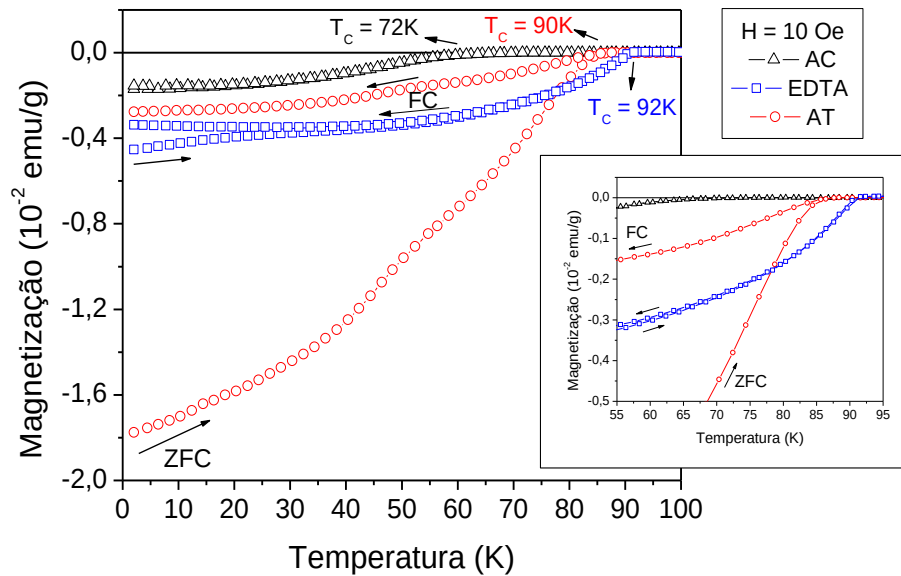


Figura 29 - Medida de $M \times T$, mostrando as diferentes irreversibilidades para as três amostras em pó: AC, AT e EDTA.

Se as amostras fossem completamente homogêneas em suas composições, as curvas ZFC e FC seriam totalmente reversíveis. Isso ocorre até uma temperatura chamada temperatura de irreversibilidade (T_{ir}). Porém, a partir de T_{ir} , a diferença da magnetização entre a medida ZFC e FC mostra a quantidade de campo magnético que fica retido na amostra, mais especificamente em suas inhomogeneidades, como os *weak-links* (WL). Das três amostras, a preparada com AT apresenta a maior irreversibilidade magnética e a temperatura na qual a irreversibilidade se inicia é muito próxima à T_c , como é possível observar no detalhe da Figura 29. A partir dessas medidas de magnetização DC não é possível concluir qual amostra apresenta uma distribuição estreita de defeitos, porém é possível verificar que a amostra AT possui uma maior quantidade deles, que funcionam como centros de aprisionamento de vórtices.

Para verificar o tamanho de partículas dessas amostras foram realizadas análises de MEV, conforme pode ser visto na Figura 30. As micrografias mostram que as três possuem uma distribuição de tamanhos de grão semelhantes entre si. A amostra preparada com AC possui um tamanho médio de aproximadamente 500nm; a imagem da amostra de AT (Figura 30b) possui uma média em torno de 500nm; a preparada com EDTA apresenta grãos maiores, com uma distribuição de tamanhos de aproximadamente 700nm. Analisadas

à luz do MEV, todas elas apresentam os grãos agregados, com tamanho de alguns microns e, conforme mostrado nos difratogramas, somente da fase cristalina Y-123.

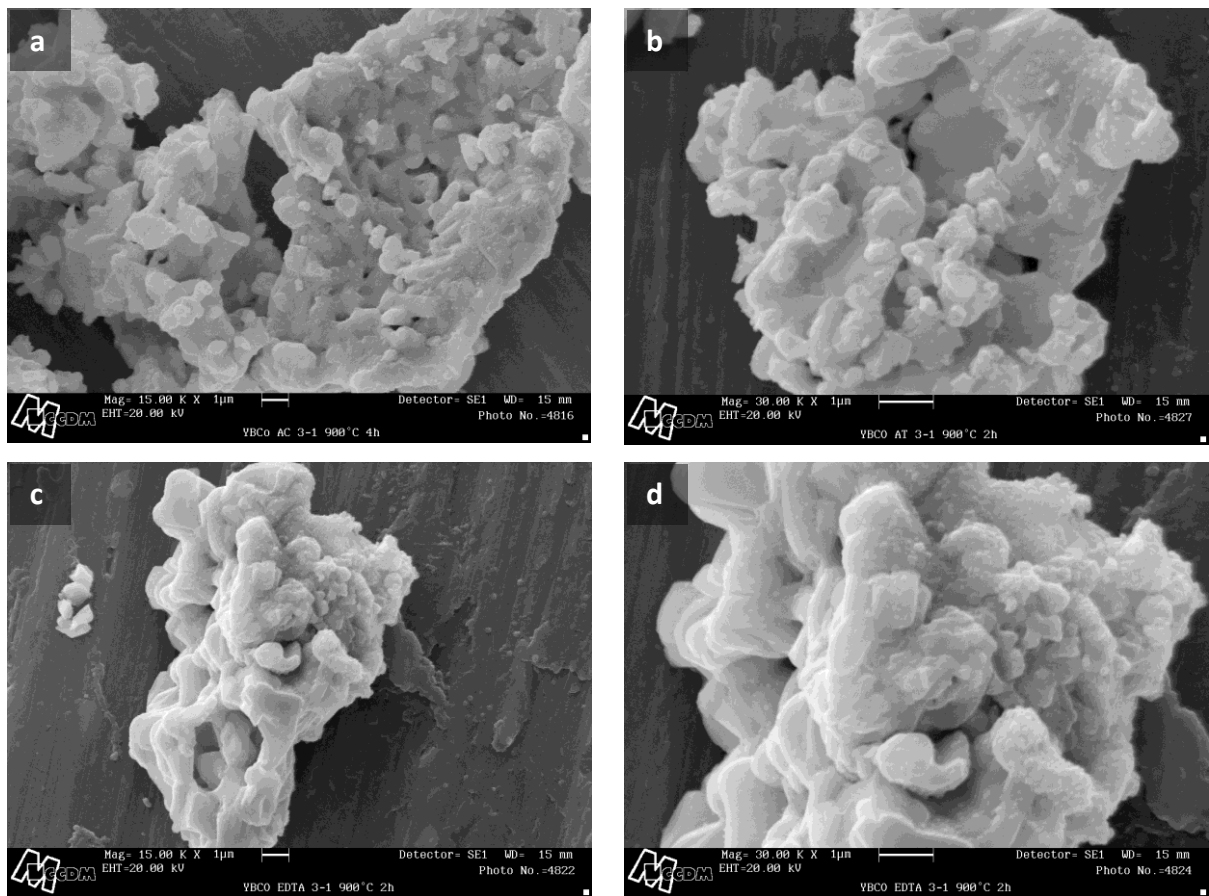


Figura 30 - MEV das amostras preparadas variando-se o agente de quelação, com razão metal/AQ de 1/3 e temperatura final de tratamento térmico a 900°C por 30 minutos em atmosfera de ar. (a) Amostra preparada com AC, (b) Amostra preparada com AT, (c) e (d) amostras preparadas com EDTA.

Na tentativa de diminuir o tamanho de grão de YBCO alcançados usando-se os diferentes agentes de quelação, amostras preparadas com EDTA foram sintetizadas, utilizando a menor temperatura de formação da fase desejada e eliminação de BaCO_3 , conforme experimentos anteriores. Porém, a relação Metal/EDTA utilizada foi de 1/1, baseada no trabalho de Sheen e colaboradores (1997), que usaram essa relação e descreveram bons resultados, apesar de não usarem nenhum álcool polihídrico. Seguindo a metodologia de Chen e colaboradores (CHEN *et al*, 2004), o gel sintetizado foi separado em duas partes, uma para ser tratada a 400°C em ar e outra em atmosfera de nitrogênio a 400°C, ambas por 2h. A amostra preparada em N_2 foi novamente separada em três alíquotas para tratamento posterior em 750°C, 800°C e 900°C também em N_2 por duas horas. Dessa

forma, é possível acompanhar a evolução cristalográfica e o crescimento de grão assim que a fase Y-123 for formada, comparando com o modelo apresentado.

Após o tratamento inicial em 400°C, foram realizadas medidas de FTIR para acompanhar a existência e a decomposição de compostos orgânicos nas amostras, tanto na tratada em ar como na tratada em N₂. Através da Figura 31, é possível verificar que as amostras apresentaram a formação de carbonato de bário, em comparação direta entre os espectros. Usando-se o modelo que consiste em considerar o anion CO_3^{2-} e o cátion Ba^{2+} isolados, o pico em 699 cm⁻¹ refere-se à vibração de deformação no plano do anion CO_3^{2-} ; em 856 cm⁻¹, o pico é referente à deformação fora do plano; em 1060 cm⁻¹ refere-se à vibração de estiramento simétrico e a banda entre 1500-1400 cm⁻¹, à vibração de estiramento assimétrico (PASIERB *et al*, 2001). Nesses gráficos é possível comparar apenas as bandas presentes, pois as massas das amostras utilizadas nos ensaios eram diferentes.

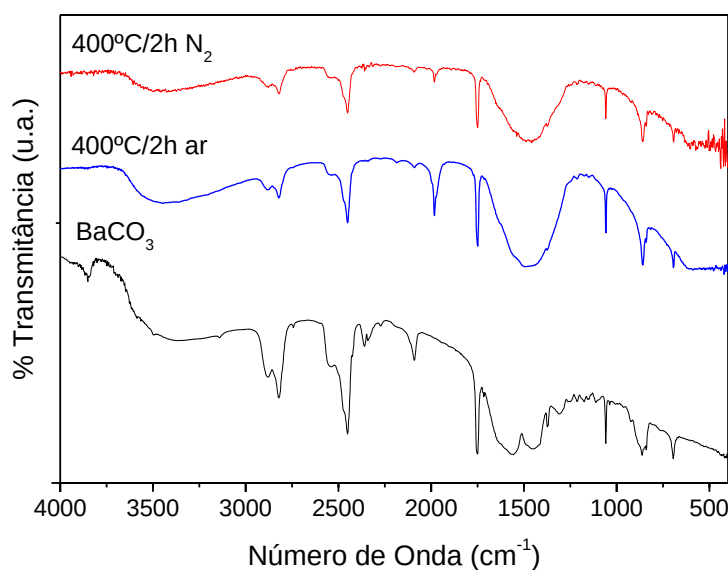


Figura 31 - Espectro de FTIR das amostras tratadas a 400°C/2h em nitrogênio, em ar e também de carbonato de bário para comparação das bandas.

Além das medidas de FTIR, a conformação microestrutural das amostras foi realizada via MEV. As micrografias das amostras apresentaram aspectos diferentes, como pode ser visto na Figura 32. A amostra preparada em ar possui partículas de tamanhos e formas inhomogêneas, enquanto a amostra tratada em atmosfera de N₂ apresenta tamanhos de partículas mais homogêneos e com morfologia arredondada.

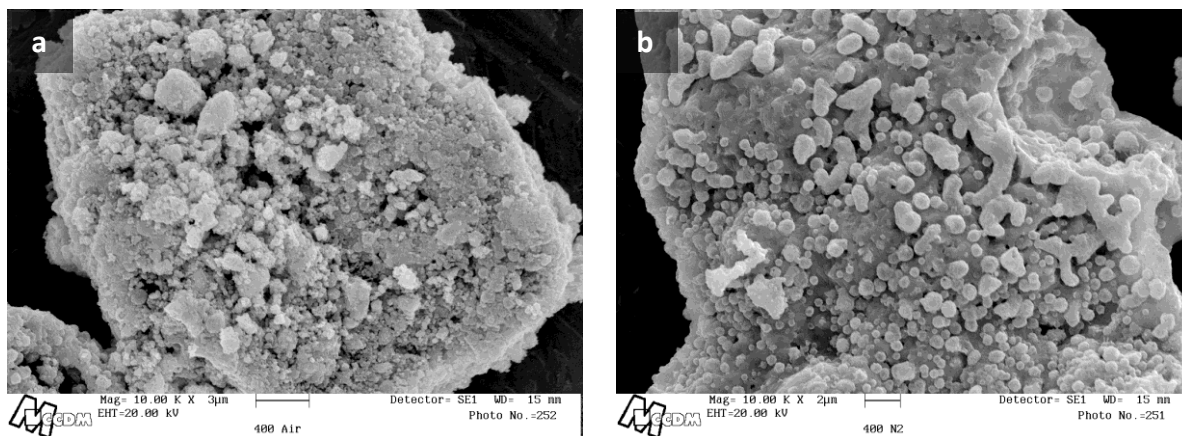


Figura 32 - Micrografias das amostras com relação Metal/EDTA 1/1 e pH 7 tratadas a 400°C por 2 horas em atmosfera de ar (a) e em atmosfera de nitrogênio (b).

Usando os dados de FTIR mostrados acima, para a relação molar Metal/EDTA de 1/1, e comparando com a relação 1/3 apresentada em (MOTTA *et al*, 2008a), ambas preparadas com pH 7 e tratadas a 400°C em ar, é possível verificar as diferentes decomposições dessas amostras em função da carga carbônica. Os espectros são mostrados na Figura 33 e pode-se notar que, para a amostra com a relação 1/3, é possível verificar bandas largas: em 3800-3200 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico do grupo OH sobreposto com a vibração do grupo COOH; em 3200-2800 cm^{-1} referente a $-\text{CH}$, $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$; em 1750-1400 cm^{-1} referente a $-\text{COO}^-$ com os íons metálicos sobrepostos a com a vibração de flexão do $-\text{OH}$, assim como as de 1000-830 cm^{-1} . Portanto, nessa amostra há uma grande quantidade de compostos orgânicos ainda presentes em sua estrutura, diferentemente da amostra com relação 1/1 que apresenta claramente a presença do carbonato de bário sugerindo, inclusive, que essa fase se forma em uma temperatura mais baixa do que 500°C, apresentado por Kakihana (1996).

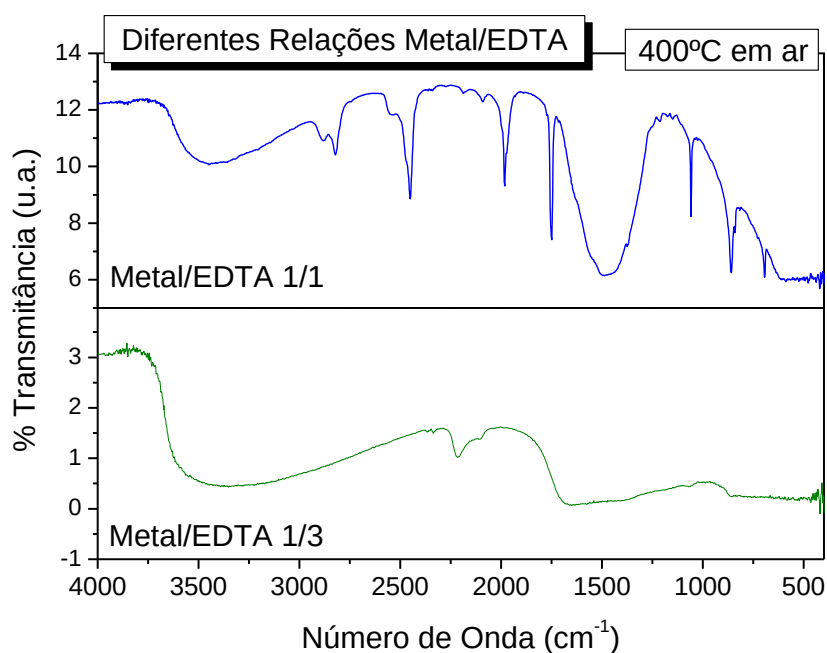


Figura 33 - Comparação entre os espectros de uma amostra preparada com relação Metal/EDTA 1/1 e outra com 1/3 tratadas a 400°C em ar (MOTTA *et al*, 2008a).

Posteriormente, a amostra tratada a 400°C em atmosfera de nitrogênio foi separada e, então, tratada em 750°C, 800°C e 900°C, também por 2 horas em N₂, a partir daqui denominadas N750, N800 e N900, respectivamente. A Figura 34 mostra os espectros de infravermelho dessas amostras, e para a N750, as bandas e picos presentes são característicos do BaCO₃. A amostra N800 possui bandas e picos com menor intensidade, mas é possível identificá-los como pertencentes ao carbonato de bário. Essa comparação é válida aqui pelo fato da massa utilizada nessas medidas ter sido a mesma. Para a amostra N900 não é possível identificar essa fase secundária presente, devido à alta temperatura de tratamento térmico. As ligações entre metal-oxigênio que constituem a fase YBCO estão presentes abaixo de 600 cm⁻¹.

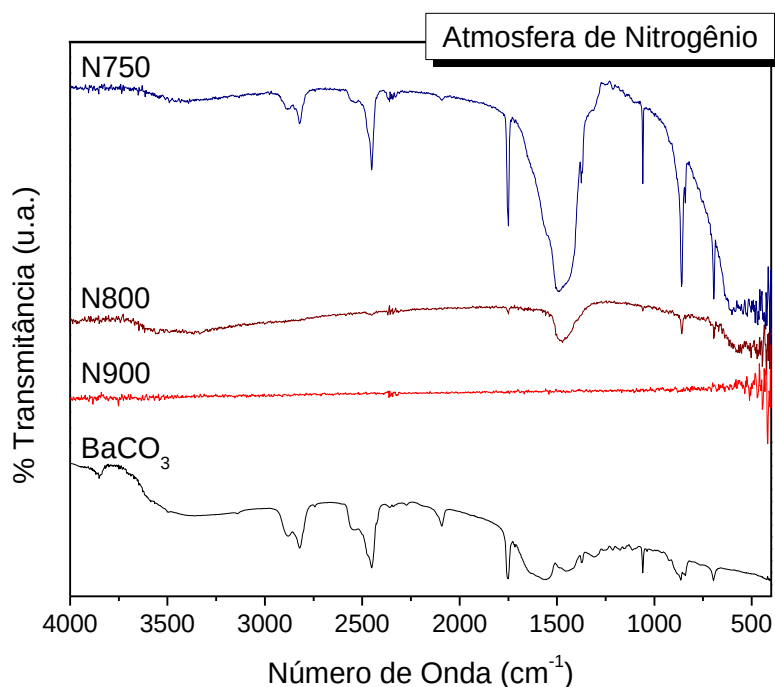


Figura 34 - Espectros de Infravermelho das amostras N750, N800 e N900, medidas com a mesma massa.

Os difratogramas mostrados na Figura 35 corroboram os dados obtidos pelo FTIR para essas amostras. A N750 possui um pico cristalino de BaCO₃, CuO, Y₂O₃ e da fase Y₂BaCuO₅ (Y-211), também chamada de fase verde. Portanto, a essa temperatura e atmosfera não é possível obter o Y-123. A amostra N800 apresenta, da mesma forma, carbonato de bário, como nos dados de FTIR, e também de YBCO em formação, conforme indica o pico na posição 32,613°, principal dessa fase, mas com uma deficiência na estequiometria de oxigênio. A amostra N900 apresenta a fase Y-123 com maior cristalinidade do que a amostra N800, possivelmente com uma estequiometria de oxigênio mais favorável e aparentemente livre de fases secundárias.

Através dos dados obtidos pela análise de DRX, foram estimados tamanhos de cristalito para as amostras tratadas a 800°C e a 900°C utilizando a Equação de Debye-Scherrer (CULLITY; STOCK, 1978). Os valores encontrados foram de 35 nm e 70 nm, respectivamente.

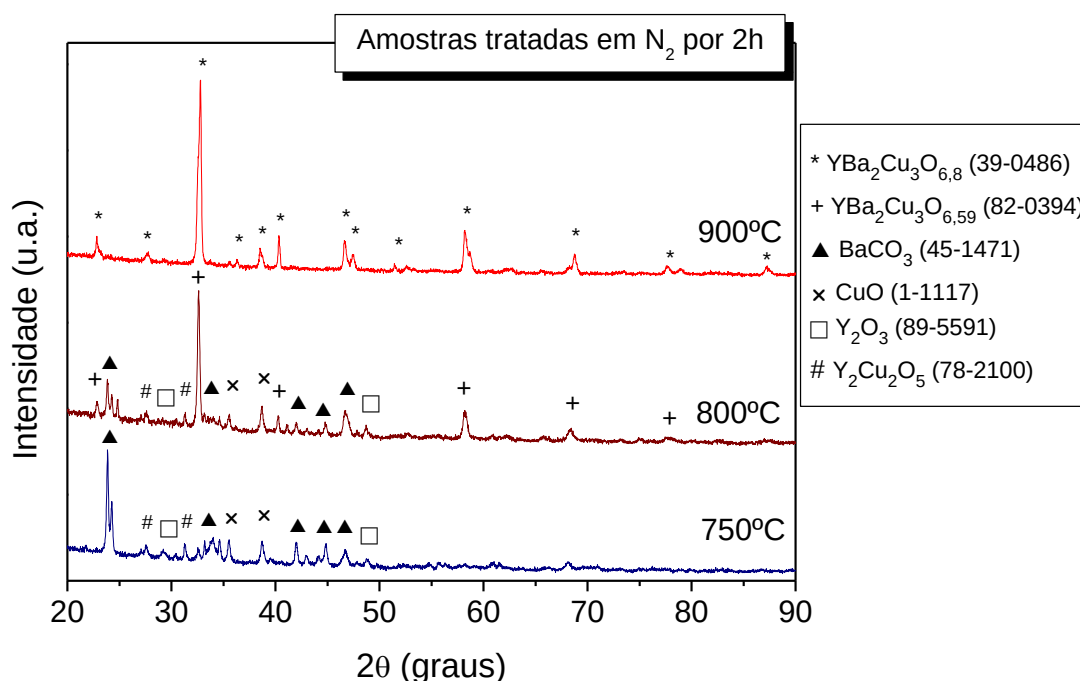


Figura 35 - Difratoograma das amostras preparadas nas três diferentes temperaturas em atmosfera de N₂ por 2 horas. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS.

Como a amostra N900 apresentou melhor formação da fase Y-123, um tratamento térmico foi realizado para eliminação do carbono residual, que, segundo (CHEN *et al*, 2004), pode encontrar-se separado e em volta dos grãos, como mostrado na Figura 23. Esse tratamento térmico foi feito à temperatura de 550°C em atmosfera de oxigênio por 24 horas, com o nome de N900-O₂.

O tratamento térmico realizado na amostra N900-O₂ favoreceu o aparecimento de fases de carbonato de bário, óxido de cobre e óxido de ítrio, conforme difratograma apresentado na Figura 36. Uma possível explicação vem da existência de material amorfo ainda presente na amostra, que reagiu com o novo tratamento térmico, formando essas fases espúrias. Novamente, o tamanho dos cristalitos foi calculado e seu tamanho não se alterou em relação a N900, 70 nm.

