

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: FÍSICA

THIAGO LUÍS SCHNEIDER

PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO SUPERCONDUTOR
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$

Ponta Grossa - PR
2014

THIAGO LUÍS SCHNEIDER

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO SUPERCONDUTOR
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$**

Dissertação submetida ao programa de Pós-Graduação em Ciências - Área de concentração: Física - da Universidade Estadual de Ponta Grossa como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior

Ponta Grossa - PR
2014

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

S359 Schneider, Thiago Luís
Processamento e caracterização do compósito supercondutor
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ / Thiago Luís Schneider. Ponta Grossa, 2014.
75f.

Dissertação (Mestrado em Ciência - Área de concentração : Física),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior

1. Supercondutividade. 2. Sistema YBCO. 3. Caracterização de
materiais. 4. Processamento de compósitos YBCO/Au. I. Rodrigues Junior,
Pedro. II. T.

CDD: 537.623

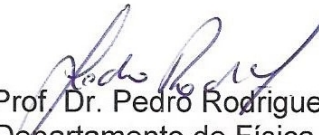
TERMO DE APROVAÇÃO

THIAGO LUIS SCHNEIDER


“PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO SUPERCONDUTOR YBa₂Cu₃O_{7-δ}/Au”

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Ciências - Física da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior
Departamento de Física, UEPG/PR.


Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias
Departamento de Física, UFPel/RS


Dr. Sérgio da Costa Saab
Departamento de Física, UEPG/PR

Ponta Grossa, 28 de março de 2014.

Agradecimentos

- A Deus, que me deu a vida;
- Aos meus pais, Luís e Joceley, que sempre me apoiaram em meus estudos;
- Ao professor Pedro, pela orientação no mestrado;
- Ao professor Milton do departamento de Engenharia de Materiais, que fez as medidas de MEV e EDS das amostras;
- Ao Nilson do CLABMU pela obtenção dos difratogramas das amostras;
- Ao professores André Vítor e Luiz Américo por me ajudarem com algumas dúvidas;
- Ao Yuri, João e Lincoln que sempre me ajudaram quando eu precisava;
- E a todos que direta ou indiretamente me ajudaram neste trabalho.

Resumo

Neste trabalho foram estudadas amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopadas com ouro com o objetivo de analisar os efeitos provocados pela adição desse elemento ao composto supercondutor. O composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi processado segundo a técnica de reação de estado sólido. O óxido de ouro foi adicionado ao composto previamente preparado, nas seguintes proporções: 2,5 %, 5 %, 7,5 % e 10 % calculadas sobre a massa de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, medidas de susceptibilidade magnética *zero field cooling* (ZFC, resfriamento em campo magnético nulo) e histerese magnética. A difração de raios X confirmou a formação da fase ortorrômbica. As análises de MEV mostraram uma distribuição aleatória de grãos de ouro e poros na matriz do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. As medidas de resistividade apontaram uma diminuição de T_c com a dopagem com exceção da amostra 7,5 %, que apresentou um leve aumento. Os resultados de susceptibilidade confirmaram a tendência das medidas de resistividade. A corrente crítica foi maior para a amostra pura.

Palavras-chave: Supercondutividade, sistema YBCO, caracterização de materiais, processamento de compósitos YBCO/Au.

Abstract

In this work samples of gold doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ were studied to analyze the effect of the addition of this element on superconducting properties. The samples were synthesized by the standard solid reaction method. Gold oxide was added to the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ previously prepared at the proportions: 2.5 %, 5 %, 7.5 % and 10 % calculated over $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mass. The samples were characterized by X ray diffraction, scan electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), electrical resistivity versus temperature, ZFC (zero field cooling) magnetic susceptibility measurements and magnetic hysteresis. The SEM analysis showed the random arrangement of gold grains and pores among $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ matrix. The X ray diffraction confirmed the formation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ structure. The resistivity measurements showed a decreasing in T_c with the increasing doped, excepting the 7.5 % sample, which exhibited a slight increase. The ZFC results confirmed the tendency of resistivity measurements. The pure sample showed the highest value of critical current density.

Key-words: Superconductivity, YBCO system, materials characterizations, YBCO/Au composite procedure.

Lista de Figuras

1.1	Resistividade em função da temperatura para o mercúrio.	18
1.2	Efeito Meissner.	19
1.3	Diagrama de fases H - T para um supercondutor do tipo I	19
1.4	Diagrama de fases H - T para um supercondutor do tipo II	20
1.5	Calor específico à pressão constante em função da temperatura para um supercondutor. A linha contínua mostra C_p variando linearmente até atingir T_c , onde ocorre a descontinuidade, abaixo de T_c o calor específico segue a equação (1.1). A linha tracejada ilustra a extrapolação linear de C_p até $T = 0$ K.	21
1.6	Comprimento de Penetração λ_L e Comprimento de Coerência ξ na interface entre uma região normal e uma supercondutora.	22
1.7	Estrutura ideal de uma perovskita.	23
1.8	Estrutura ortorrômbica do YBCO	24
1.9	(a) Medida de resistividade elétrica em função da temperatura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino e (b) derivada em função da temperatura	27
1.10	Medidas de susceptibilidade FC e ZFC de um supercondutor.	28
1.11	Ciclo de histerese típico de um supercondutor do tipo II.	29
2.1	Ciclo térmico para a sinterização de amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + Au_2O_3$ policristalinas	36
2.2	Amostra preparada para medidas de resistividade elétrica	38
2.3	Equipamento utilizado para realizar medidas de resistividade elétrica.	39
2.4	Esquema do criostato.	40

3.1	Difratogramas das amostras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/2,5\% Au$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/5\% Au$	43
3.2	Difratogramas das amostras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/7,5\% Au$. e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/10\% Au$	44
3.3	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra pura com aumento de 500X.	46
3.4	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra 2,5 % <i>Au</i> com aumento de 500X.	46
3.5	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra 5 % <i>Au</i> com aumento de 500X.	47
3.6	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra 7,5 % <i>Au</i> com aumento de 500X.	47
3.7	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra 10 % <i>Au</i> com aumento de 500X.	48
3.8	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra pura com aumento de 2400X.	49
3.9	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra 2,5 % com aumento de 2400X.	49
3.10	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra 5 % com aumento de 2400X.	50
3.11	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra 7,5 % com aumento de 2400X.	50
3.12	Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra 10 % com aumento de 2400X.	51
3.13	Espectro por energia dispersiva mostrando os picos: K_α do oxigênio e do cobre; L_α do cobre, ítrio, bário e ouro; M_α do ouro.	52
3.14	Imagem de microscopia eletrônica da amostra 10 % de <i>Au</i> . Em destaque as regiões de análise por EDS.	53
3.15	Imagem EDS mostrando a distribuição de ouro na superfície da amostra.	54

3.16	Imagem EDS mostrando a distribuição de bário na superfície da amostra.	54
3.17	Imagem EDS mostrando a distribuição de ítrio na superfície da amostra.	55
3.18	Imagem EDS mostrando a distribuição de cobre na superfície da amostra.	55
3.19	Imagem EDS mostrando a distribuição de oxigênio na superfície da amostra.	56
3.20	Medidas de resistividade elétrica a partir da temperatura ambiente com $i = 5$ mA.	58
3.21	Medidas de resistividade elétrica a partir da temperatura ambiente com $i = 5$ mA para as amostras pura e 7,5 %.	58
3.22	Medidas de resistividade elétrica com $i = 5$ mA.	59
3.23	Derivada das curvas de resistividade elétrica com $i = 5$ mA.	60
3.24	Medidas de resistividade elétrica com $i = 100$ mA.	60
3.25	Derivada das curvas de resistividade elétrica com $i = 100$ mA.	61
3.26	Medidas de resistividade elétrica para a amostra pura.	62
3.27	Derivadas da resistividade elétrica para a amostra pura.	62
3.28	Medidas de resistividade elétrica para a amostra 7,5 %.	63
3.29	Derivadas da resistividade elétrica para a amostra 7,5 %.	63
3.30	Medidas ZFC para as amostras pura e dopadas com Au.	65
3.31	Figura ilustrativa da determinação de T_c	66
3.32	Ciclos de histerese para as amostras YBCO e YBCO/Au com destaque para a região de ΔM	68
3.33	Gráficos de J_c versus H	68

Lista de Tabelas

2.1	Massas de <i>Au</i> adicionadas à fase Y123.	35
3.1	Parâmetros da cela unitária e de refinamento para as amostras YBCO puro e YBCO/ <i>Au</i>	45
3.2	Largura de transição.	64
3.3	Valores de T_c e T_{c0}	64
3.4	T_c das amostras pura e dopadas obtidos das medidas ZFC.	67

Lista de abreviaturas e siglas

at.	átomo.
CLABMU	Complexo de Laboratórios Multiusuários.
DEFIS	Departamento de Física.
DEMA	Departamento de Engenharia de Materiais.
EDS	<i>Energy Dispersive X ray Spectroscopy</i> , ou "Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X".
FC	<i>Field Cooling</i> , ou "Resfriamento em campo magnético aplicado".
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
PPMS	<i>Physical Properties Measurements System</i> , ou "Sistema de Medidas de Propriedades Físicas".
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa.
UFPR	Universidade Federal do Paraná.
YBCO	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.
YBCO/Au	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dopado com ouro.
RE	Íons pertencentes às terras raras (<i>Rare Earth</i>).
ZFC	<i>Zero Field Cooled</i> .

Lista de símbolos

λ_L	Comprimento de Penetração de London;
ξ	Comprimento de Coerência;
H	Campo magnético;
H_c	Campo magnético crítico;
H_{c1}	Campo magnético crítico inferior;
H_{c2}	Campo magnético crítico superior;
J_c	Densidade de corrente crítica;
M	Magnetização;
T	Temperatura;
T_c	Temperatura crítica;
T_{c0}	Temperatura de resistência nula;

Sumário

Resumo	4
Abstract	5
Lista de Figuras	6
Lista de Tabelas	9
Lista de abreviaturas e siglas	10
Lista de símbolos	11
Sumário	12
Introdução	15
1 Sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	17
1.1 Supercondutividade	17
1.1.1 Resistividade elétrica nula	17
1.1.2 Efeito Meissner	18
1.1.3 Supercondutores do tipo I	19
1.1.4 Supercondutores do tipo II	20
1.1.5 Calor específico	20
1.1.6 Comprimento de coerência e comprimento de penetração	21
1.2 Características gerais do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	22
1.2.1 Características estruturais	22

1.2.2	Características físicas do sistema YBCO	25
1.2.2.1	Transporte eletrônico no estado normal	25
1.2.2.2	Transição Resistiva	26
1.2.2.3	Comprimento de penetração - comprimento de coerência	27
1.2.2.4	Susceptibilidade diamagnética	27
1.2.2.5	Histerese Magnética	28
1.3	Efeitos de dopantes no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	29
1.3.1	Substitucional	29
1.3.1.1	$(Y_{1-x}RE_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	29
1.3.1.2	$Y(Ba_{2-x}D_x)Cu_3O_{7-\delta}$	30
1.3.1.3	$YBa_2(Cu_{3-x}D_x)O_{7-\delta}$	30
1.3.2	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /dopante	31
1.3.3	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /Ag	31
1.3.4	$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /Au	31
2	Técnicas Experimentais	34
2.1	Processamento das amostras	34
2.2	Preparação da fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	34
2.3	Adição de Au_2O_3 à fase YBCO	35
2.4	Sinterização e oxigenação da pastilha de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Au$	35
2.5	Caracterização das amostras	37
2.5.1	Raios X	37
2.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS	37
2.5.3	Medida de Resistividade elétrica	38
2.6	Medidas magnéticas	40
3	Resultados e discussões	42
3.1	Caracterização Estrutural	42
3.1.1	Difração de raios X	42
3.1.2	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	45

3.1.3	EDS	51
3.2	Caracterização das propriedades supercondutoras	56
3.2.1	Medidas de resistividade elétrica	56
3.2.2	Medidas de magnetização ZFC	65
3.2.3	Determinação da densidade de corrente crítica	67
	Conclusão	69
	Sugestões para trabalhos futuros	70
	Referências Bibliográficas	71

Introdução

Desde a descoberta do composto supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) [1] diversos estudos visando a dopagem deste novo composto foram levados a efeito. A dopagem deste sistema é realizada de duas maneiras; adicionando elementos dopantes ao sistema YBCO o que leva a formação de compósitos ou por substituição, total ou parcial, de um ou mais de seus elementos constituintes. A dopagem deste sistema supercondutor tem como objetivo melhorar suas propriedades supercondutoras e mecânicas, o que proporcionará um amplo campo de aplicações tecnológicas e, também compreender as alterações provocadas por estas substituições nas propriedades supercondutoras do composto YBCO [2].

No caso dos compósitos, que é o objeto de estudo deste trabalho, a dopagem com prata (Ag) apresenta vantagens em relação à amostra pura, pois diminui a sensibilidade do YBCO em relação à umidade [3], não degrada as propriedades supercondutoras, melhora as propriedades mecânicas e as condutividades térmica e elétrica [4]. O ouro (Au) apresenta um possível aumento de T_c , quando a substituição ocorre no sítio do cobre nas cadeias de CuO [5], o reservatório de cargas do YBCO.

O ouro pode ser adicionado ao YBCO em diferentes concentrações sem degradar as propriedades supercondutoras do YBCO até um valor limite, a partir do qual T_c diminui [5]. A maioria das referências pesquisadas para este trabalho aborda a questão da solubilidade do ouro no YBCO e a substituição do metal no sítio do Cu(1), localizado nas cadeias $Cu-O$. A quantidade de ouro que pode melhorar ou deteriorar as propriedades supercondutoras é muito controversa, não havendo um consenso sobre a questão.

Neste trabalho é abordado o processamento, a caracterização estrutural e a caracterização das propriedades físicas de amostras policristalinas de YBCO puras (YBCO) e dopadas

com ouro (YBCO/Au), processadas com a técnica padrão de reação de estado sólido.

A caracterização das amostras envolveu diferentes técnicas. Difração de raios X para determinação da estrutura cristalina. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS) para analisar a topologia superficial das amostras identificando a distribuição do ouro, a presença de defeitos e materiais segregados na matriz supercondutora. Medidas magnéticas e de transporte eletrônico para avaliação das propriedades supercondutoras.

Esta dissertação está dividida da seguinte maneira:

No capítulo 1 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre o fenômeno da supercondutividade e o composto YBCO puro ou dopado evidenciando as alterações que ocorrem nas propriedades estruturais e supercondutoras.

No capítulo 2 são apresentadas as técnicas experimentais utilizadas no processamento das amostras, na sua preparação para a caracterização utilizando as diferentes técnicas experimentais.

No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados de cada uma das técnicas utilizadas para a caracterização das amostras.

Por fim são apresentadas as conclusões do trabalho.

Capítulo 1

Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

1.1 Supercondutividade

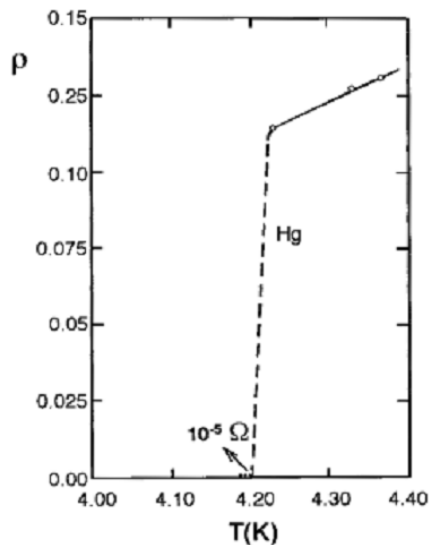
A supercondutividade foi descoberta por Karmmeling Onnes [6] em 1911 enquanto pesquisava a resistividade dos metais em baixas temperaturas. Ele observou que a resistividade do mercúrio (*Hg*) caía abruptamente a zero quando o metal atingia uma temperatura de 4,12 K, chamada de temperatura crítica (T_c).

Supercondutividade é o fenômeno físico em que surge uma combinação única de propriedades elétricas e magnéticas abaixo de T_c . Abaixo dessa temperatura ocorre a perda repentina de qualquer traço de resistividade elétrica e não há campo magnético no interior do supercondutor [7].

1.1.1 Resistividade elétrica nula

Uma das propriedades que caracterizam o estado supercondutor é a resistividade elétrica nula abaixo de T_c . A transição para o estado supercondutor ocorre em uma temperatura crítica bem definida, quando a resistividade cai abruptamente a zero, conforme ilustra a Figura 1.1. Assim, para temperaturas acima de T_c o material comporta-se como um condutor normal e abaixo de T_c passa a apresentar resistividade nula.

Figura 1.1: Resistividade em função da temperatura para o mercúrio.



Fonte: BENNEMANN, K. H.; KETTERSON, John B. **Superconductivity**: conventional and unconventional superconductors. Berlin: Springer-Verlag, 2008. 1558 p.

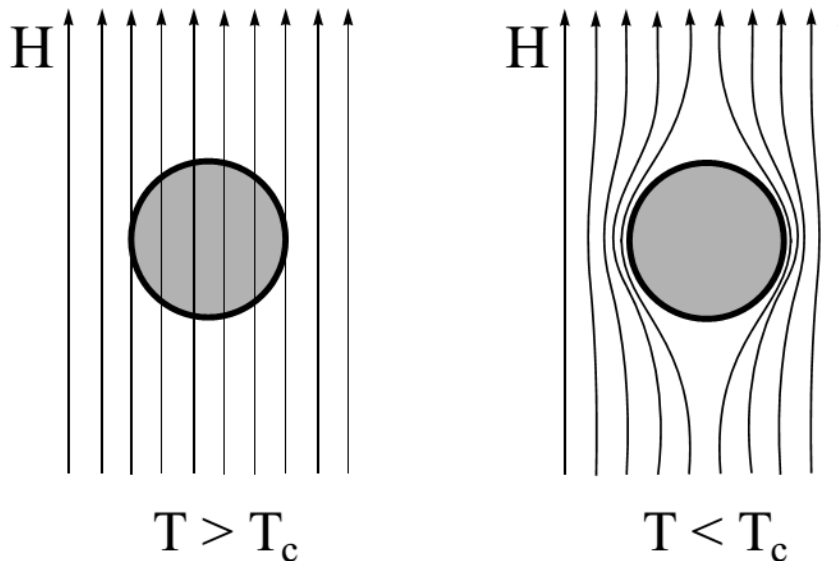
1.1.2 Efeito Meissner

Simultaneamente ao fenômeno da resistividade nula ocorre o efeito Meissner, que consiste na expulsão do fluxo magnético do interior do material.

