

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

PAULA DE AZAMBUJA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
SUPERCONDUTORES $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / Ag**

Ponta Grossa - PR
2008

PAULA DE AZAMBUJA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
SUPERCONDUTORES $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ / Ag**

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior.

Ponta Grossa - PR
2008

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

A991p Azambuja, Paula de
Processamento e caracterização de compósitos
supercondutores $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$. / Paula de Azambuja. Ponta
Grossa, 2008.
107f.
Dissertação (Mestrado em Ciências-área de Concentração :
Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr.Pedro Rodrigues Junior

1.Supercondutividade. 2. Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$.
3. Processamento de compósitos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$. 4. Caracterização
de materiais. I. Rodrigues Junior, Pedro. II.T

CDD: 537.623

TERMO DE APROVAÇÃO

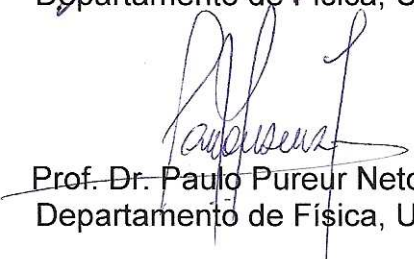
PAULA DE AZAMBUJA

"PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS SUPERCONDUTORES Yb₂Cu₃O_{7-δ}/Ag"

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. Paulo Pureur Neto
Departamento de Física, UFRS/RS


Prof. Dr. Carlos Eugenio Foerster
Departamento de Física, UEPG/PR

Ponta Grossa, 28 de março de 2008.

De fato, é Deus quem dá a sabedoria, e da sua boca vêm o conhecimento e o entendimento.

Provérbios 2, 6

Agradecimentos

De maneira especial gostaria de agradecer:

- Ao prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior (DEFIS/ UEPG), pela orientação, desde a iniciação científica até o término deste trabalho;

- À Fundação Araucária por financiar parte deste trabalho;

- Ao prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo (DEFIS/ UEPG), pelo auxílio nas medidas e na interpretação dos dados experimentais;

- Aos professores Dr. Jacob Schaf e Dr. Paulo Pureur (IF/ UFRGS), pela oportunidade e prontidão em colaborar com as medidas de magnetização apresentadas nesse trabalho;

- Ao doutorando Gelson B. de Souza (UFPR) pela imensa contribuição, desde os ensaios de indentação instrumentada até o tratamento de dados referentes às Propriedades Mecânicas; agradeço também pela colaboração nas medidas de raios X.

- Ao prof. Dr. Carlos Eugênio Foerster (DEFIS/ UEPG), pelo auxílio na interpretação dos resultados de propriedades mecânicas;

- Ao prof. Dr. Francisco Carlos Serbena (DEFIS/ UEPG), por contribuir com sugestões a esse trabalho;

- Ao pesquisador Dr. Alexander Polasek (CEPEL), por contribuir com as medidas de DTA/ TGA;

- Ao prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto (DEMA/ UEPG), pela Microscopia Eletrônica de Varredura;

- Ao pesquisador Dr. Alexandre Mikovski (DEFIS/ UFPR) por contribuir com as análises de propriedades mecânicas;

- Ao professor Cirineu Foltran (DEFIS/ UEPG), pelo apoio, incentivo, confiança e amizade;

- À Josecler da Conceição Kapp Lepinski, secretária do DEFIS/ UEPG, pelo apoio de sempre;

- Ao prof. Dr. Alexandre Camilo Júnior (DEFIS/ UEPG), pela amizade e apoio;

- Ao meu irmão, Társum, pela contribuição e auxílio durante o desenvolvimento desse trabalho.

- E também, de forma mais que especial, à minha Mãe, pelo apoio incondicional.

Resumo

Neste trabalho é apresentado um estudo experimental sobre os efeitos da adição de Ag ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A prata pode ser adicionada ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ através da mistura com Ag metálica, com óxido de prata (Ag_2O) ou com nitrato de prata (AgNO_3), utilizando diferentes técnicas e formas de processamento. A adição de prata ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é conhecida por minimizar as propriedades indesejáveis do sistema, sem deteriorar as propriedades supercondutoras. Ela é responsável pelo aumento significativo nas condutividades térmica e elétrica do sistema; melhora das propriedades mecânicas, como a resistência à fratura e elasticidade do material, a partir da redução da porosidade; reduz as ligações fracas entre os grãos supercondutores, melhorando o contato entre os mesmos. As amostras utilizadas neste trabalho foram processadas por rotas experimentais diferentes: no primeiro lote de amostras foi adicionado Ag_2O ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ previamente preparado; no segundo lote de amostras o óxido de prata foi misturado aos precursores Y_2O_3 , BaCO_3 e CuO e então o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foi processado; e no terceiro lote de amostras prata metálica foi adicionada ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ previamente preparado. A caracterização das amostras, pura e dopada com prata, foi realizada com auxílio de diferentes técnicas abrangendo: análise da estrutura cristalina; análise da topologia superficial; medidas de calorimetria; propriedades mecânicas; propriedades de transporte eletrônico e propriedades magnéticas. Os resultados obtidos são coerentes com resultados de outros trabalhos sobre compósitos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ e demonstram que a adição da prata ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, de uma forma geral, melhora as propriedades deste sistema.

Palavras-chave: Supercondutividade; sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; processamento de compósitos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$; caracterização de materiais.

Abstract

In this work is presented an experimental study on the effects of the addition of Ag to the system $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. The silver can be added to the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system through the mixture with metallic Ag, with oxide of silver (Ag_2O) or with nitrate of silver (AgNO_3), using different techniques and forms of processing. The addition of silver to the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system is known by minimizing the properties undesirable of the system, without deleterious effects in superconducting properties. She is responsible for the significant increase in the conductivity thermal and electric of the system; it improves of the mechanical properties, as the resistance of fracture and elasticity of the material, from the reduction of the porosity; it reduces the weak links between the superconducting grains, improving the contact between the same. The samples used in this work had been processed for different experimental routes: in the first set of samples Ag_2O was added to the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system previously prepared; on the second set of samples the silver oxide was mixed to the precursors Y_2O_3 , BaCO_3 and CuO and then the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system was processed; and in the third set of samples metallic silver was added to the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system previously prepared. The characterization of the samples, pure and doped with silver, was realized through with aid of different techniques enclosing: analysis of the crystalline structure; analysis of the superficial topology; measures calorimetric; mechanical properties; properties of electronic transport and magnetic properties. The obtained results are coherent with results of other works on composites $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ and demonstrate that the addition of the silver to the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system, of a general form, improves the properties of this system.