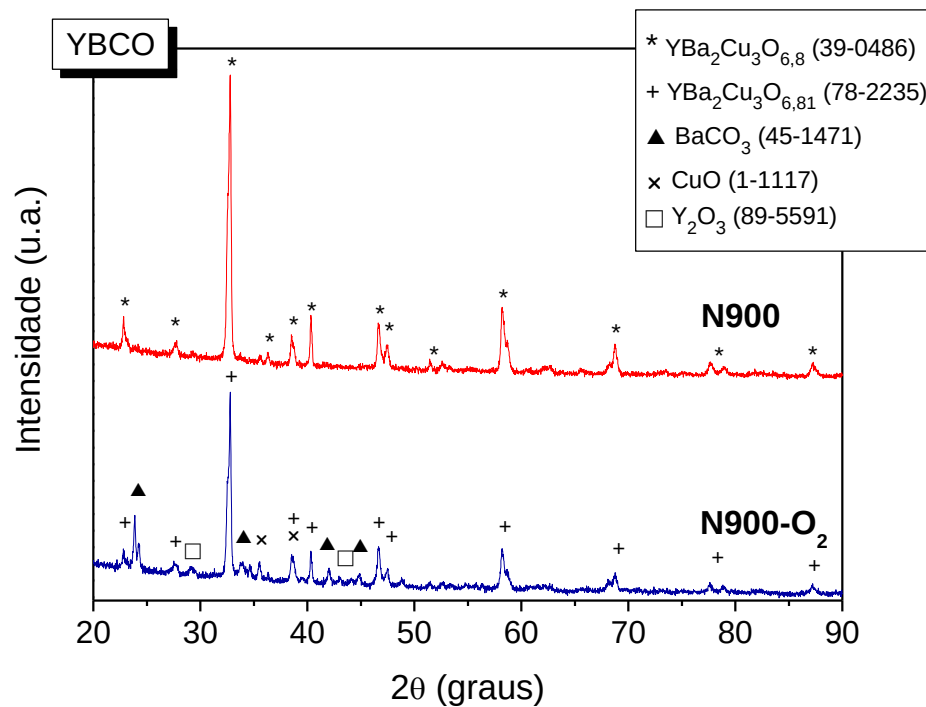


Figura 36 - Difratoograma da amostra tratada a 900°C por 2 horas em atmosfera de nitrogênio e, em seguida, tratada em oxigênio por 24 horas.

A seguir, são mostradas micrografias das amostras N800, N900 e N900-O₂. Na Figura 37 são apresentadas imagens da amostra N800 e é possível distinguir duas diferentes morfologias de grão: um com forma arredondada e outro com formato de agulhas. Provavelmente, esses grãos com formato de agulhas são de fases secundárias presentes na amostra, possivelmente CuO, como mostrado no difratograma da Figura 35. O tamanho médio de grão para os de morfologia arredondada está em torno de 500 nm e, para as agulhas, de 1 μm de comprimento.

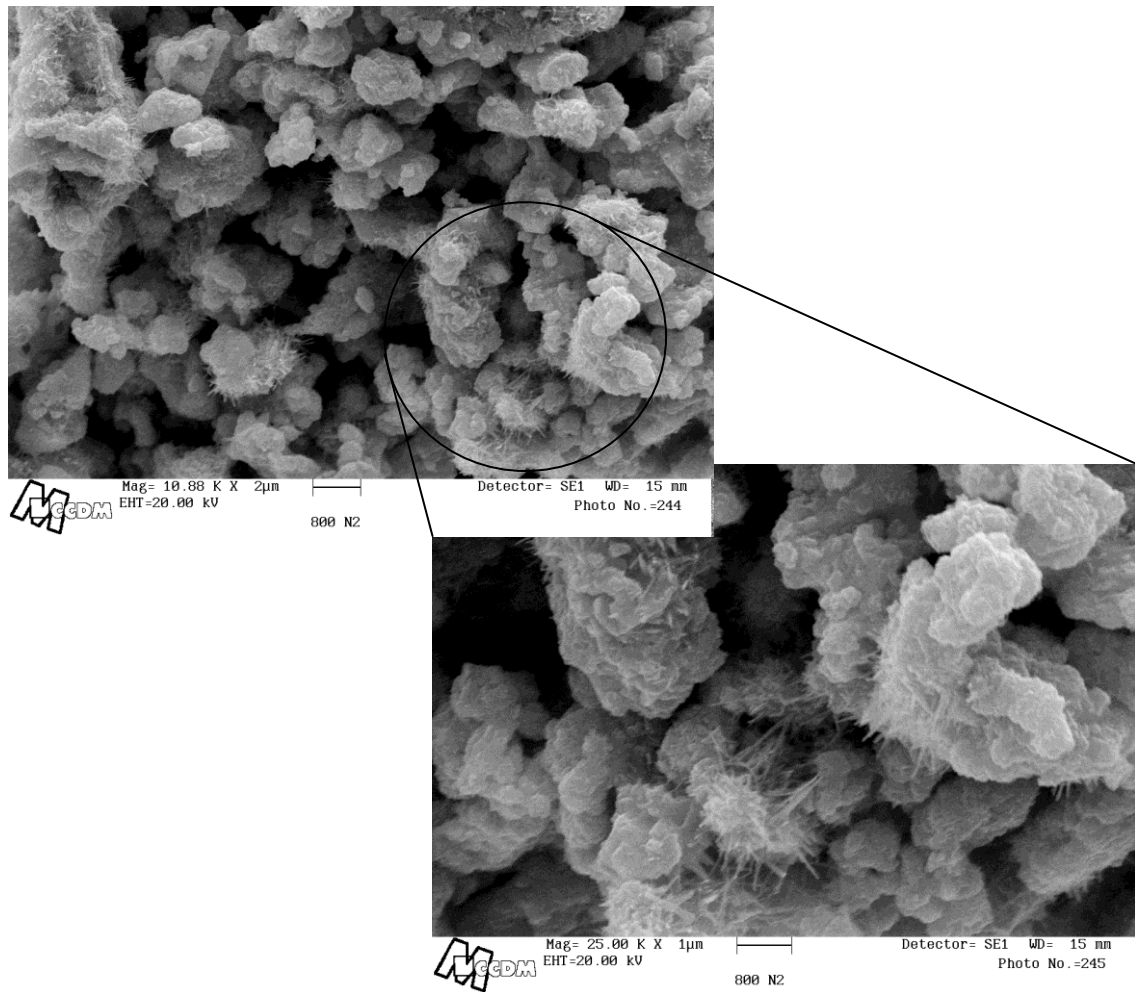


Figura 37 - Micrografia para a amostra preparada em atmosfera de nitrogênio em 800°C por 2 horas.

A Figura 38 mostra as micrografias da amostra N900 que apresentam partículas agregadas, porém com uma distribuição homogênea de tamanhos e formas, com aproximadamente 400 nm. Nessas micrografias não foram mais observadas partículas com formato de agulha, indicando que, possivelmente, uma fase secundária, que corresponderia aos grãos nesse formato, pode não estar mais presente na amostra.

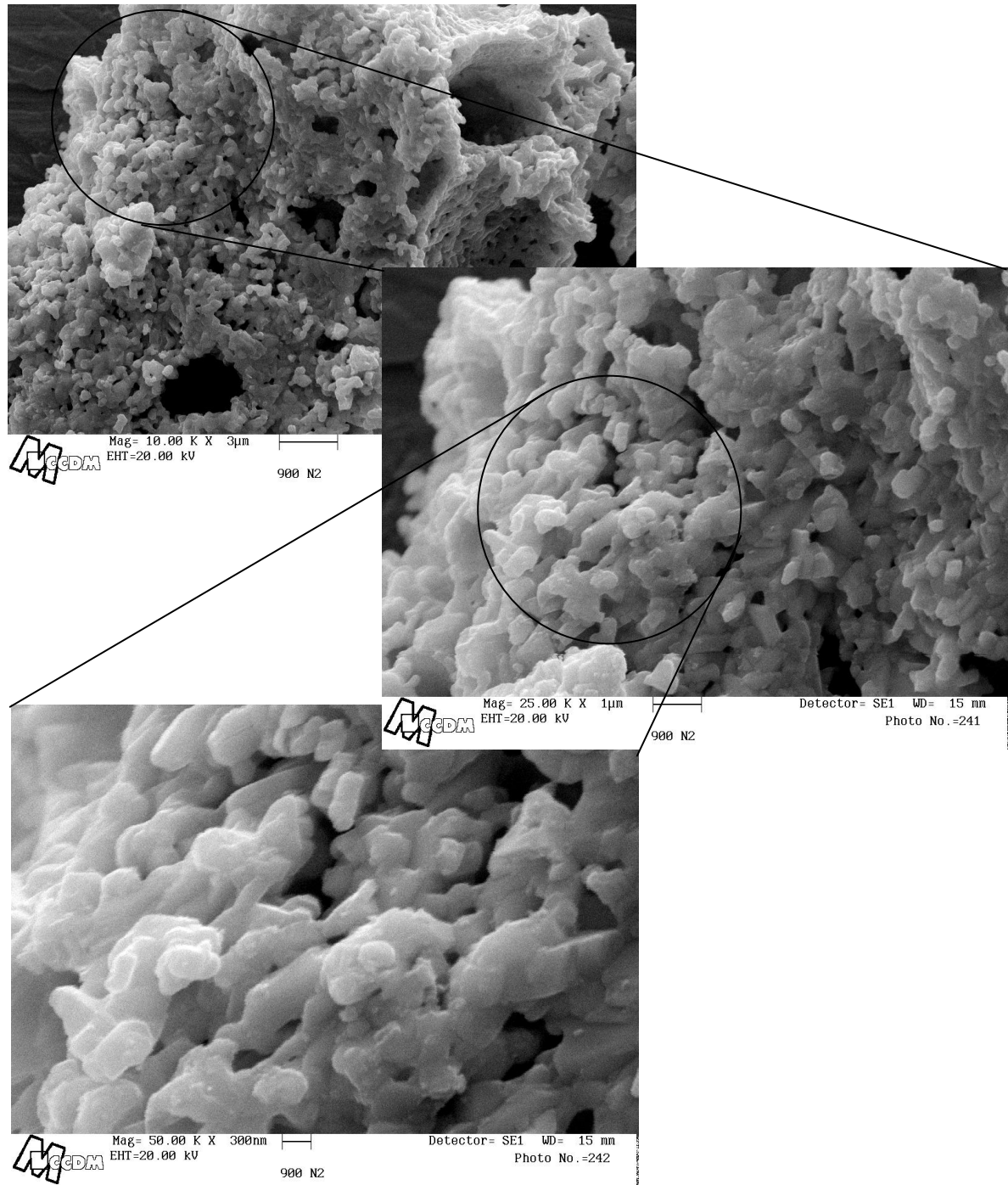


Figura 38 - Micrografia da amostra tratada em atmosfera de nitrogênio a 900°C por 2 horas.

Micrografias para a amostra N900-O₂ são mostradas na Figura 39. O tamanho de partícula é 450 nm, praticamente o mesmo da amostra N900. Porém, a morfologia das partículas é menos homogênea, apresentando tamanhos variados. Isso se deve, provavelmente, ao reaparecimento de fases secundárias identificadas na Difração de Raios X.

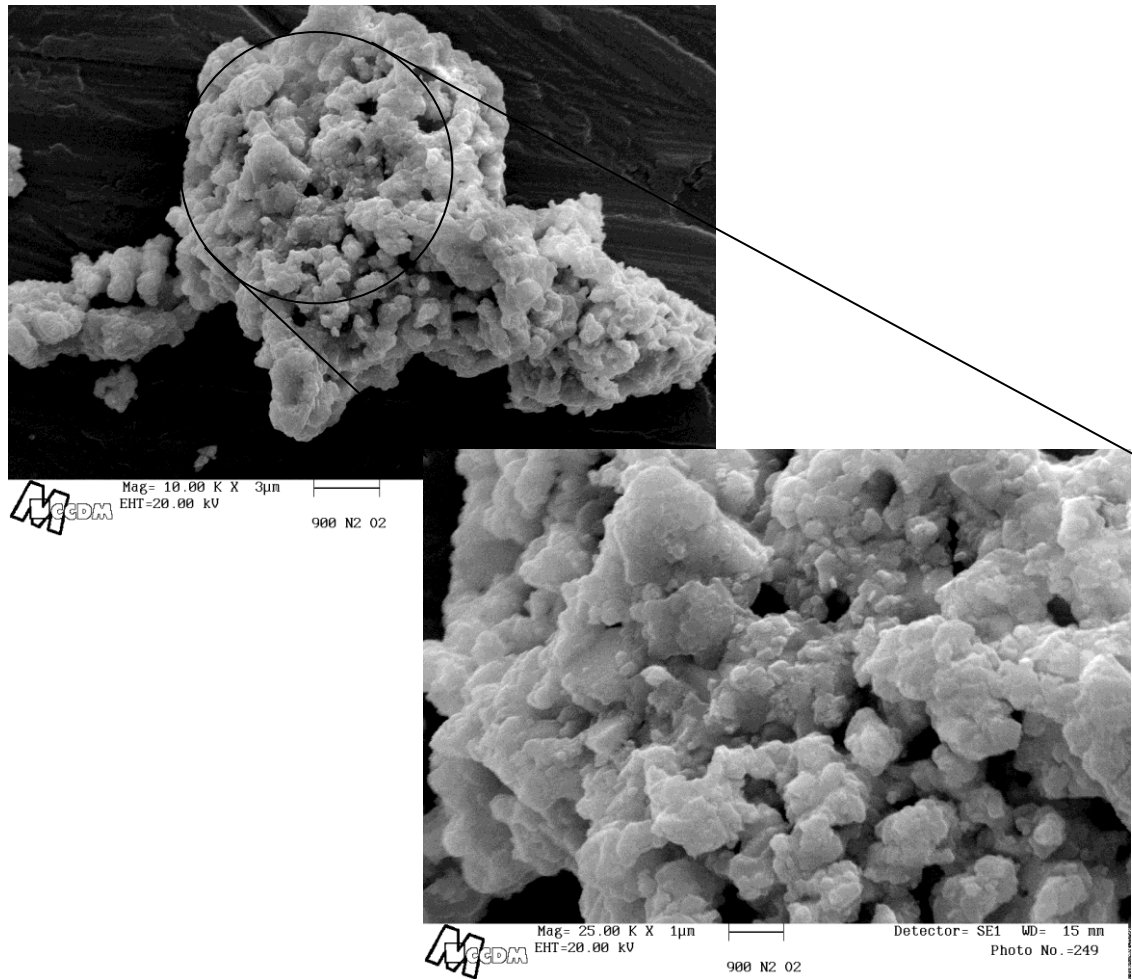


Figura 39 - Micrografia da amostra N900 posteriormente tratada 24 horas em atmosfera de oxigênio a 550°C.

Assim, os resultados atingidos nos sistemas binários para o tratamento em nitrogênio e que já apresentavam tamanhos de grão nanoscópicos foram bastante promissores. Para o sistema Y-123, o resultado não foi o mesmo, mas as micrografias da amostra N900 mostraram menores tamanhos de partícula do que para outras amostras preparadas à mesma temperatura em outras atmosferas. O tratamento posterior em oxigênio fez surgir novamente fases secundárias, dificultando a homogeneização da estequiometria de oxigênio e, portanto, criando uma série de defeitos não controlados na amostra. As principais dificuldades devem ser por causa de sua estrutura cristalográfica bem mais complexa e a formação da fase de BaCO_3 , que é estável até altas temperaturas e concorre com a formação da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Na amostra N900, os defeitos decorrentes do contorno de grão são grandes, devido à sua grande área superficial e, além disso, a região intragranular não possui estequiometria de oxigênio homogênea.

As propriedades magnéticas são claramente afetadas pelo tratamento posterior em oxigênio. O diamagnetismo da amostra diminuiu e torna-se claro para o campo magnético aplicado de 100 Oe, porém a temperatura crítica supercondutora de *onset* se mantém em 92 K (Figura 40).

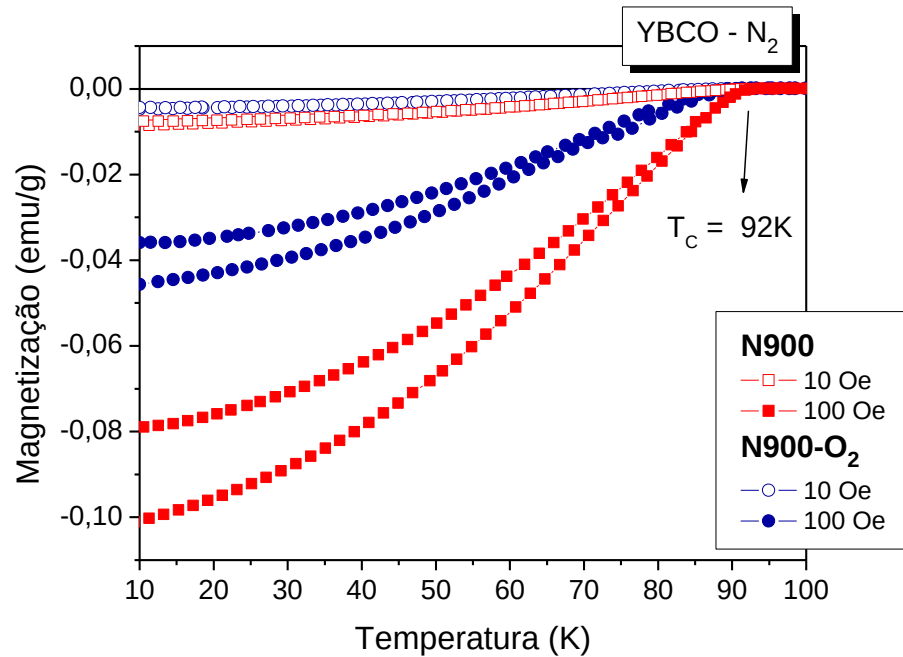


Figura 40 - Comparação entre a amostra N900 e a amostra tratada posteriormente em oxigênio por 24 horas.

Ainda em atmosfera de nitrogênio, uma amostra foi preparada usando EDTA e pH 7, mas com uma relação Metal/EDTA 1/3. Essa amostra foi tratada em 400°C por duas horas e, em seguida, em 850°C por 8 horas, chamada de N850. Ela foi preparada buscando-se aumentar a quantidade de carbono em volta do grão e tentar formar a fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em uma temperatura menor. O tamanho de grão e microestrutura foi analisado usando MEV e MET.

A Figura 41 mostra as fases presentes sendo possível notar que há várias fases secundárias: o BaCO_3 , CuO , Y_2O_3 e BaCuO_2 . Em outras atmosferas de tratamento térmico é comum encontrar apenas o carbonato de bário. Portanto, a provável presença de carbono residual, mesmo em altas temperaturas, devido ao uso da atmosfera de nitrogênio, leva a formação de um maior número de fases secundárias.

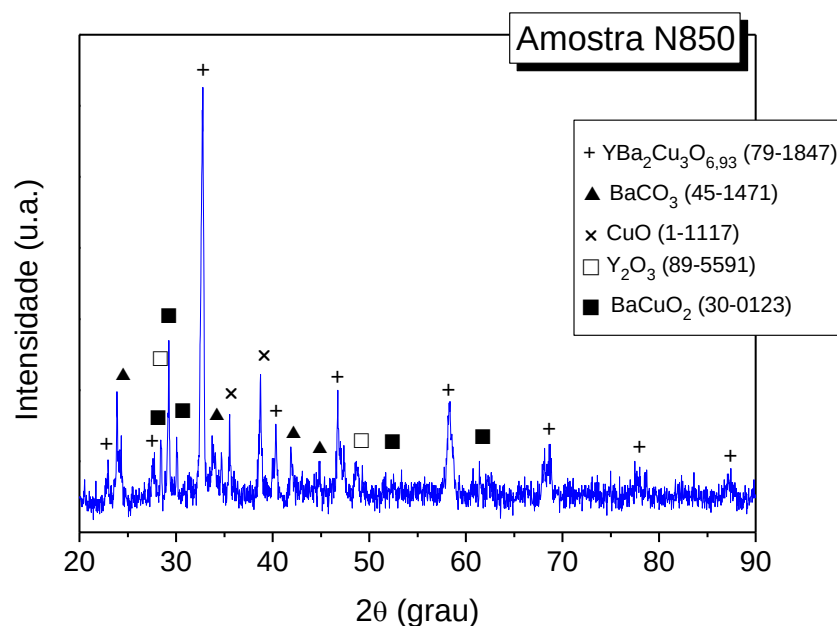


Figura 41 - Difratoograma da amostra preparada usando Metal/EDTA 1/3 e tratada em atmosfera de N_2 a 850°C .

As micrografias mostradas na Figura 42 mostram a microestrutura e a medida de EDS realizada acoplada ao MEV. É possível verificar na Figura 42a que a microestrutura apresenta tamanhos de grão variados, provavelmente de diferentes fases. Em duas regiões mostradas, foram realizados os ensaios de EDS. A região 1 em (a) tem seu EDS mostrado em (b) e indica a presença dos elementos: bário, cobre, ítrio, ouro e alumínio. O ouro é resultado da preparação da amostra para o recobrimento do material e o alumínio, por sua vez, refere-se ao porta-amostras. Não foi possível obter o resultado quantitativo dos elementos, pois o pico do ouro é muito próximo ao do ítrio, o que interferiu na quantidade final deste.

A Figura 42c mostra o EDS da região 2 de (a). É possível verificar que as contagens de Ba e Cu são muito maiores do que para a do ítrio, o que parece indicar a existência de uma fase secundária pobre de ítrio, provavelmente cuprato de bário (BaCuO_2), identificada no difratograma da Figura 41. Em (d) é possível verificar outro agregado da amostra, com o seu espectro de EDS apresentado em (f), mostrando a presença de Y, Ba e Cu. A Figura 42e mostra o aumento da região de (d) e é possível verificar a presença de grãos nanoestruturados. O fato de (e) mostrar uma borda nos contornos dos grãos poderia ser o indício de uma capa de carbono devido ao tratamento térmico em nitrogênio, porém esses

resultados não se confirmaram através das medidas com o microscópio de transmissão (a seguir) e refere-se, portanto, ao recobrimento com ouro.