Considere um material supercondutor imerso em campo magnético em uma temperatura $T > T_c$. O material encontra-se no estado normal e o fluxo magnético penetra completamente em seu interior. Quando o material é resfriado até temperaturas abaixo de T_c ocorre a transição para o estado supercondutor, quando $T = T_c$ há a expulsão do fluxo magnético do seu interior. Isso ocorre porque, no estado supercondutor, surgem correntes na superfície do material que produzem um fluxo magnético contrário, mas de mesma intensidade, que o externo, o que causa o cancelamento do campo magnético em seu interior [7]. Assim, os supercondutores comportam-se como diamagnetos perfeitos. Esse processo é ilustrado na Figura 1.2.

O efeito Meissner é observado em todos os supercondutores para campos aplicados suficientemente fracos. Segundo a resposta dos supercondutores ao campo aplicado esses materiais podem ser classificados em dois tipos: supercondutores do tipo I e supercondutores do tipo II.

Figura 1.2: Efeito Meissner.

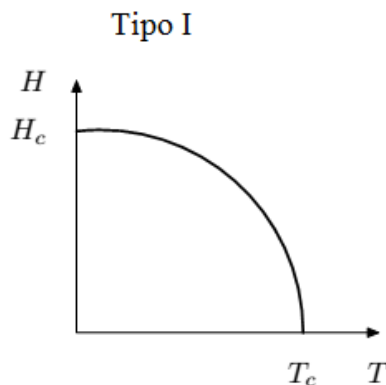


Fonte: MOURACHKINE, Andrei. **Room-temperature superconductivity**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. 310 p.

1.1.3 Supercondutores do tipo I

Os supercondutores apresentam somente o estado normal e o estado Meissner (supercondutor). Abaixo de determinado valor de campo magnético, chamado de campo crítico (H_c), ocorre a expulsão total do fluxo magnético do interior do material e acima de H_c o estado supercondutor é suprimido. Na Figura 1.3 há a representação do diagrama de fases para um supercondutor do tipo I.

Figura 1.3: Diagrama de fases H - T para um supercondutor do tipo I

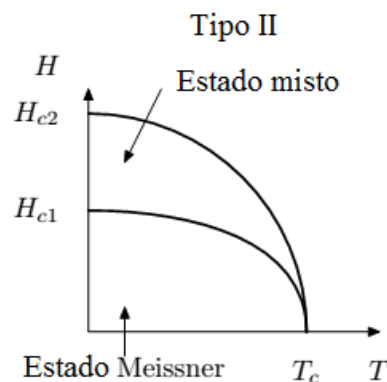


Fonte: Adaptado de: ANNETT, James F. **Superconductivity, superfluids and condensates**. [s.l.]. Oxford University Press, 2003. 138 p.

1.1.4 Supercondutores do tipo II

Nos supercondutores do tipo II existem dois campos críticos, H_{c1} e H_{c2} . Quando o campo aplicado está abaixo de H_{c1} o material se encontra no estado Meissner, de maneira semelhante ao supercondutor do tipo I. Entre H_{c1} e H_{c2} ocorre a penetração parcial do campo magnético no material com a coexistência do estado supercondutor, este é denominado de estado misto. A partir de H_{c2} o material deixa de ser supercondutor. A Figura 1.4 apresenta um diagrama de fases para um supercondutor do tipo II. Os campos críticos, tanto dos supercondutores do tipo I quanto os do tipo II se anulam em T_c .

Figura 1.4: Diagrama de fases H - T para um supercondutor do tipo II



Fonte: Adaptado de: ANNETT, James F. **Superconductivity, superfluids and condensates**. [s.l.]. Oxford University Press, 2003. 138 p.

1.1.5 Calor específico

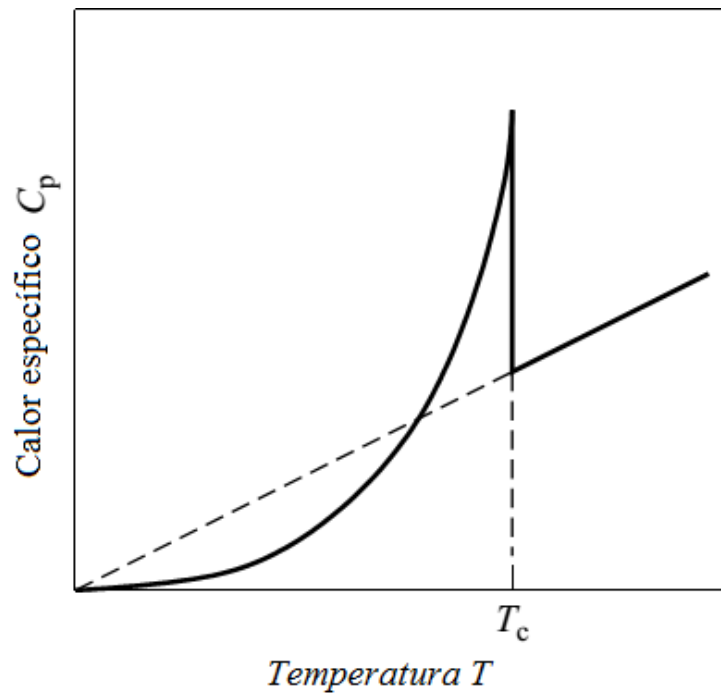
O calor específico à pressão constante, C_p , é a propriedade que melhor evidencia a transição eletrônica em T_c [11]. O calor específico nos supercondutores apresenta um comportamento anômalo, quando comparado com o comportamento do calor específico de um condutor normal, o qual varia linearmente. Nos supercondutores, o calor específico apresenta uma descontinuidade em T_c , mostrado na Figura 1.5, ou seja, na ausência de campo magnético aplicado a transição é de segunda ordem, não havendo calor específico envolvido no processo [11, 12].

No estado supercondutor e também para temperaturas bem abaixo de T_c o calor específico comporta-se conforme a equação abaixo:

$$C \approx \exp -\frac{\Delta}{k_B T}, \quad (1.1)$$

que é característico de sistemas com energias proibidas de tamanho 2Δ .

Figura 1.5: Calor específico à pressão constante em função da temperatura para um supercondutor. A linha contínua mostra C_p variando linearmente até atingir T_c , onde ocorre a descontinuidade, abaixo de T_c o calor específico segue a equação (1.1). A linha tracejada ilustra a extrapolação linear de C_p até $T = 0$ K.



Fonte: Adaptado de: FOSSHEIM, Kristian; SUBDO, Asle. **Superconductivity: physics and applications**. [s.l.] John Wiley and Sons, Ltd, 2004. 427 p.

1.1.6 Comprimento de coerência e comprimento de penetração

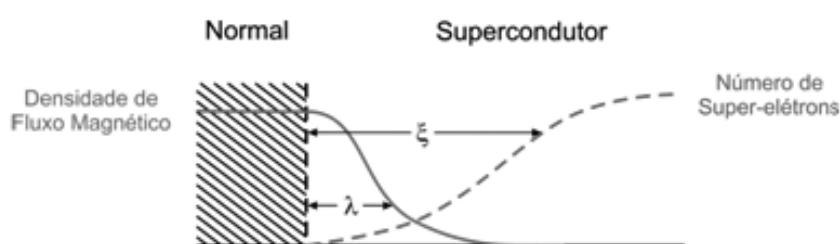
Há outros dois parâmetros importantes na caracterização do estado supercondutor: o comprimento de coerência ξ e o comprimento de penetração de London λ_L .

O comprimento de coerência está relacionado às variações espaciais do parâmetro de ordem do estado supercondutor, ou seja, ξ representa a extensão espacial da função de onda de um par de Cooper [7, 11], a qual tende ao infinito quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica. Também pode ser interpretado como a distância na qual o número de superelétrons, elétrons supercondutores, varia de zero à um valor máximo. Nos supercondutores

metálicos seu valor é da ordem de 100 \AA e 1000 \AA , enquanto que nos cupratos supercondutores ele é da ordem de grandeza da cela unitária, em torno de 10 \AA [14].

O comprimento de penetração de London, um dos parâmetros mais importantes dentre os que caracterizam o estado supercondutor, mede o alcance do fluxo magnético no interior do material e diminui exponencialmente a medida que penetra no supercondutor [12], situação apresentada na Figura 1.6.

Figura 1.6: Comprimento de Penetração λ_L e Comprimento de Coerência ξ na interface entre uma região normal e uma supercondutora.



Fonte: Adaptado de: INNES, R. A. C.; RHODERICK, E. H. **Introduction to superconductivity**. 2ª ed. Oxford: Pergamon Press, 1978.

Os óxidos supercondutores apresentam um curto comprimento de coerência ξ e um longo comprimento de penetração de London λ_L , o que os caracterizam como supercondutores do tipo II [7, 14].

1.2 Características gerais do sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

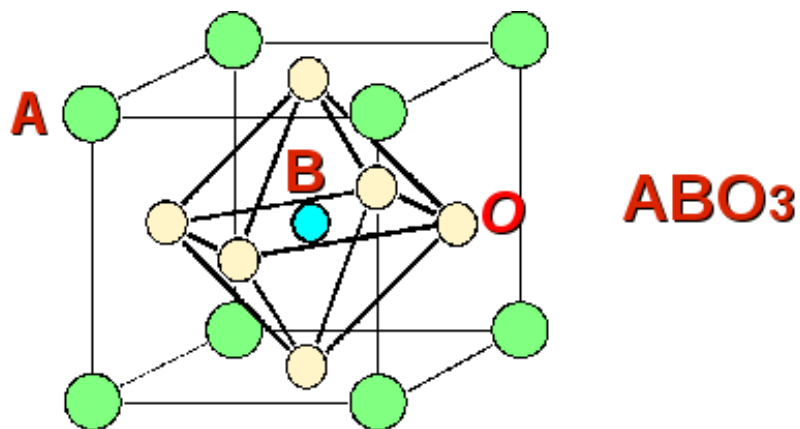
1.2.1 Características estruturais

Descoberto em 1987 por Wu, Chu e colaboradores [1] o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) trata-se de um composto cerâmico com estrutura cristalina do tipo perovskita de simetria ortorrômbica e com parâmetros de cela unitária típicos: $a = 3,82 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$ e $c = 11,68 \text{ \AA}$ [15]. O YBCO foi o primeiro material supercondutor a ser descoberto com temperatura crítica (T_c) acima do ponto de ebulição do nitrogênio [4].

A perovskita é uma estrutura cúbica de estequiometria ideal ABO_3 (Figura 1.7), onde A e B são os cátions metálicos. O YBCO pode ser considerado como um empilhamento de

perovskitas quase cúbicas ($a \neq b \neq c$, mas com valores muito próximos entre si) com fórmulas: BaCuO_3 , YCuO_2 e BaCuO_2 . As duas últimas fórmulas têm um oxigênio a menos, por isso são chamadas de perovskitas com deficiência em oxigênio. Nessa estrutura os cátions Y e Ba (correspondentes ao B na fórmula geral) estão no centro dessas estruturas, enquanto o Cu (A) encontra-se nos vértices e o O fica nas posições médias das arestas [16].

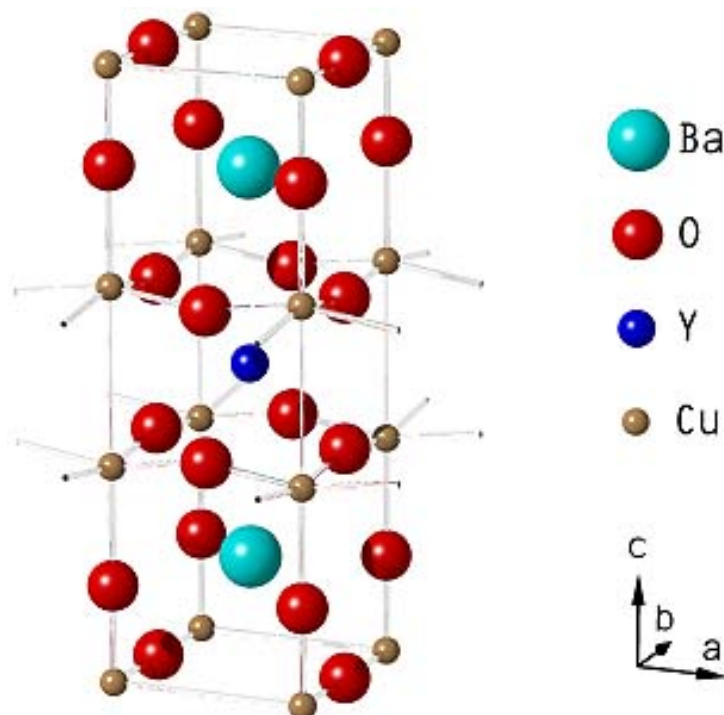
Figura 1.7: Estrutura ideal de uma perovskita.



Fonte: TRIVEDI Group: complex oxides. [Columbus]. The Ohio State University State, [2008]. Disponível em: <www.physics.ohio-state.edu/trivedi/groupresearchb.html>. Acesso em: 17 jul. 13.

Na estrutura cristalina do YBCO (Figura 1.8), o cobre e o oxigênio formam duas estruturas distintas na cela unitária, os planos CuO_2 e as cadeias CuO . Os planos CuO_2 (plano ab) são intercalados por um plano de átomos de Y e são responsáveis pelo estabelecimento do estado supercondutor e pela forte anisotropia do sistema. As cadeias CuO são formadas por uma coordenação não usual entre cobre e oxigênio [18]. Nesta estrutura, os íons de bário estão ligados aos íons de oxigênio, formando assim uma sequência de planos: $\text{Cu}(2)\text{O}_2 - \text{BaO} - \text{Cu}(1)\text{O} - \text{BaO} - \text{Cu}(2)\text{O}_2$, ao longo do eixo- c .

Figura 1.8: Estrutura ortorrômbica do YBCO



Fonte: THE SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. [Wedel]. Stefan Krey, [2006]. Disponível em: <<http://www.kreynet.de/asc/ybco.html>>. Acesso em: 09 fev. 2014.

O íon Y está no centro da cela unitária, intercalando com os planos de Cu-O_2 . Nesta estrutura observa-se uma acentuada anisotropia planar o que provoca fortes anisotropias em suas propriedades, tanto no estado normal como no estado supercondutor. A anisotropia é devida a esses planos, porém ocorre na direção dos três eixos cristalográficos. A supercondutividade se estabelece paralelamente ao plano de condução (plano- ab). Ao longo do eixo- c , a condutividade é bem mais fraca relativamente à observada no plano ab [2].

Uma característica importante do sistema YBCO é que este pode ser também um material isolante à temperatura ambiente. Isso ocorre porque, quando o conteúdo de oxigênio (δ) é alterado, são observadas mudanças na estrutura cristalina e nas propriedades do material. O conteúdo de oxigênio deve variar entre $0,4 < \delta < 1,0$ para que o material seja supercondutor e com estrutura ortorrômbica, sendo que abaixo de 0,4 este se apresenta como um isolante e sua estrutura é tetragonal [11].

Os defeitos estruturais presentes no YBCO estão diretamente relacionados com as suas propriedades supercondutoras e são inerentes à própria estrutura sendo assim inevitáveis [20]. Os defeitos estruturais ocorrem em três escalas: a microscópica, a mesoscópica e a macroscó-

pica [21]. Alguns defeitos são propositais como a presença de um átomo estranho ao material [22] (*Au*, *Ag*, *Pr* [2], por exemplo) introduzidos com a finalidade de observar mudanças nas propriedades físicas, estruturais e mecânicas.

Na escala microscópica, entre 1 Å e 2 Å, as vacâncias de oxigênio tem importância maior [21]. O conteúdo de oxigênio determina a estrutura e as propriedades do material, como dito anteriormente.

Na escala mesoscópica, em torno de 1000 Å [23] as maclas, as discordâncias e os defeitos de empilhamento constituem os principais defeitos estruturais. As maclas surgem na transição ortorrômbica–tetragonal em aproximadamente 750 °C, quando ocorre uma inversão dos eixos *a* e *b* [20].

Na escala macroscópica, da ordem de 10 μm, os defeitos característicos são os poros, os precipitados e os contornos de grãos. Os poros surgem da distribuição aleatória dos grãos dificultando seu acoplamento [24]. Os grãos das amostras policristalinas tem entre 1 μm e 10 μm [20]. O grande número de defeitos estruturais nas amostras policristalinas é uma consequência da distribuição aleatória dos grãos.

1.2.2 Características físicas do sistema YBCO

1.2.2.1 Transporte eletrônico no estado normal

A anisotropia do sistema YBCO provoca no mesmo um caráter bidimensional, o qual influencia as propriedades de transporte eletrônico. Assim, o sistema YBCO, quando no estado normal, apresenta um comportamento metálico no plano *ab* podendo, em alguns casos, apresentar comportamento semicondutor na direção do eixo-*c* [25].

Em amostras de YBCO policristalinas, a resistividade elétrica no estado normal comporta-se segundo a equação abaixo:

$$\rho = \rho_0 + aT \quad (1.2)$$

onde ρ_0 é o valor da resistividade extrapolado à temperatura nula (em Kelvin); *a* é uma constante que depende das características individuais de cada amostra e independente da temperatura.

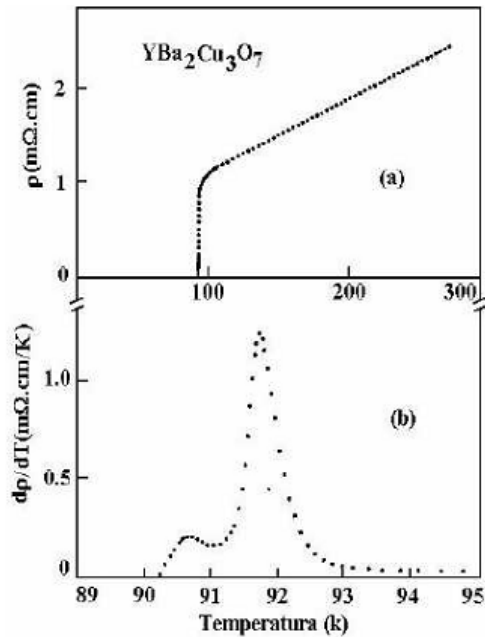
1.2.2.2 Transição Resistiva

A inhomogeneidade do sistema YBCO é revelada nas medidas de resistividade elétrica. Observa-se que a transição do estado normal para o estado supercondutor, chamada de transição resistiva normal-supercondutora, ocorre em duas etapas. Na Figura 1.9 está representado este tipo de transição. Na Figura 1.9 (a) e (b) são mostradas respectivamente uma medida de resistividade elétrica em função da temperatura e a sua derivada em função da temperatura, $(d\rho/dT)$.

O gráfico $(d\rho/dT) \times T$ revela uma estrutura constituída por dois picos. Assumindo que a transição normal-supercondutora acontece em duas etapas, uma interpretação possível é: o pico que ocorre em temperatura mais elevada (T_c) representa a transição normal-supercondutora intragrão, enquanto que o segundo pico está associado ao estabelecimento do estado supercondutor em todo o sistema, obtido através da ativação das junções entre grãos [18, 26]. A primeira etapa, transição intragrão, consiste no estabelecimento do estado supercondutor dentro dos grãos, porém não há ligação entre eles, o parâmetro de ordem em cada grão encontra-se fora de fase em relação a outro. Na segunda etapa, transição intergrãos, ocorre o acoplamento entre os grãos, o parâmetro de ordem em cada grão começa a entrar em fase com o dos seus vizinhos, fazendo com que toda a amostra se torne supercondutora.