Key Words: Superconductivity; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ system; processing of composites $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$; characterization of materials.

Lista de Figuras

<i>Figura 1.1</i>	Estrutura ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	4
<i>Figura 1.2</i>	Diagrama esquemático de uma inversão de plano e interface de macla [12].....	5
<i>Figura 1.3</i>	Diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2]	6
<i>Figura 1.4</i>	Resistividade ao longo das direções a, b e c em função da temperatura para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; c* representa uma amostra com deficiência de oxigênio [2].....	8
<i>Figura 1.5</i>	Calor específico em função da temperatura nas proximidades de T_c para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [15].....	9
<i>Figura 1.6</i>	Diagrama de fases B - T para um supercondutor do tipo II [2]	10
<i>Figura 1.7</i>	Susceptibilidade magnética FC e ZFC para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ policristalino [16]	12
<i>Figura 1.8</i>	Curva de histerese típica de supercondutores do tipo II [2]	12
<i>Figura 1.9</i>	(a) Medida de resistividade elétrica em função da temperatura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ policristalino e (b) derivada em função da temperatura [13]	13
<i>Figura 1.10</i>	Curva tensão versus deformação para um material sólido	15
<i>Figura 2.1</i>	Representação esquemática da preparação de amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ pelo método de difusão [48]	21
<i>Figura 2.2</i>	Representação esquemática do método eletroquímico de preparação das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ [13]	22
<i>Figura 2.3</i>	Fotomicrografia MEV (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro e (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/20\%\text{Ag}$ [33]	24
<i>Figura 2.4</i>	Difratogramas de raios X para amostras (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro e (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ preparadas pelo método de difusão [48]	25
<i>Figura 2.5</i>	Medidas R x T (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro e (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/20\%\text{Ag}$ [33].	27
<i>Figura 2.6</i>	(a) Variação de J_c em função da temperatura para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$; (b) variação de J_c em função da concentração de Ag [27]	28
<i>Figura 2.7</i>	Variação de J_c em função do campo magnético aplicado para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ [57]	29

Figura 2.8	Variação da flexibilidade em função da concentração de Ag para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [58]	30
Figura 2.9	Porosidade das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em função da concentração de Ag [58]	30
Figura 2.10	Tenacidade à fratura e densidade de corrente para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ [59]	31
Figura 3.1	Influência dos processos de maceração e calcinação: (a) amostra macerada e calcinada uma vez, (b) a mesma amostra macerada e calcinada três vezes [19]	35
Figura 3.2	Efeito da temperatura de sinterização sobre J_c e densidade de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [19]	36
Figura 3.3	Diagrama de tratamento térmico para a sinterização de amostras policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	37
Figura 3.4	Etapas do processamento das amostras	38
Figura 3.5	Etapas da preparação das amostras para medidas de transporte eletrônico.....	42
Figura 3.6	Esquema do Sistema Criogênico utilizado nas medidas de Resistividade	43
Figura 3.7	Equipamento para medidas de resistividade	44
Figura 4.1	Difratogramas de raios X para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	47
Figura 4.2	MEV (200X) para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	49
Figura 4.3	MEV (2000X) para amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	50
Figura 4.4	Imagens com incursões de EDS para amostras pura (a) e L2 (b)	52
Figura 4.5	DTA das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	53
Figura 4.6	TGA das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	54
Figura 4.7	Matriz indentação 6 x 5 (Amostra L2) com penetrador Berckovich	56
Figura 4.8	Gráficos P x h para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ com regiões de incursão.....	57
Figura 4.9	Dureza em função da profundidade de contato para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	59

Figura 4.10	Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	61
Figura 4.11	Indentação na amostra L2 com penetrador canto de cubo.....	63
Figura 4.12	Medidas de resistividade elétrica para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ com $i = 10$ mA	65
Figura 4.13	Derivada da resistividade dp/ dT , em função da temperatura para $i = 10$ mA	66
Figura 4.14	Medidas de resistividade elétrica para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ com $i = 100$ mA	67
Figura 4.15	Derivada da resistividade dp/ dT , em função da temperatura para $i = 100$ mA	68
Figura 4.16	Curvas FC e ZFC para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	71
Figura 4.17	Ciclos de histerese para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$. Em destaque, região de ΔM	72
Figura 4.18	Densidade de corrente crítica para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	73

Lista de Tabelas

<i>Tabela 3.1</i>	Esquema para obtenção das massas dos compostos precursores	34
<i>Tabela 4.1</i>	Parâmetros de célula unitária das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	48
<i>Tabela 4.2</i>	Varição de massa das amostras durante o processo de aquecimento (TGA)	55
<i>Tabela 4.3</i>	Número de incursões em cada amostra	58
<i>Tabela 4.4</i>	Dureza (H) para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	60
<i>Tabela 4.5</i>	Módulo de elasticidade (E) para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	62
<i>Tabela 4.6</i>	Densidade das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$	64
<i>Tabela 4.7</i>	Temperatura crítica T_c e T_{c0} das amostras	69

Lista de Símbolos e Abreviações

Símbolos latinos

<i>A</i>	Área de contato
<i>a</i>	Coefficiente independente da temperatura
<i>B</i>	Campo magnético
<i>B_c</i>	Campo magnético crítico
<i>c</i>	Constante
<i>C_p</i>	Calor específico
<i>d</i>	Dimensão da amostra
<i>E</i>	Módulo de elasticidade
<i>E_i</i>	Módulo elástico do indetador
<i>E_r</i>	Módulo elástico reduzido
<i>H</i>	Campo magnético
<i>H</i>	Dureza
<i>h</i>	Profundidade
<i>H_c</i>	Campo magnético crítico
<i>I (i)</i>	Corrente elétrica
<i>J_c</i>	Densidade de corrente crítica
<i>K_c</i>	Tenacidade à fratura
<i>M</i>	Magnetização
<i>m</i>	Massa da amostra
<i>P</i>	Carga aplicada
<i>P_{máx}</i>	Carga máxima aplicada
<i>R</i>	Resistência