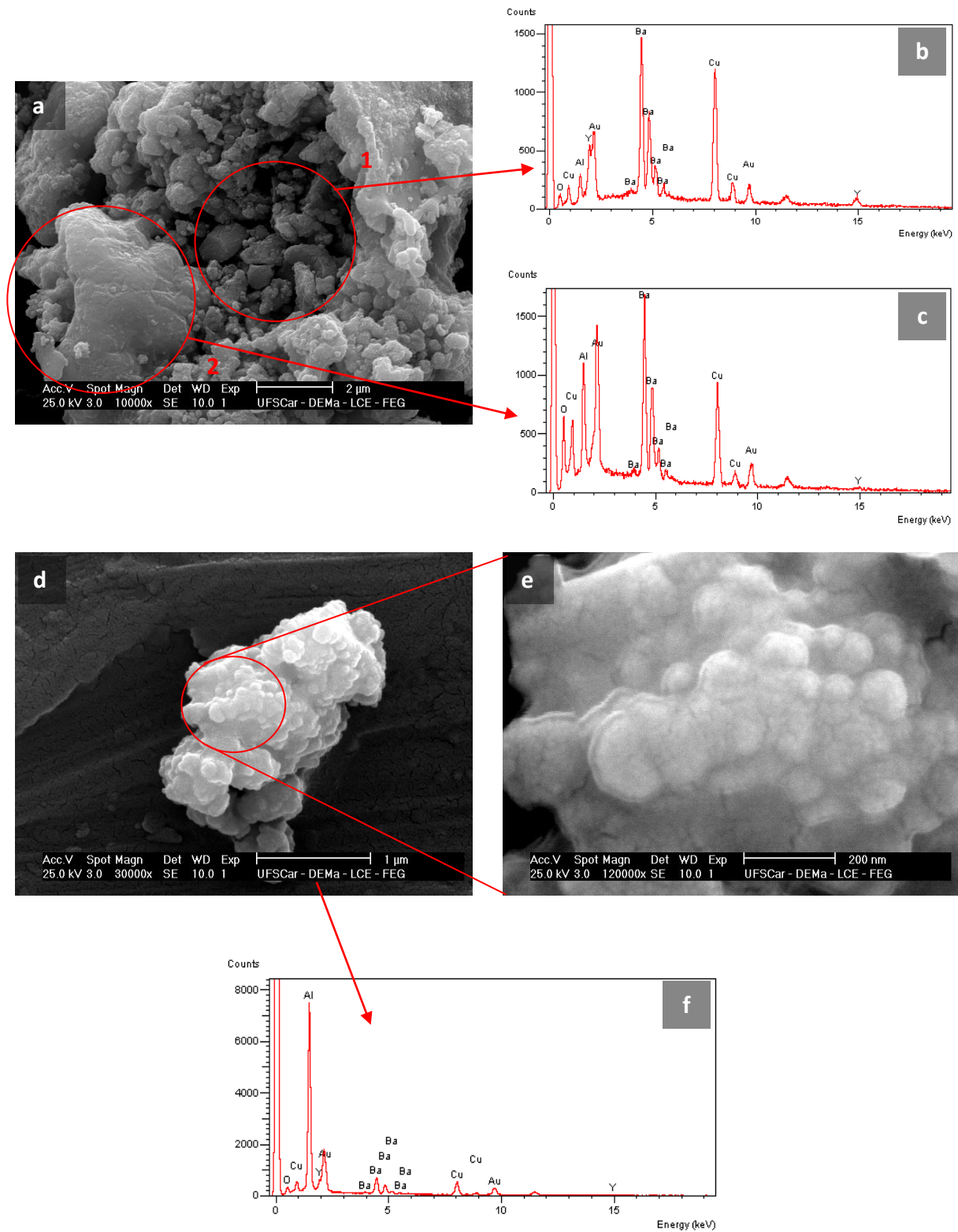


Figura 42 - Micrografias da amostra N850 mostrando um agregado (a). Em (b) e (c) figuras de EDS das regiões em (a) indicadas. (d) mostra um agregado menor, aumentado em (e), com EDS em (f).

Para comprovar e observar melhor a estrutura nanoscópica da amostra N850 foram realizadas micrografias com o Microscópio Eletrônico de Transmissão, mostradas na Figura 43. Em (a), é possível verificar a presença de nanopartículas arredondadas com o tamanho médio de 68 nm e em (b) é possível constatar a presença de um agregado de partículas com uma distribuição de tamanhos bimodal, de 71 nm e 170 nm, podendo ser de diferentes fases presentes.

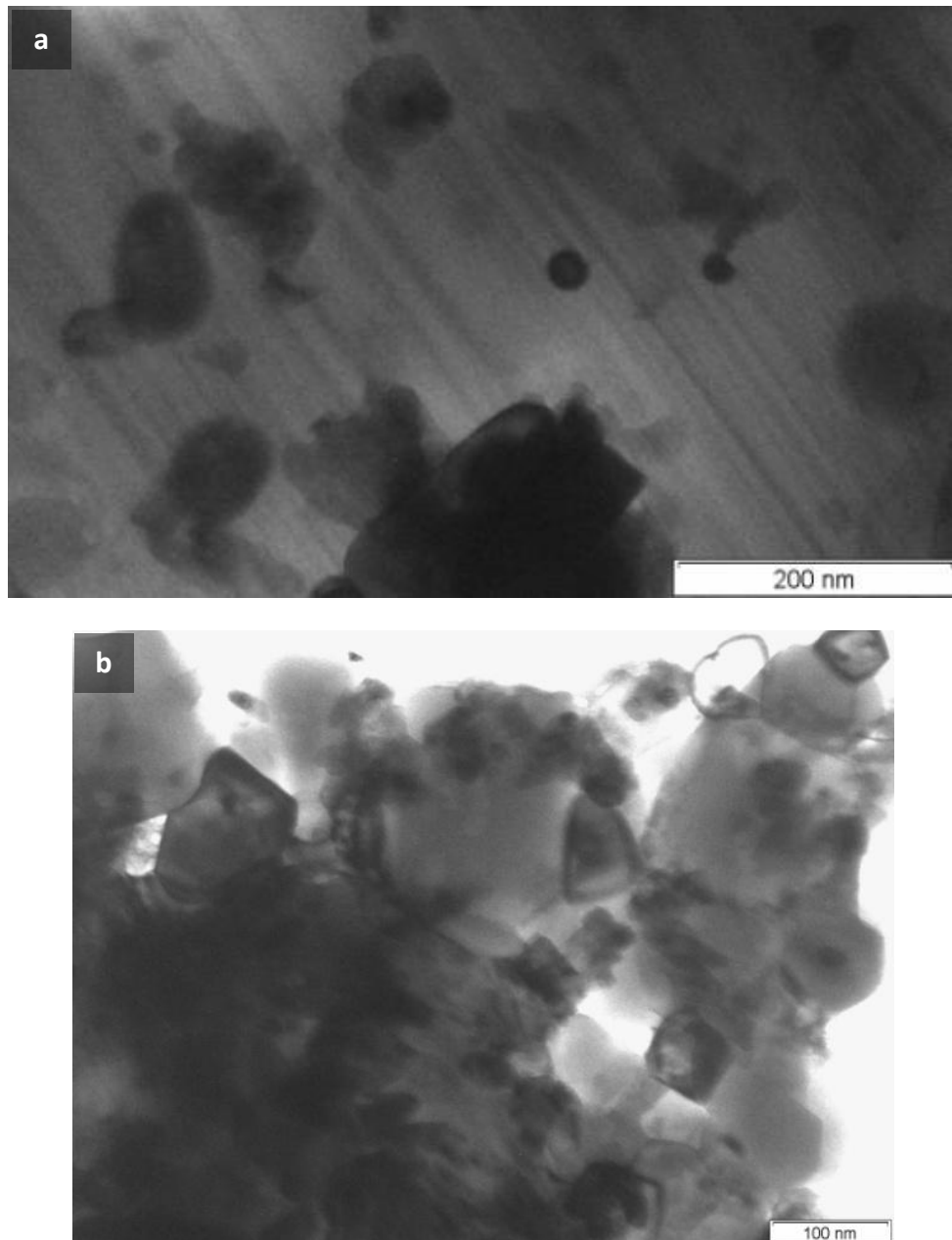


Figura 43 - Micrografias em campo claro realizadas no Microscópio Eletrônico de Transmissão da amostra N850 em diferentes regiões.

Para verificar as propriedades supercondutoras dessa amostra, na Figura 44 são mostradas medidas de magnetização DC em função da temperatura em dois campos aplicados, 10 Oe e 100 Oe. A temperatura crítica de *onset* dessa amostra é de 85 K, demonstrando haver, então, grãos supercondutores com boa estequiometria de oxigênio e temperaturas de irreversibilidade de 60 K e 84 K, respectivamente. Isso indica que a estequiometria de oxigênio no intragrão possui variações, já que a amostra não passou por um tratamento térmico de homogeneização. Abaixo de 30 K verifica-se um sinal paramagnético somando-se ao sinal diamagnético, que é a resposta magnética de uma ou mais fases secundárias presentes. Comparando com a amostra N900, o sinal supercondutor é aproximadamente três ordens de grandeza menor.

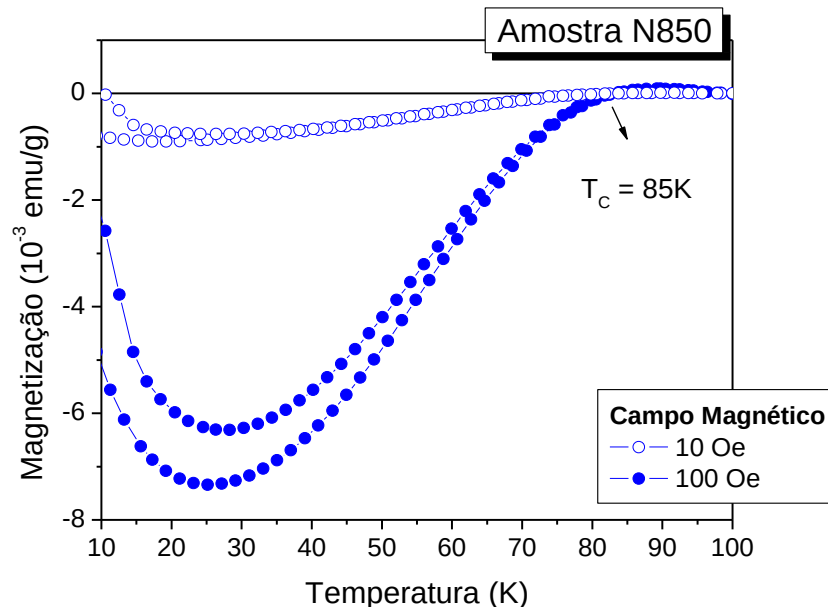


Figura 44 - Magnetização DC vs. Temperatura da amostra N850.

A amostra N850 apresenta a fase Y-123, porém a quantidade de defeitos é muito grande, tanto pela presença das várias fases secundárias, quanto pela inhomogeneidade da estequiometria de oxigênio. O fato de haver grãos nanométricos também contribui, já que a razão entre o volume e a área diminui e torna os contornos de grão mais aparentes. Isso, provavelmente, vai resultar numa distribuição de correntes críticas largas devido ao caráter não-controlado desses defeitos.

Buscando estudar a inserção de defeitos de forma controlada, substituiu-se parcialmente o cobre por níquel e zinco. Prepararam-se amostras com a estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{7-\delta}$, com $\text{M} = \text{Ni}, \text{Zn}$ e $x = 0,00, 0,02$ e $0,05$ tratadas em 850°C e 900°C por 4 horas em atmosfera de oxigênio e, em seguida, tratadas por cinquenta horas a 550°C em atmosfera de O_2 , buscando homogeneizar a estequiometria de oxigênio. A criação dessas soluções sólidas substitucionais permite compreender as relações entre os defeitos intrínsecos à amostra (criação de centros de aprisionamento ou *pinning* unidimensionais) e seus efeitos sobre a resposta magnética das amostras.

A substituição do cobre por níquel e por zinco no YBCO tem sido bastante estudada por dois motivos principais: sítio de substituição e influência do momento magnético. Apesar de certa discordância na literatura quanto ao sítio de substituição Cu(1) ou Cu(2), o Ni parece preferencialmente substituir o sítio Cu(2) no plano de Cu-O (SKAKLE, 1998; SHLYK et al, 2005) e o Zn parece substituir os dois sítios aleatoriamente (SKAKLE, 1998; ADACHI et al, 2001), porém, os comportamentos inversos também são citados (SKAKLE, 1998). Uma determinação precisa do sítio substituído é extremamente difícil, já que a quantidade substituída é pequena para apontar o local com precisão (ADACHI et al, 2001). Quanto ao momento magnético, o níquel possui um momento não nulo e o zinco, nulo. Porém, a redução de T_c ocorre de forma mais drástica para o último, indicando que o momento magnético parece não ser o fator determinante desse resultado no YBCO. Na análise de T_c , devem-se levar em consideração as possíveis inhomogeneidades na estequiometria de oxigênio das amostras. (SKAKLE, 1998).

Inicialmente, houve a preparação das amostras ditas padrão, ou seja, que não possuíam nenhum átomo substitucional para comparar seus efeitos. Elas foram preparadas em tratamentos térmicos de 200°C em ar, 400°C e 600°C em atmosfera de oxigênio com moagens intermediárias em almofariz de ágata para homogeneizar a amostra. Então, a amostra foi separada e tratada em diferentes temperaturas: 850°C e 900°C por 4 horas em atmosfera de O_2 , sempre com uma rampa de aumento de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida, foi feito um tratamento para homogeneização da estequiometria de oxigênio em 550°C por 50 horas (BOURDILLON e BOURDILLON, 1994). Esses tratamentos térmicos tornaram-se padrão para as amostras desse terceiro lote.

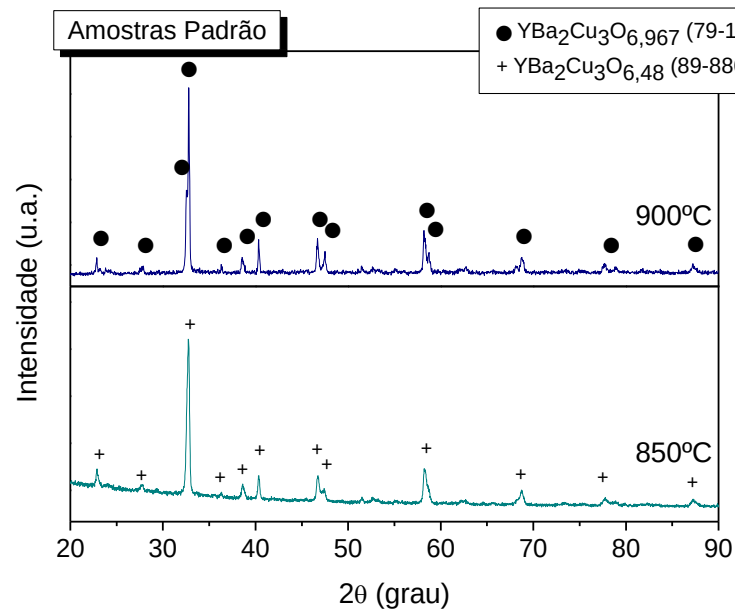


Figura 45 - Difratomogramas das amostras Padrão-850 e Padrão-900.

As amostras Padrão apresentam a fase Y-123 bem formada, como pode ser visualizada no difratograma da Figura 45. Não é possível observar a presença da fase de carbonato de bário em quantidades significativas mesmo na amostra tratada em 850°C.

As micrografias das amostras preparadas sem a adição de níquel e tratada a 850°C são mostradas na Figura 46. Verifica-se que as partículas apresentam distribuição de tamanho homogênea, em torno de 0,5 µm, com os contornos entre elas bem definidos.

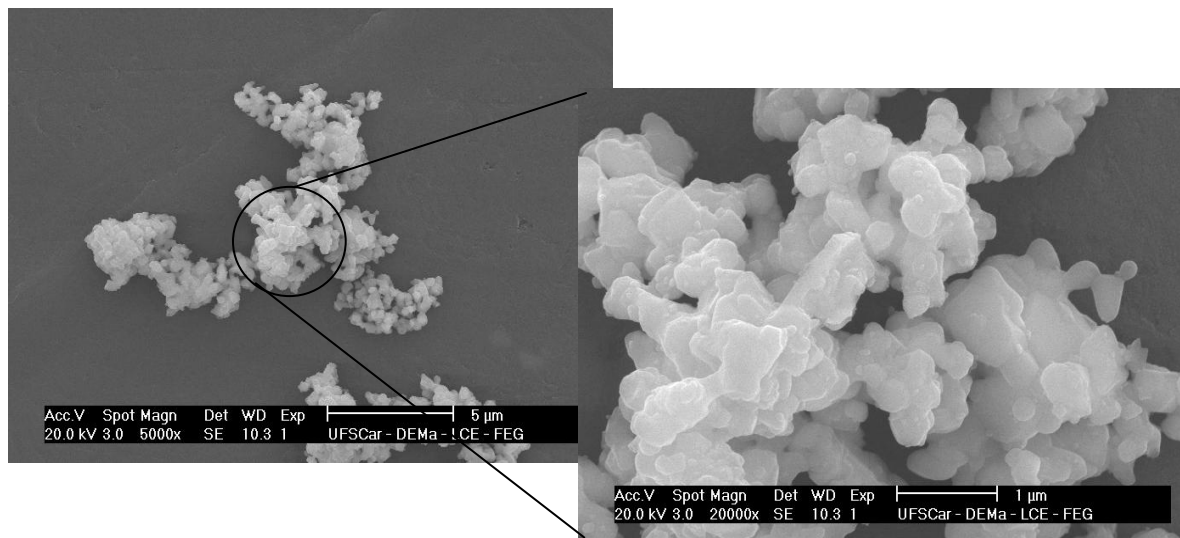


Figura 46 - Imagens de MEV para a amostra tratada a 850°C sem dopagem e, no detalhe, microestrutura aumentada.

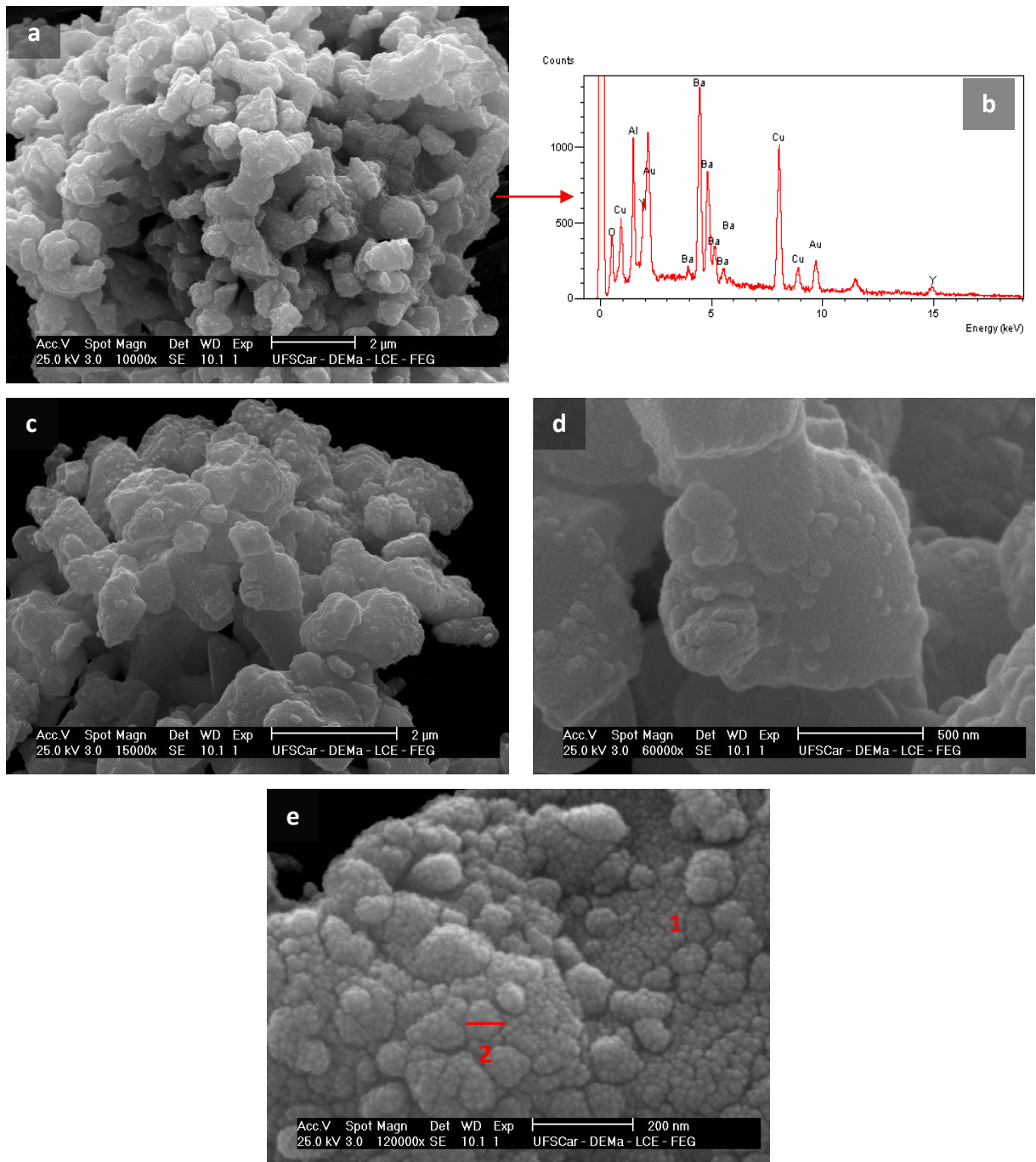


Figura 47 - Micrografias de MEV realizadas com recobrimento de ouro (a), (c), (d) e (e), e espectro de EDS da amostra Padrão-900 (b).

Na Figura 47, são mostradas as micrografias de MEV para a amostra Padrão-900 com recobrimento de ouro. Em (a), um agregado é mostrado e é possível observar que ele possui grãos com uma distribuição aproximadamente homogênea de tamanhos. Outra característica desse agregado é a presença de uma subestrutura sobre sua superfície. Na Figura 47b é mostrado o espectro de EDS de (a) com os elementos Y, Ba e Cu presentes. Na imagem (c), outro agregado apresenta essa mesma subestrutura sobre a superfície das

partículas, que pode ser observada com mais detalhes nas imagens (d) e (e). Em (e) é possível identificar duas estruturas: em (1), uma subestrutura arredondada e menor, com um tamanho médio de 25 nm e em (2), uma estrutura maior e mais recortada (não-arredondada) recoberta pela subestrutura (1), com um tamanho médio de 82 nm. Para interpretar essas estruturas, é preciso levar em consideração que a amostra foi recoberta com ouro e, portanto, é possível que sejam características da amostra estudada ou resultado dessa deposição.