Este comportamento de dupla transição também é observado em amostras monocristalinas [18] e texturizadas [27], evidenciando assim que o caráter inhomogêneo é uma propriedade intrínseca dos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica.

Figura 1.9: (a) Medida de resistividade elétrica em função da temperatura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino e (b) derivada em função da temperatura



Fonte: PUREUR, P. et. al. Electric and magnetic measurements on the high- T_c oxide superconductors $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $GaBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, [s.l.], v. 69, n. 3, p. L215-L220, nov. 1987.

1.2.2.3 Comprimento de penetração - comprimento de coerência

O sistema YBCO apresenta um pequeno comprimento de coerência ξ , e um grande comprimento de penetração λ_L . Esta característica classifica este sistema como supercondutor do tipo II [14]. O pequeno comprimento de coerência é característico dos óxidos lamelares. Para o sistema YBCO: $\xi_{ab} = 15 \text{ \AA}$ e $\xi_c = 4 \text{ \AA}$, o que reafirma o caráter anisotrópico do sistema. De maneira análoga, o comprimento de penetração também reafirma o caráter anisotrópico do sistema, apresentando valores: $\lambda_{ab} \approx 1400 \text{ \AA}$ e $\lambda_c \approx 7000 \text{ \AA}$ [25].

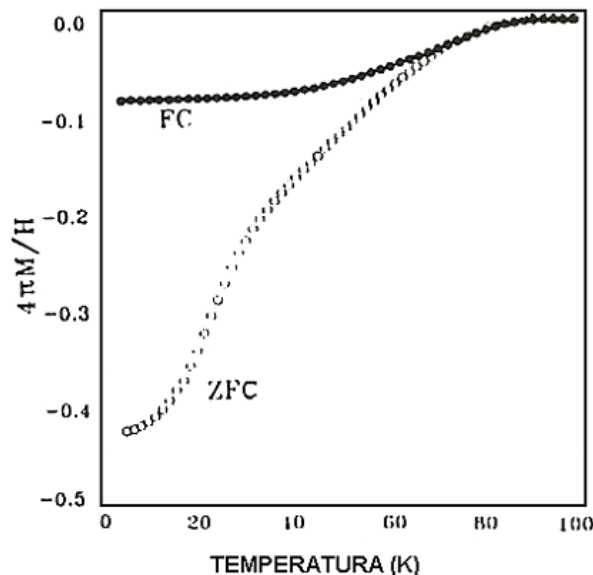
1.2.2.4 Susceptibilidade diamagnética

Devido ao efeito Meissner as medidas de susceptibilidade apresentam sempre valores negativos, porém a forma em que esses valores variam de -1 a 0 difere da maneira em que se realiza a medida. Há duas formas de se medir a susceptibilidade em supercondutores, *zero field cooling* (ZFC, resfriamento em campo nulo) e *field cooling* (FC, resfriamento com campo aplicado).

Na medida ZFC a amostra é resfriada em campo magnético nulo, quando se atinge uma temperatura menor que T_c o campo é aplicado. Ocorre a blindagem do campo e a susceptibilidade é negativa, então a temperatura é elevada até $T > T_c$ onde o efeito de blindagem desaparece juntamente com o estado supercondutor.

Na medida FC o campo é aplicado antes do resfriamento, $T > T_c$, enquanto a amostra se encontra no estado normal. Na transição ao estado supercondutor ocorre a expulsão do campo magnético, mas devido aos defeitos na rede, impurezas e aos poros parte do campo permanece no interior da amostra. Esse campo aprisionado causa uma mudança na susceptibilidade, tornando-a menor que a obtida por ZFC, isso está ilustrado na Figura 1.10.

Figura 1.10: Medidas de susceptibilidade FC e ZFC de um supercondutor.



Fonte: Adaptado de: PUREUR, P. **Supercondutividade e materiais supercondutores, parte I: supercondutividade**, Porto Alegre, IF/UFRGS, 170 p., 2004.

1.2.2.5 Histerese Magnética

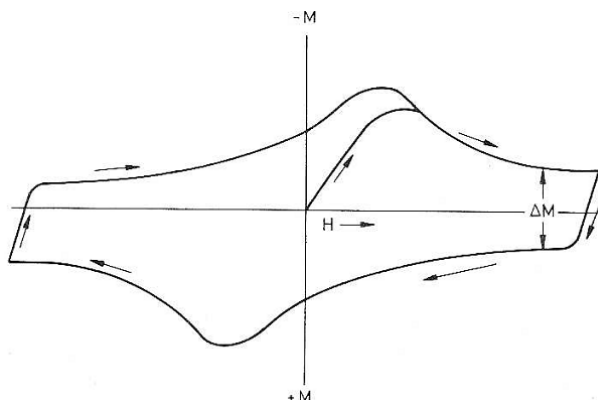
Os ciclos de histerese fornecem informações sobre a magnetização do material. A magnetização é obtida a partir do momento magnético μ pela equação:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad (1.3)$$

onde M é a magnetização e V é o volume.

A Figura 1.11 mostra um ciclo de histerese magnética de um material supercondutor do tipo II destacando a região de variação de magnetização, ΔM .

Figura 1.11: Ciclo de histerese típico de um supercondutor do tipo II.



Fonte: PUREUR, P. **Supercondutividade e materiais supercondutores, parte I: supercondutividade**, Porto Alegre, IF/UFRGS, 170 p., 2004.

A densidade de corrente crítica pode ser obtida pelas curvas de histerese utilizando o modelo de Bean, que considera que a variação da magnetização está associada à densidade de corrente crítica, J_c [14].

1.3 Efeitos de dopantes no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Existem diferentes formas de introduzir dopantes no sistema YBCO. Os dopantes podem ser introduzidos substituindo parcialmente algum dos elementos que constituem o sistema YBCO ou em excesso ao sistema, como uma impureza.

1.3.1 Substitucional

Na forma substitucional podemos ter os sistemas $(Y_{1-x}RE_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, $Y(Ba_{2-x}D_x)Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_2(Cu_{3-x}D_x)O_{7-\delta}$.

1.3.1.1 $(Y_{1-x}RE_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

RE corresponde a um ou mais elementos da família das terras raras (*La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu*). Possuem estados de oxidação 3+ estável. O *Ce*, o *Pr* e o *Tb* também possuem estado de oxidação 4+ estável, *Eu, Sm e Yb* podem ser divalentes.

A substituição parcial do Y por um elemento das terras raras provoca distorções na estrutura cristalina e na densidade eletrônica aumentando assim os defeitos que servem como centro de aprisionamento de vórtices o que tem como consequência um aumento na densidade de corrente crítica, J_c [29, 30]. Quando Y é substituído totalmente por Ce , Pr e Tm o material resultante não é supercondutor, por isso quando ocorre a substituição parcial com alguns desses elementos a supercondutividade tende a ser suprimida.

O átomo de ítrio também pode ser substituído parcialmente por outros elementos tri-valentes; Ca , Sc , Al , divalentes; Mg , Ca , Sr e monovalentes; Na , Cs , K [2].

1.3.1.2 $Y(Ba_{2-x}D_x)Cu_3O_{7-\delta}$

Vários elementos são usados para substituir o Ba , a escolha desses elementos é feita de acordo com determinadas características que podem facilitar a substituição, por exemplo, tamanho do íon, número de oxidação, etc. Entre os vários elementos que podem substituir parcialmente o bário podemos destacar; La , Ce , Pr , Gd , Mg , Sr e Ca [2].

1.3.1.3 $YBa_2(Cu_{3-x}D_x)O_{7-\delta}$

Muitos metais de transição substituem o Cu , mas prejudicando a supercondutividade, reduzindo T_c . Alguns metais não afetam as propriedades do estado supercondutor como Zr , Ta , Ti , Pt , Rh e Re , implicando que o elemento não foi incorporado à rede. Outros reduzem T_c , mostrando que eles entraram no sítio do Cu (Nb , V , Ni , Fe , Co , Pd e Ru).

Substituindo Cu por Co observa-se que T_c diminui para baixas concentrações de Co e a supercondutividade desaparece em $x = 0,15$ [2].

Quando Fe é usado como dopante, a ocupação dos sítios $Cu(1)$ ou $Cu(2)$ depende da concentração de Fe [2]. A temperatura crítica varia de maneira análoga a observada quando é usado o Co como dopante e a supercondutividade é suprimida para concentrações entre 0,10 e 0,15 de Fe .

De uma forma geral é observado que a dopagem do sistema YBCO com metais de transição produz efeitos deletérios ao sistema, como redução de T_c e até a supressão da supercondutividade.

1.3.2 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /dopante

Enquanto as substituições servem para estudar os mecanismos da supercondutividade, já que alteram a concentração dos portadores de carga e a estrutura cristalina, as dopagens servem para melhorar algumas propriedades do YBCO com o objetivo de possibilitar aplicações tecnológicas. Entre essas propriedades estão a resistência mecânica, a condutividade no estado normal, aumento da corrente crítica em presença de campos magnéticos intensos, aumento da T_c , entre outras [4, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37].

Vários elementos e compostos são usados para esse fim, Ag [4, 35, 36], alumina [37], Au [31, 33, 34, 38], $BaSnO_3$, $Y211$, $BaBiO_3$ [39], etc.

1.3.3 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / Ag

É possível adicionar Ag ao YBCO realizando uma mistura com Ag_2O_3 , $AgNO_3$ ou Ag metálica por meio de várias técnicas e formas de processamento. A prata minimiza as propriedades indesejáveis, como a instabilidade em relação às influências atmosféricas (umidade), não prejudica a supercondutividade do YBCO, é responsável pelo aumento da condutividade elétrica e condutividade térmica, melhora as propriedades mecânicas, como resistência à fratura e a elasticidade e reduz as ligações fracas entre os grãos.

1.3.4 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / Au

A maior parte da literatura consultada aborda da substituição do Au no sítio do Cu , nas cadeias de $Cu-O$, porém, como observado por Pinto et. al. [40], nenhum deles apresentou uma medida direta sobre o sítio de ocupação do Au . A ideia de substituição era defendida com base em medidas do parâmetro c e com argumentos a respeito das ligações químicas do Au [5].

No estudo de Pinto et. al. o parâmetro c apresentava variação de 11,685 Å a 11,705 Å nos filmes dopados, mas como o filme de YBCO puro mostrava valores semelhantes os autores não atribuíram essa expansão à substituição do Cu pelo Au . Outra justificativa dada por eles era o fato de não terem sido detectados picos de CuO nos difratogramas. Os picos de Au metálico não foram observados, o que foi explicado pelo fato do dopante permanecer nas fronteiras de

grãos em orientações aleatórias, fazendo com que não fosse detectado pelos raios X.

Cieplak et. al. [5], um dos primeiros a defender a substituição, observou, nos difratogramas de raios X, que um pico do ouro elementar ($2\theta \approx 44,5^\circ$), estava presente numa amostra com 10 % em at. (átomo) de Au antes do tratamento térmico e que este desaparecia após a calcinação. Com base nisso os autores concluíram que ocorria a incorporação do Au na rede cristalina do YBCO. Em amostras com dopagens maiores essa diferença antes e depois do tratamento térmico não foi observada, assim Cieplak et. al. defenderam a ideia da solubilidade limite do Au no YBCO.

O limite de solubilidade, no entanto, não foi observado por Bird et. al. [32]. Eles observaram uma solubilidade contínua, o aumento linear do parâmetro c com a concentração do Au e que os parâmetros a e b não foram alterados.

Cashion et. al. [33] observaram em espectros Mössbauer a contribuição dominante do Au^{3+} nos sítios do $Cu(1)$, seguida de uma pequena contribuição de Au^+ na superfície e precipitados de Au metálico. A desoxigenação causava mudança de valência de Au^{3+} para Au^+ , fazendo com que a coordenação do oxigênio caísse de quatro para três. Clauss et. al. [34], notaram que o ouro aumentava a mobilidade do oxigênio nos planos basais. O tempo de oxigenação das amostras não dopadas era consideravelmente mais longo.

Em relação às propriedades supercondutoras quase todos os artigos mencionaram algum aumento T_c das amostras dopadas em relação à amostra pura. Cieplak et. al. observou um aumento de T_c de maneira linear até 1,5 K em relação à amostra pura numa concentração limite de 10 % at. (em átomos) Au a partir da qual T_c permanecia constante. Bird et. al. [32] observaram aumento de 1,8 K, semelhante ao visto por Cieplak, também por meio de substituição. As dopagens por impurezas também apresentaram aumento de T_c , como no trabalho de Nguyen et. al. [41], onde foi constatado aumento de 1,5 K para $x = 0,1$ (na fórmula $(YBa_2Cu_3O_{7-\delta})_{1-x}Au_x$). A transição era abrupta e a dopagem por Au tendia a estreitar a transição [41].

Veretnik et. al. [38] produziram compósitos de YBCO/ Au de forma não aleatória, fazendo com que o ouro ficasse depositado sobre os contornos de grão. Nessas condições eles observaram um aumento de T_c em torno de 3 K, atribuído à dopagem com Au . O aumento de T_c foi registrado para a amostra de 5 %, aproximadamente o mesmo indicado por Cieplak [5],

mas para todas as outras amostras T_c foi reduzido.

Em filmes de YBCO/Au [40] T_c permaneceu próximo de 90 K, mesmo para altas concentrações de ouro (até 10 % em massa). A densidade de corrente crítica era maior para os filmes dopados com valor aproximado de $5 \times 10^6 \text{ Acm}^{-2}$. Nas amostras *bulk* havia a presença de impurezas mesmo em baixas concentrações de ouro o que implica numa reação química do dopante com os componentes do YBCO causando a precipitação de fases espúrias, segundo os autores. Os filmes não possuíam impurezas. O comportamento resistivo era metálico com $R_{300K}/R_{100K} \approx 3$. Eles não observaram aumento de T_c e como qualquer substituição no sítio do cobre causa diminuição de T_c , que também não foi observada, concluíram que essa substituição não ocorre.

Capítulo 2

Técnicas Experimentais

2.1 Processamento das amostras

A preparação e a caracterização de amostras supercondutoras de boa qualidade são importantes para o estudo de suas propriedades e aplicações tecnológicas. Entretanto, devido ao número de elementos presentes na cela unitária do sistema YBCO, processar essas amostras não constitui uma tarefa fácil. Mesmo perseguindo as condições necessárias para a obtenção de boas amostras, ainda são observados defeitos. Como consequência a reprodutibilidade de amostras de igual qualidade é uma tarefa difícil.

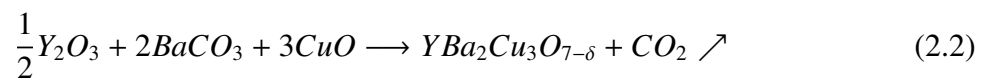
Para a realização deste trabalho foram processados cinco lotes de amostras adicionando-se *Au* (ouro) à fase YBCO previamente preparada. Lote 1 - YBCO puro; lote 2 - YBCO/2,5 % *Au*; lote 3 - YBCO/5 % *Au*; lote 4 - YBCO/7,5 % *Au* e lote 5 - YBCO/10 % *Au*.

2.2 Preparação da fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

A fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ foi preparada, segundo a técnica de reação de estado sólido, a partir da mistura dos compostos precursores Y_2O_3 (óxido de ítrio), $BaCO_3$ (carbonato de bário) e CuO (óxido de cobre) todos com 99,9% de pureza segundo a proporção abaixo.



As quantidades necessárias dos compostos precursores, para o processamento de determinada quantidade de fase YBCO, são pesadas em uma balança analítica de precisão, misturadas e maceradas em um almofariz de ágata até a mistura tornar-se homogênea. Após a maceração a mistura é acondicionada em um cadinho de alumina (Al_2O_3) e levada ao forno para ser calcinada. O processo de calcinação é repetido por três vezes, em diferentes temperaturas (870 °C, 900 °C e 920 °C) e iguais intervalos de tempo (24 horas). Durante o processo de calcinação é que ocorre a formação da fase $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, segundo a reação química;



Após a calcinação foi feita a adição do Au e a sinterização da pastilha.

2.3 Adição de Au_2O_3 à fase YBCO

O ouro foi adicionado ao composto, na forma de óxido de ouro (Au_2O_3), nas proporções de 0,0 %, 2,5 %, 5,0 %, 7,5 % e 10,0 % conforme a Tabela 2.1. Após a adição do óxido de ouro à fase YBCO a mistura é macerada até tornar-se homogênea.

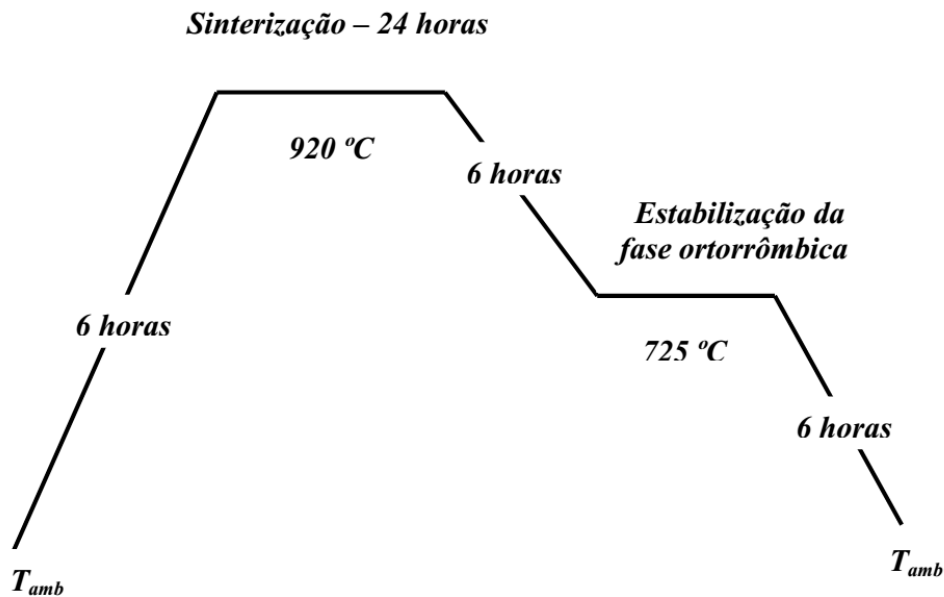
Tabela 2.1: Massas de Au adicionadas à fase Y123.

Massa da fase YBCO (g)	Au_2O_3 (%)	massa final (g)
3,0000	0,0	3,0000
3,0000	2,5	3,0750
3,0000	5,0	3,1500
3,0000	7,5	3,2250
3,0000	10,0	3,3000

Fonte: O autor.