T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_{c0}	Temperatura crítica quando a resistividade nula é atingida
T_g	Temperatura de inversão
V	Diferença de potencial (voltagem)
V	Volume da amostra

Símbolos Gregos

α	Fator que depende da geometria do penetrador
ΔM	Diferença de magnetização
ξ	Comprimento de coerência
χ	Susceptibilidade magnética
δ	Intervalo de variação de oxigênio
ϵ	Deformação
λ_L	Comprimento de penetração
μ	Momento magnético
θ	Ângulo de incidência
ρ	Resistividade elétrica
ρ_0	Resistividade residual
$d\rho$	Derivada da resistividade
σ	Tensão
ν	Coefficiente de Poisson da amostra
ν_i	Coefficiente de Poisson do indentador
ξ	Comprimento de coerência

Abreviações

<i>Ag</i>	Prata
<i>Ag₂O</i>	Óxido de prata
<i>AgNO₃</i>	Nitrato de prata
<i>Al</i>	Alumínio
<i>Al₂O₃</i>	Alumina
<i>Ba</i>	Bário
<i>BaCO₃</i>	Carbonato de bário
<i>Bi</i>	Bismuto
<i>C</i>	Carbono
<i>Ca</i>	Cálcio
<i>CEPEL</i>	Centro de Pesquisa da Eletrobrás
<i>CO₂</i>	Gás carbônico
<i>Cr</i>	Cromo
<i>Cu</i>	Cobre
<i>CuO</i>	Óxido de cobre
<i>CuK_α</i>	Tipo de radiação
<i>DEFIS</i>	Departamento de Física
<i>DTA</i>	Análise térmica diferencial
<i>EDS</i>	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
<i>FC</i>	Field cooling
<i>Hg</i>	Mercúrio
<i>HTSC's</i>	Supercondutores de alta temperatura crítica
<i>IF</i>	Instituto de Física
<i>In</i>	Índio

<i>La</i>	Lantânio
<i>MEV</i>	Microscopia eletrônica de varredura
<i>N</i>	Nitrogênio
<i>N₂</i>	Nitrogênio líquido (gás)
<i>Ni</i>	Níquel
<i>O</i>	Oxigênio
<i>RD</i>	Resistômetro diferencial
<i>Sn</i>	Estanho
<i>Sr</i>	Estrôncio
<i>TGA</i>	Análise termo-gravimétrica
<i>Tl</i>	Tálio
<i>Tm</i>	Tulio
<i>UEPG</i>	Universidade Estadual de Ponta Grossa
<i>UFPR</i>	Universidade Federal do Paraná
<i>UFRGS</i>	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
<i>Y</i>	Ítrio
<i>Y123, YBCO ou YBC</i>	Sistema supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
<i>ZFC</i>	Zero field cooling

Sumário

Introdução	I
Capítulo 1 - Supercondutores de alta temperatura crítica: o sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	
1.1 – Histórico	1
1.2 - O composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	3
1.2.1 – Propriedades estruturais	3
1.2.2 – Propriedades eletrônicas	5
1.2.3 – Condutividade no estado normal	6
1.2.4 – Resistividade no estado normal	7
1.2.5 – Calor específico	8
1.2.6 – Comprimento de coerência e comprimento de penetração	9
1.2.7 – Propriedades magnéticas	9
1.2.7.1 – Susceptibilidade Diamagnética	11
1.2.7.2 – Histerese Magnética.....	12
1.2.8 – Transição Resistiva	13
1.2.9 – Propriedades Mecânicas	14
1.2.9.1 – Módulo de elasticidade e Dureza do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	15
1.2.9.2 – Tenacidade à fratura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	16
Capítulo 2 - Compósitos $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$	
2.1 – Introdução	18
2.2 – Métodos de adição de Ag	19
2.2.1 – Mistura com Ag metálica	20
2.2.2 – Mistura com Ag_2O	20
2.2.3 – Mistura com $AgNO_3$	20
2.2.4 – Difusão	21
2.2.5 – Métodos eletroquímicos	22
2.3 – Distribuição de prata na matriz supercondutora	22
2.4 – Propriedades dos compósitos	25

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais

3.1 – Preparação das amostras	33
3.1.1 – Preparação da Fase Y123	34
3.1.2 – Preparação do lote L1	38
3.1.3 – Preparação do lote L2	39
3.1.4 – Preparação do lote L3	39
3.2 – Preparação das amostras para caracterização	40
3.2.1 – Raios X	40
3.2.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS.....	40
3.2.3 – Medidas de DTA/ TGA	40
3.2.4 – Indentação instrumentada	41
3.2.5 – Medidas de Resistividade Elétrica	42
3.2.6 – Medidas Magnéticas.....	45

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

4.1 - Caracterização Estrutural	46
4.1.1 - Difração de raios X	46
4.1.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	49
4.1.3 – EDS	51
4.1.4 – Calorimetria: DTA/ TGA	53
4.2 – Propriedades mecânicas	56
4.2.1 – Dureza	58
4.2.2 – Módulo de elasticidade	60
4.2.3 – Tenacidade à fratura	62
4.2.4 - Densidade e Porosidade	63
4.3 – Propriedades Supercondutoras	65
4.3.1 – Resistividade Elétrica	65
4.3.2 – Susceptibilidade Magnética	71
4.3.3 – Corrente Crítica	72

Conclusões	75
-------------------------	----

Sugestões para trabalhos futuros	79
---	----

Referências Bibliográficas	80
---	----

Introdução

Após a descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica, uma diversidade de novos materiais supercondutores foi desenvolvida e intensamente estudada. Entretanto, do ponto de vista de aplicações tecnológicas, os sistemas baseados no Y e Bi são os mais significativos. Por outro lado, muitas de suas propriedades físicas e mecânicas necessitam serem melhoradas para viabilizar suas aplicações tecnológicas.