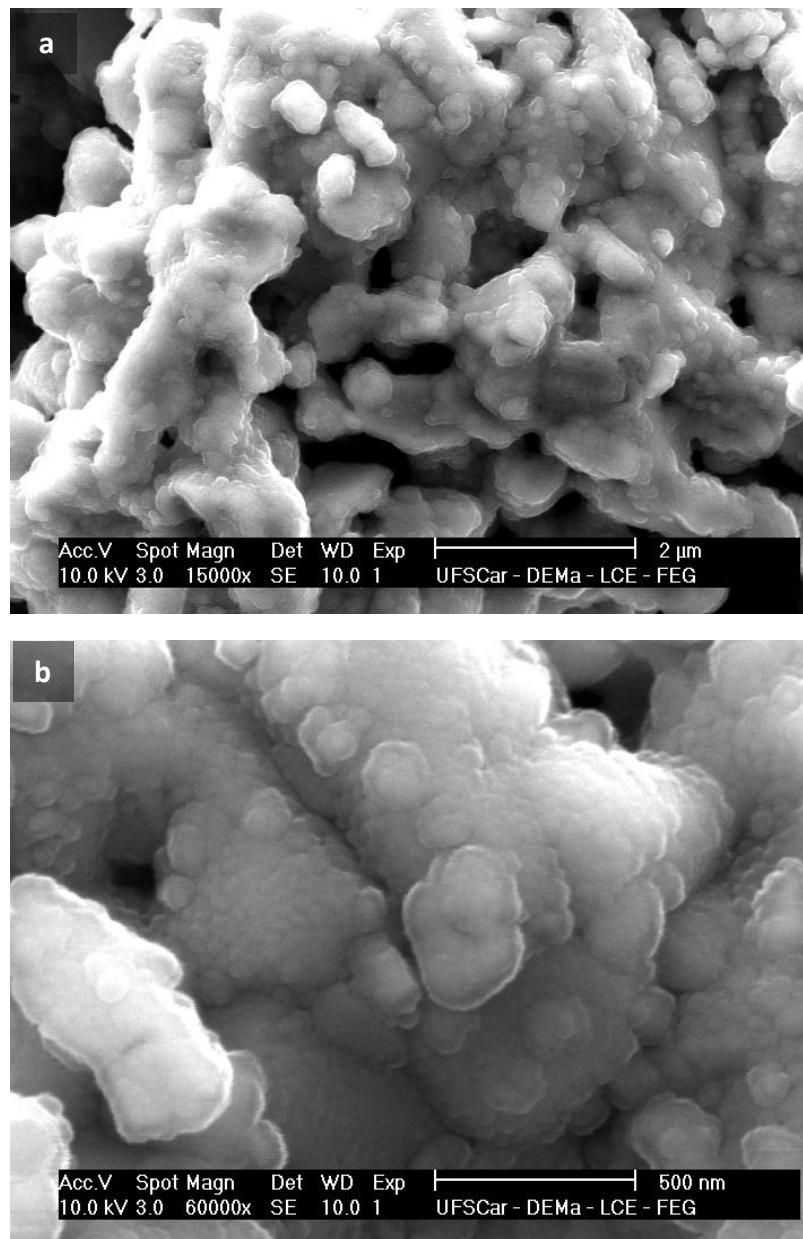


Figura 48 - Micrografias da amostra Padrão realizadas com recobrimento de carbono sobre o pó. (a) e (b) diferentes regiões.

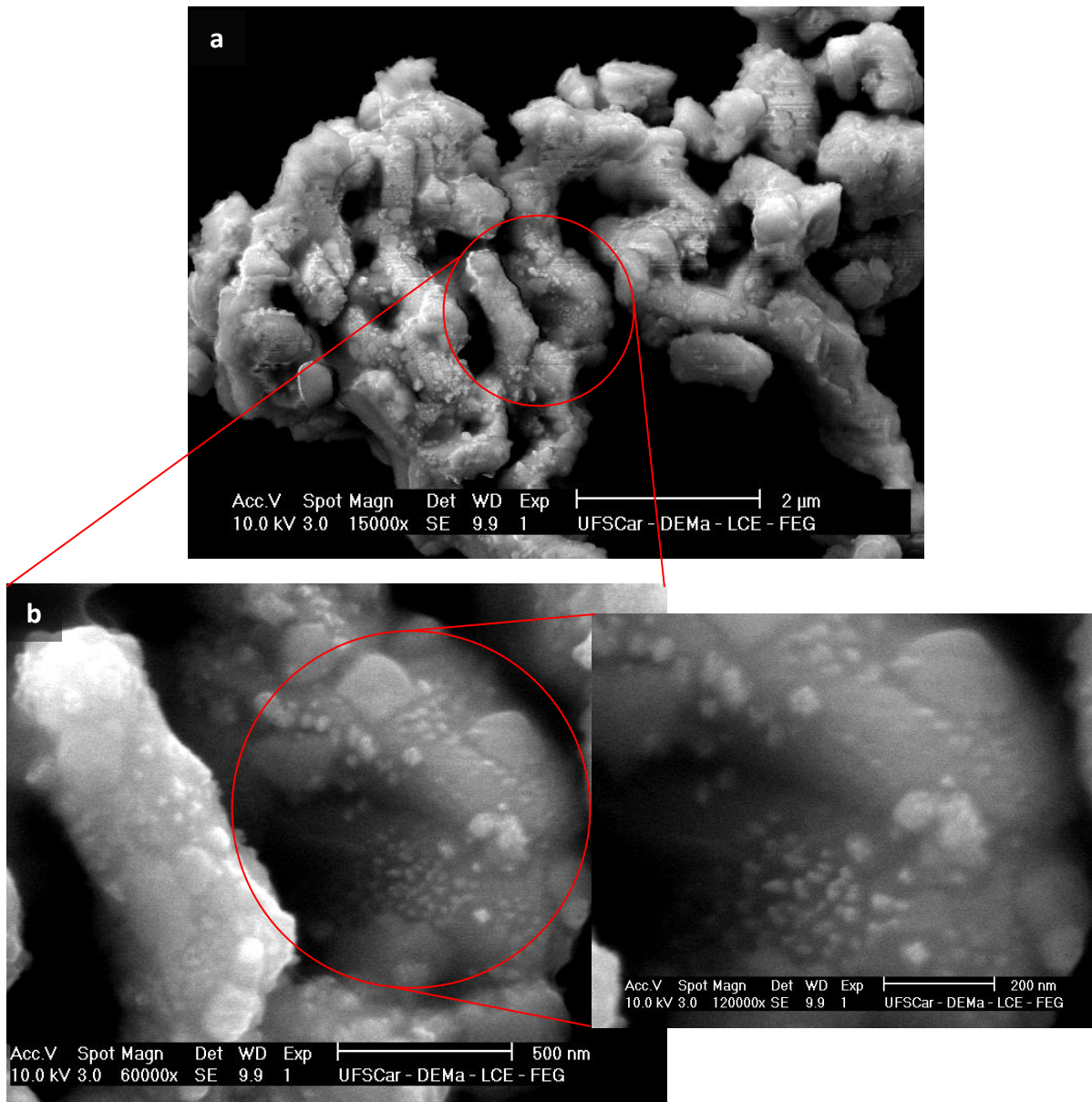


Figura 49 - Imagens de MEV da amostra Padrão-900 realizadas sem recobrimento sobre o pó durante a preparação da amostra.

Visando esclarecer essa questão, outras duas análises de MEV foram feitas, variando-se as formas de recobrimento e o potencial de aceleração do feixe de elétrons do microscópio FEG (10 kV). Em uma delas, o material foi preparado com uma deposição de filme fino de carbono sobre o pó e, na segunda, nenhum recobrimento foi realizado, sendo que os resultados estão na Figura 48 e na Figura 49, respectivamente. Nessas imagens, os agregados também possuem uma subestrutura sobre a superfície das partículas, mas com um tamanho médio de 92 nm para a amostra recoberta com carbono e de 52 nm para a amostra sem recobrimento. Dessa forma, a subestrutura (1) da Figura 47e é referente ao recobrimento com ouro e a subestrutura (2) é da própria amostra. Porém, não é possível

afirmar se essa subestrutura é a fase Y-123, já que a técnica de DRX não detecta fases abaixo de certa fração volumétrica (CULLITY; STOCK, 1978).

Além de micrografias no MEV, a amostra Padrão-900 também foi estudada através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). A Figura 50a mostra uma imagem de campo claro de um agregado no qual é possível encontrar uma distribuição bimodal de tamanhos, com médias de 26 nm e 97 nm. A Figura 51a e Figura 52a são imagens de campo claro e mostram diferentes agregados com partículas que são, aproximadamente, nanoscópicas.

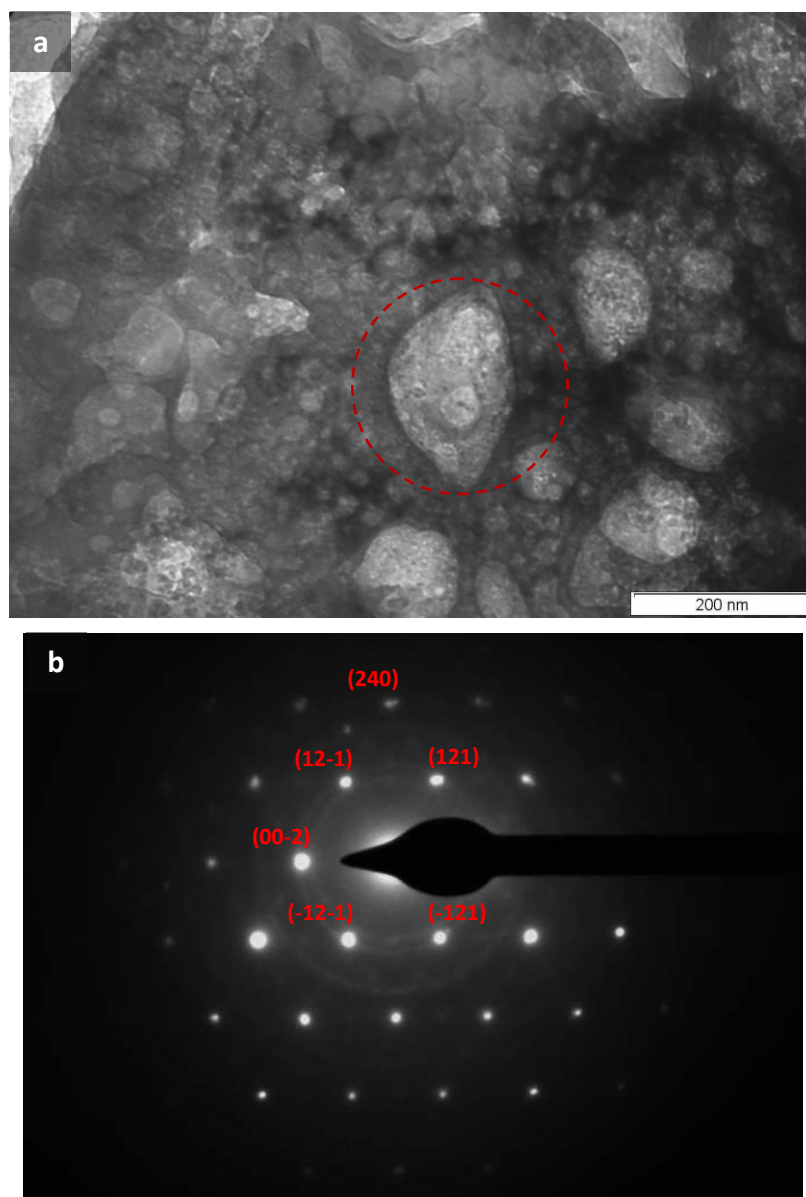


Figura 50 - (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão da amostra Padrão-900 e (b) difração de elétrons de área selecionada da região indicada em (a), identificada como BaCO_3 .

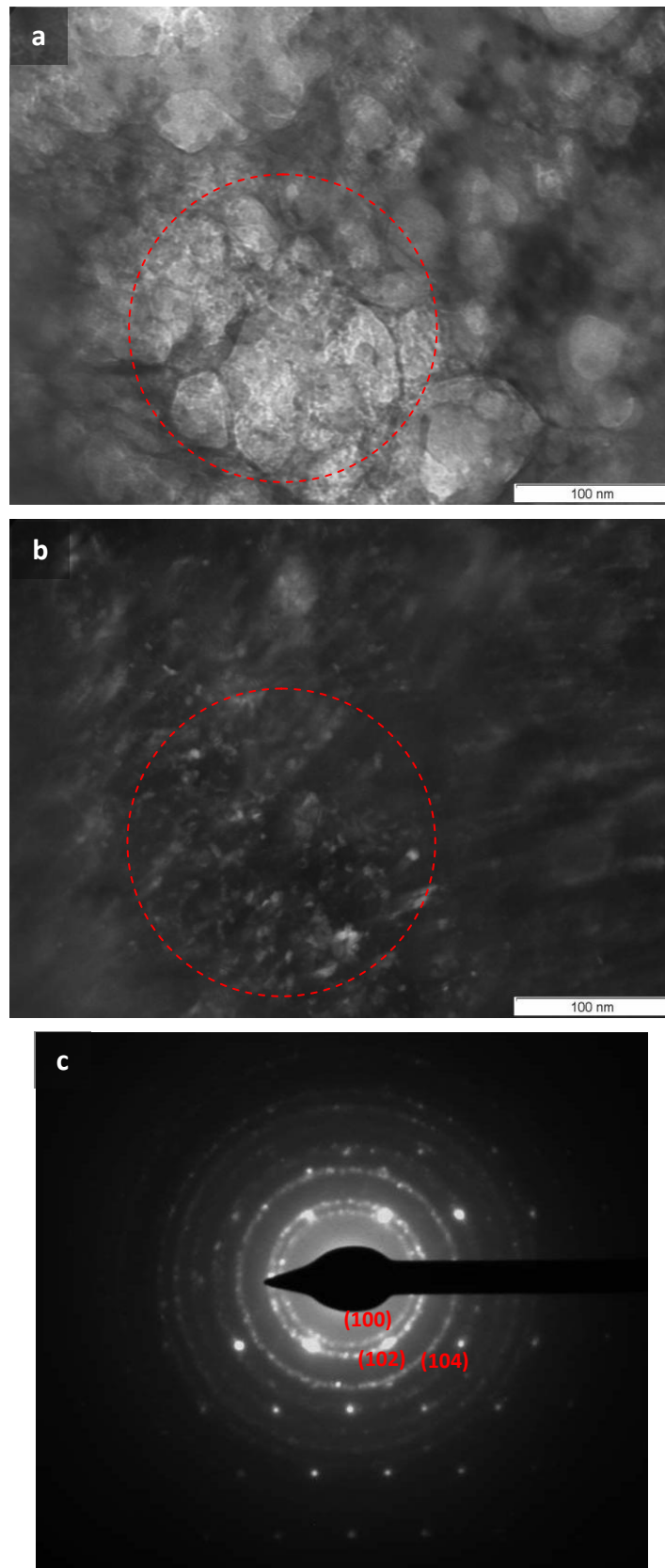


Figura 51 - (a) Micrografia de campo claro da amostra Padrão-900, (b) de campo escuro e (c) difração de elétrons da área selecionada da região em vermelho em (a), identificada como sendo da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,92}$.

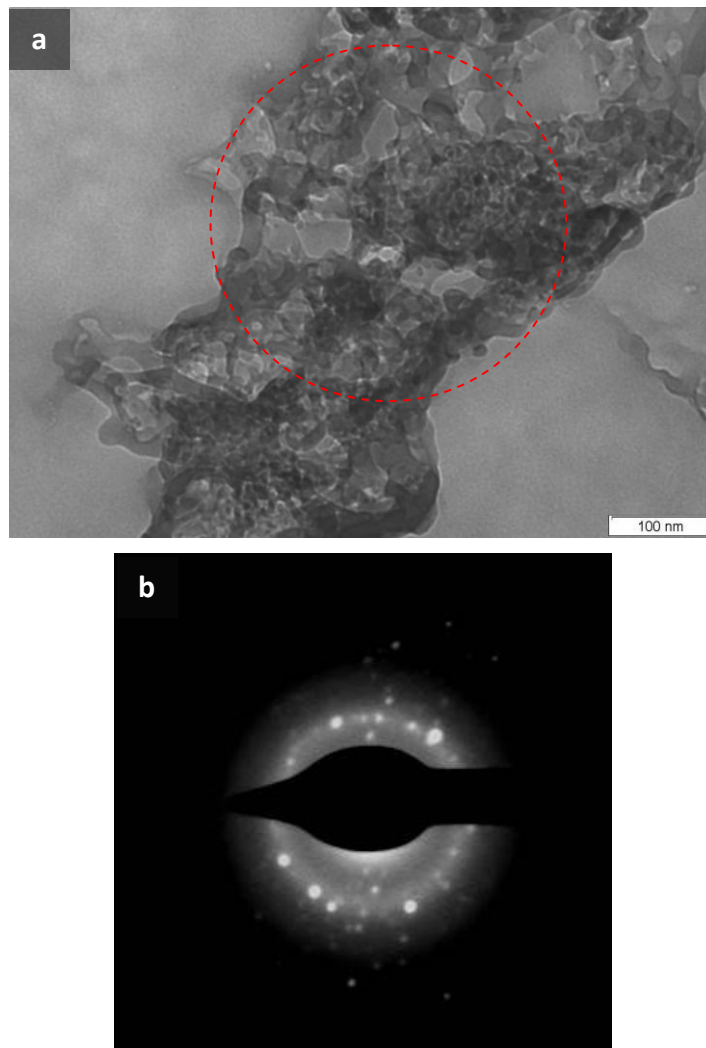


Figura 52 - (a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de campo claro, (b) de campo escuro e (c) Difração de Elétrons de área selecionada da região em vermelho em (a) e (b) da amostra Padrão-900.

As Figuras 50b, 51c e 52b mostram padrões de difração obtidos para diferentes regiões da amostra Padrão-900. O primeiro foi realizado na área selecionada da Figura 50a e possui uma característica de um grão monocristalino, identificado como sendo da fase ortorrômbica de carbonato de bário. A Figura 51c apresenta um conjunto de arcos concêntricos correspondendo à difração dos planos de uma região policristalina, identificados como planos pertencentes ao YBCO, característica confirmada pela imagem de campo escuro (Figura 51b), que é obtida pelos raios difratados pelos grãos. Além disso, a Figura 50b também possui um conjunto de arcos concêntricos, com menor intensidade, referente a fase de YBCO e também a Figura 51c apresenta uma série de spots, possivelmente referentes à fase de BaCO_3 . Na Figura 52b, é possível verificar uma série de

spots (pontos) discretos, referente a um material cristalino, e uma distribuição radial contínua, relativa à difração em uma região amorfa.

Com esse conjunto de imagens, tanto de microscopia eletrônica de varredura quanto de transmissão, é possível observar o alto grau de inomogeneidades presentes nesses pós. Um dos motivos dessas características é o tempo de apenas quatro horas de tratamento térmico em temperatura de 900°C. Todavia, se o tempo de tratamento fosse aumentado, os defeitos diminuiriam e o tamanho dos grãos aumentariam, alcançando alguns micrometros, o que não era desejado neste estudo.

A resposta magnética das amostras sem dopagem é mostrada na Figura 53. A temperatura crítica da amostra Padrão-900 é de 91 K. Já a amostra Padrão-850 parece indicar uma pequena transição por volta de 60 K, porém o sinal paramagnético apresentado é maior do que essa resposta diamagnética. Comparando a temperatura crítica e o sinal diamagnético (resposta ZFC a 5 K) da amostra Padrão-900 com a amostra N900 (Figura 40), é possível observar que não há uma grande diferença quantitativa entre as respostas. A Padrão-900 possui $T_c = 91\text{ K}$ e $-0,13\text{ emu/g}$ e a N900 apresenta uma $T_c = 92\text{ K}$ e sinal de $-0,1\text{ emu/g}$. Isso indica que a região intragranular dessas amostras possui um comportamento semelhante, mesmo sendo preparadas de maneira diferente.

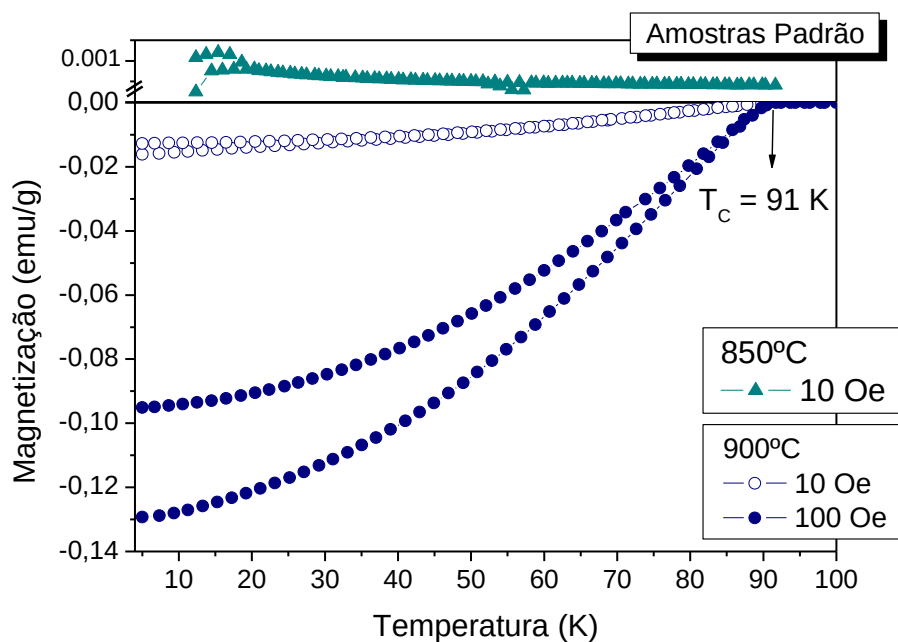


Figura 53 - Medidas de Magnetização DC por Temperatura para as amostras sem dopagem (Padrão).

As amostras preparadas com substituição de cobre por níquel apresentaram difratogramas diferentes das amostras preparadas sem substituição, havendo, além da fase YBCO, outras três fases secundárias: óxido de cobre, óxido de ítrio e cuprato de bário para as amostras tratadas em 850°C e BaCO₃ para as tratadas a 900°C.