2.4 Sinterização e oxigenação da pastilha de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Au$

Adicionado o ouro à fase YBCO as misturas, após maceradas, foram então prensadas na forma de pastilhas cilíndricas com diâmetros de 8,0 mm e espessura de 1,5 mm, aproximadamente. As amostras foram, então, submetidas ao processo de sinterização. O processo de sinterização consiste em um tratamento térmico que está representado da Figura 2.1.

Figura 2.1: Ciclo térmico para a sinterização de amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta} + Au_2O_3$ policristalinas

Fonte: AZAMBUJA, P. **Processamento e caracterização de compósitos supercondutores $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$** . 2008, 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

No processo de sinterização ocorre o crescimento e acoplamento dos grãos cerâmicos. A escolha das temperaturas a serem utilizadas no tratamento térmico é decisiva para a qualidade da amostra. Temperaturas próximas do ponto de fusão do material ou muito abaixo do mesmo são prejudiciais à qualidade da amostra [42]. Existe uma determinada faixa de temperaturas, na qual é observado um aumento na densidade da amostra [42] e também um aumento na densidade de corrente crítica (J_c). O aumento na densidade de corrente ocorre devido à redução no tamanho e no número de poros. Ultrapassando o limite superior desta faixa de temperaturas pode ocorrer a formação de fase líquida entre os grãos o que diminui a densidade de corrente [4]. Dentro dos limites desta faixa é observado que a redução do número e tamanho de grãos é máxima e a quantidade de material fundido é mínima. Para o YBCO, esta faixa de temperaturas está compreendida entre 900 °C e 925 °C , onde J_c é máximo e a formação de fase líquida é mínima [4].

Concluída a sinterização da amostra, o sistema é então lentamente resfriado até atingir a temperatura de $\approx 725\text{ °C}$, a qual é mantida por um período de 3 horas. Este procedimento assegura que a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica, que ocorre em torno do intervalo 750 °C a 700 °C , seja completa, garantindo a ausência de precipitados com estrutura tetragonal, a qual não é supercondutora.

Finalizando o tratamento térmico as amostras foram submetidas a um processo de oxigenação, o qual é realizado por um período de 24 horas a uma temperatura de 420 °C em fluxo de oxigênio. Este processo tem por objetivo otimizar a concentração de oxigênio na amostra.

2.5 Caracterização das amostras

2.5.1 Raios X

Após a oxigenação uma fração de cada pastilha foi moída e submetida à difração de raios X. A obtenção dos difratogramas foi realizada segundo o método do pó, utilizando um equipamento da marca Rigaku modelo Ultima IV do Complexo de Laboratórios Multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa (CLABMU). Foi utilizada a radiação CuK_α com $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, em um intervalo de 3° a 120° com passo $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 6 s.

A indexação foi realizada por meio do software Match! 2.2.0 desenvolvido pela Cystral Impact e dados da literatura [5]. Nesse software há uma base de dados interna que é comparada com o difratograma experimental. Os parâmetros de rede foram obtidos pelo método de Rietveld usando o software GSAS [43] e a interface EXPGUI [44].

2.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

A morfologia superficial das amostras foram analisadas a partir de imagens obtidas com o microscópio eletrônico de varredura. Com estas imagens foram analisados os aspectos: distribuição das partículas de *Au*, a presença de fases secundárias e de poros na matriz supercondutora. Inicialmente as amostras foram polidas em um processo mecânico usando lixas a base d'água e pastas de diamante.

Foi realizada na amostra com 10 % de *Au* a análise por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS - *Energy-Dispersive X-ray Spectrometry*), com o objetivo de identificar a distribuição dos elementos constituintes do composto YBCO/*Au*. Os elementos são identificados pela energia característica, no espectro de raios X. quando um elétron do feixe incide na amostra ele ioniza, retira elétrons, das camadas inferiores (K, L ou M). Um elétron de uma

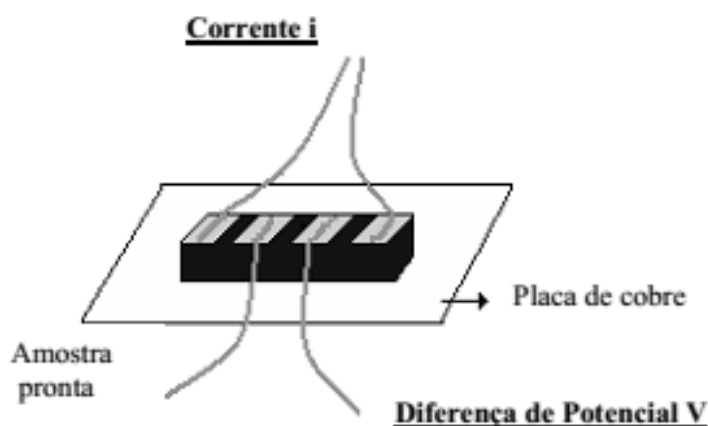
camada superior desce para a camada vazia emitindo uma energia característica [45].

As imagens MEV e o EDS foram obtidos com um microscópio eletrônico da marca SHIMADZU, com aumento de 50 a 2400 vezes no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Departamento de Engenharia de Materiais da UEPG (DEMA).

2.5.3 Medida de Resistividade elétrica

Para a realização das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura é necessário uma preparação complementar das amostras que consiste na fixação dos contatos elétricos. Nesta fase, as amostras são cortadas na forma de paralelepípedos para facilitar a determinação dos fatores geométricos. Os contatos elétricos são obtidos pela deposição de quatro tiras paralelas de cola prata sobre a superfície da amostra. Uma vez feita a deposição dos contatos é realizado um tratamento térmico a 400 °C durante aproximadamente 4 horas com o objetivo de garantir uma boa adesão da prata sobre a superfície da amostra. A amostra é então fixada sobre uma fina placa de cobre, isolada com papel, e sobre os contatos são colados quatro fios de cobre, dois para passagem de corrente (i) e os outros dois para a medida do potencial (V), como pode ser visto na Figura 2.2.

Figura 2.2: Amostra preparada para medidas de resistividade elétrica

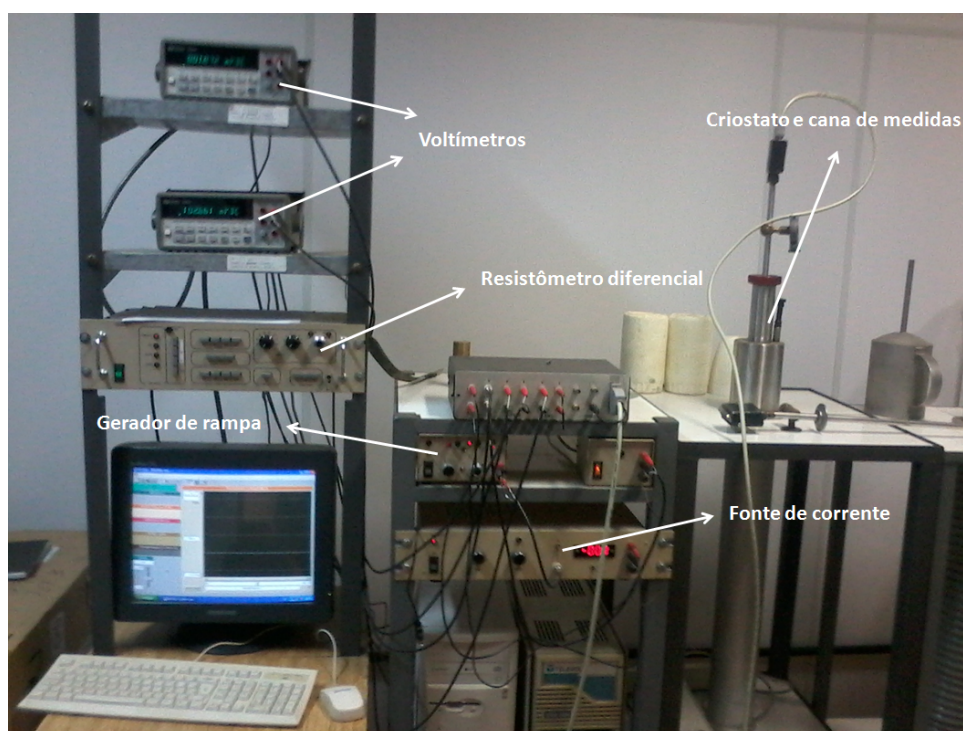


Fonte: Adaptado de: AZAMBUJA, P. **Processamento e caracterização de compósitos supercondutores $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$** . 2008, 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas no Laboratório de Supercondutividade e Materiais Supercondutores do DEFIS/UEPG.

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas segundo a técnica de quatro pontas e para tanto foi utilizado o equipamento mostrado na Figura 2.3. Este equipamento é composto basicamente de um resistômetro diferencial, um criostato, dois multímetros de precisão, uma fonte de corrente, um gerador de rampa e um microcomputador para a aquisição dos dados. Este equipamento permite realizar medidas em um intervalo de temperaturas compreendido entre 78 K e 300 K.

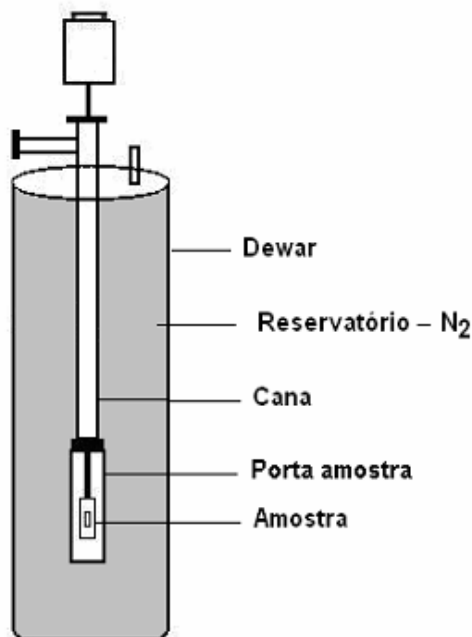
Figura 2.3: Equipamento utilizado para realizar medidas de resistividade elétrica.



Fonte: O autor.

O criostato é o sistema utilizado para o resfriamento da amostra, o qual utiliza nitrogênio líquido como refrigerante. No interior do criostato é mergulhada a cana de medidas, a qual contém em uma das suas extremidades o porta amostra. O porta amostra é constituído por uma mesa de cobre à qual estão acoplados um sensor térmico para controlar a temperatura da amostra e um aquecedor. O sensor térmico é uma resistência de platina (Pt-100) calibrada no intervalo de 60K a 300K. O aquecedor é um enrolamento de fio Ni-Cr, com resistência de 40 Ω , o qual possibilita a variação controlada da temperatura no porta-amostra. A Figura 2.4 mostra o criostato esquematicamente .

Figura 2.4: Esquema do criostato.



Fonte: SILVA, S. A. **Processamento e caracterização de amostras supercondutoras utilizando o concentrado de xenotima**. 2007, 81f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

Para medir as variações da resistência elétrica da amostra foi utilizado um resistômetro diferencial RD, o qual permite medir variações de resistência elétrica da ordem de $10 \mu\Omega$.

As medidas são obtidas basicamente através de dois sinais, ou seja, o resistômetro subtrai um sinal fornecido pela resistência de referência do próprio aparelho do sinal fornecido pela resistência da amostra, e por fim apenas a diferença entre elas é registrada.

Os sinais elétricos do sensor térmico e da saída do resistômetro são registrados por dois voltímetros (HP- 6 ½ dígitos) e enviados por meio de uma interface a um computador onde ocorre a combinação desses sinais na forma de um gráfico $\rho \times T$.

2.6 Medidas magnéticas

Foram realizados dois tipos de medidas magnéticas, curvas de susceptibilidade magnética e curvas de histerese magnética. Estas medidas magnéticas foram realizadas no DE-FIS/UFPR, com auxílio de um PPMS (*Physical Properties Measurements System*) desenvolvido pela Quantum Design. As amostras para a realização destas medidas foram preparadas com dimensões típicas da ordem de $1,0 \times 1,5 \times 2,0$ mm.

As medidas de susceptibilidade magnética ZFC (*Zero Field Cooling*) foram realizadas com campo magnético aplicado de 30 G (3×10^{-3} T) e os ciclos de histerese magnética foram realizados à temperatura constante (60 K) com campos de até 60000 Oe. As medidas de susceptibilidade foram utilizadas para a determinação da temperatura crítica das amostras e os ciclos de histerese magnética para a determinação dos valores de corrente crítica em função do campo magnético aplicado.

Capítulo 3

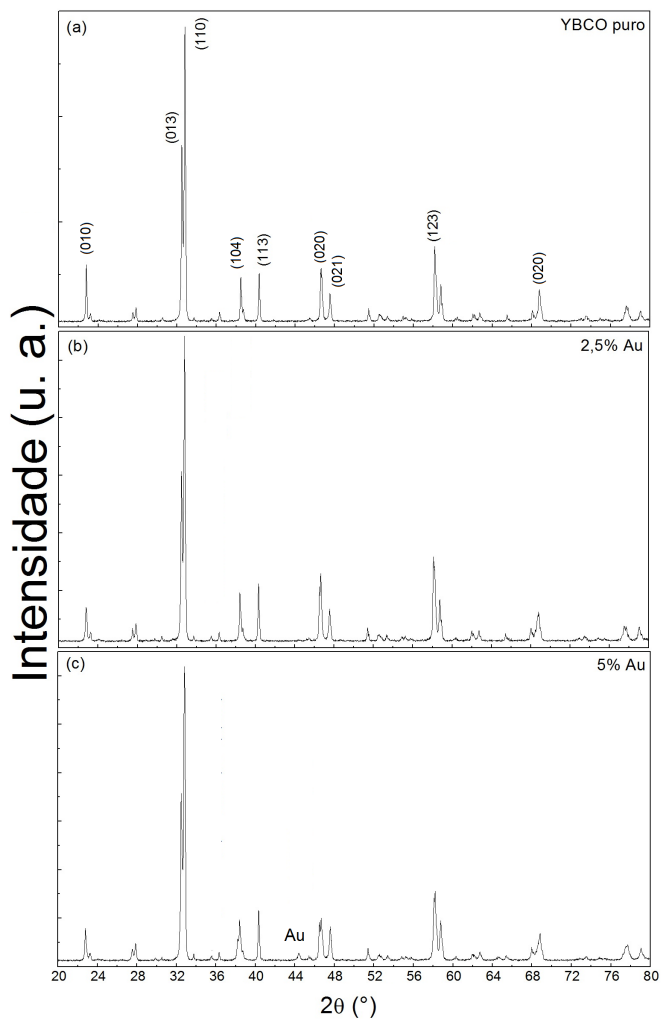
Resultados e discussões

3.1 Caracterização Estrutural

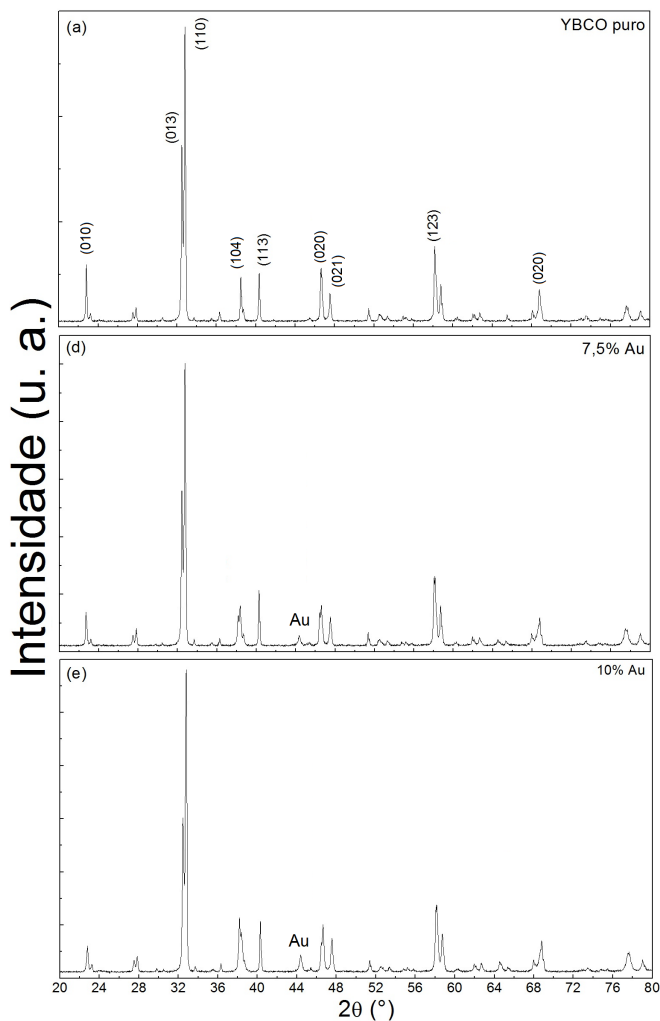
3.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas das amostras estudadas são mostrados na Figura 3.1. Na Figura 3.1(a) está o difratograma do YBCO puro com os planos de difração indexados. A observação desses planos confirma a formação da estrutura ortorrômbica. Analisando os difratogramas das amostras dopadas (Figura 3.1(b), 3.1(c), 3.2(d) e 3.2(e)), verifica-se a semelhança entre estes difratogramas e o difratograma da amostra pura. Esta semelhança é uma constatação de que a adição do óxido de ouro ao composto YBCO não alterou a simetria ortorrômbica da cela unitária. Também constatou-se a presença de *Au* metálico com 2θ , o que também foi observado por Cieplak [5].

Figura 3.1: Difratogramas das amostras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/2,5\% Au$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/5\% Au$.



Fonte: O autor.

Figura 3.2: Difratogramas das amostras $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/7,5\% Au$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/10\% Au$ 

Fonte: O autor.

A tabela 3.1 apresenta os parâmetros de rede obtidos pelo refinamento Rietveld e os índices que indicam a qualidade do refinamento, sendo que R_{WP} e R_P indicam a qualidade do refinamento pela diferença percentual entre as intensidades calculada e observada ponto a ponto e S é um fator de qualidade de refinamento conhecido por *goodness of fit*. Foi constatado um aumento no parâmetro c de aproximadamente 0,3 %, o que pode ser um indicativo de que houve a incorporação do Au na estrutura, visto que Au^{3+} é maior que o Cu^{2+} [5].

Tabela 3.1: Parâmetros da cela unitária e de refinamento para as amostras YBCO puro e YBCO/Au.

Amostra	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	R_{WP}	R_P	S
YBCO puro	$3,822\pm 0,005$	$3,887\pm 0,001$	$11,680\pm 0,004$	0.1046	0,0791	1,92
2,5%	$3,815\pm 0,008$	$3,881\pm 0,002$	$11,679\pm 0,002$	0,0999	0,0756	1,88
5%	$3,823\pm 0,006$	$3,889\pm 0,002$	$11,716\pm 0,002$	0,0844	0,0844	1,67
7,5%	$3,823\pm 0,008$	$3,891\pm 0,001$	$11,712\pm 0,003$	0,0868	0,0679	1,57
10%	$3,823\pm 0,006$	$3,890\pm 0,002$	$11,711\pm 0,002$	0,0776	0,0607	1,48

Fonte: O autor.