Para o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) muitas das suas deficiências podem ser minimizadas pela adição de prata ao composto. A adição de Ag nestes sistemas apresenta inúmeras vantagens tais como: não há deterioração das suas propriedades supercondutoras, o sistema torna-se mais estável em relação à degradação devido a influências atmosféricas, melhora a condutividade térmica, a condutividade elétrica cresce sensivelmente e há sensível melhora das propriedades mecânicas. Admite-se que a presença da prata melhora as ligações intergrãos, porém a presença de prata na matriz YBCO ainda é questionada. Alguns resultados mostram que a prata não se difunde dentro dos grãos, enquanto outros abordam a questão da solubilidade da prata na matriz, que pode substituir os átomos de cobre (Cu) no composto YBCO. Em síntese, a adição de prata ao sistema YBCO pode desempenhar um papel positivo ou negativo na melhora das propriedades deste sistema, dependendo da quantidade de prata adicionada e das condições de preparo das amostras. Devido a estas contradições, o processamento de amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ (YBCO/Ag) e a análise dos efeitos da adição da prata no composto continua sendo objeto de muitos estudos. Todas as propriedades anteriormente citadas são importantes do ponto de vista das aplicações tecnológicas.

A prata pode ser adicionada ao sistema YBCO por diferentes processos, tais como: misturando o composto com prata metálica; misturando o composto com óxido de prata (Ag_2O), com nitrato de prata (AgNO_3), pelo método de difusão e por processos eletroquímicos. Os três primeiros processos resultam em uma distribuição não uniforme da

prata na matriz. O processo eletroquímico resulta em uma distribuição homogênea da prata na superfície dos grãos. Entretanto este processo é mais complicado de ser realizado que os outros dois processos exigindo equipamentos e procedimentos específicos.

Este trabalho é fundamentado na preparação e caracterização de amostras policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$.

As amostras foram preparadas pelo método de reação de estado sólido, segundo três processos experimentais distintos: no primeiro lote de amostras, a prata é adicionada na forma de óxido (Ag_2O) à fase supercondutora Y123 previamente preparada; o segundo lote consiste na adição de Ag_2O aos compostos precursores; e o terceiro lote foi preparado com adição de Ag metálica à fase Y123. Nos três lotes de amostras a quantidade de prata adicionada foi de 20% sobre a massa da amostra.

A caracterização das amostras foi realizada com auxílio de diferentes técnicas. Para avaliar a distribuição de Ag na matriz supercondutora e as possíveis formações de novas fases foi utilizada difração de raios x; para análise da topologia superficial e distribuição granular das amostras, foi realizada Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS; a variação do ponto de fusão e a perda de massa das amostras foi analisada com auxílio de medidas de DTA e TGA; as propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade foram avaliadas a partir de medidas de indentação instrumentada. Para determinar as propriedades supercondutoras, elétricas e magnéticas, foram realizadas medidas de resistividade elétrica e de magnetização.

Este trabalho está dividido em quatro capítulos, como é descrito a seguir:

No capítulo 1 é feita uma revisão bibliográfica sobre o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ onde são abordadas suas principais características e propriedades: físicas, químicas e mecânicas.

No capítulo 2, é apresentado o compósito $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$. É feita uma revisão bibliográfica sobre estes compósitos, suas características mais significativas e as propriedades que são afetadas com a adição de Ag.

No capítulo 3 são relatadas as técnicas de processamento das amostras, bem como a preparação das mesmas para as medidas de raios X, MEV, EDS, DTA/TGA, indentação instrumentada, resistividade e magnetização.

No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões sobre os resultados das diferentes técnicas utilizadas para caracterização das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$.

Finalizando o trabalho, são apresentadas as principais conclusões obtidas.

Capítulo 1 – Supercondutores de alta temperatura crítica: o sistema

$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

1.1 - Histórico

O estudo e a pesquisa da supercondutividade e dos materiais supercondutores sofreu um significativo avanço a partir da descoberta dos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica HTSC's. J. G. Bednorz e K. A. Muller [1], em 1986, foram responsáveis pela pesquisa que resultou na descoberta do primeiro material supercondutor de alta temperatura crítica, o composto La-Ba-Cu-O. Trata-se de um sistema óxido metálico cuja transição para o estado supercondutor ocorre a uma temperatura de aproximadamente 38 K, maior temperatura crítica (T_c) até então alcançada. Assim, iniciou-se uma nova fase da pesquisa na área da supercondutividade, centrada na produção e caracterização de sistemas supercondutores de alta temperatura crítica. Esses sistemas são constituídos por óxidos metálicos, apresentam complexa estrutura cristalina e um número reduzido de portadores de carga. São compostos óxidos caracterizados pela presença de planos duplos de CuO_2 onde estão localizados os pares de Cooper [2], os quais são responsáveis pelo estabelecimento do estado supercondutor.

Após a descoberta do composto La-Ba-Cu-O, em 1987, Wu, Chu e col. [3] substituíram, no composto original, o íon La^{3+} pelo elemento Y^{3+} , o resultado foi a sintetização do composto Y-Ba-Cu-O, com T_c da ordem de 92 K. Este foi o primeiro material supercondutor com temperatura crítica acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77 K).

Pouco tempo depois, outros sistemas óxidos com valores de T_c ainda maiores foram descobertos. H. Maeda e col. [4] observaram o estado supercondutor no composto Bi-Sr-Ca-Cu-O, com T_c da ordem de 110 K. Posteriormente, houve a descoberta do sistema com base nos elementos Tl-Ca-Ba-Cu-O pelos cientistas Z.Z. Sheng e col. [5] e A. M. Hermann e col. [6], no qual a temperatura da transição normal-supercondutora é de aproximadamente 125 K. Em seguida, A. Shilling e col. [7] apresentaram o composto Hg-Tl-Ba-Ca-Cu-O, com transição ao estado de resistência nula em temperatura de aproximadamente 138 K. Atualmente, o sistema que apresenta maior valor para temperatura crítica é o composto por $\text{InSnBa}_4\text{Tm}_4\text{Cu}_6\text{O}_{18+}$, com T_c de aproximadamente 150 K [8].