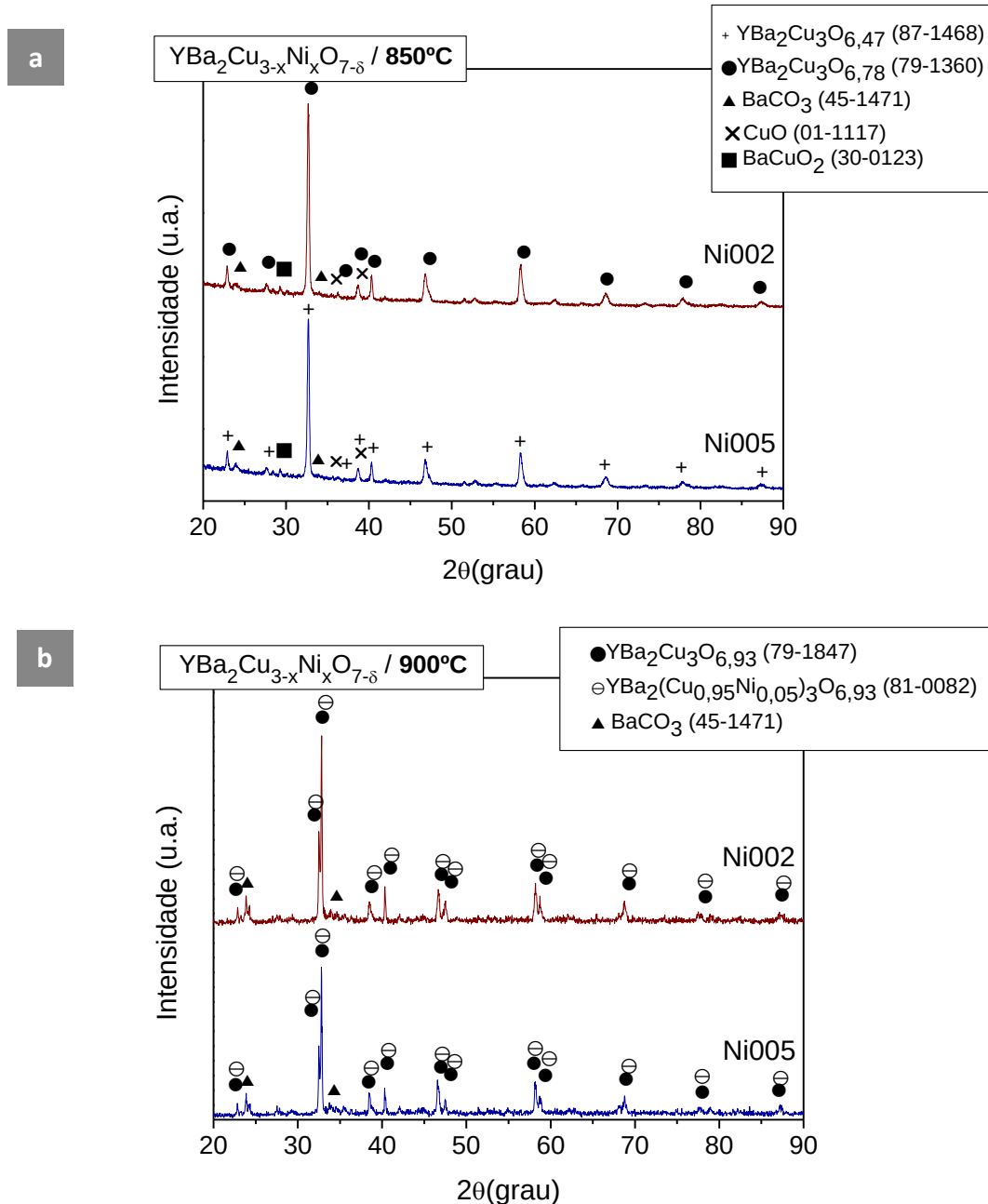


Figura 54 - Difratogramas das amostras preparadas com adição de níquel, Ni002 para a estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{7-\delta}$ e Ni005 para $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_{7-\delta}$. (a) Amostras tratadas à temperatura de 850°C e (b) 900°C.

Na Ni005-850, a estrutura cristalográfica é tetragonal e com menor cristalinidade, efeito já relatado em (ZHANG, 2005). Isso mostra que a presença de níquel,

mesmo em pequenas quantidades, influencia a formação do YBCO, ainda que para maiores temperaturas. As duas amostras preparadas a 900°C apresentam uma estrutura similar tanto com uma amostra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$, como também com a $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_3\text{O}_{6,93}$, apesar das quantidades substituídas serem menores.

Na sequência, serão mostradas as micrografias das amostras Ni002-850 e Ni005-850. Na Figura 55 podem ser visualizadas as imagens de MEV da amostra Ni002-850, cujo tamanho de partícula é de aproximadamente 0,6 μm . Porém é possível notar diferenças na forma dos contornos em relação à amostra sem dopagem. O contorno não é bem delineado, com irregularidades, provocadas possivelmente pela presença das fases secundárias, provavelmente CuO.

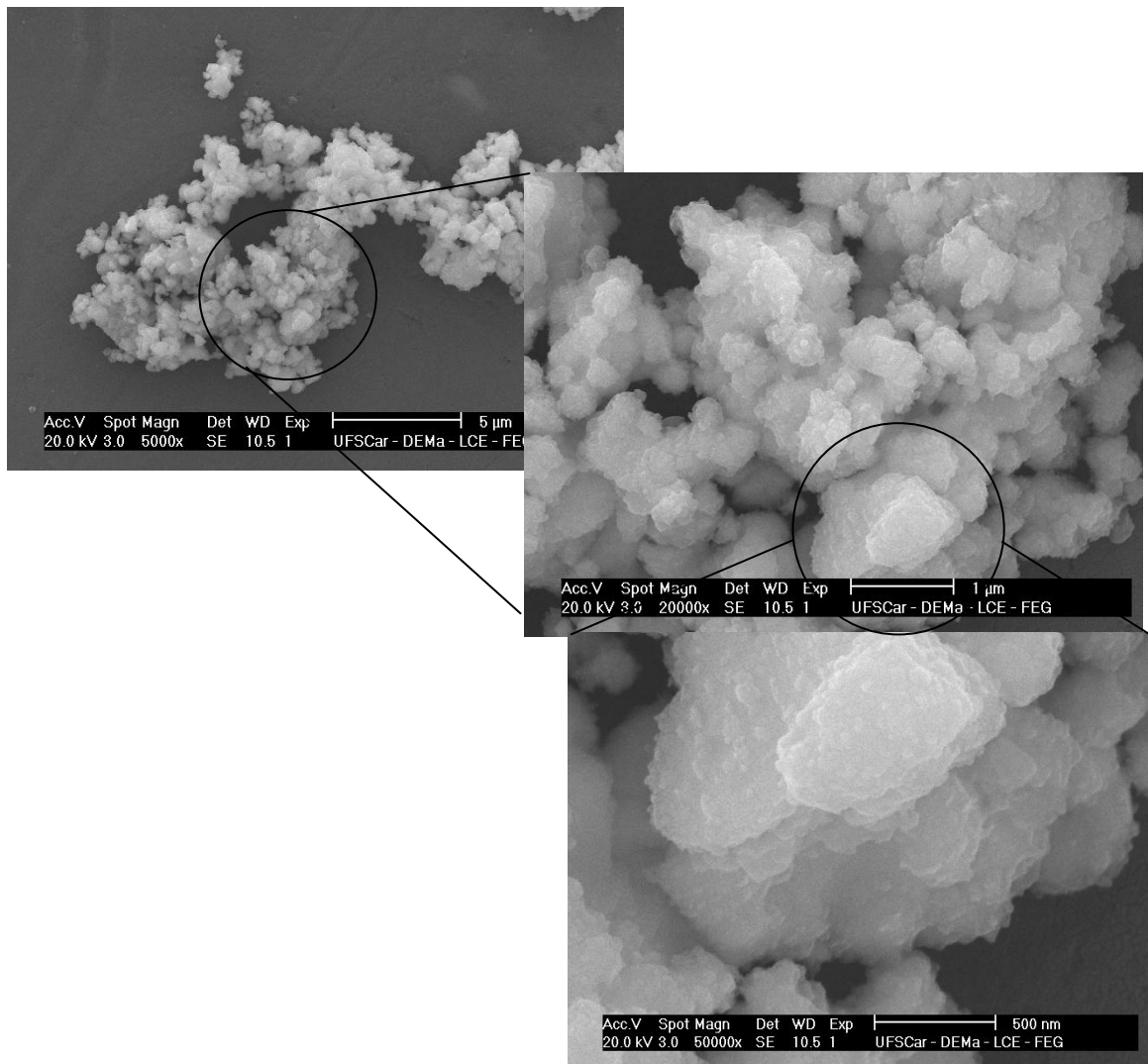


Figura 55 - Micrografias para a amostra $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,98}\text{Ni}_{0,02}\text{O}_{7-\delta}$ com diferentes magnificações em detalhe, com recobrimento de ouro.

As micrografias da amostra Ni005-900 estão na Figura 56. O tamanho médio de partícula encontrado é de 0,7 μm . Também é possível notar que houve um aumento acentuado na forma recortada do contorno das partículas. Nas micrografias com maiores aumentos é possível observar uma nova microestrutura bem definida, na forma de agulhas, aderidas à superfície de alguns grãos, podendo ser a fase secundária de CuO.

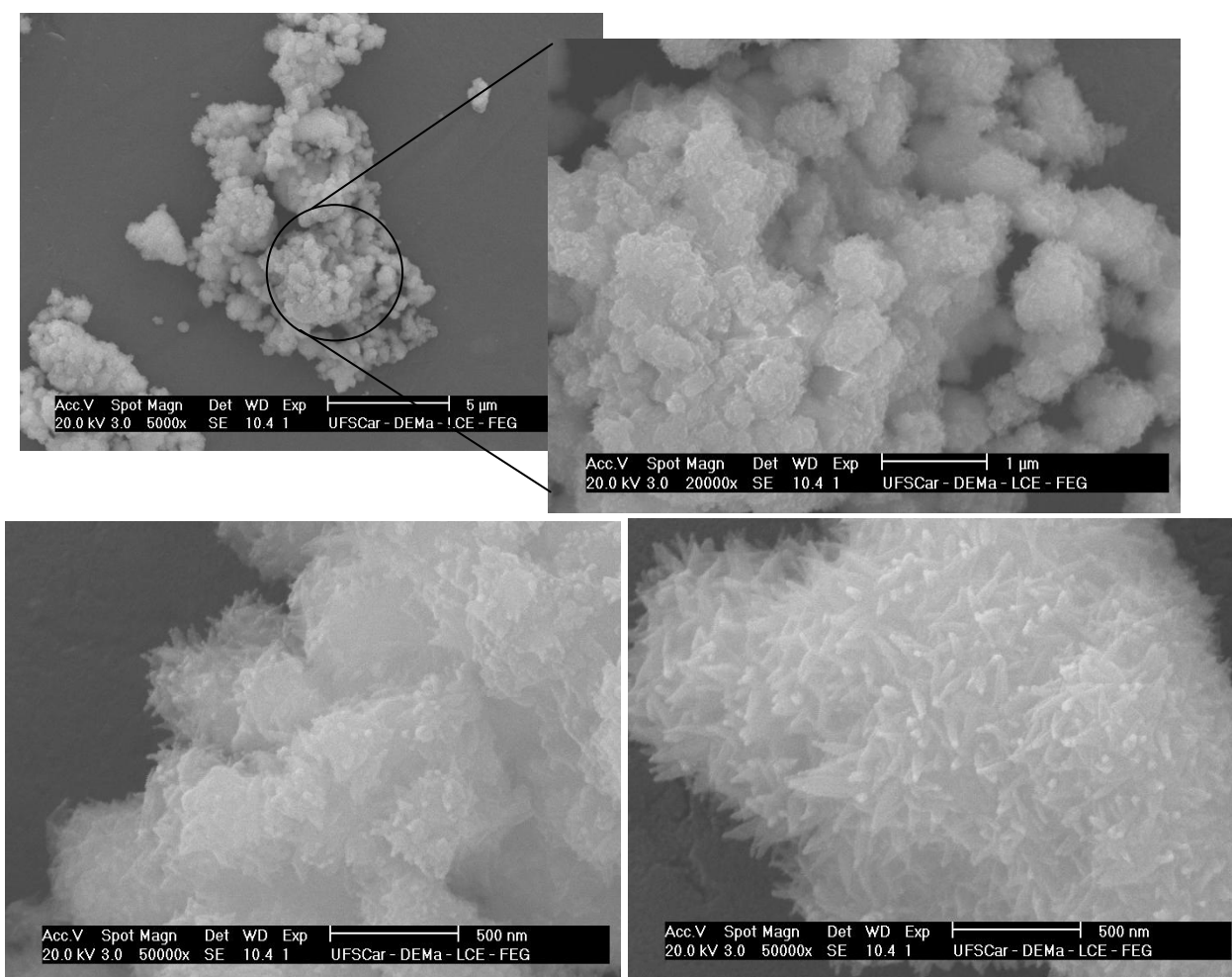


Figura 56 - Imagens de MEV para a amostra $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2.95}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{7-\delta}$ com diferentes magnificações em duas diferentes regiões com recobrimento de ouro.

As medidas de difração de raios X não mostraram segregação de uma fase contendo níquel, já que as quantidades utilizadas estão dentro do limite de solubilidade. Através de medidas de Magnetização DC x Temperatura, estudou-se o efeito dessa substituição, conforme a Figura 57. A resposta da amostra Ni005-850 é paramagnética em toda a sua extensão e a Ni002-850 apresenta pequeno sinal supercondutor com

temperatura crítica de 55 K. Abaixo de 20 K surge um sinal paramagnético devido a alguma fase secundária, resultando em uma magnetização positiva.

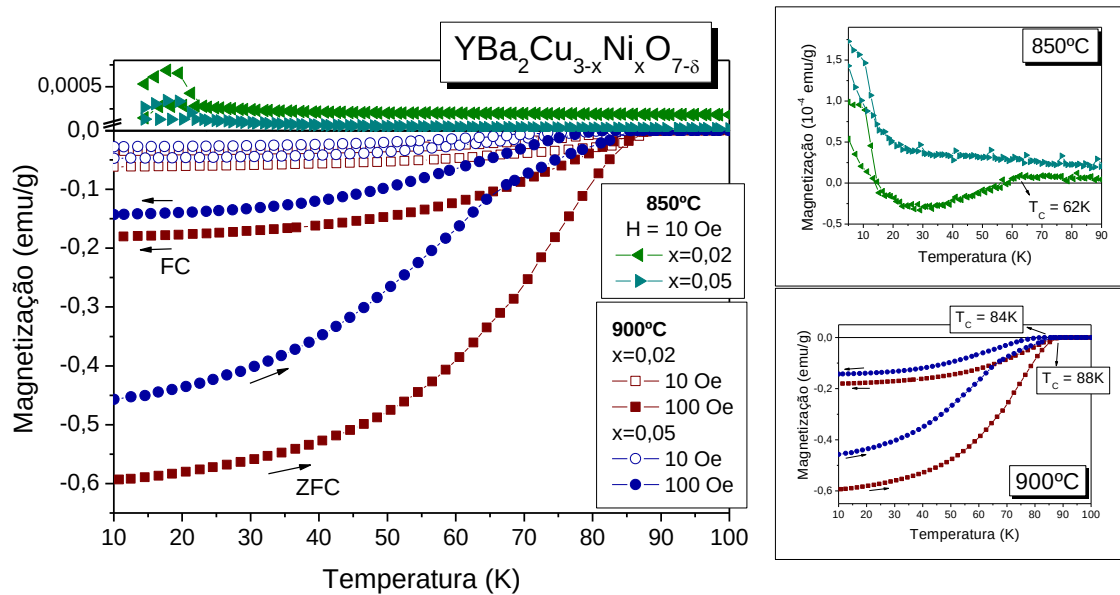


Figura 57 - Medidas de MxT das amostras preparadas com adição de níquel. No detalhe, amostras preparadas a 850°C em campo de 10 Oe e amostras preparadas a 900°C em campo de 100 Oe.

As amostras Ni002-900 e Ni005-900 são diamagnéticas, inclusive sua magnetização é uma ordem de grandeza maior, em módulo, do que para a amostra Padrão-900. Segundo Skakle (1998), amostras com 0,15 %at ($x=0,02$) e 0,38 %at ($x=0,05$) de átomos de Ni apresentariam T_c de aproximadamente 88 K e 84 K, respectivamente, e são exatamente os valores encontrados para essas amostras, conforme pode ser visto no *inset* da Figura 57 e na Tabela 2, onde são mostrados os valores da temperatura crítica de *onset* e a temperatura de irreversibilidade. A irreversibilidade magnética da amostra com maior quantidade de níquel é menor do que para a amostra com menor dopagem. Para as duas amostras, é possível observar que as curvas são irreversíveis em toda a sua extensão após T_c , o que também indica uma eficaz incorporação do Ni substitucional ao Cu.

Tabela 2 - Temperaturas críticas e de irreversibilidade das amostras dopadas com níquel.

Amostras	T_c^{onset} (K)	T_{ir} (K)
YBa ₂ Cu _{2,98} Ni _{0,02} O _{7-δ} / 850°C	62	*
YBa ₂ Cu _{2,95} Ni _{0,05} O _{7-δ} / 850°C	-	-
YBa ₂ Cu _{2,98} Ni _{0,02} O _{7-δ} / 900°C	88	88
YBa ₂ Cu _{2,95} Ni _{0,05} O _{7-δ} / 900°C	84	84

* Ponto indeterminado devido ao nível de ruído na medida.

Em seguida, são apresentados os difratogramas das amostras dopadas com zinco. As amostras preparadas à temperatura de 850°C apresentaram apenas a fase espúria de BaCO_3 , diferentemente das de níquel à essa mesma temperatura. Com relação à fase Y-123, ambas apresentaram essa fase cristalina e ortorrômbica.

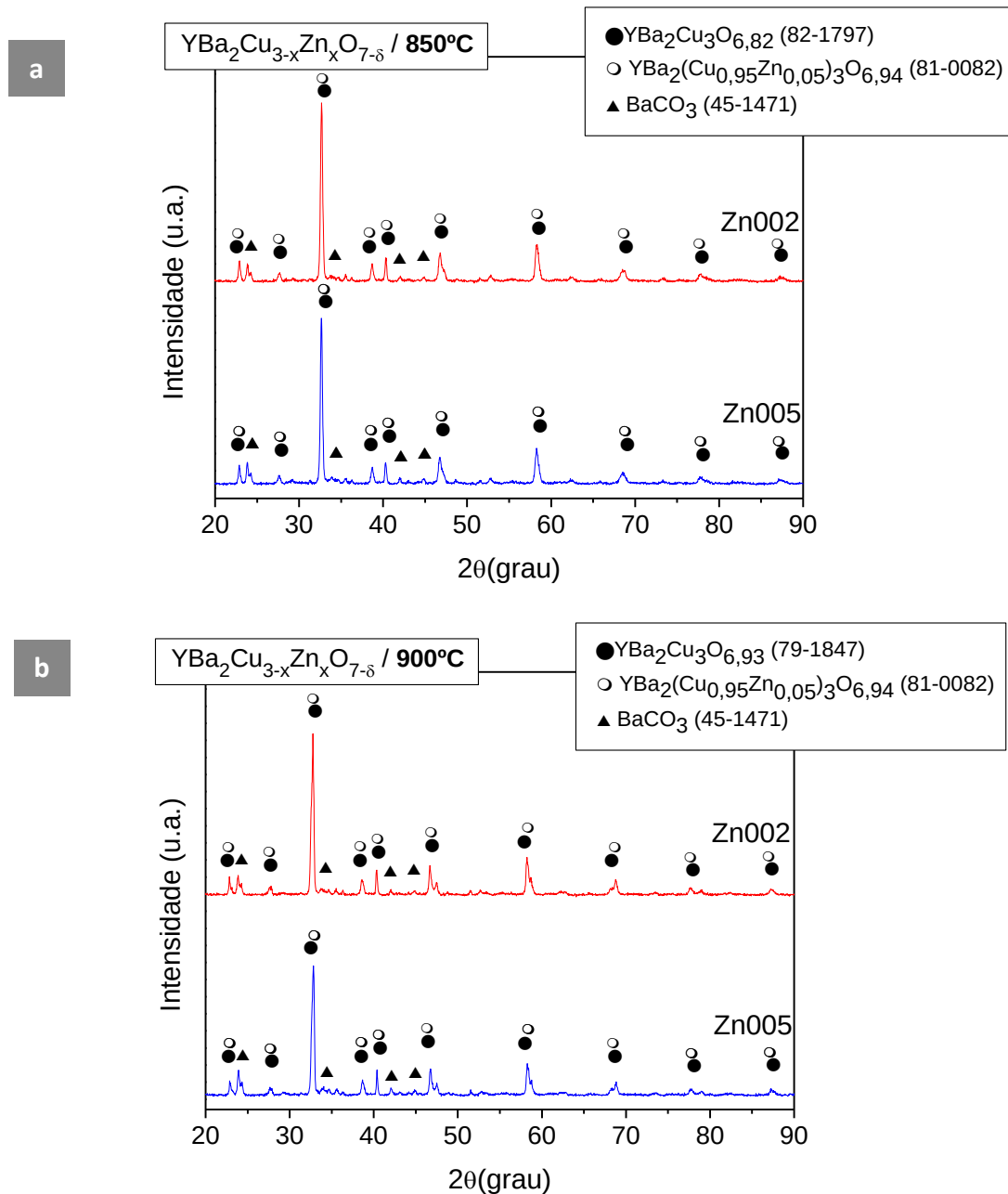


Figura 58 - Difratogramas das amostras preparadas com adição de níquel, Zn002 para a estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,98}\text{Zn}_{0,02}\text{O}_{7-\delta}$ e Zn005 para $\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{7-\delta}$. (a) Amostras tratadas à temperatura de 850°C e (b) 900°C.

Nas amostras preparadas a 900°C, a fase Y-123 também apresenta alta cristalinidade e a fase de carbonato de bário continua presente, assim como nas amostras

dopadas com níquel. Para ambas as temperaturas, os difratogramas são similares a diferentes estequiometrias de oxigênio ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,82}$ para as amostras de Zn00X-850 e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,93}$ para as amostras de Zn00X-900) e a fase $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,95}\text{Ni}_{0,05})_3\text{O}_{6,93}$.

Através dos difratogramas, não é encontrada qualquer fase secundária que possua zinco. Contudo, não é possível inferir em qual sítio do cobre na estrutura do YBCO, o Zn e o Ni, mostrado mais acima, substituiria. Para isso, seriam necessários estudos mais avançados sobre a estrutura cristalina das amostras.

As propriedades magnéticas das amostras dopadas com zinco são mostradas na Figura 59 e as temperaturas características são mostradas na Tabela 3. As amostras tratadas em 850°C apresentam, mesmo que pequeno, um sinal diamagnético. A dopada com $x = 0,02$ tem a temperatura crítica em 60,5 K, devido ao surgimento de um pico exatamente sobre esse ponto, resultado da soma de uma contribuição paramagnética e de uma contribuição diamagnética da mesma ordem de grandeza. As amostras tratadas a Zn005-850 apresentam uma pequena transição se comparada as Zn002-850, em aproximadamente 52 K na curva ZFC.