3.1.2 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A morfologia superficial das amostras foi observada por meio de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foram obtidos 2 tipos de imagens, por elétrons retroespalhados (ERE) e elétrons secundários (ES). Nestas imagens foram observados os seguintes aspectos: a distribuição do *Au* na matriz supercondutora, a presença de fases secundárias e, também de poros na matriz.

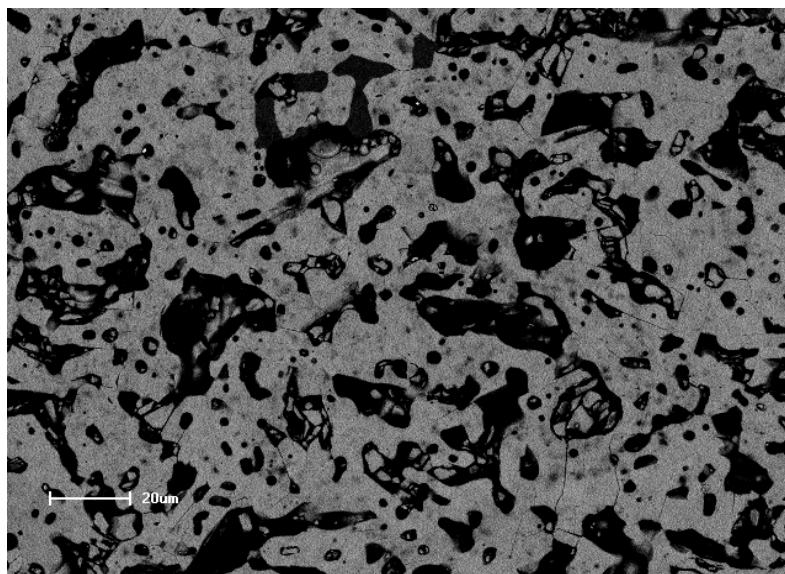
Os elétrons retroespalhados possuem energia entre 50 eV correspondente ao valor máximo do feixe primário (feixe incidente na amostra), as imagens obtidas por esses elétrons tem resolução menor, porém um contraste maior para a composição [45].

Os elétrons secundários possuem energia menor que 50 eV, são originados de regiões mais superficiais da amostra (aproximadamente 1 nm para os metais e 10 nm para o carbono). Possuem resolução maior que a dos elétrons retroespalhados e sua emissão é altamente dependente de pequenas inclinações da superfície da amostra [46].

As Figuras (3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7) apresentam as imagens obtidas por elétrons retroespalhados com aumento de 500 vezes. Com esse aumento tem-se uma visão panorâmica da superfície das amostras e devido ao contraste ser principalmente devido à composição (ao número atômico, *Z*), as regiões de cor branca nas imagens das amostras dopadas correspondem ao ouro metálico, o ouro tem o maior *Z* entre os elementos constituintes.

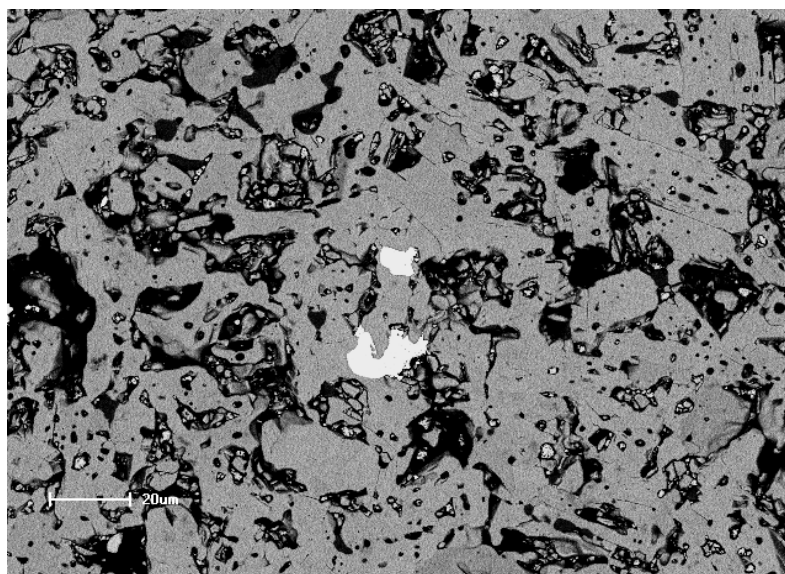
As dimensões médias dos poros são: $26,7 \mu\text{m}$, $21,3 \mu\text{m}$, $18,7 \mu\text{m}$, $20,9 \mu\text{m}$ e $15,6 \mu\text{m}$, correspondentes às amostras pura, 2,5 %, 5 %, 7,5 % e 10 %, respectivamente distribuídos aleatoriamente sobre a matriz supercondutora.

Figura 3.3: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra pura com aumento de 500X.



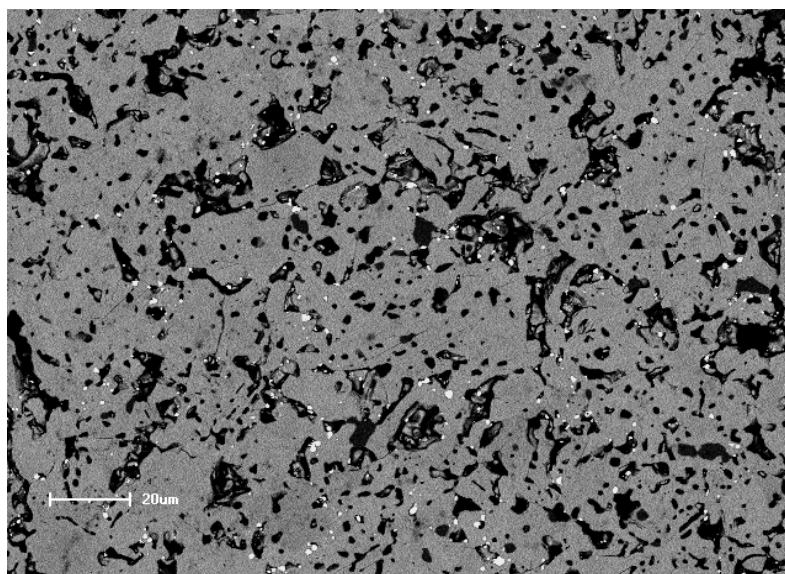
Fonte: O autor.

Figura 3.4: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra 2,5 % Au com aumento de 500X.



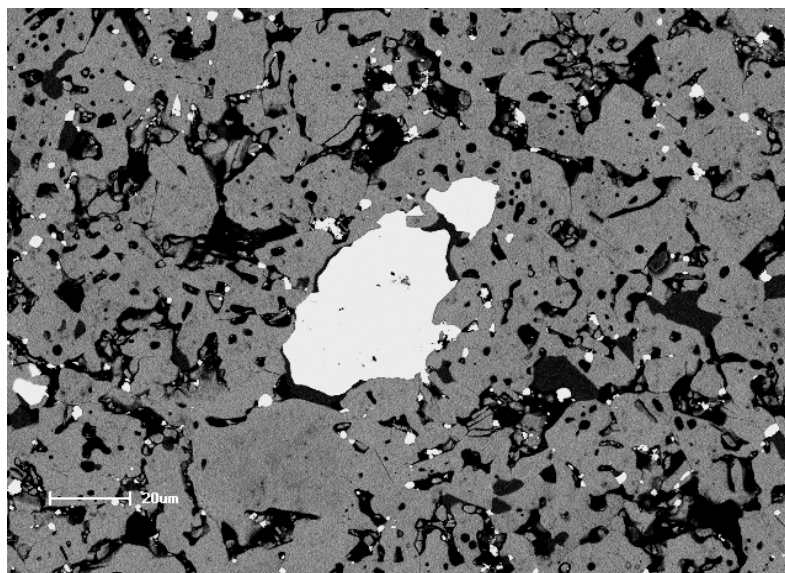
Fonte: O autor.

Figura 3.5: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra 5 % *Au* com aumento de 500X.



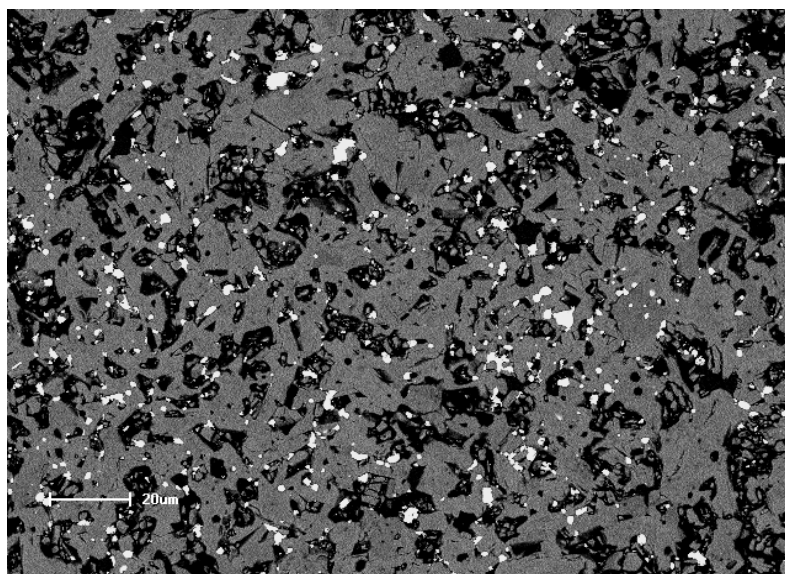
Fonte: O autor.

Figura 3.6: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra 7,5 % *Au* com aumento de 500X.



Fonte: O autor.

Figura 3.7: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons retroespalhados da amostra 10 % *Au* com aumento de 500X.



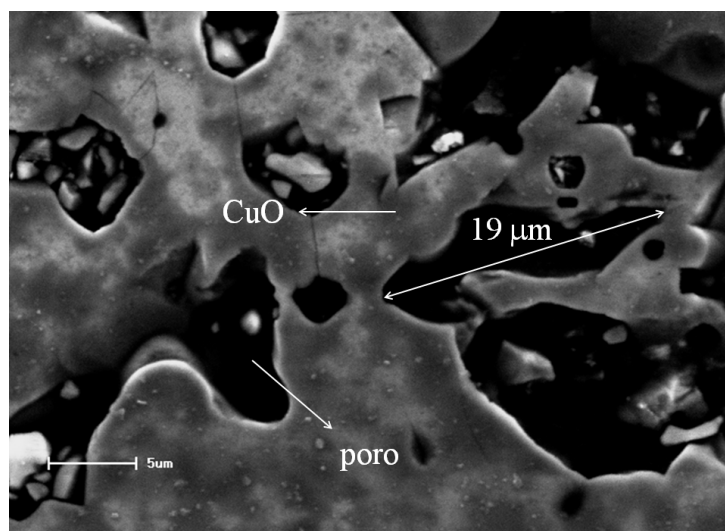
Fonte: O autor.

Nas Figuras 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica com aumento de 2400X, produzidas por elétrons secundários, correspondentes, as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Au$ (2,5 %, 5 %, 7,5 % e 10 %). Com esta ampliação é possível observar detalhes da morfologia superficial das amostras para uma região pequena da superfície.

Na amostra pura, Figura 3.8, observa-se a formação de poros grandes, da ordem de 19 μm , com alguns grãos de YBCO em seu interior. Os poros estão tanto sobre os grãos quanto nas fronteiras dos grãos. Há um grande número de aglomerados de CuO , correspondentes as regiões escuras sobre a matriz supercondutora, mais clara. Para a região analisada há mais CuO que YBCO, pode ter se formado uma camada de CuO sobre a matriz.

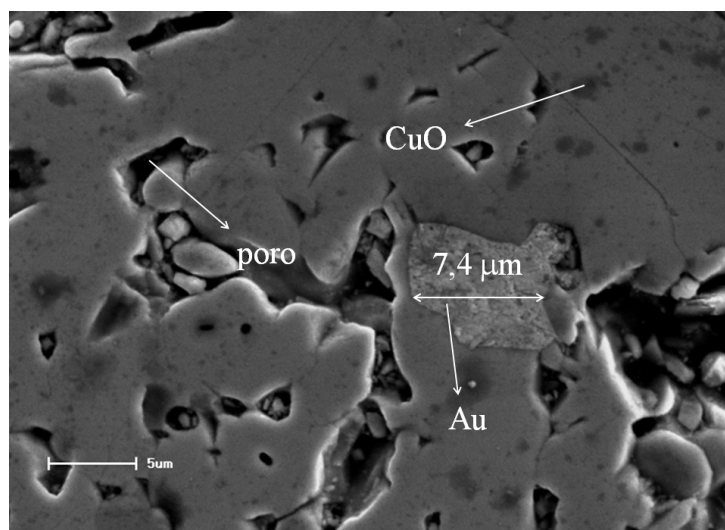
Nas amostras dopadas, Figuras 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12, muitas dessas características continuam presentes, como poros grandes com grãos de YBCO em seu interior. A formação de CuO é observada em todas as amostras dopadas, entretanto a quantidade e a distribuição diferem para as diferentes concentrações.

Figura 3.8: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra pura com aumento de 2400X.



Fonte: O autor.

Figura 3.9: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra 2,5 % com aumento de 2400X.

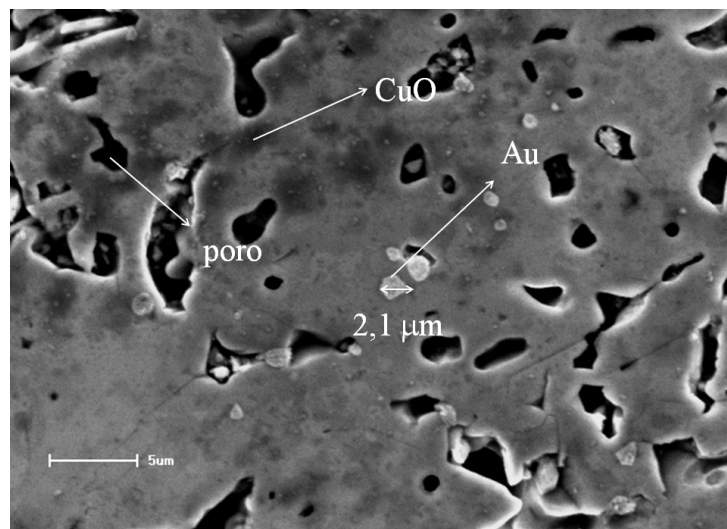


Fonte: O autor.

O óxido de ouro originou grãos de diversos tamanhos, variando entre $2,1 \mu\text{m}$ e $7,4 \mu\text{m}$ nas amostras dopadas. Na imagem correspondente à amostra 2,5 %, Figura 3.9, observa-se um grão de ouro com tamanho aproximado de $7,4 \mu\text{m}$. A amostra 5 % apresenta grãos menores com tamanho aproximado de $2,1 \mu\text{m}$. Na amostra 7,5 % os grãos apresentam tamanho aproximado

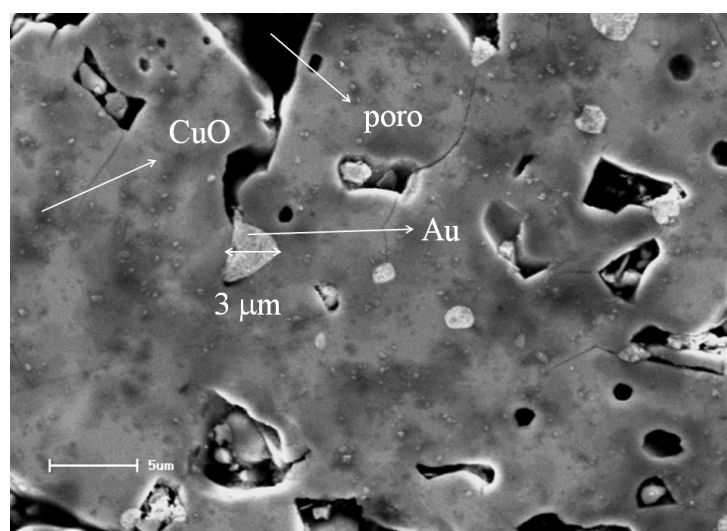
de $5,0 \mu\text{m}$. Na amostra 10 % os grãos apresentam tamanho aproximado de $3,0 \mu\text{m}$. De forma geral, observa-se que os grãos de ouro se formam tanto nas fronteiras de grãos quanto sobre a matriz do YBCO, mas com preferência pelas fronteiras entre grãos, e apresentam densidade superficial proporcional à concentração de Au , o que está de acordo com a literatura [5, 40].

Figura 3.10: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra 5 % com aumento de 2400X.



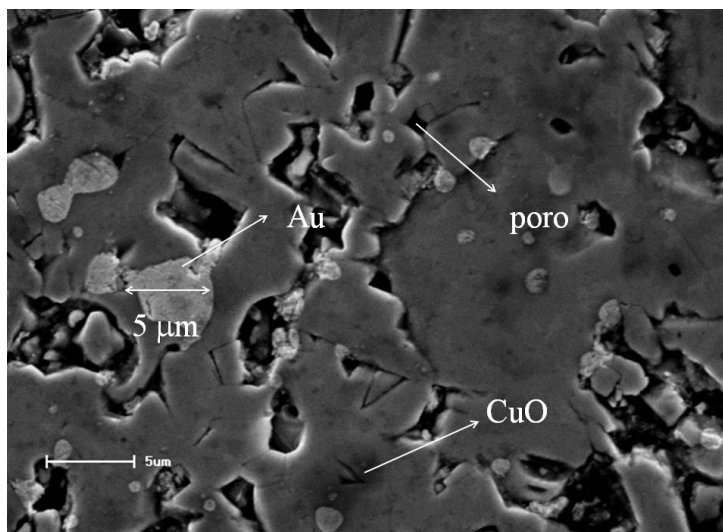
Fonte: O autor.

Figura 3.11: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra 7,5 % com aumento de 2400X.



Fonte: O autor.

Figura 3.12: Imagem de microscopia eletrônica de varredura por elétrons secundários da amostra 10 % com aumento de 2400X.