Existem muitas características próprias dos materiais supercondutores de alta temperatura crítica que evidenciam a diferença em relação aos supercondutores convencionais. Um exemplo é a grande variação no valor de T_c . Para os supercondutores metálicos convencionais o maior valor de T_c é apresentado pelo composto Nb_3Ge , obtido por Testardi e col. [9], que é da ordem de 23 K, valor que rendeu destaque ao composto. Os supercondutores convencionais de baixa temperatura crítica são compostos metálicos, e assim, possuem um grande número de portadores de carga. Apresentam um comportamento isotrópico, ou com baixa anisotropia, além de comprimentos de coerência que variam entre 100 e 1000 Å [2]. Por outro lado os supercondutores óxidos de alta temperatura crítica apresentam uma estrutura cristalina complexa, baixa densidade de portadores de carga, forte anisotropia planar devido aos planos de Cu-O_2 , e um comprimento de coerência com dimensões próximas às da célula unitária, que é da ordem de ângstroms [2].

1.2 – O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

1.2.1 - Propriedades Estruturais

O sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ possui uma estrutura cristalina complexa, característica dos materiais supercondutores óxidos, a qual é constituída por planos de cobre-oxigênio que se repetem em toda estrutura. Os planos metal-oxigênio são responsáveis pela forte anisotropia no sistema a qual é evidenciada tanto no estado normal como no estado supercondutor. O conhecimento da estrutura cristalina dos supercondutores de alta temperatura crítica é de fundamental importância para a compreensão das suas propriedades físicas. A presença de defeitos estruturais é responsável pelas variações observadas nas propriedades físicas desses sistemas.

A estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é do tipo perovskita com simetria ortorrômbica e possui parâmetros de célula unitária: $a=3,82 \text{ \AA}$, $b=3,89 \text{ \AA}$ e $c=11,68 \text{ \AA}$ [10]. A principal característica da sua estrutura cristalina é a presença de um par de planos de Cu-O_2 (plano ab) separados por átomos de Y. Esses planos são responsáveis pelo estabelecimento do estado supercondutor e pela forte anisotropia do sistema. A estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ está representada na figura 1.1. Nesta estrutura, os íons de bário estão ligados aos íons de oxigênio, formando assim os seguintes planos sucessivos: $\text{Cu(2)O}_2\text{-BaO-Cu(1)O-BaO-Cu(2)O}_2$, ao longo do eixo c . O íon Y separa cada uma das células e planos de CuO_2 com os átomos de Cu, Ba e O intercalando-se a essas cadeias.

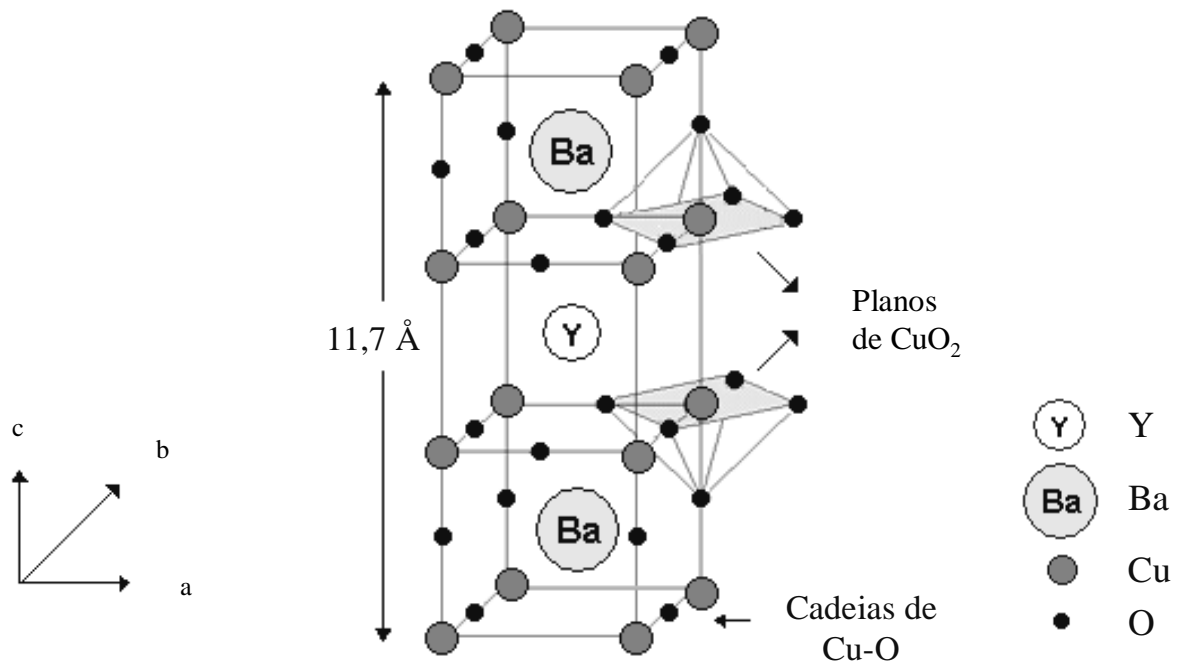


Figura 1.1 – Estrutura ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Este tipo de estrutura apresenta uma acentuada anisotropia planar o que implica em fortes anisotropias em suas propriedades tanto no estado normal como no estado supercondutor. A supercondutividade é um fenômeno quase bidimensional que se estabelece paralelamente ao plano ab , ou seja, no plano de condução no sentido de formação dos planos de Cu-O_2 . No eixo c , a condutividade é bem mais fraca que a estabelecida no plano ab [11].