As amostras tratadas a 900°C apresentam um sinal diamagnético duas ordens de grandeza superior às tratadas a 850°C. Também é visível a diferença na temperatura crítica de ambas com um campo magnético aplicado de 100 Oe, que são de 83,5 K e 72,5 K para as dopagens com $x = 0,02$ e $x = 0,05$, respectivamente, valores de T_c próximos ao mostrado na Figura 14. Comparando essas temperaturas críticas as das amostras com níquel, é possível verificar uma diminuição mais acentuada nessas amostras com zinco, conforme já descrito na literatura (SHLYNK, 2005). Além disso, a temperatura de irreversibilidade magnética nas amostras com zinco não são exatamente iguais a T_c , ao contrário das dopadas com níquel. Todavia, comparando o sinal diamagnético das amostras preparadas a 900°C dopadas com Ni e Zn, constata-se que as com níquel possuem um sinal com uma ordem de grandeza maior em relação às preparadas com Zn.

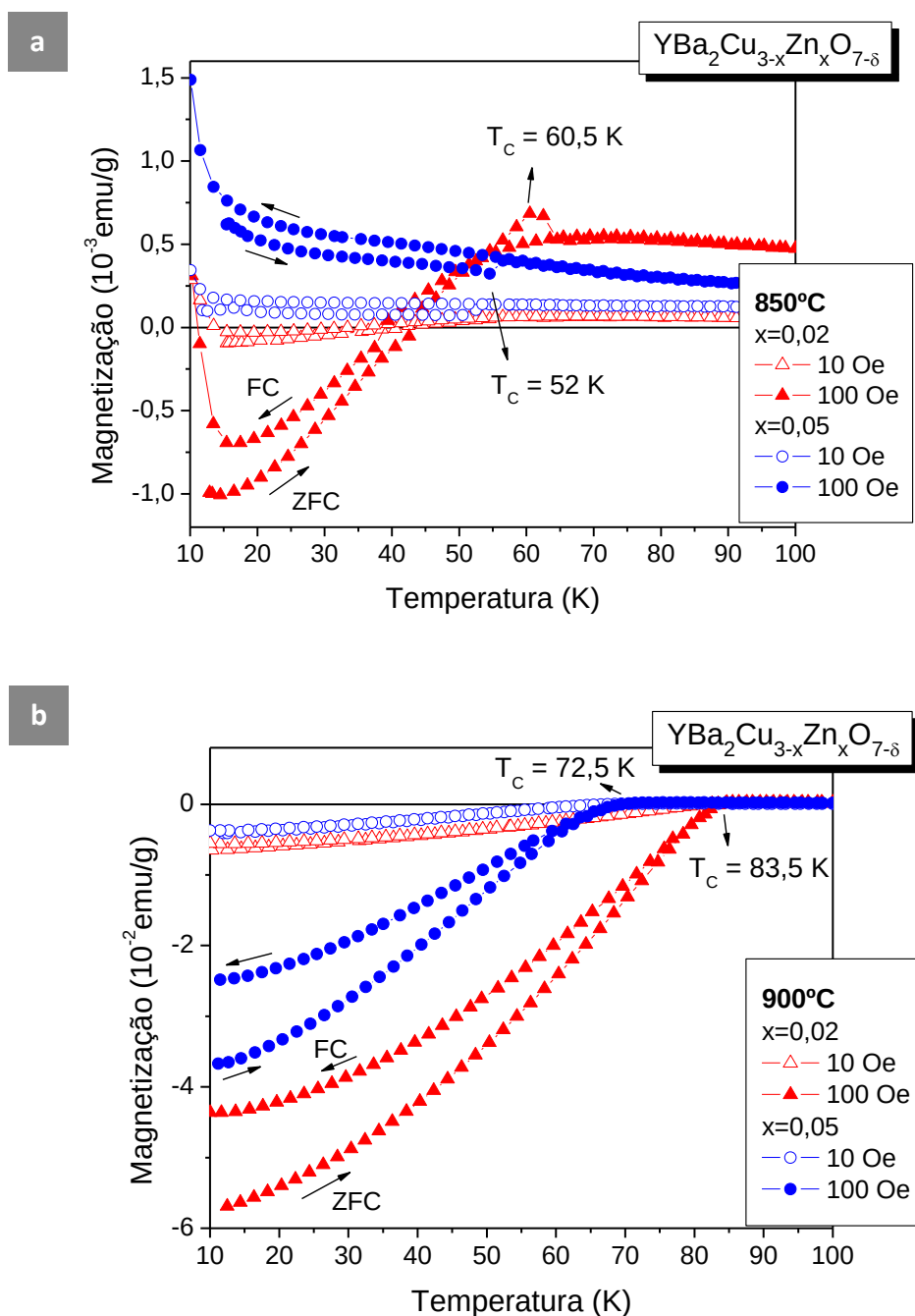


Figura 59 - Medidas de MxT das amostras preparadas com adição de zinco (a) tratadas em 850°C e em (b) 900°C.

Tabela 3 - Temperaturas críticas e de irreversibilidade das amostras dopadas com zinco.

Amostras	T_c (K)	T_{ir} (K)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,98}\text{Zn}_{0,02}\text{O}_{7-\delta}$ / 850°C	60,5	60,5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{7-\delta}$ / 850°C	52	52
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,98}\text{Zn}_{0,02}\text{O}_{7-\delta}$ / 900°C	83,5	79,5
$\text{YBa}_2\text{Cu}_{2,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{7-\delta}$ / 900°C	72,5	68,5

4.2 PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS GRANULARES

A susceptibilidade-AC (χ_{AC}) tem sido usada extensamente para o estudo da resposta magnética de materiais supercondutores. Um dos aspectos determinantes dessa técnica consiste na separação da resposta magnética intragranular e intergranular (*weak-links*), e qual a contribuição dessas para a densidade de corrente crítica (POOLE, FARACH e CRESWICK, 1995; BOURDILLON e BOURDILLON, 1994). Dessa forma, o estudo da correlação entre defeito e densidade de corrente crítica pode ser realizado.

As curvas de χ_{AC} apresentadas neste trabalho são de dois tipos: em função da temperatura ($\chi_{AC}(T)$) e em função do campo magnético de excitação AC ($\chi_{AC}(h)$), em todos os casos usando uma frequência de 100 Hz, para as amostras com diferentes agentes de queilação e as amostras ditas padrão e dopadas com níquel e zinco.

Na Figura 60, estão mostradas medidas para as três diferentes amostras, AC, EDTA e AT, nas quais é possível determinar uma temperatura T^* ou $T_{C\ wl}$, tal que a susceptibilidade passe a depender do campo de excitação AC (h), com ou sem um campo DC aplicado (H), indicando suas diferentes contribuições. Abaixo de $T_{C\ wl}$ há uma dependência em relação à h e, conforme seu valor aumenta, há uma diminuição da massa (ou volume) que blinda o campo magnético aplicado devido à necessidade de uma densidade de corrente intergranular maior do que a densidade de corrente crítica intergranular, resultando na diminuição da amplitude do sinal diamagnético da componente real da susceptibilidade χ' (em $\chi' < 0$), isto é, há uma maior quantidade de vórtices penetrados no material em uma mesma temperatura. Acima de $T_{C\ wl}$, a componente χ' dos *weak-links* é zero, e somente as supercorrentes intragranulares estão presentes na amostra. Como a amplitude do campo de excitação h é pequena, o intragrão não apresenta nenhuma dependência. Porém, χ' diminui porque o campo começa a penetrar na matriz supercondutora, ou seja, no intergrão (NUNES, 2005). Os valores de $T_{C\ wl}$ para as amostras preparadas com AC, EDTA E AT são 32 K, 72 K e 77 K, respectivamente. Vale lembrar que a resposta da susceptibilidade acima de zero (χ'') refere-se à dissipação de energia.

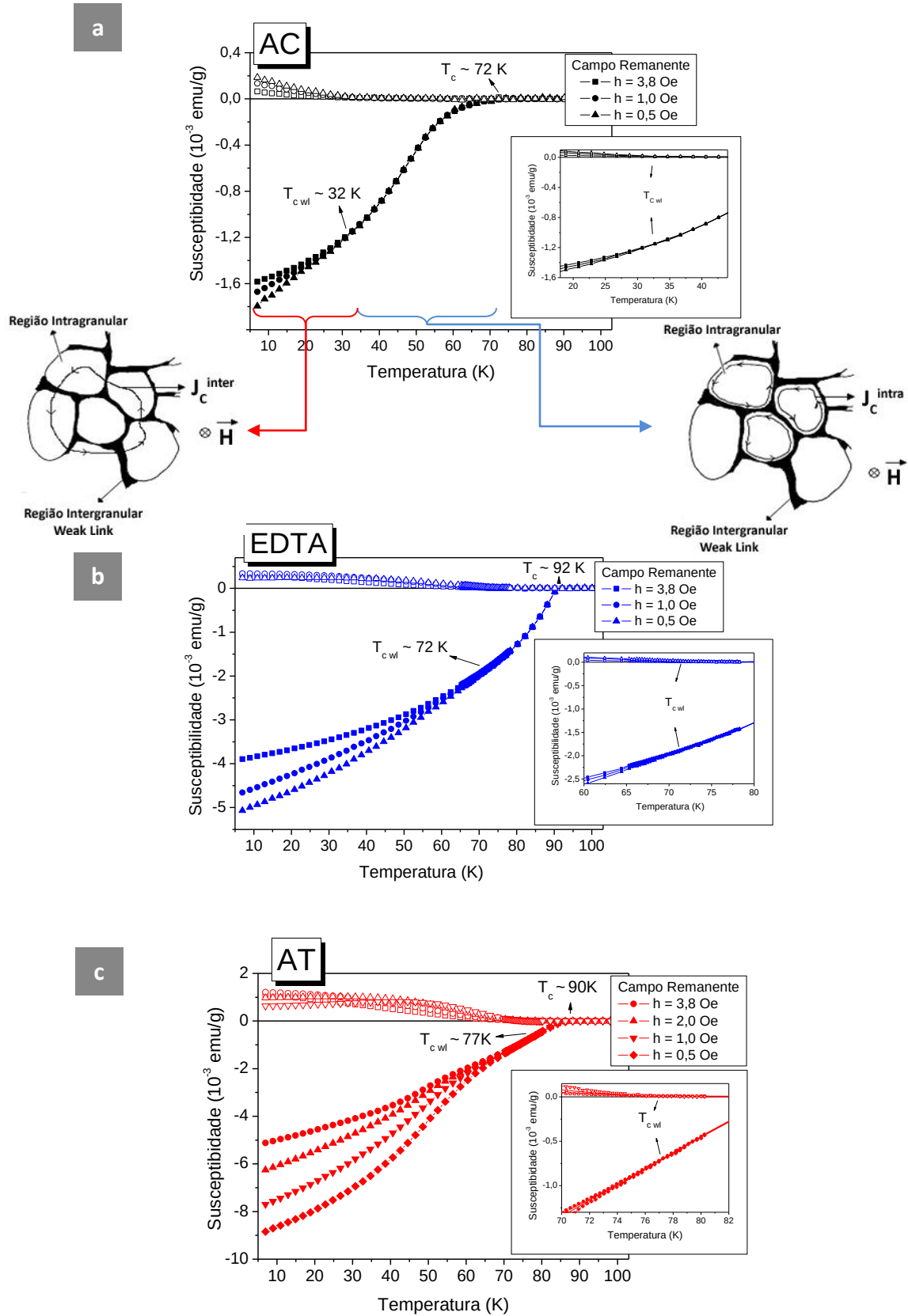


Figura 60 - Medida de χ_{AC} vs. T com campo remanente ($|\vec{H}| < 5$ Oe). As partes (a), (b) e (c) indicam, respectivamente, as medidas para as amostras AC, EDTA e AT.

Como já mostrado na Figura 29, a amostra preparada com EDTA apresenta a maior T_C , indicando uma região intragranular com uma estequiometria de oxigênio próxima a sete. Porém, a amostra preparada com AT apresenta uma maior $T_{C\text{wl}}$ e também uma maior dependência de χ' com o campo h e, como já foi dito, a maior irreversibilidade nas medidas de magnetização DC.

O estudo de susceptibilidade-AC permite também estimar a densidade média de corrente crítica intergranular ($\langle J_C^{\text{inter}} \rangle$), através de medidas χ_{AC} dependentes do campo de excitação h , $\chi_{AC}(h)$, em uma temperatura constante e abaixo de $T_{C\text{wl}}$.

Medidas da componente imaginária da susceptibilidade (χ''), ligada à perda de energia, foram realizadas nas amostras EDTA e AT que apresentaram maior $T_{C\text{wl}}$ (Figura 61). Para obter $\langle J_C^{\text{inter}} \rangle$ dessa forma indireta, deve-se usar uma consideração do Modelo de Bean para o Estado Crítico³ (POOLE, FARACH e CRESWICK, 1995). Essa consideração é a de que a dissipação de energia pelo movimento viscoso dos vórtices será máxima se o campo magnético atingir o centro da amostra. Portanto, a medida de $\chi_{AC}(h)$ apresenta um pico em um campo típico (h_p). Usando a equação de Maxwell aplicada à supercondutividade ($\nabla \times H = J_C$) e uma aproximação, cujo agregado de grãos possua um formato aproximadamente cilíndrico de raio a , é possível encontrar a relação (ARAÚJO-MOREIRA *et al*, 1994):

$$h_p = a \cdot \langle J_C^{\text{inter}} \rangle \quad (4.1)$$

As medidas foram realizadas em temperaturas menores do que $T_{C\text{wl}}$, pois o pico presente em χ'' desaparece para temperaturas maiores. Como a densidade de corrente crítica aumenta para baixas temperaturas, a capacidade das correntes em blindar o material também aumenta. Assim, quanto maior o valor de h_p , maior será a densidade de corrente crítica intergranular ($\langle J_C^{\text{inter}} \rangle$) da amostra.

³ Estado Crítico é o estado no qual, havendo um campo magnético aplicado no supercondutor, haverá uma densidade de corrente, que é crítica.

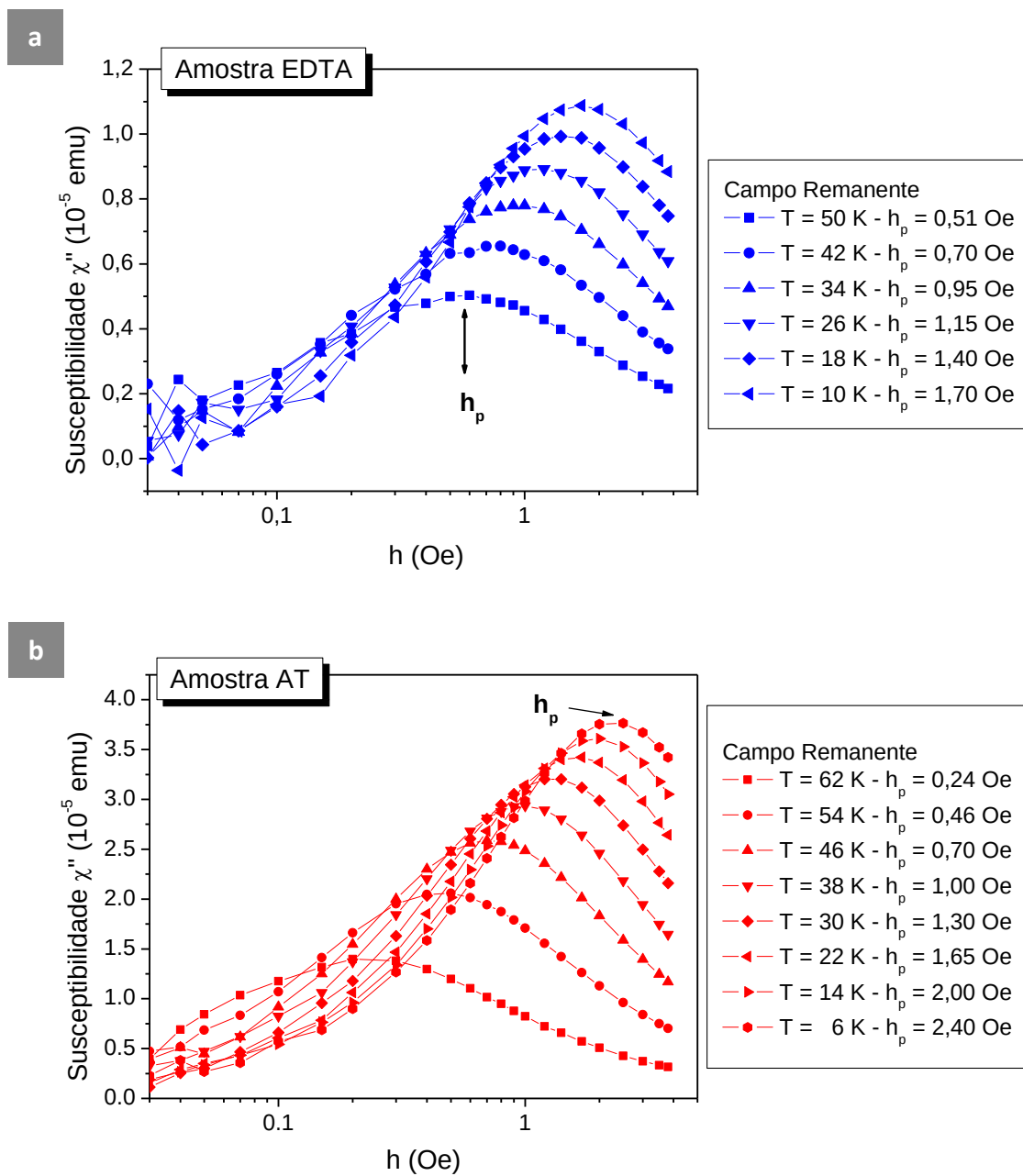


Figura 61 - Componente imaginária χ'' da susceptibilidade-AC como uma função do campo de excitação para a amostra preparada com EDTA (a) e para a amostra preparada com AT (b).

Para a determinação do raio dos agregados (a) foram feitas micrografias para as amostras preparadas usando EDTA e AT, conforme Figura 62.

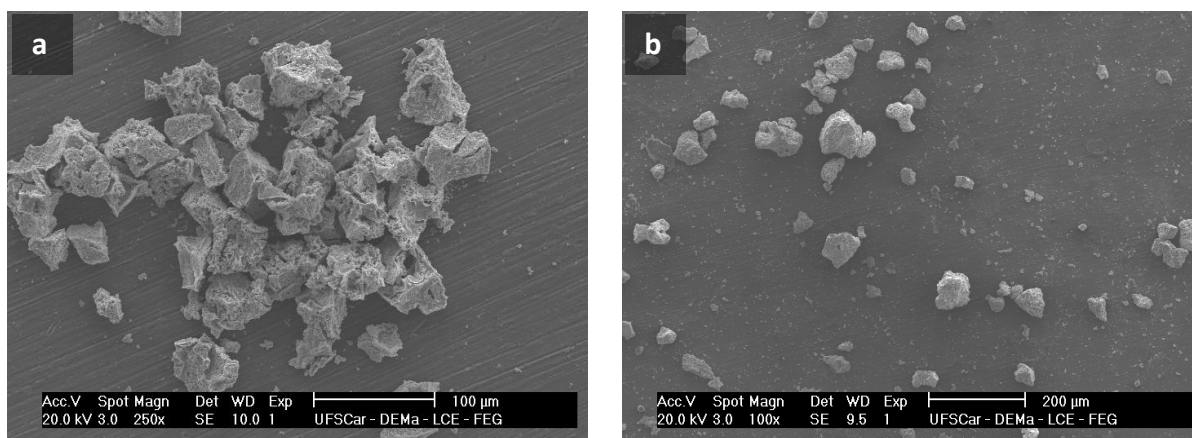


Figura 62 - Micrografias mostrando a distribuição de agregados presentes nas amostras (a) EDTA e (b) AT.

Através das micrografias acima e usando o software ImageJ (RASBAND, 2008) o valor de raio a do agregado foi obtido e a média pode ser vista na Tabela 4.

Tabela 4 - Raio médio do agregado a partir de uma aproximação cilíndrica para as amostras de AT e EDTA.

Amostra	Raio do agregado (μm)
AT	25,69
EDTA	25,12

Coletando os valores de h_p , transformando-os de Oersted (Oe) para $[\text{A}/\text{cm}^2]$ e usando a média dos raios estimados por MEV em centímetros, foi possível construir um gráfico de $\langle J_c^{\text{inter}} \rangle$ vs. Temperatura para as duas amostras (Figura 63).

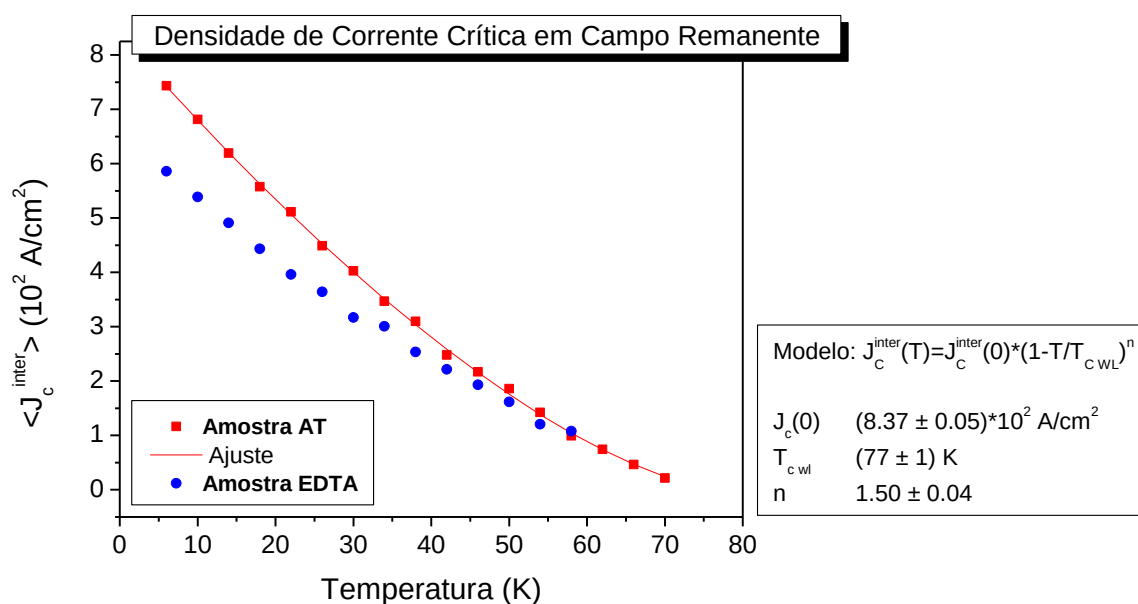


Figura 63 - Densidade de corrente crítica intergranular para amostras preparadas com AT e EDTA no campo remanente do magnetômetro.