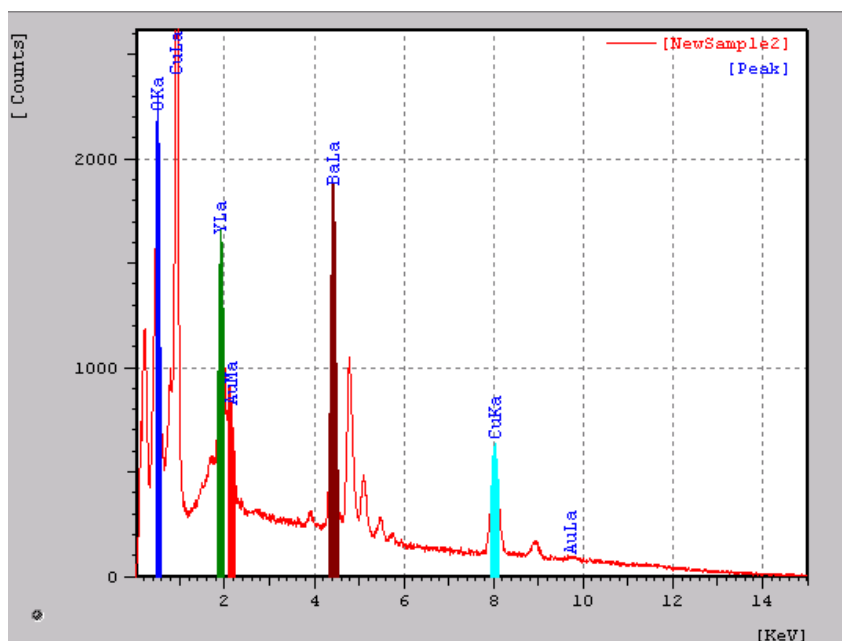
Fonte: O autor.

3.1.3 EDS

Com o objetivo de identificar a distribuição dos elementos constituintes do composto YBCO foi realizada na amostra com 10% de Au a análise por EDS. Primeiramente foi realizada uma análise qualitativa, cujo resultado é mostrado no espectro de energia dispersiva na Figura 3.13. Ela apresenta os picos dos elementos utilizados na preparação das amostras.

Na Figura 3.13 são mostrados dois espectros, o contínuo (background) e o discreto (picos das energias características). O espectro contínuo é consequência do efeito de desaceleração dos elétrons do feixe incidente, causando a emissão de um espectro contínuo de raios X, e não traz informações sobre a amostra. O espectro discreto é devido às transições eletrônicas nas camadas mais baixas, no caso da figura 3.13 são K, L e M. A Figura 3.13, portanto informa quais são os elementos presentes na amostra.

Figura 3.13: Espectro por energia dispersiva mostrando os picos: K_{α} do oxigênio e do cobre; L_{α} do cobre, ítrio, bário e ouro; M_{α} do ouro.

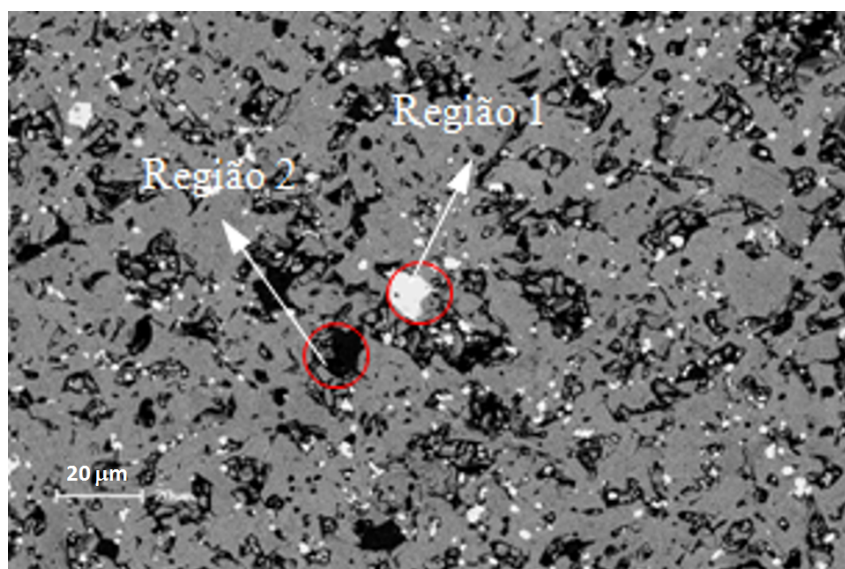


Fonte: O autor.

Os picos em destaque na Figura 3.13, correspondem as energias utilizadas na obtenção dos mapas de EDS mostrados nas Figuras 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19. Os picos são escolhidos de acordo com sua largura e altura, pois quanto mais estreito ele for maior serão a altura e a resolução na medida [45]. Os picos não identificados correspondem a série L do *Ba*, na região central do gráfico, a série K do cobre, pico entre CuK_{α} e AuM_{α} , e próximo à origem há um pico do carbono [47], devido provavelmente a presença de $BaCO_3$ que sobrou do processo de síntese da amostra [21].

Para determinar qual a região seria analisada por EDS foi obtida uma imagem MEV, Figura 3.14. Assim, tendo uma visão geral da amostra, é possível observar a distribuição das partículas de *Au* (as manchas brancas e a Região 1) e dos poros na matriz supercondutora e escolher adequadamente o local de análise por EDS.

Figura 3.14: Imagem de microscopia eletrônica da amostra 10 % de Au. Em destaque as regiões de análise por EDS.

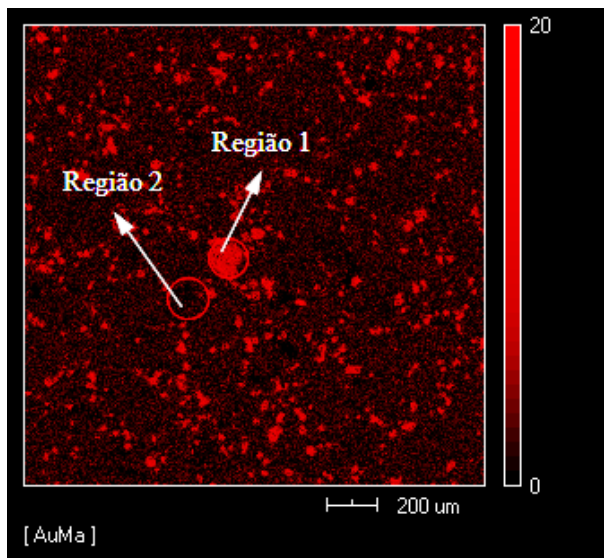


Fonte: O autor.

Nas Figuras 3.15, 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19 são apresentadas as imagens EDS com a distribuição dos elementos analisados. Cada figura apresenta a distribuição de um dos elementos constituintes na amostra conforme indicado no canto inferior esquerdo, que indica a radiação característica utilizada. Comparando essas imagens é possível constatar a presença de ouro metálico na Região 1 na Figura 3.15, visto que nesta região, nas imagens das Figuras 3.16, 3.17, 3.18 e 3.19, não foi detectada a presença de outros elementos.

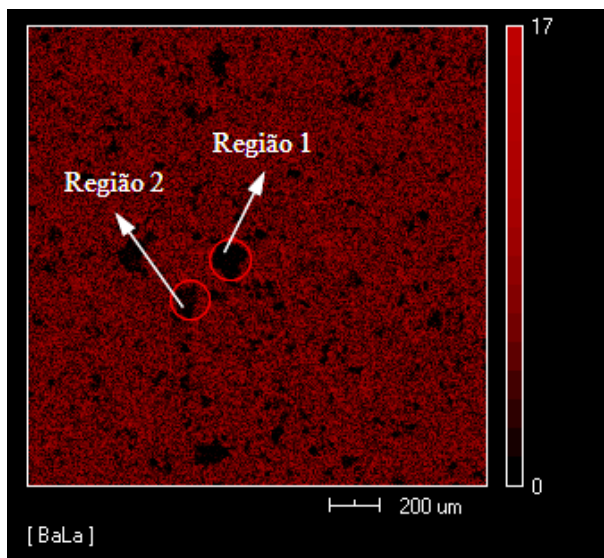
A Região 2 indica a possível presença de CuO , inferida da observação de que apenas nos mapas obtidos com CuK_{α} e OK_{α} essa região apresenta-se colorida. Como o oxigênio tem a energia mais baixa, Figura 3.14, o material detectado é apenas superficial, portanto esse oxigênio deve pertencer à própria matriz do YBCO. As imagens foram obtidas utilizando-se a técnica de energia dispersiva, na qual feixes com diferentes intensidades permitem a identificação dos elementos presentes na amostra.

Figura 3.15: Imagem EDS mostrando a distribuição de ouro na superfície da amostra.



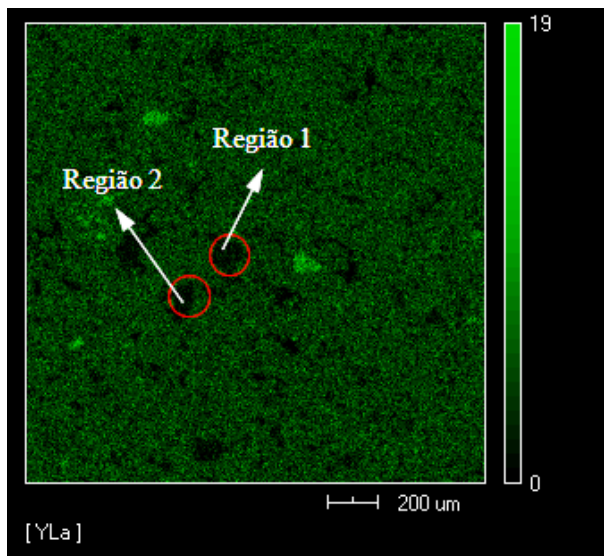
Fonte: O autor.

Figura 3.16: Imagem EDS mostrando a distribuição de bário na superfície da amostra.



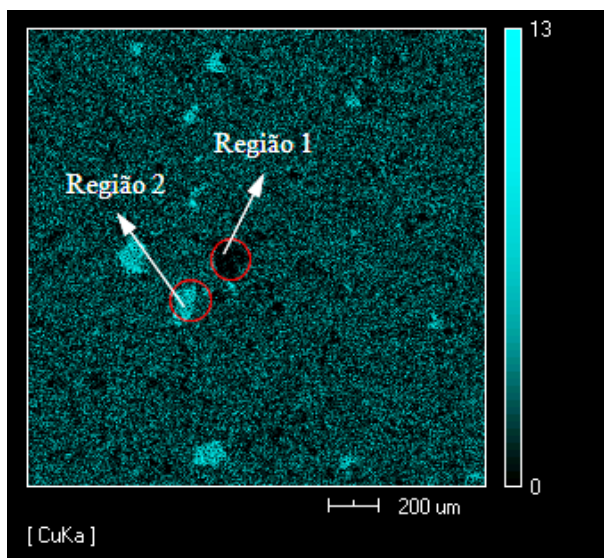
Fonte: O autor.

Figura 3.17: Imagem EDS mostrando a distribuição de ítrio na superfície da amostra.



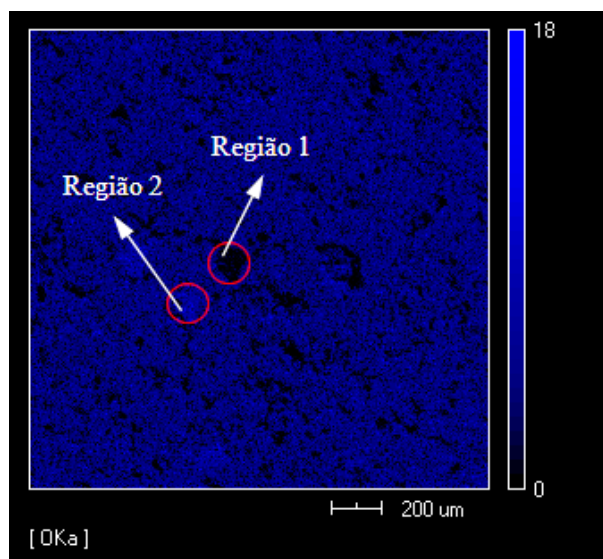
Fonte: O autor.

Figura 3.18: Imagem EDS mostrando a distribuição de cobre na superfície da amostra.



Fonte: O autor.

Figura 3.19: Imagem EDS mostrando a distribuição de oxigênio na superfície da amostra.



Fonte: O autor.

3.2 Caracterização das propriedades supercondutoras

3.2.1 Medidas de resistividade elétrica

Foram efetuadas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura aplicando-se correntes de intensidades 5, 10, 15, 50 e 100 mA, correspondentes a densidades de corrente de 84, 168, 251, 838 e 1677 mAcm⁻² respectivamente.

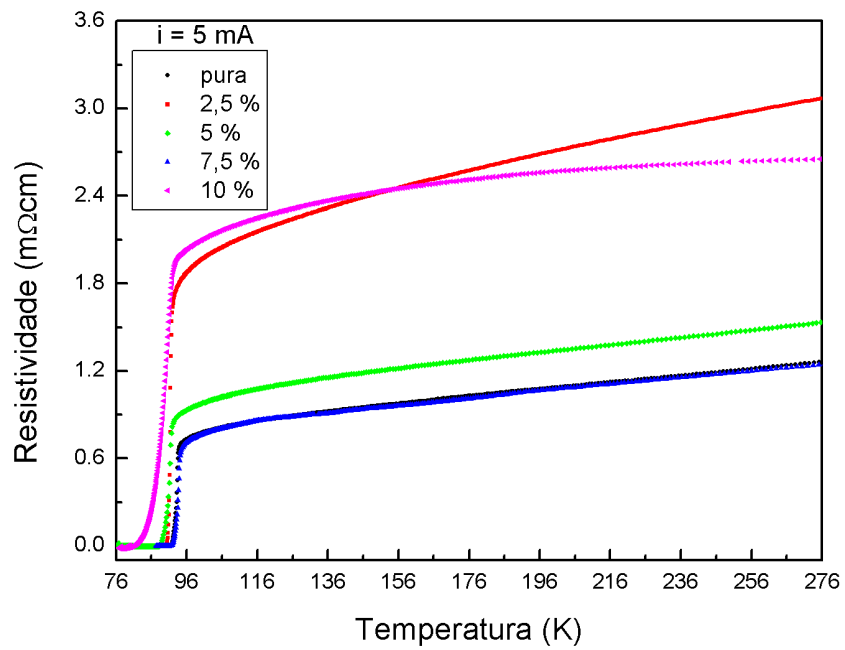
Na Figura 3.20 são apresentadas as curvas de resistividade elétrica em função da temperatura para o intervalo de temperaturas [76 K, 276 K] com corrente aplicada $i = 5$ mA. Para todas as amostras, o comportamento na região normal ($T > T_c$) é típico de materiais metálicos, apresentando um decréscimo linear da resistividade com a redução da temperatura. É possível observar que a adição de Au provocou um aumento na resistividade elétrica quando comparada com a resistividade da amostra pura. Esse aumento, porém, não é proporcional à concentração de Au. As amostras com concentrações de 2,5 % e 10 % de Au apresentaram os maiores valores de resistividade na região normal, enquanto que a amostra com 5 % de Au apresentou um valor menor e a amostra com 7,5 % apresentou um comportamento muito próximo ao da amostra pura. Analisando este comportamento é possível inferir que para concentrações menores que

7,5 % de *Au* e maiores que 7,5 % de *Au* a resistividade tende a aumentar relativamente a amostra pura. O fato de não ser observada redução no valor da resistividade elétrica na região normal quando comparada com a amostra pura pode ser um indicativo de que a adição do *Au* no sistema YBCO provoca um aumento na resistividade elétrica na região normal. Existe, entretanto, uma determinada concentração de *Au* que não altera significativamente a resistividade elétrica do sistema YBCO, esta concentração, segundo os dados coletados, está em torno do valor de 7,5 % de *Au*.

Para a concentração de 7,5 % a resistividade na região normal tem valores próximos aos da amostra pura, conforme mostra a Figura 3.21. Observa-se também que a partir de aproximadamente 100 K as curvas começam a divergir com a amostra 7,5 % apresentando resistividade menor e com T_c maior que a amostra pura.

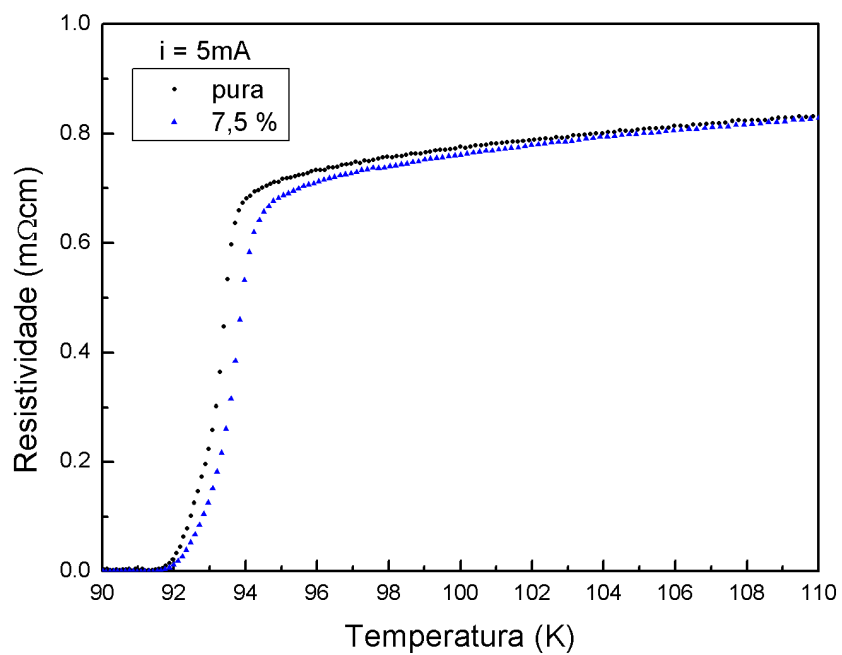
O comportamento da resistividade na região normal descrito na literatura varia de um trabalho para outro. Bird et. al. [32] mostraram um aumento da resistividade com a dopagem até 10 % de *Au*, a amostra com 15 % apresentou um valor intermediário entre 10 % e 5 %. Mori e Satoh [31] relataram aumento da amostra pura para a de 5 % de *Au*, não há amostras com dopagens intermediárias, a partir da qual ocorre diminuição da resistividade. Cieplak et. al. [5] ao contrário observaram aumento linear da resistividade até a amostra com 10 % at. de *Au*, eles realizaram outra dopagem com 20 % at. de *Au* e esta amostra apresentou resistividade entre a amostra pura e 2,5 % at. de *Au*. Nguyen et. al. [41] observaram o comportamento metálico em todas as amostras e aumento da resistividade até a dopagem com 10 % de *Au*, diminuindo a partir de então.

Figura 3.20: Medidas de resistividade elétrica a partir da temperatura ambiente com $i = 5 \text{ mA}$.



Fonte: O autor.