Os defeitos existentes na estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ afetam diretamente as suas propriedades supercondutoras, são inerentes à própria estrutura e, em alguns casos, inevitáveis. Os defeitos são classificados em três escalas, a microscópica, a mesoscópica e a macroscópica. Na escala microscópica, os defeitos presentes são as vacâncias de oxigênio. Na escala mesoscópica, as maclas (figura 1.2) [12], as discordâncias e os defeitos de empilhamento constituem os principais defeitos estruturais.

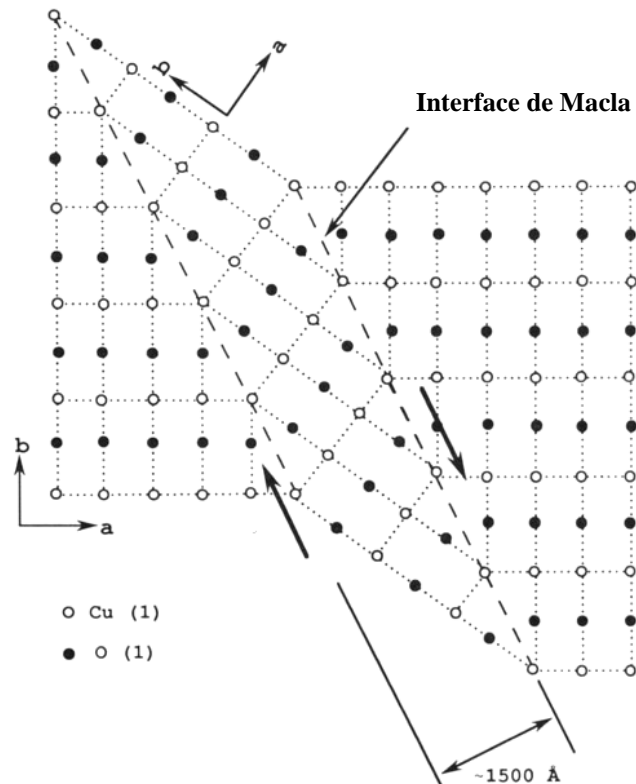


Figura 1.2 – Diagrama esquemático de uma inversão de plano e interface de macla [12]
Figura adaptada

As maclas têm sua origem na transição estrutural tetragonal-ortorrômbica que ocorre em aproximadamente 700 °C. Na escala macroscópica, os defeitos característicos são os contornos de grãos, precipitados e poros. Nas amostras policristalinas é grande o número de defeitos e imperfeições o que é consequência da distribuição aleatória dos grãos supercondutores. Amostras policristalinas apresentam grãos com dimensões variando entre 1 μm e 10 μm [13].

1.2.2 – Propriedades eletrônicas

Uma característica peculiar ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é a possibilidade de se comportar como um material isolante. Isso ocorre devido à alteração na concentração de oxigênio (δ), o que implica em mudanças na estrutura cristalina. No caso de redução da concentração do oxigênio (δ) surgem vacâncias na estrutura cristalina, e assim, o rompimento

das cadeias do CuO . Desta forma, em função de δ , pode ocorrer uma transição de fase tetragonal-ortorrômbica. A fase tetragonal é isolante e antiferromagnética. Por isso, para garantir a supercondutividade do composto, a concentração do oxigênio deve variar de tal modo que $0 \leq \delta < 0,4$, sendo que para valores de δ maiores que 0,4 o comportamento do material passa a ser isolante. A figura 1.3 representa um diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em função da concentração do oxigênio.

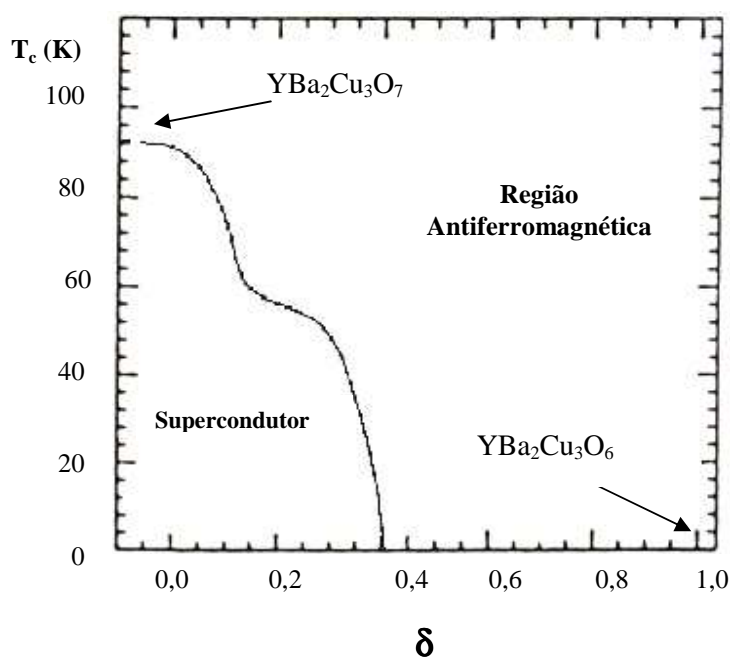


Figura 1.3 - Diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2]
Figura modificada

1.2.3 - Condutividade no estado normal

Devido ao seu caráter anisotrópico os materiais supercondutores de alta temperatura crítica, tanto no estado normal como no estado supercondutor, apresentam acentuadas variações em suas propriedades ao longo das diferentes orientações cristalográficas. Este comportamento anisotrópico muda de acordo com a estrutura cristalina, dependendo da posição dos planos de CuO_2 . Na direção do plano ab , paralelo aos planos de CuO_2 , a condutividade é bem maior do que ao longo do eixo c . Mesmo em amostras de boa qualidade a condutividade no eixo c pode ser até 50 vezes menor que no plano ab [13].

1.2.4 – Resistividade no estado normal

Devido à sua estrutura cristalina complexa, o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresenta propriedades acentuadamente anisotrópicas, conferindo a este sistema um forte caráter bidimensional. A bidimensionalidade característica desses sistemas óxidos influencia as propriedades de transporte, resultando num comportamento metálico no plano ab e, em alguns casos, semicondutor na direção perpendicular c . Nesta situação a derivada da resistividade é menor que zero ($d\rho_c/dT < 0$) [14]. A resistividade ρ_{ab} apresenta um comportamento linear com relação à temperatura. A dependência de ρ_c com a temperatura se torna não metálica (comparando-se com um metal normal) quando se reduz a concentração de oxigênio no composto. A figura 1.4 apresenta o comportamento das resistividades: ρ_a , ρ_b , ρ_c e ρ_c^* para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [2].