É possível observar que a amostra preparada com EDTA possui uma densidade de corrente crítica intergranular menor do que a amostra preparada com AT.

Partindo da equação (2.20), foi possível ajustar uma curva com o mesmo comportamento para a densidade de corrente crítica intergranular ($J_C^{\text{inter}}(T)$) da amostra preparada com AT, ou seja:

$$J_C^{\text{inter}}(T) = J_C^{\text{inter}}(0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_{C_{wl}}}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.2)$$

onde $J_C^{\text{inter}}(0)$ é a corrente crítica intergranular, quando $T \rightarrow 0$ K e $T_{C_{wl}}$ é a temperatura crítica dos *weak-links*. Vários testes foram realizados a fim de encontrar o melhor ajuste para a amostra com EDTA, porém não foi obtido sucesso. Um dos possíveis motivos é porque a presença dos WL apresenta uma extensa fronteira para a temperatura crítica de transição intergranular.

A densidade de corrente crítica $J_C(T)$ é uma característica intrínseca do material e a sua dedução é feita utilizando-se a consideração de que esse é infinito e ideal. Já $J_C^{\text{inter}}(T)$ é uma característica extrínseca do material, ou seja, os *weak-links* dependem das etapas de síntese e dos tratamentos térmicos realizados posteriormente. Assim, ajustar a resposta intergranular obtida à equação (4.2) indica que a distribuição de correntes críticas dessa amostra é estreita.

Para as amostras em que se estudou a inserção de defeitos controlados intrinsecamente ao material, foram realizadas medidas de $\chi_{AC}(T)$, porém, agora com a aplicação de um campo magnético DC. A partir dessas medidas e das medidas de $M \times T$ foram construídos diagramas de Campo Magnético vs. Temperatura (Diagrama HT) para se conhecer os regimes do estado supercondutor com relação aos defeitos presentes nessas amostras.

A maneira de construir o gráfico segue a sistemática a seguir. A Figura 64 mostra a Susceptibilidade-AC vs. Temperatura com campo DC aplicado de 100 Oe da amostra Padrão-900. Dessa medida, é possível determinar o ponto T^* (ou $T_{C_{wl}}$), onde há o início da dependência de χ' com o campo magnético AC, isto é, a partir da qual fica evidente a separação das curvas medidas com diferentes h . Através da curva de Magnetização DC x

Temperatura obtém-se T_{ir} , ponto em que há a separação entre as curvas ZFC e FC, e também é determinada a temperatura crítica de *onset* da amostra.

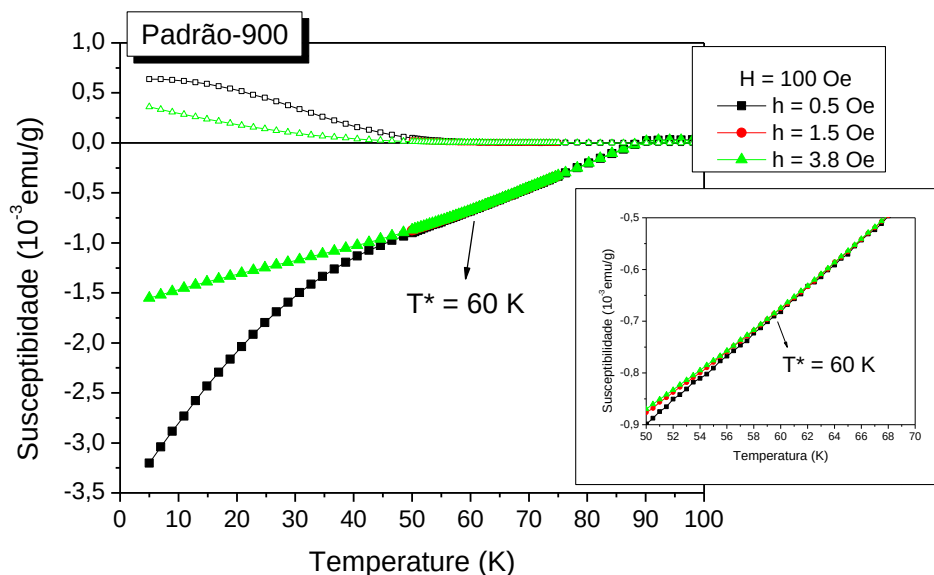


Figura 64 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra Padrão-900 realizada em um campo DC de 100 Oe e três diferentes campos magnéticos AC aplicados.

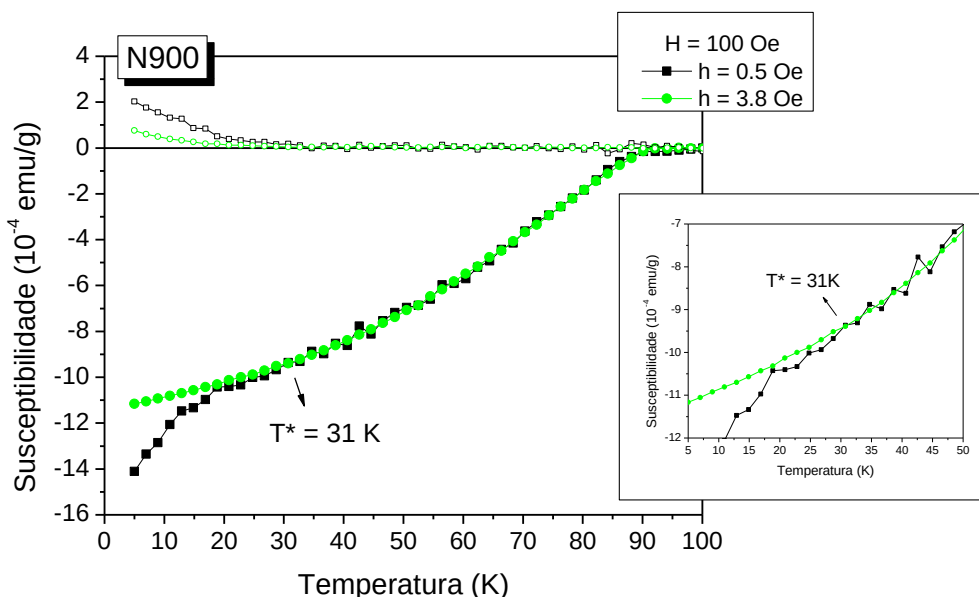


Figura 65 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra N900 realizada em um campo DC de 100 Oe e dois diferentes campos magnéticos AC aplicados.

Para a amostra N900 também foi realizada apenas uma medida de Susceptibilidade AC x Temperatura com campo magnético DC aplicado de 100 Oe, apresentado na Figura 65. A temperatura T^* é de 31K, praticamente a metade a T^* da

amostra Padrão-900, que é de 60K. Isso indica que a região intergranular da amostra preparada em atmosfera de nitrogênio possui propriedades supercondutoras inferiores se comparada à amostra preparada em atmosfera de oxigênio.

Na amostra Padrão-900, o procedimento acima foi realizado para diferentes campos magnéticos DC aplicados, além de 100 Oe também de 10 Oe, 250 Oe, 500 Oe, 1000 Oe, 1500 Oe e 2000 Oe. A Tabela 5 mostra todos os valores dos pontos de T_C^{onset} , T_{ir} e T^* obtidos para a amostra Padrão-900.

Tabela 5 - Dados para a construção do diagrama HT da amostra Padrão-900.

Campo Magnético (Oe)	T_C^{onset} (K)	T_{ir} (K)	T_{CWL} ou T^* (K)
10	91	80	63
100	91	88,5	60
250	91	87,8	42
500	91	87,8	35
1000	90,4	86,5	24
1500	90	86,8	16
2000	90	85,7	14

A Figura 66 mostra os dados da tabela acima através de um gráfico de Campo Magnético-DC vs. Temperatura (diagrama HT) com cada uma das regiões separadas pela linha T_C^{onset} , linha T_{ir} e linha T^* . Essas diferentes regiões indicam as diferentes fases magnéticas e sua dependência com relação à granularidade apresentada pela amostra e são de grande auxílio no estudo da Matéria de Vórtices (MV) (NUNES, 2005).

A linha T_C^{onset} indica o início da transição supercondutora, separando então o estado normal do estado supercondutor. Seu comportamento é praticamente constante à medida que o campo magnético-DC é aplicado, pois essa é uma resposta intrínseca da amostra, ou seja, do intragrão. A linha T_{ir} separa o comportamento dos defeitos do intragrão com relação aos vórtices em duas regiões, uma Reversível e outra Irreversível. Na região Reversível (região entre as linhas T_C^{onset} e T_{ir}), os defeitos não são capazes de aprisionar os vórtices devido a flutuações térmicas. Na região Irreversível, os vórtices penetram na região intragranular, durante o aumento da temperatura e ficam aprisionados após o procedimento ZFC. Em seguida, com a diminuição da temperatura eles não são expulsos

dessa região. Esse comportamento indica que a força de *pinning* é suficientemente forte para que eles fiquem aprisionados em um defeito, causando a irreversibilidade na curva MxT. Esses defeitos são principalmente unidimensionais e bidimensionais, tais como vacâncias, plano de maclas e discordâncias e, como estão acima de T^* , pertencem ao intragrão.

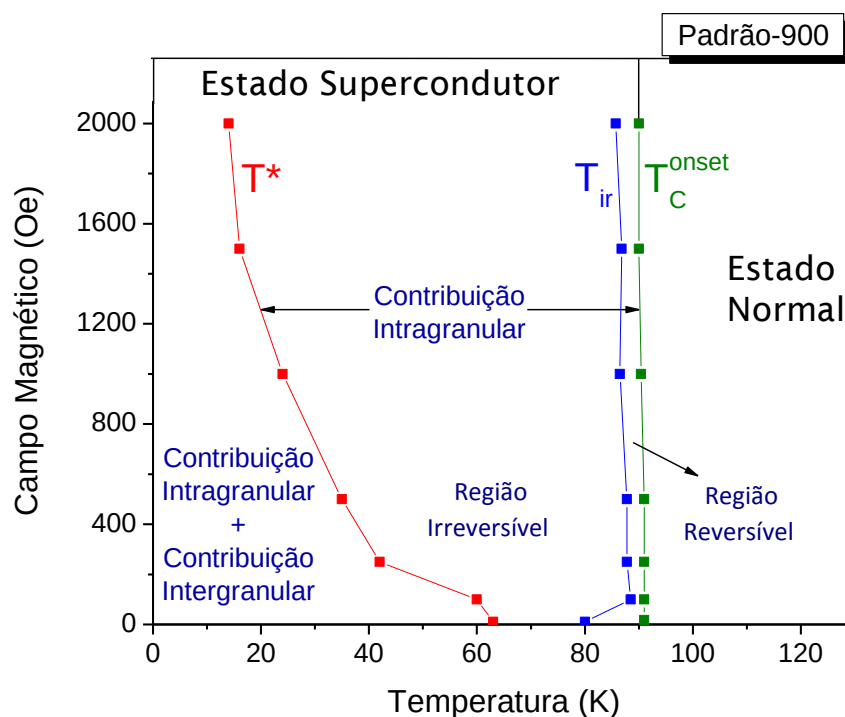


Figura 66 - Diagrama HxT da amostra padrão 900°C por 4 horas em O_2 e oxigenada por 50 horas a 550°C.

Exatamente sobre a linha T^* a densidade de corrente crítica intergranular é zero e não há contribuição dos *weak-links*. Abaixo dela, a resposta magnética da amostra apresenta a soma da contribuição intragranular e da intergranular. Nessa região, torna-se presente a contribuição também de defeitos tridimensionais, como os próprios *weak-links* e os contornos de grão.

As amostras Ni002-900 e Ni005-900 apresentaram uma sobreposição das curvas χ' com $H = 100$ Oe, isso significa que os *weak-links* não estão agindo, dessa forma o diagrama HT não foi construído, pois não há um regime intergranular aparente nessas amostras. As curvas χ'' não apresentam um pico pronunciado e têm um sinal pequeno em relação à χ' , como para amostras sinterizadas, isso ocorre porque o regime de fluxo de

vórtice (quando há dissipação de energia) indica que não há movimento e que eles estão com uma grande força de *pinning*, provavelmente, em regiões intragranulares.

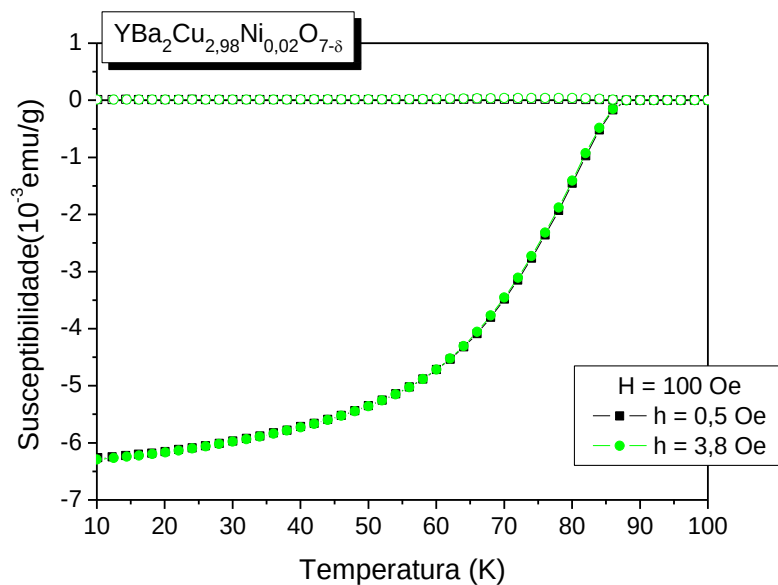


Figura 67 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra Ni002-900 realizada em um campo DC de 100 Oe e dois diferentes campos magnéticos AC aplicados.

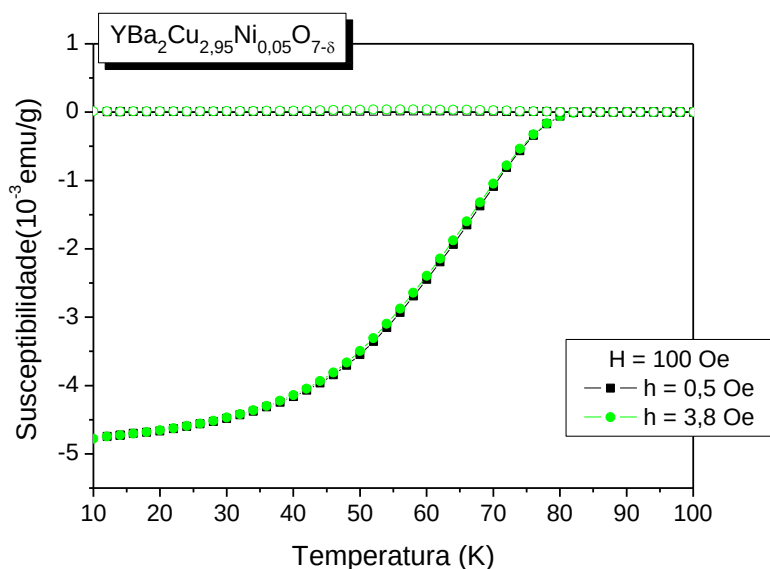


Figura 68 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra Ni005-900 realizada em um campo DC de 100 Oe e dois diferentes campos magnéticos AC aplicados.

Por essas respostas, é possível perceber que com a presença do níquel, mesmo em pequenas quantidades, alterou-se a dinâmica de formação da fase Y-123 e de

formação do material intergranular. Enquanto que para a amostra Padrão-900 é possível observar claramente a separação das curvas a partir de T^* , nas duas dopagens com Ni essa diferença não é apresentada.

Para a amostra com dopagem $x = 0,05$ de zinco, o diagrama HT também foi construído. Na Figura 69 é mostrada uma curva de Susceptibilidade-AC VS. Temperatura para o campo de $H = 100$ Oe. A Tabela 6 resume todos os valores de T_C^{onset} , T_{ir} e T^* para diferentes campos magnéticos DC aplicados.

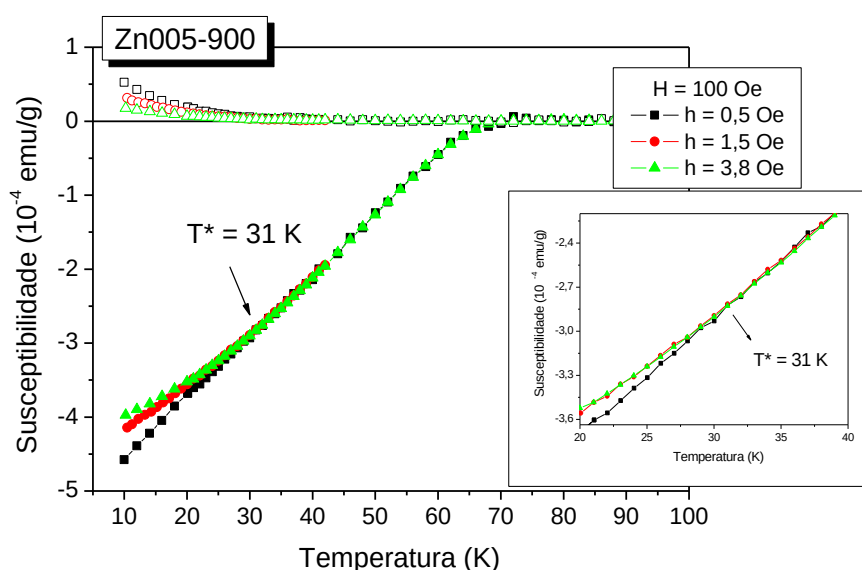


Figura 69 - Susceptibilidade AC x Temperatura da amostra Zn005-900 realizada em um campo DC de 100 Oe e três diferentes campos magnéticos AC aplicados.

Tabela 6 - Dados para a construção do diagrama HT da amostra Zn005-900.

Campo Magnético (Oe)	T_C^{onset} (K)	T_{ir} (K)	T^* (K)
10	71	67,5	39
100	73	68	31
250	75	69	21
500	74	68	18
1000	72	68	+

+ ponto não determinado, pois as medidas de $\chi_{AC}(T)$ foram iniciadas em 10 K.

O diagrama HT dessa amostra (Zn005-900) está construído na Figura 70. A diferença mais perceptível está no fato das linhas T_C^{onset} , T_{ir} e T^* estarem em temperaturas

menores do que as observadas na amostra Padrão-900, indicando a destruição da supercondutividade devido à incorporação do Zn, tanto no intragrão como no intergrão. Essa degradação da supercondutividade ocorre devido à supressão do acoplamento de spin antiferromagnético entre os elétrons 3d dos átomos de cobre (PARK *et al*, 1999), o que destrói a supercondutividade localmente (DAVIS, 2002).

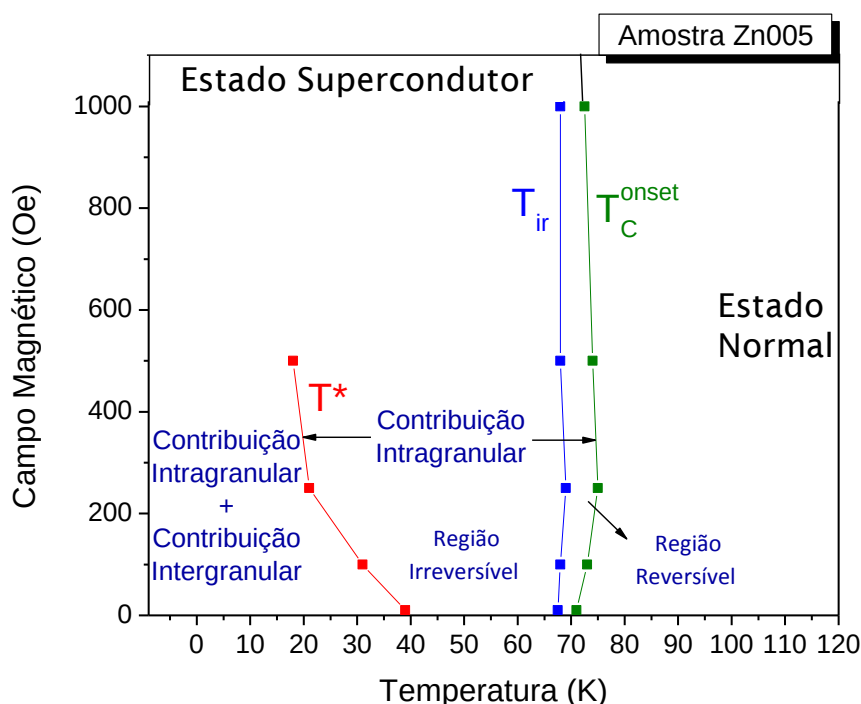


Figura 70 - Diagrama HxT da amostra Zn005-900 e oxigenada por 50 horas a 550°C.

Nesse diagrama, a linha T_{ir} da amostra Zn005-900 apresenta o mesmo comportamento da amostra Padrão-900. Porém, levando em consideração a presença Zn, era esperado que esses defeitos pontuais devessem agir como centros de *pinning* no intragrão, permitindo um processo irreversível dos vórtices, ou seja, que a linha T_{ir} estivesse sobreposta à linha T_C^{onset} . Segundo Shlyk e colaboradores (2005), o zinco na estrutura do YBCO seria um efetivo centro de aprisionamento de fluxo, se comparado ao níquel. No entanto, nas medidas com as amostras dopadas com Ni, a temperatura de irreversibilidade e a temperatura crítica são iguais. Por outro lado, Masui e colaboradores (2004) afirmam que a incorporação do zinco não necessariamente muda a linha T_{ir} , apesar de ser um centro de *pinning* efetivo e aumentar a densidade de corrente crítica (J_C) do material. Dessa forma, o que pode estar ocorrendo é que em temperaturas próximas à T_C , a força exercida por esses

centros sobre os vórtices não é tão forte a ponto de manter o fluxo aprisionado, devido, possivelmente, à influência de outros defeitos da amostra ou da própria interação entre os defeitos pontuais inseridos com o Zn.

Portanto, para um material cerâmico que possui uma grande quantidade de defeitos, a construção do diagrama HT permite encontrar e separar as contribuições intra e intergranulares da amostra utilizando a técnica de susceptibilidade AC. Através da linha de irreversibilidade, determinada via curvas de Magnetização DC versus Temperatura, é possível encontrar também diferentes regimes de ancoramento dos vórtices nos defeitos presentes no interior do grão.