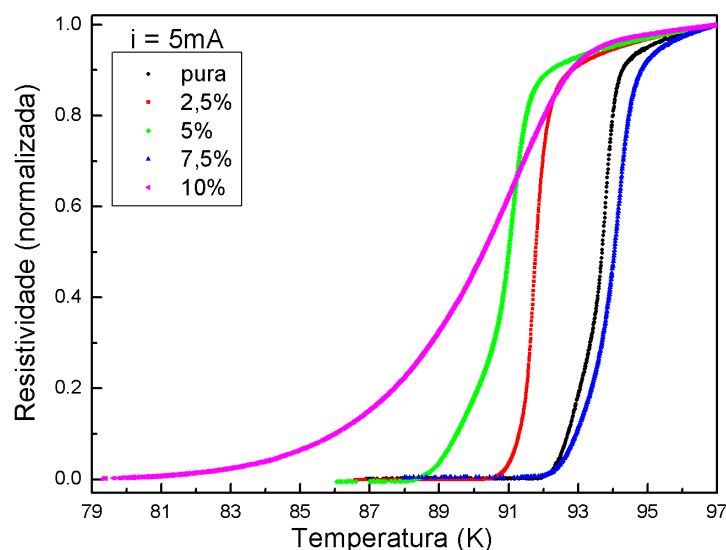
Figura 3.21: Medidas de resistividade elétrica a partir da temperatura ambiente com $i = 5 \text{ mA}$ para as amostras pura e 7,5 %.



Fonte: O autor.

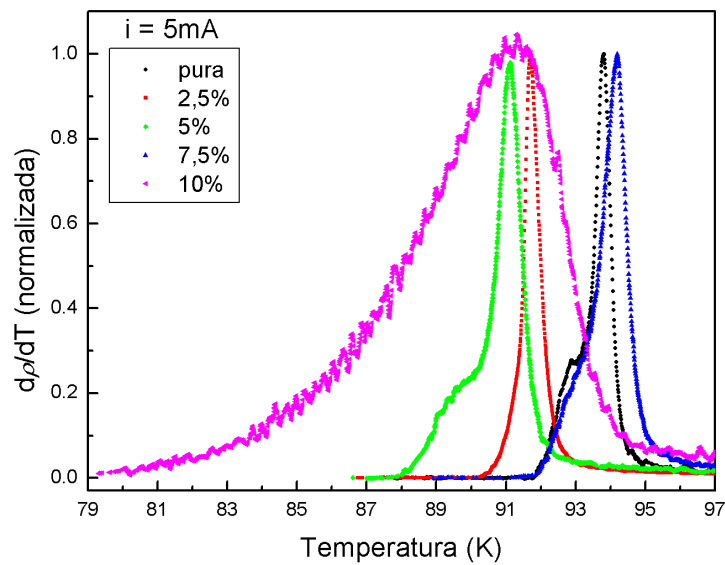
Nas Figuras 3.22 e 3.23 são apresentadas as curvas de resistividade elétrica e da sua derivada em função da temperatura para todas as amostras com corrente aplicada de 5 mA. Para efeitos de comparação as curvas foram normalizadas. Analisando essas curvas é possível observar que, relativamente à amostra pura, a adição do *Au* provocou alterações significativas na região da transição normal-supercondutora (N-S). O comportamento observado para a região normal (Figura 3.20) é reproduzido nesta região da transição. A adição do *Au* provocou, relativamente à amostra pura, uma redução no valor de T_c e T_{c0} (temperatura em que o material atinge resistividade nula), o que implicou em um aumento no intervalo de temperaturas no qual ocorre a transição N-S. Exceção para este comportamento foi a amostra contendo 7,5 % de *Au*, o que repete o comportamento observado na região normal. Para esta amostra T_c e T_{c0} foram pouco alterados. Na literatura são encontrados relatos sobre o aumento de T_c , com comportamento linear até 10 % at. de *Au*, em torno de 1,5 K [5]. Segundo Veretnik e Reich [38], o maior aumento de T_c , em torno de 3 K, foi observado em uma amostra contendo 20 % de *Au*. Nguyen et. al. [41] relatam que a dopagem com ouro tende a reduzir o intervalo de temperaturas no qual ocorre a transição N-S, o que também foi observado neste trabalho.

Figura 3.22: Medidas de resistividade elétrica com $i = 5$ mA.



Fonte: O autor.

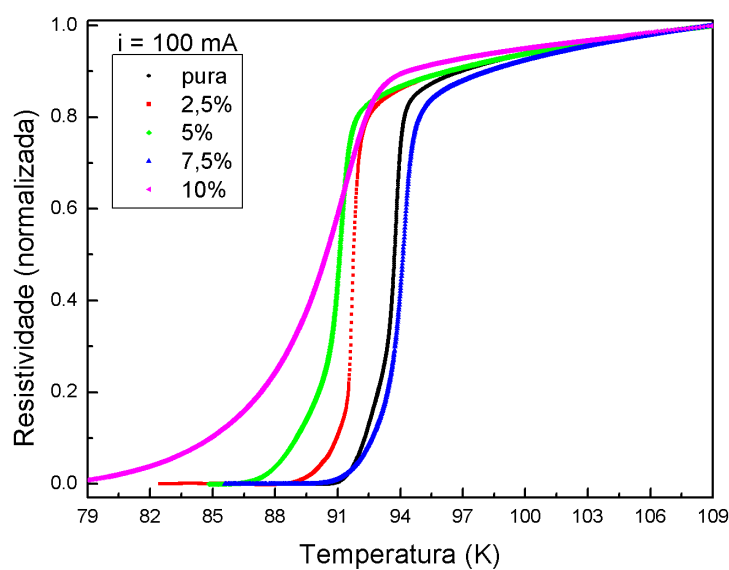
Figura 3.23: Derivada das curvas de resistividade elétrica com $i = 5 \text{ mA}$.



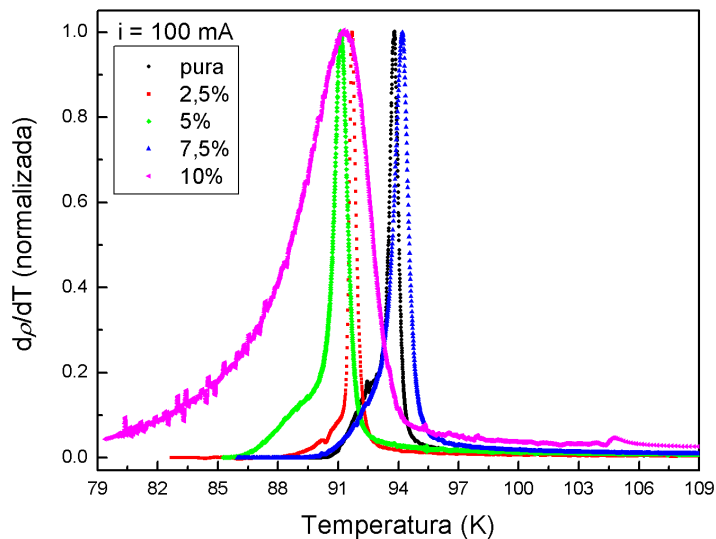
Fonte: O autor.

Nas Figuras 3.24 e 3.24 são apresentadas as curvas da resistividade elétrica e da sua derivada em função da temperatura para uma corrente aplicada de 10 mA. Observa-se o mesmo padrão que as curvas correspondentes para a corrente de 5 mA.

Figura 3.24: Medidas de resistividade elétrica com $i = 100 \text{ mA}$.



Fonte: O autor.

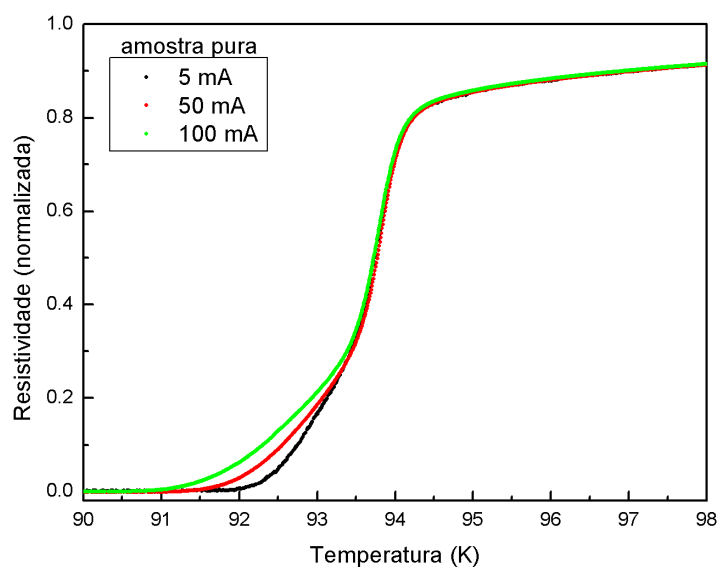
Figura 3.25: Derivada das curvas de resistividade elétrica com $i = 100$ mA.

Fonte: O autor.

Em síntese, as curvas da resistividade em função da temperatura mostram que: i) a resistividade no estado normal é maior para as amostras dopadas com ouro; ii) o valor de T_c para as amostras dopadas com ouro é menor relativamente à amostra pura e, iii) o valor da temperatura crítica T_{c0} , a qual indica o estado de resistência nula, é menor para as amostras dopadas com ouro, iv) exceção para os comportamentos descritos em i e ii é apresentado pela amostra contendo 7,5 % de Au .

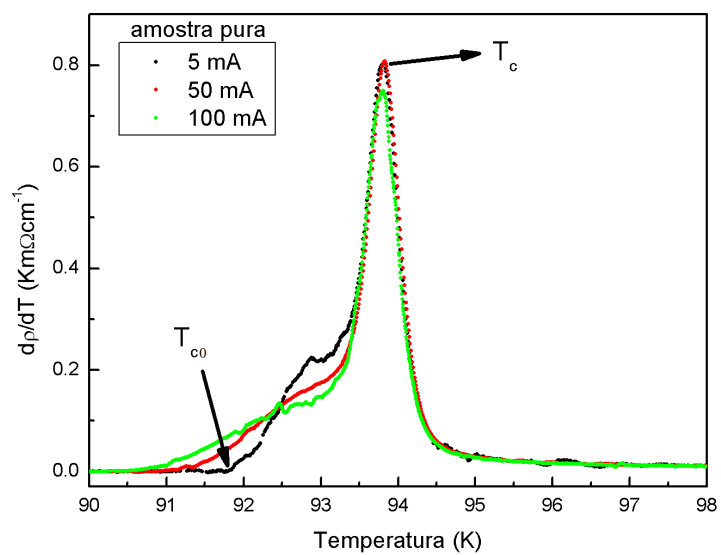
As Figuras 3.26, 3.27, 3.28 e 3.29 ilustram o efeito provocado pelo aumento da corrente aplicada nas amostras pura e com 7,5 % de Au . A corrente não afetou T_c , entretanto, provocou reduções nos valores de T_{c0} . Os intervalos de temperatura da transição $[T_c, T_{c0}]$ apresentaram valores distintos. Essa diferença é devida a presença de grãos fracamente acoplados, o que favorece o alargamento do intervalo de temperaturas no qual ocorre a transição normal-supercondutora, deslocando o início do estado de resistência nula para temperaturas mais baixas [48]. Na Tabela 3.2 são apresentados os valores de ΔT para todas as amostras.

Figura 3.26: Medidas de resistividade elétrica para a amostra pura.



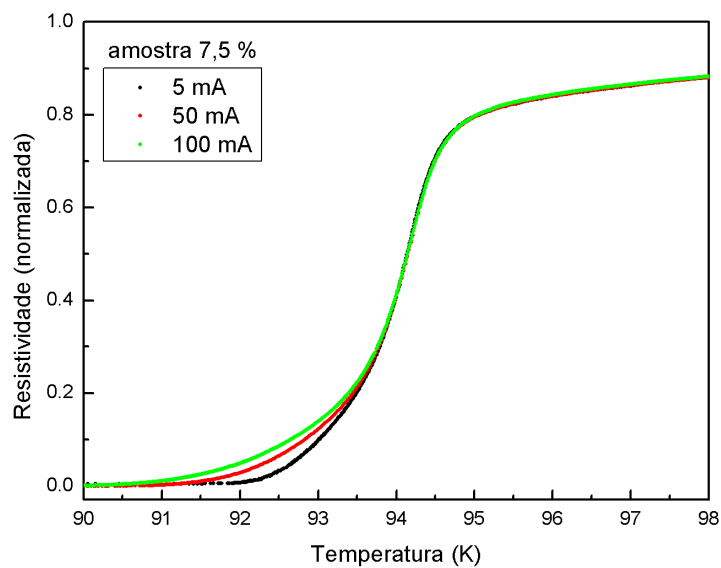
Fonte: O autor.

Figura 3.27: Derivadas da resistividade elétrica para a amostra pura.



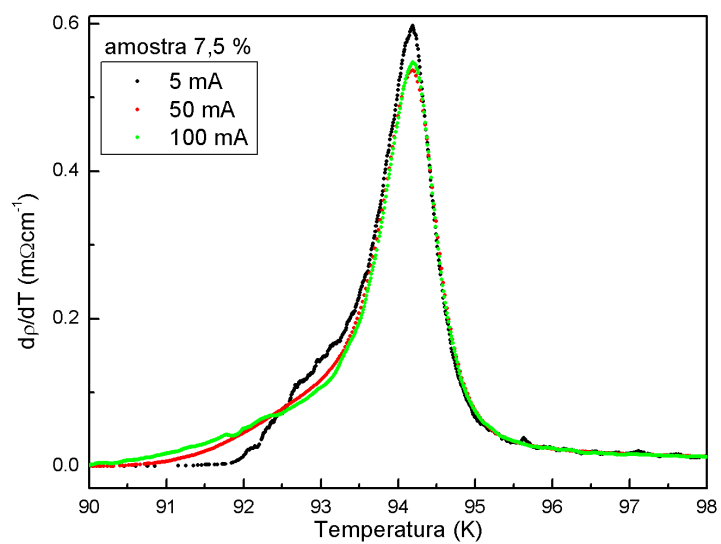
Fonte: O autor.

Figura 3.28: Medidas de resistividade elétrica para a amostra 7,5 %.



Fonte: O autor.

Figura 3.29: Derivadas da resistividade elétrica para a amostra 7,5 %.



Fonte: O autor.

Tabela 3.2: Largura de transição.

$\Delta T_c(T_c - T_{c0})$ (K)					
	amostra pura	2,5 %	5 %	7,5 %	10 %
5 mA	2,02	1,60	3,67	3,33	12,81
10 mA	2,21	1,93	3,70	2,66	-
15 mA	2,64	2,08	3,87	2,89	-
50 mA	2,69	3,25	4,59	3,72	-
100 mA	3,31	3,78	5,50	4,74	-

Fonte: O autor.

Na Tabela 3.3 estão listados os valores de T_c e T_{c0} para as diferentes amostras e intensidades de corrente. A amostra 7,5 % apresentou aumento de T_c em relação à amostra pura, para as outras T_c era sempre menor.

Tabela 3.3: Valores de T_c e T_{c0}

i (mA)	Amostra Pura		2,5%		5%		7,5%		10%	
	T_c (K)	T_{c0} (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)
5	93,81	91,79	91,70	90,10	91,12	87,45	94,18	90,85	91,21	78,40
10	93,91	91,79	91,70	89,77	91,12	87,42	94,18	91,52	91,34	-
15	93,91	91,27	91,69	89,61	91,12	87,25	94,19	91,30	91,40	-
50	93,81	90,50	91,70	87,92	91,12	85,62	94,19	89,45	91,23	-
100	93,81	90,50	91,70	87,92	91,12	85,62	94,19	89,45	91,23	-

Fonte: O autor.

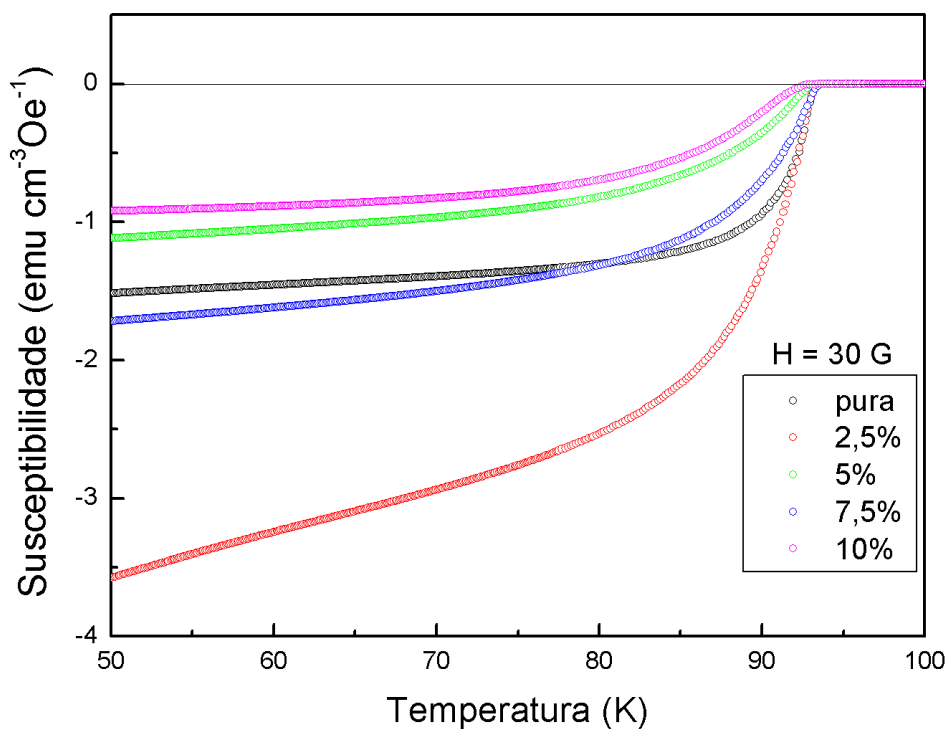
Cieplak et. al. [5] relatam um aumento linear de T_c com a adição de ouro até atingir um valor constante. Veretnik e Reich [38] observaram um aumento de T_c , atribuído ao ouro, mas sem seguir nenhuma tendência. Mori et.al. [31] também observaram um aumento linear de T_c (95K) numa amostra com 4 % de ouro, para concentrações maiores que 4% o valor de T_c passava a diminuir. Esses autores relacionam o aumento de T_c com a dopagem com ouro

pelo fato deste metal poder aumentar a densidade de portadores de carga sem alterar a estrutura ortorrômbica com um aumento do parâmetro de cela c [31].