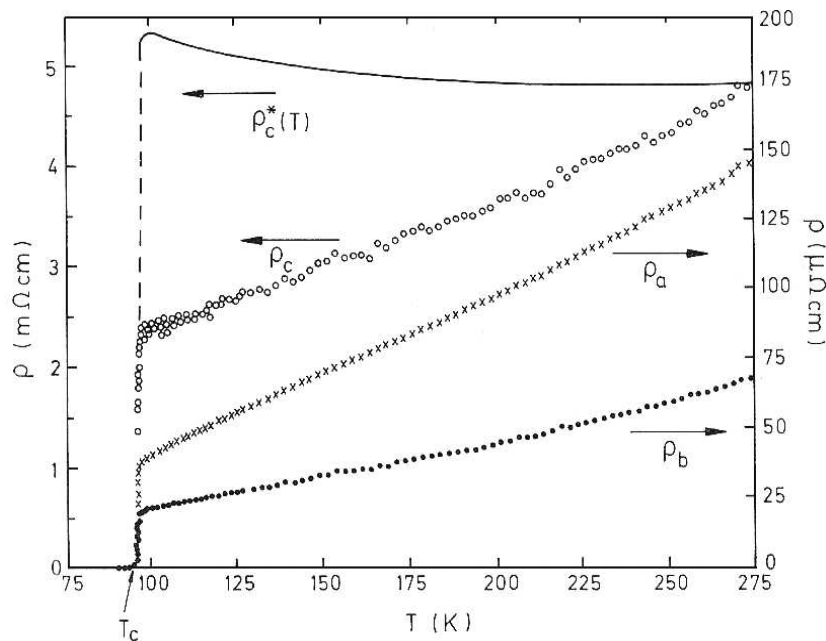


Figura 1.4 - Resistividade ao longo das direções a , b e c em função da temperatura para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; c^* representa uma amostra com deficiência de oxigênio [2]

As curvas ρ_a , ρ_b e ρ_c representam medidas da resistividade elétrica, nas quais a corrente elétrica foi aplicada paralelamente às direções cristalográficas, a , b e c respectivamente. A

curva ρ_c^* representa a variação da resistividade elétrica ao longo do eixo c em função da temperatura para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com deficiência de oxigênio.

Para amostras policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a resistividade elétrica ρ assume comportamento de acordo com a equação:

$$\rho = \rho_0 + aT \quad 1.1$$

onde o termo ρ_0 é o valor da resistividade extrapolado à temperatura nula (em Kelvin) e a é uma constante dependente das características da amostra e independente da temperatura. O valor de ρ_0 é característico de cada amostra. A variação da resistividade com a temperatura no estado normal depende fortemente da distribuição granular nos materiais [2].

1.2.5 - Calor específico

No sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, as medidas de calor específico (C_p) apresentam um comportamento anômalo exatamente em T_c , o que evidencia a ocorrência de uma transição de fase nesta temperatura. Em T_c ocorre uma descontinuidade em C_p e a baixas temperaturas observa-se um termo linear. A figura 1.5 apresenta medidas de calor específico no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ monocristalino [15].

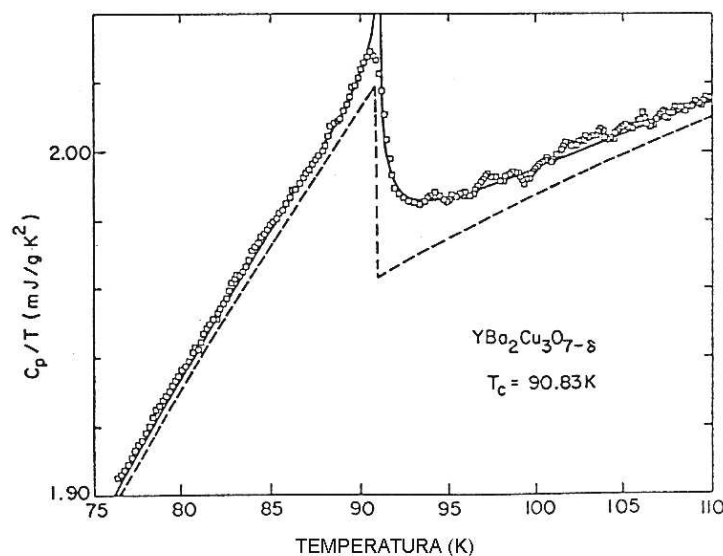


Figura 1.5 - Calor específico em função da temperatura nas proximidades de T_c para um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [15]

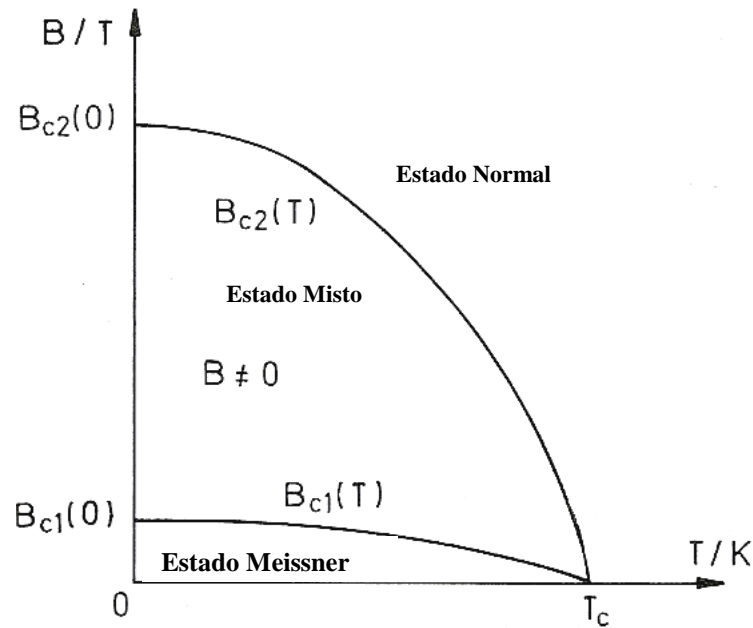
1.2.6 – Comprimento de coerência e comprimento de penetração