5 CONCLUSÃO

Como os objetivos deste trabalho são encontrar uma rota, incluindo síntese e processamento, tal que fossem obtidas amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com grãos de tamanho nanométrico e que possuísem uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, abaixo são apresentadas as conclusões resultantes deste trabalho.

As inomogeneidades presentes em amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na forma de pó, sem um processo de sinterização são grandes. As vacâncias de oxigênio, átomos intersticiais e plano de maclas são defeitos difíceis de serem separados por medidas magnéticas. Já estequiometria de oxigênio, contorno de grão e presença de fases secundárias são mais fáceis de observar, pela temperatura crítica, por uma contribuição paramagnética e pela separação de $\chi_{AC}(T)$.

Para a obtenção de tais amostras, usou-se o Método dos Precursores Poliméricos Modificado, método esse de baixo custo e simples para a produção de pequenas quantidades de amostra. Durante a formação da fase Y-123, há o complicado balanço entre altas temperaturas e decomposição da fase de carbonato de bário para a obtenção de um pó fino e homogêneo, com estrutura granular nanoscópica. Para alcançar essa característica, variações na síntese e nos processamentos posteriores foram realizados.

A utilização de diferentes agentes de quelação proporcionou resultados interessantes. A amostra preparada com ácido tartárico apresentou uma distribuição de densidades de correntes críticas intergranulares estreitas, com comportamento igual ao de um material intragranular e infinito. Aqui, portanto, uma propriedade extrínseca, dependente da preparação da amostra, apresentou o mesmo comportamento de uma propriedade intrínseca do material. A densidade de corrente crítica intergranular é da ordem de 10^3 A/cm^2 , o que para uma amostra na forma de pó é um bom resultado. Porém, o tamanho de grão obtido nessa amostra é mesoscópico e está em 500 nm, fora da região de 1 a 100 nm, para ser considerada nanométrica.

O tratamento térmico realizado em atmosfera de nitrogênio parece induzir a uma formação de grãos com tamanhos menores, como os apresentados pela amostra N900, de aproximadamente 400 nm. A posterior homogeneização da estequiometria de oxigênio, através da oxigenação da amostra à temperatura de 550°C por longos períodos, mostrou diminuir a fase Y-123 e diminuir o sinal diamagnético da amostra. A estrutura do YBCO é do tipo perovskita, mais complexa que a estrutura do NiO/MgO e do $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_y$, e como há a presença do íon Ba^{2+} , altamente reativo com CO_3^{2-} , mais estudos precisam ser realizados com o uso da atmosfera de nitrogênio para essa cerâmica e outras cerâmicas supercondutoras, já que os resultados alcançados pelos óxidos mais simples citados acima são muito interessantes.

A relação Metal/EDTA de 1/1 usado no caso das amostras N750, N800 e N900 e de 1/3 usado na N850 influenciou a formação da fase BaCO_3 , com uma temperatura de formação inferior a 400°C, o que parece não influenciar a formação do YBCO, já que essa fase precisa ser decomposta para a formação da fase desejada. Um estudo sistemático dessa variação é um dos caminhos para se alcançar a otimização da quantidade de carbono utilizado no processo de síntese dessa cerâmica.

Na amostra N850, a estrutura que pode ser vista pelas micrografias de MEV e MET indicam que ela é nanoestruturada, porém a presença das fases espúrias é muito grande e dificulta a identificação desses grãos. Apesar dessas fases, a temperatura crítica é de 85 K e apresenta um sinal diamagnético maior, se comparada a amostra Padrão-850, na qual o diamagnetismo é menor do que o sinal paramagnético.

As amostras ditas padrão, sintetizadas em atmosfera de oxigênio, foram usadas para comparação em relação às amostras com os átomos substitucionais ao cobre, zinco e níquel, tomando-se o cuidado para seguir o mesmo processamento para esse lote de amostras. A amostra Padrão-900 apresentou, também, uma subestrutura sob as partículas com tamanho aproximadamente nanoscópico, que foi observada por MEV através de diferentes recobrimentos: ouro, carbono e sem recobrimento. A preparação em ouro apresentou uma subestrutura de aproximadamente 25 nm, provavelmente referente a nanopartículas de ouro, já que com os outros procedimentos não foram observadas partículas com esse tamanho. Sem recobrimento e com recobrimento de carbono

mostraram estruturas nanoscópicas em torno de 100 nm. As análises por MET mostram diferentes características da amostra, principalmente no que diz respeito à sua estrutura cristalina, com regiões incrustadas monocristalinas, regiões policristalinas e, possivelmente, amorfas. Através dessa extensa caracterização via microscopia, é possível verificar o aspecto agregado dessas amostras e uma grande quantidade de defeitos, principalmente contornos de grão, por se tratar de uma amostra cerâmica na forma de pó.

Comparando os resultados obtidos para a amostra N900 e a amostra Padrão-900 foi possível observar que as duas amostras apresentam uma região intragranular com características supercondutoras similares, com temperatura crítica e intensidade de magnetização próximas. Já os resultados de susceptibilidade AC indicaram que o material intergranular das amostras apresentam diferentes propriedades, visto que as temperaturas críticas intergranulares (T^*) são diferentes, indicando a presença de material amorfo entre os grãos e uma maior deficiência na estequiometria de oxigênio dessa região da amostra. Assim é possível concluir que o tratamento em atmosfera de nitrogênio leva a obtenção de uma região intragranular comparável às amostras tratadas em atmosfera rica em oxigênio, porém a região intergranular observada possui propriedades supercondutoras inferiores às preparadas em atmosfera de oxigênio.

As amostras dopadas com Ni e Zn tratadas a 900°C apresentam a fase secundária de carbonato de bário e diminuição da temperatura crítica. Como relata a literatura, as amostras dopadas com zinco apresentaram maior queda de temperatura crítica. Por exemplo, as amostras com $x = 0,05$ apresentaram 84 K para a dopada com Ni e 72,5 K para a dopada com Zn. Uma diferença apresentada pelos diferentes dopantes foi a assinatura de T^* . A amostra Zn005-900 apresentou T^* e, dessa forma, foi construído o diagrama HT dessa amostra. Nas amostras Ni005-900 e Ni002-900 não houve a separação das curvas em função do campo de excitação. Esses resultados indicam que, mesmo em pequenas quantidades, esses dopantes induzem a uma dinâmica diferente de formação das amostras, tanto do intergrão como do intragrão. As amostras dopadas com zinco e tratadas a 850°C apresentaram pequeno sinal diamagnético, já as dopadas com níquel a essa mesma temperatura praticamente não apresentaram sinal diamagnético.

Os diagramas HT construídos para as amostras Padrão-900 e Zn005-900 mostram as diferentes regiões e contribuições. As curvas desses dois diagramas apresentam o mesmo formato apresentado por Nunes (2005), construídos para uma amostra de YBCO sinterizada e uma amostra de MgB_2 .

A diferença mais marcante entre eles é a diminuição da temperatura das linhas T_C^{onset} , T_{ir} e T^* indicando que o zinco é um centro efetivo de espalhamento dos portadores da supercondutividade em HTS. Porém, esses defeitos pontuais não se comportam como centros de *pinning* efetivo em temperaturas próximas à temperatura crítica e não levam à sobreposição das linhas T_C^{onset} e T_{ir} do diagrama HT. Esse efeito, entretanto, segundo Masui e colaboradores, não exclui o zinco como um dopante importante para o aumento na densidade de corrente crítica do YBCO, isto é, como um centro de ancoramento efetivo em temperaturas menores que T_C .

Por fim, com esse diagrama é possível traçar exatamente as temperaturas e as contribuições da resposta supercondutora de uma amostra. Portanto, através desse gráfico, é possível conhecer as inomogeneidades num sentido mais macroscópico, que atuam em cada parte separada pelas linhas T_C^{onset} , T_{ir} e T^* .

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, S.; KASAI, C.; TAJIMA, S.; TANABE, K.; FUJIHARA, S.; KIMURA, T. Lowered T_c of $YBa_2(Cu, Zn)_3O_{7-\delta}$ by homogenizing procedure and annealing treatments. **Physica C**, v. 351, p. 323-328, 2001.

ARAÚJO-MOREIRA, F. M.; CARVALHO JR., J. S.; ORTIZ, W. A.; DE LIMA, O. F. Study of the intergranular and intragranular characteristics in a Melt-Textured-Growth sample of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physica C**, v. 235-240, p. 3205-3206, 1994.

AMARAL, D. **Otimização das condições de síntese do método Pechini para preparação de amostras cerâmicas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007. 102 p.

ASHCROFT, M. W.; MERMIM, M. D. **Solid State Physics**. New York: Holt, Rinehart and Winston, 1970.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 4ª ed. Pacific Grove: Thomson, 2003.

BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J.R. Theory of Superconductivity. **Physical Review**, v. 108, n. 5, p. 1175-1204, 1957.

BANERJEE, S. S.; GROVER, A. K.; HIGGINS, M. J.; MENON, G. I.; MISHRA, P. K.; PAL, D.; RAMAKRISHNAN, S.; CHANDRASEKHAR RAO, T. V.; RAVIKUMAR, G. SAHNI, V. C. SARKAR, S.; TOMY, C. V. Disordered type-II superconductors: a universal phase diagram for low- T_c systems. **Physica C**, v. 355, n. 4, p. 39-50, 2001.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible High- T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. **Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189-193, 1986.

BOURDILLON, A. BOURDILLON, N. X. T. **High Temperature Superconductors: Processing and Science**. San Diego: Academic Press, 1994.

BRANDENBURG, K.; Crystal Impact GbR. **Diamond** Version 3.1f, Bonn, Germany, 2008.

CATANIA, P. HOVNANIAN, N. COT, L. THIN, M. P. KORMANN, R. GANNE, J. P. Influence of Sol-Gel Methods on the superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Phase. **Material Research Bulletin**, v. 25, n. 5, p. 631-642, 1990.

CHEN, L. M. SUN, X. M. LIU, Y. N. LI, Y. D. Preparation and characterization of porous MgO and NiO/MgO nanocomposites. **Applied Catalysis A: General**, v. 265, p. 123-128, 2004.

CHIANG, C. ; SHEI, C. Y.; WU, S. F.; HUANG, Y. T. Preparation of high-purity Tl-based '1223' superconductor phase by modified Pechini process in water solution. **Applied Physics Letter**, v. 58, p. 2435-2437, 1991.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Synthesis of Inorganic Nanoparticles. **Chemical Review**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. New York: Addison-Wesley, 1978.

DAGOTTO, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. **Review of Modern Physics**, v. 66, n.3, p. 763-840, 1994.

DAVIS, J. C. S. Impurity atoms on view in cuprates. **Materials Today**, v. 5, p. 24-33, 2002.

DEIMLING, C. V. **Uma Abordagem Fenomenológica sobre a Supercondutividade**. Monografia de Qualificação de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007. 30 p.

DEPT OF CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY, University of Colorado, Boulder (EUA). **Infrared Spectroscopy: Theory**. Disponível em: < <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/tutorial.html>>. Acessado em: 28 jul. 2008.

DÓRIA, M. M. **Supercondutividade - O mundo quântico que veio do frio**. Disponível em: <<http://omnis.if.ufrj.br/~mmd/pesquisa/supercondutividade.htm>>. Acessado em: 25 out. 2007.

GOA, P. E.; HAUGLIN, H.; BAZILJEVICH, M.; IL'YASHENKO, E.; GAMMEL, P. L.; JOHANSEN, T. H. Real-time magneto-optical imaging of vortices in superconducting NbSe₂. **Superconductor Science and Technology**, v. 14, p. 729-731, 2001.

GRESKOVICH, C.; LAY, K. W. Grain Growth in Very Porous Al₂O₃ Compacts. **Journal of The American Ceramic Society**, v. 55, n. 3, p. 142-146, 1972.

HESS, H. F.; ROBINSON, R. B.; DYNES, R. C.; VALLES, J. M. J.; WASZCZAK, J. V. Scanning-Tunneling-Microscope Observation of the Abrikosov Flux Lattice and the Density of States near and inside a Fluxoid. *Physical Review Letters*, v. 62, p. 214-216, 1989.

JORGENSEN, J. D.; BENO, M. A.; HINKS, D. G.; SODERHOLM, L.; VOLIN, K. J.; SEGRE, C. U.; ZHANG, K.; KLEEFISCH, M. S. Oxygen ordering and the orthorhombic-to-tetragonal phase transition in YBa₂Cu₃O_{7-δ}. **Physical Review B**, v. 36, p. 3608-3616, 1987.

JUNOD, A.; ERB, A.; RENNER, C. Specific heat of high temperature superconductors in high fields at T_c: from BCS to the Bose-Einstein condensation. **Physica C**, v. 317-318, p. 333 – 344, 1999.

KAKIHANA, M. "Sol-Gel" Preparation of High Temperature Superconducting Oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 6, p. 7-55, 1996.

KAREIVA, A.; BRYNTSE, I.; KARPPINEN, M.; NIINISTÖ, L. Influence of Complexing Agents on Properties of YBa₂Cu₄O₈ superconductors prepared by the Sol-Gel Method. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 121, p. 356-361, 1996.

KETTERSON, J. B.; SONG, S. N. **Superconductivity**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.

KETTERSON, J. B.; SONG, S. N. **Superconductivity**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999 *apud* London, F. London, H. Proc. Roy. Soc. A **141** (1935) 71.

KETTERSON, J. B.; SONG, S. N. **Superconductivity**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999 *apud* GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. Zh. Eksp. Teor. Fiz **20** (1950) 1064.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7 ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.

KOSTIC, P.; VEAL, B.; PAULISKAS, A. P.; WELP, U.; TODT, V. R.; GU, C.; GEISER, U.; WILLIAMS, J. M.; CARLSON, K. D.; KLEMM, R. A. Paramagnetic Meissner effect in Nb. **Physical Review B**, v. 53, n. 2, 791-801, 1996.

LAGOS PAREDES, M. J. **Efeitos estruturais na quantização da condutância de nanofios metálicos**. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, 2008. 89 p.

MASUI, T.; TAKANO, Y.; YOSHIDA, K.; KAJITA, K.; TAJIMA, S. The effect of Zn-substitution and carrier doping on vortex pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ single crystals. **Physica C**, v. 412–414, p. 515–520, 2004.

MALISKA, M. R. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Disponível em: < http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_index.htm>. Acessado em 27 jul. 2008.

McELFRESH, M. **Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements**. Disponível em: <<http://www.qdusa.com/resources/pdf/FundPrimer.pdf>>. Acessado em: 20 jan. 2008.

MOTTA, M.; DEIMLING, C. V.; SAEKI, M. J.; LISBOA-FILHO, P. N. Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, n.2, p. 201-207, 2008a.

MOTTA, M.; DEIMLING, C. V.; ORTIZ, W. A.; LISBOA-FILHO, P. N. Heat-treatment effects on the magnetic of superconducting mesoscopic samples. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. e496-e499, 2008b.

NUNES, J. S. **Interação entre a matéria de vórtices e arranjos minimamente ordenados de defeitos de aspecto colunar em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005. 75 p.

OCHSENKÜHN-PETROPOULOU, M.; ARGYROPOULOU, R.; TARANTILIS, P.; KOKKINOS, E.; OCHSENKÜHN, K.M.; PARISSAKIS, G. **Comparison of the oxalate co-precipitation and the solid state reaction methods for the production of high temperature superconducting powders and coatings**. *Journal of Materials Processing Technology* v. 127, p. 122-128, 2002.

OLIVEIRA, A. A. M. **Transição Ordem-Desordem da Matéria de vórtices em supercondutores detectada através do terceiro harmônico da susceptibilidade AC**. Tese de Doutorado, Monografia de Qualificação de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008. 108 *apud* COOPER, L. N. Bound electron pairs in a degenerate Fermi gas. **Physical Review**, v. 104, n. 4, 1189-1190, 1956.

OLSEN, A. A. F.; HAUGLIN, H.; JOHANSEN, T. H.; GOA, P. E.; SHANTSEV D. Single vortices observed as they enter NbSe_2 . **Physica C**, v. 408–410, p. 537–538, 2004.

ONNES, H. K. **Communications from the Physical Laboratory at University of Leiden**, v. 120b, 122b, 124c, 1911.

OWENS, F. J.; POOLE, C. P. **The New Superconductors**. New York: Plenum Press, 1996.

OXFORD CRYOSYSTEMS. New commercial products – Crystallographica Search-Match. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 379-380, 1999.

PADILHA, A. F. **Microscopia Eletrônica de Transmissão**. Disponível em: < http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_3_MET_PMI-2201.pdf >. Acessado em: 20 out. 2008.

PASIERB, P.; KOMORNICKI, S.; ROKITA, M.; REKAS, M. Structural properties of Li_2CO_3 - BaCO_3 system derived from IR and Raman spectroscopy. **Journal of Molecular Structure**, v. 596, p. 151-156, 2001.

PARK, T. K.; MEAN, B. J.; LEE, K. H.; SEO, S. W.; HAN, K. S.; KIM, D. H.; MOOHEE LEE; LEE, H. S.; KIM, H. B.; LEE, W. C.; JOUNG-SOOK CHO. Suppression of antiferromagnetic spin fluctuation in Zn-Substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. **Physica C**, v. 320, p. 245-252, 1999.

PASSOS, W. A. C.; LISBOA-FILHO, P. N.; CAPARROZ, R.; FARIA, C. C.; VENTURINI, P. C.; ARAÚJO-MOREIRA F. M.; SERGEENKOV, S.; ORTIZ, W. A. Granularity in superconductors: intrinsic properties and processing-dependent effects. **Physica C**, v. 354, p. 189-196, 2001.

PATHAK, L. C.; MISHRA, S. K. A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder. **Superconductor Science Technology**, v. 18, p. R67-R89, 2005.

PATURI, P.; RAITTILA, J.; HUHTINEN, H.; HUHTALA, V. P.; LAIHO, R. Size-dependent properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ nanopowder. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 15, p. 2103-2114, 2003.

PECHINI, M. P. **Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent n. 3.330.697, 1967.

PUREUR, P. **Estado Sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física-UFRGS, 2001.

POOLE, C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J. **Superconductivity**. San Diego: Academic Press, 1995.

POOLE, C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J. **Superconductivity**. San Diego: Academic Press, 1995 *apud* MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. **Naturwiss.** 21 (1933) 787.

RAO, G. V. R.; NARAYANA, D. S. S.; VARADARAJU, U. V.; RAO, G. N. V.; VERKADESAN, S. Synthesis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ through different gel routes. **Journal of Alloy and Compounds**, v. 217, p. 200-208, 1995.

RASBAND, W. National Institutes of Health (EUA). **ImageJ**. Disponível em: <<http://rsb.info.nih.gov/ij/>>. Acessado em: 01 mar. 2008, Domínio Público.

RODRIGUES, J. A. **Raiox-X**: Difração e espectrometria. São Carlos: UFSCar, 2005.

RODRIGUEZ, M. A.; NAVROTSKY, A.; LICCI, F. Thermochemistry of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{-xMxO}_y$ (M=Ni, Zn). **Physica C**, v. 329, p. 88-94, 2005

ROTH, G.; RENKER, B.; HEGER, G.; HERVIEU, M.; DOMENGES, B.; RAVEAU, B. On the structure of non-superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\epsilon}$. *Zeitschrift für Physik. B, Condensed matter*, v. 69, p. 53-59, 1987.

SARDELLA, E. ; MALVEZZI, A. L. ; LISBOA FILHO, Paulo Noronha ; ORTIZ, Wilson Aires . Temperature-Dependent Vortex Motion in a Square Mesoscopic Superconducting Cylinder: Ginzburg-Landau Calculations. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 74, p. 14512-14519, 2006.

SHEEN, S. R.; CHEN, D. H.; HUANG, Y.; WU, M. K. Effect of solution pH on the synthesis of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ superconductor via an EDTA solution process. **Journal of Materials Science**, v. 32, p. 6681-6685, 1997.

SHLYK, L.; KRABBES, G.; FUCHS, G.; NENKOV, K.; SCHÜPP B. Effects of annealing treatments on the superconducting properties of melt-processed YBCO doped with Ni. **Superconductors Science and Technology**, v. 18, p. S10-S14, 2005.

SKAKLE, J. M. S. **Crystal** Chemical substitutions and doping of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and related superconductors. **Materials Science and Engineering**, v. R23, p. 1-40, 1998.

TAI, L.; LESSING, P. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Material Research**, v. 7, p. 502-510, 1992.

THE NOBEL FOUNDATION, **Physics 2003**. Disponível em:
<http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2003/>. Acessado em: 10 dez. 2008, 16:00:00.

VIVEKANANDHAN, S.; VENKATESWARLU, M.; SAYANARAYANA N. Effect of different ethylene glycol precursors on the Pechini process for the synthesis of nano-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{VO}_4$ powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, p. 54–59, 2005.

WILLIAMS, A.; KWEI, G. H.; DREELE, R. B. VON; LARSON, A. C.; RAISTRICK, I. D.; BISH, D. L. Joint X-ray and neutron refinement of the structure of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: precision structure, anisotropic thermal arameters, strain and cation disorder. **PRBMDO**, ISSN: 0163-1829, v. 37, p. 7960-7962, 1988.

WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C. W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 3, p. 908-910, 1987.

XIAO, G.; STREITZ, F. H.; GAVRIN, A.; DU, Y. W.; CHIEN, C.L. Effect of transition-metal elements on the superconductivity of Y-Ba-Cu-O. **Physica Review B**, v. 35, n. 16, p. 8782-8784, 1987.

XIE, G. Q.; LUO, M. F.; HE, M.; FANG, P.; MA, J. M.; YING, Y. F.; YAN, Z. L. An improved method for preparation of $\text{Ce}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{O}_Y$ solid solutions with nanoparticles smaller than 10 nm. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, n. 3 p.471-478, 2007.

YANG, Y. M.; OUT, P.; ZHAO, B. R.; ZHAO, Y. Y.; LI, L.; RAN, Q. Z.; JIN, R. Y. **Journal of Applied Physics**, v. 66, n. 1, p. 312-315 , 1989.

YEH, N. Recent Advances in High-Temperature Superconductivity. **Bulletin of Associations of Asia Pacific Physical Societies (AAPPS)**, v. 12, n. 2, p. 2-20, 2002. Disponível em: <<http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0210/0210656.pdf>>. Acessado em: 24 mar. 2009, 14:00:00.

YOUSSEF, M. I.; BAHGAT, A. A.; ALI, I. A. AC Magnetic Susceptibility Technique for the Characterization of High Temperature Superconductors. **Egyptian Journal of Solids**, v. 23, n. 2, p. 231-250, 2000.

ZHANG, L.; DU, H. L.; RUI, X. F.; SUN, X. F.; ZHANG, H. **International Journal of Modern Physics B**, v. 19, n. 1-3, p. 319-322, 2005.