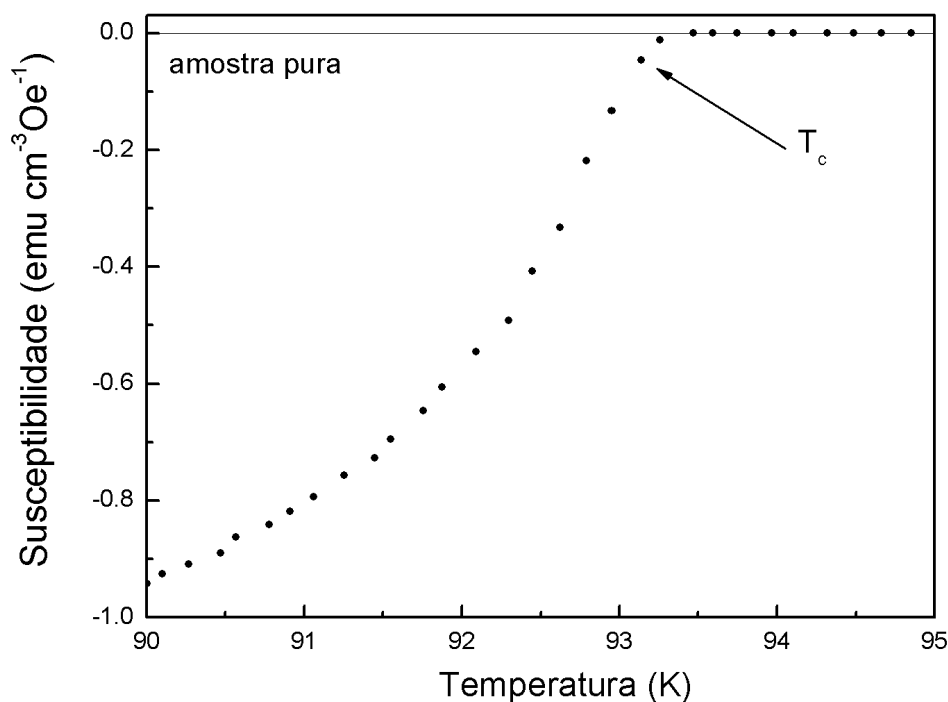
3.2.2 Medidas de magnetização ZFC

A Figura 3.30 apresenta os resultados das medidas de ZFC para todas as amostras estudadas. Destas medidas foram obtidos os valores de T_c , que foi considerada como a temperatura na qual a amostra começa a apresentar susceptibilidade magnética. Na Figura 3.31 está indicada a forma de determinar T_c .

Figura 3.30: Medidas ZFC para as amostras pura e dopadas com Au .



Fonte: O autor.

Figura 3.31: Figura ilustrativa da determinação de T_c 

Fonte: O autor.

A Tabela 3.4 mostra os valores de T_c obtidos dos resultados das medidas de susceptibilidade. Os valores de T_c , extrapolados das medidas de susceptibilidade, geralmente apresentam uma pequena, variação (em torno de 0,2 K) de uma amostra para outra, com a amostra 7,5 % apresentando o maior valor de T_c . O comportamento diamagnético das amostras pura e dopada com 7,5 % de Au segue o mesmo padrão de comportamento das medidas de resistividade elétrica. A susceptibilidade é maior para as amostras 2,5 % e 7,5 %, menor para 5 % e 10 % com a amostra pura ficando numa região intermediária. Para as amostras pura, 2,5 %, 5 %, e 7,5 % a susceptibilidade varia quase linearmente indicando uma penetração do campo magnético de maneira aproximadamente linear com o aumento da temperatura, ou seja, com um pequeno efeito de blindagem.

Os valores de T_c obtidos das curvas de resistividade diferem dos obtidos das medidas de susceptibilidade (Tabela 3.4), variando em torno de 1,2 K. Essa diferença se deve ao critério utilizado para determinação de T_c , nas medidas de resistividade a temperatura crítica era considerada como sendo o ponto médio da curva $\rho x T$, ou seja, o meio da transição. Nas medidas de

susceptibilidade T_c é a temperatura em que a amostra começa a apresentar diamagnetismo, no início da transição.

Tabela 3.4: T_c das amostras pura e dopadas obtidos das medidas ZFC.

Amostra	$T_c(K)$
Pura	93,14
2,5%	93,18
5%	93,00
7,5%	93,26
10%	92,57

Fonte: O autor.

3.2.3 Determinação da densidade de corrente crítica

A Figura 3.32 mostra os ciclos de histerese para as amostras puras e dopadas com ouro com a indicação de ΔM utilizado nos cálculos. Observa-se nesse gráfico que a amostra 2,5 % apresenta valores de momento magnético mais próximos da amostra pura.

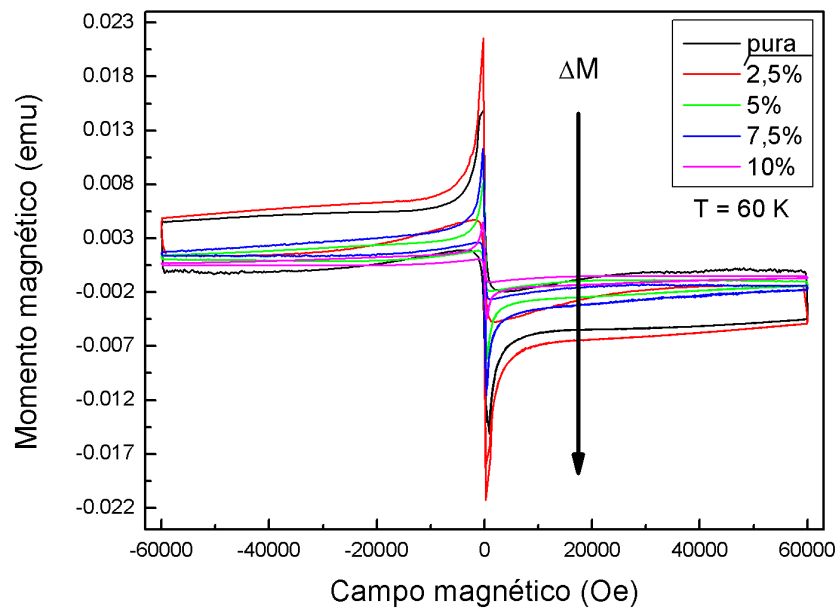
A partir dos ciclos de histerese e com o uso do modelo de Bean foi obtido o gráfico de $J_c \times H$ por meio da equação:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{d} \quad (3.1)$$

onde d é a dimensão da amostra.

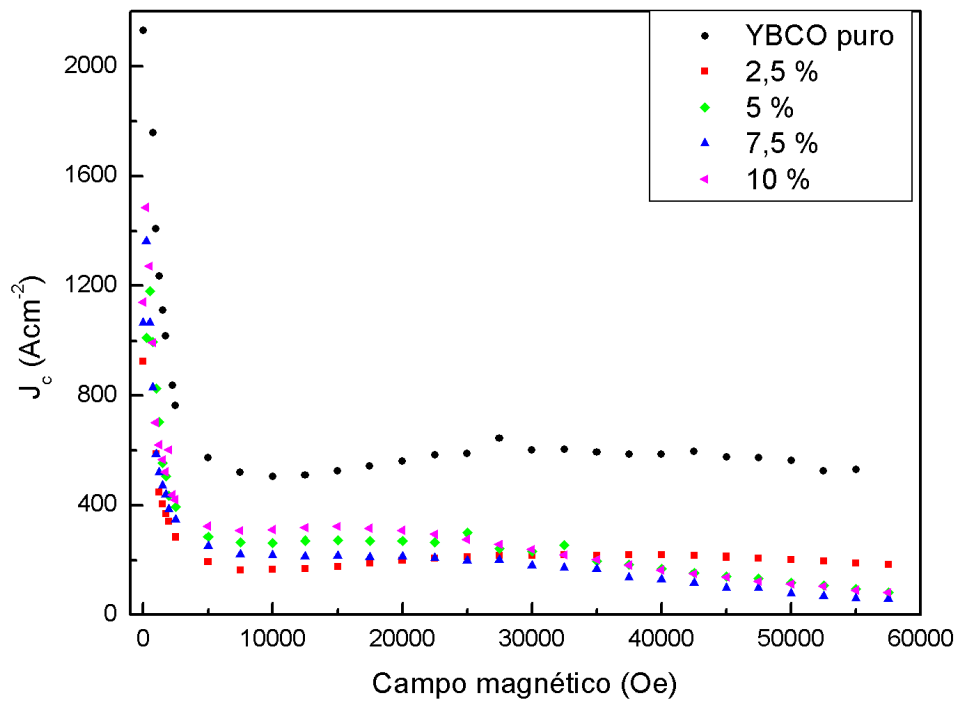
Observa-se que o valor de J_c para a amostra pura é maior, tanto para campo nulo quanto para campos aplicados (Figura 3.33). Os resultados não apontam uma tendência de diminuição linear com a dopagem, já que os valores de J_c variam sem seguir nenhuma regra específica, tanto para campos baixos quanto para altos valores de campo.

Figura 3.32: Ciclos de histerese para as amostras YBCO e YBCO/Au com destaque para a região de ΔM .



Fonte: O autor.

Figura 3.33: Gráficos de J_c versus H .



Fonte: O autor.

Conclusão

Pela difração de raio X constatou-se que a adição de óxido de ouro não alterou a simetria ortorrômbica da rede, o eixo c aumentou aproximadamente 0,3 % podendo ser indicativo da incorporação de ouro na cela unitária. Também foi constatada a formação de ouro metálico, fato confirmado nas imagens de microscopia eletrônica onde foi observado grãos de ouro distribuídos aleatoriamente sobre a superfície da amostra. Essa observação foi confirmada pelas imagens obtidas por EDS, onde se confirmou que as regiões brancas nas imagens de MEV são grãos de ouro metálico.

O efeito do ouro nas propriedades supercondutoras foi, de maneira geral, aumentar a resistividade na região normal e diminuir T_c . A exceção desse comportamento está na amostra com 7,5 % de ouro, embora não se saiba a razão, visto que as imagens de MEV não indicaram diferenças entre esta e as demais amostras. A temperatura de resistividade nula era sempre menor que a da amostra pura, indicando que não houve melhoras no acoplamento dos grãos.

A amostra 7,5 % também apresentou o T_c mais alto nas medidas de susceptibilidade. A densidade de corrente crítica foi sempre menor em todas as amostras dopadas. A adição do óxido de ouro não trouxe benefícios ao sistema YBCO. Embora a amostra 7,5 % tenha apresentado o maior T_c e resistividade no estado normal de mesma ordem que a amostra pura as demais características, como T_{c0} , J_c , aumento do parâmetro c , morfologia superficial não exibiram diferenças qualitativas em relação às demais, o que era observado em uma também o era nas outras.

Sugestões para trabalhos futuros

Como apenas a amostra com 7,5 % de ouro apresentou aumento de T_c deve haver algo nessa dopagem que é diferente das demais. Portanto sugere-se:

- a) Realizar dopagens próximas à 7,5 %;
- b) Efetuar as dopagens por meios diferentes, como utilizando ouro metálico, por exemplo, com essa mesma concentração;
- c) Determinar se a substituição do ouro no sítio do cobre ocorre de fato, pois a literatura não apresenta medidas de distâncias atômicas, apenas usa argumentos baseados nos resultados de raio X e em possíveis ligações químicas entre ouro e oxigênio.

Referências Bibliográficas

- [1] CHU, C. W. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, Woodbury, v. 58, n. 9, p.908-910, mar. 1987.
- [2] SKAKLE, J. M. S. Crystal chemical substitutions and doping of $YBa_2Cu_3O_x$ and related superconductors. **Materials Science and Engineering**, [s.l.], v. 23, n. 1, p. 1-40, jun. 1998.
- [3] HIKICHI, Y.; et. al. Property and Structure of $YBa_2Cu_3O_x$ -Ag Composites Prepared from Nitrate Solutions. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 29, n. 9, p. L1615-L1617, set. 1990.
- [4] AZAMBUJA, P. **Processamento e caracterização de compósitos supercondutores $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$** . 2008, 107f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2008.
- [5] CIEPLAK, M. Z.; et. al. Incorporation of gold into $YBa_2Cu_3O_7$: Structure and T_c enhancement. **Physical Review B**, [s.l.], v. 42, n. 10, p. 6200-6209, out. 1990.
- [6] GINZBURG, V. L., ANDRYUSHIN, E. A. The discovery of superconductivity. In: **Superconductivity**. [s.l.], World Scientific, 1994. p.1-17.
- [7] INNES, R. A. C.; RHODERICK, E. H. **Introduction to Superconductivity**. 2ª ed. Oxford: Pergamon Press, 1978.
- [8] BENNEMANN, K. H.; KETTERSON, John B. **Superconductivity: conventional and unconventional superconductors**. Berlim: Springer-Verlag, 2008. 1558 p.

- [9] MOURACHKINE, Andrei. **Room-Temperature Superconductivity**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. 310 p.
- [10] ANNETT, James F. **Superconductivity, superfluids and condensates**. [s.l.]. Oxford University Press, 2003. 138 p.
- [11] PUREUR, P. **Supercondutividade e materiais supercondutores, parte I: supercondutividade**, Porto Alegre, IF/UFRGS, 2004, 170 p.
- [12] OSTERMANN, F.; FERREIRA, L. M.; CAVALCANTI, C. J. H. Tópicos de física contemporânea no ensino médio: um texto para professores sobre supercondutividade. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 270-288, set. 1998.
- [13] FOSSHEIM, K.; SUBDO, A. **Superconductivity: physics and applications**. [s.l.]. John Wiley and Sons, Ltd, 2004. 427 p.
- [14] CYROT, M; PAVUNA, D. **Introduction to superconductivity and high- T_c materials**. Singapore: World Scientific, 1992. 249 p.
- [15] BENO, M. A.; et. al. Structure of the single-phase high-temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Applied Physics Letters**, New York, v. 51, p. 57-59, maio. 1987.
- [16] ROMANO, C. S. **Estudo sistemático das propriedades estruturais e magnéticas de amostras policristalinas do sistema $Pr_xY_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 2009, 180f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [17] TRIVEDI Group: complex oxides. [Columbus]. The Ohio State University State, [2008]. Disponível em: <www.physics.ohio-state.edu/trivedi/groupresearch.html>. Acesso em: 17 jul. 13.
- [18] COSTA, R. M. **Flutuações na magnetocondutividade**. 1998, 149f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- [19] THE SUPERCONDUCTOR $YBa_2Cu_3O_7$. [Wedel]. Stefan Krey, [2006]. Disponível em: <<http://www.kreynet.de/asc/ybco.html>>. Acesso em: 09 fev. 2014.

- [20] RODRIGUES JR, P. **Irreversibilidades Magnéticas e Flutuações na Condutividade elétrica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 1994. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994.
- [21] SILVA, S. A. **Processamento e caracterização de amostras supercondutoras utilizando o concentrado de xenotima**. 2007, 81f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.
- [22] HNEDA, M. L. **Estudo de propriedades elétricas do sistema supercondutor $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$** . 2012, 124f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.
- [23] SHI, D.; et. al. Crystal defects and critical currents in $YBa_2Cu_3O_x$. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 3, n. 9, p. 457-463, set. 1990.
- [24] OPATA, Y. A. **Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos no sistema supercondutor $Tm_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 2011, 64f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação Bacharelado em Física) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.
- [25] MURER, M. **Processamento, caracterização e estudo dos fenômenos críticos no supercondutor $(Gd_{1-x}Ce_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 2012, 91f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.
- [26] SALAMON, M. B. et. al. Effect of magnetic fields on the specific heat of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystal near T_c . **Physics Review B**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 885-888, jul. 1988.
- [27] CALAMIOTOU, M.; et. al. Phase separation, microstructure and superconductivity in the YPrBaCuO compounds. **Journal of Physics: Condensed Matter**, Bristol, v. 20, p. 1-15, set. 2008.
- [28] PUREUR, P. et. al. Electric and magnetic measurements on the high- T_c oxide superconductors $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $GaBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s.l.], Amsterdam, v. 69, n. 3, p. L215-L220, nov. 1987.

- [29] HUHTINEN, H.; et. al. Pinning centres and enhancement of critical current density in YBCO doped with Pr, Ca and Ni. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 20, n. 9, ago. 2007.
- [30] MACMANUS, J. L.; et. al. Systematic enhancement of n -field critical current density with rare-earth ion size variance in superconducting rare-earth barium cuprate films. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 26, p, maio 2004.
- [31] MORI, N.; SATOH, H. Characterization of $Au-YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ composites by paraconductivity analysis with a short-wavelength cutoff. **Physica C**, v. 392, p. 613-618, out. 2003.
- [32] BIRD, C. T.; et. al. Miscibility of Au and Cu in superconducting $YBa_2(Cu_{1-x}Au_x)_3O_{7-\delta}$ for $0 < x < 0.15$. **Physica C**, v. 324, n. 3-4, p. 133-136, nov. 1999.
- [33] CASHION, J. D.; et. al. Arrangement of gold clusters in YBCO:Au. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 8, n. 1, p. 39-42, 1997.
- [34] CLAUS, H.; et. al. Comparison of Au -free versus Au -doped $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals. **Physica C**, v. 213 n. 1-2, p. 185-189, ago 1993.
- [35] MARIANI, A.; VILLA, P.L. Preparation of YBCO-Ag composites with low carbon contents by a wet method. **Journal of Materials Science**, n. 29, p. 3113-3120, 1994.
- [36] IIDA, K.; et. al. Single domain YBCO/Ag bulk superconductors fabricated by seeded infiltration and growth. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 97, n. 29, p. 1-5, 2008.
- [37] SAHOO, M.; BEHERA, D. Study of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Al_2O_3$ composite for structural and electrical transport property. **International Journal of Scientific and Research Publications**, v. 2, n. 9, p. 1-6, set. 2012.
- [38] VERETNIK, D.; REICH, S. Nonrandom gold- $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ composites. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 12, p. 8429-8435, jun. 1993.
- [39] VARANASI, C. V.; et. al. Comparative study between similarly processed $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films with Y_2BaCuO_5 or $BaSnO_3$ additions. **Applied Superconductivity**, v. 19, n. 3, p. 3152-3155, jun. 2009.

- [40] PINTO, R.; et. al. Superconductivity and transport behavior of laser ablated *Au*-added $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ thin films **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 7, p. 1006-1008, fev. 1996.
- [41] HUONG, C. N. V.; et. al. Superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_7$ -*Au* composites. **Journal of Materials Science**, v. 28, n. 23, p. 6418-6426, dez. 1993.
- [42] MURAKAMI, Masato. **Melt Processed high-temperature superconductors**. Singapore, World Scientific, 361 p., 1992.
- [43] LARSON, A.; DREELE, R. V. General structure analysis system (gsas). **Los Alamos National Laboratory Report**, v. 86, 1994.
- [44] TOBY, B. Expgui, a graphical user interface for gsas. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, Part2, p. 210-213, abr. 2001.
- [45] MALISKA, A. **Microscopia eletrônica de varredura**. [Florianópolis]. [20-?]. 97 p. Apostila do Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análises de Imagens LCMAI - UFSC. Disponível em: <www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>, acesso em: 11 jul. 2013.
- [46] BARBAROTO, P. **Microscópio eletrônico de varredura**. [Campinas]. [20-?]. 10 p. Apostila do Curso de Medidas para Caracterização e Análise de Materiais - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Unicamp. Disponível em: <www.dsif.fee.unicamp.br/furio/IE607A/SEM.pdf>, acesso em: 24 abr. 2014
- [47] KAYE and Laby, **4.2 Absorption of photons**. National Physical Laboratory, [2014]. Disponível em: <http://www.kayelaby.npl.co.uk/atomic_and_nuclear_physics/4_2/4_2_1.html>. Acesso em: 8 maio 2014.
- [48] SALAMATI, H. et al. Investigation of weak links and the role of silver addition on YBCO superconductors. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 14, n. 10, p. 816-819, set. 2001.