Os óxidos supercondutores apresentam um pequeno comprimento de coerência ξ , e um grande comprimento de penetração λ_L . Esta característica classifica este sistema como supercondutor do tipo II [2]. O pequeno comprimento de coerência é característico dos óxidos lamelares. Este parâmetro evidencia a anisotropia do sistema, assumindo os valores de $\xi_c = 1.5 \pm 3 \text{ \AA}$ e $\xi_{ab} = 14 \pm 2 \text{ \AA}$, para o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Analogamente, o comprimento de penetração também confirma que o sistema é anisotrópico, apresentando valores: $\lambda_{ab} \approx 1400 \text{ \AA}$ e $\lambda_c \approx 7000 \text{ \AA}$ [2] para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

1.2.7 – Propriedades Magnéticas

Na presença de um campo magnético os supercondutores podem apresentar dois tipos de comportamento, o que leva a classificação em tipo I ou tipo II. Os supercondutores do tipo I são caracterizados pelos estados Meissner e normal [16]. Isto significa que, abaixo da temperatura crítica (T_c) e para um campo magnético aplicado menor que o campo crítico (B_c), não se verifica a penetração de fluxo magnético no interior da amostra. Por outro lado, os supercondutores do tipo II são caracterizados pelos estados Meissner, misto e normal. Supercondutores do tipo II apresentam dois campos críticos, B_{c1} e B_{c2} , os quais variam com a temperatura. Para campos magnéticos aplicados menores que B_{c1} , o fluxo magnético é totalmente expulso do interior do volume supercondutor. Nesta condição o supercondutor comporta-se da mesma forma que um supercondutor do tipo I. No estado misto, que compreende a região de campos magnéticos aplicados entre B_{c1} e B_{c2} , o fluxo magnético penetra parcialmente no interior da amostra na forma de estruturas denominadas vórtices [2]. Para campos magnéticos aplicados superiores a B_{c2} , as propriedades supercondutoras são destruídas e o sistema passa para o estado normal. A figura 1.6 representa o diagrama de fases B - T de um supercondutor do tipo II [2].



*Figura 1.6 - Diagrama de fases B - T para um supercondutor do tipo II [2]
Figura modificada*

Magnetização ZFC e FC

Magnetização ZFC (Zero Field Cooling):

Nas medidas de magnetização ZFC o material é resfriado na ausência de campo magnético aplicado. Quando o sistema atinge temperaturas bem abaixo da temperatura crítica, um campo magnético constante é aplicado e observa-se o momento diamagnético resultante do efeito de blindagem criado pelas supercorrentes [2]. As medidas são feitas durante o aquecimento da amostra em campo aplicado constante. A magnetização ZFC é irreversível e dependente da temperatura.

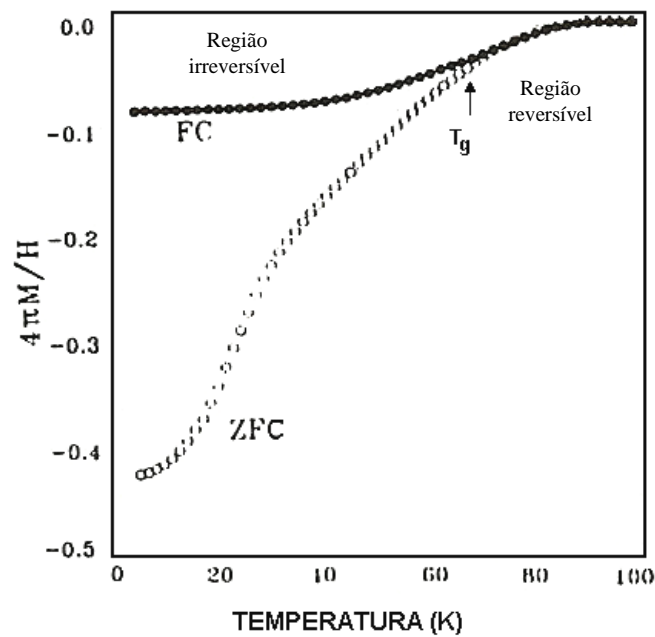
Magnetização FC (Field Cooling):

Nas medidas de magnetização FC, o material é resfriado na presença de um campo magnético aplicado até baixas temperaturas. A medida da magnetização pode ser feita resfriando o sistema (medida FCC) ou aquecendo o sistema (medida FCW). Nestas medidas, inicialmente, o fluxo magnético se distribui uniformemente no interior da amostra. Quando a

temperatura assume valores abaixo de T_c , observa-se o momento diamagnético resultante da expulsão do fluxo magnético do interior da amostra.

1.2.7.1 – Susceptibilidade Diamagnética

Na figura 1.7 são apresentadas curvas de susceptibilidade magnética, FC e ZFC, as quais se separam em dois ramos distintos abaixo de uma determinada temperatura T_g [17]. Na região de temperaturas $T > T_g$ é observada uma região reversível e na região de temperaturas $T < T_g$ é observada uma região irreversível. Este comportamento é característico de sistemas inhomogêneos [13].



*Figura 1.7 - Susceptibilidade magnética FC e ZFC para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ policristalino [16]
Figura adaptada*

1.2.7.2 – Histerese Magnética

Com a aplicação de campo magnético numa amostra, é possível obter a magnetização M gerada a partir da determinação experimental do momento magnético μ . A magnetização é dada por:

$$M = \frac{\mu}{V} \quad 1.2$$

onde V é o volume da amostra.

A realização de ciclos de histerese fornece informações sobre a magnetização do material. A figura 1.8 representa um ciclo de histerese típica de supercondutores do tipo II, destacando uma região de variação de magnetização, ΔM [2].

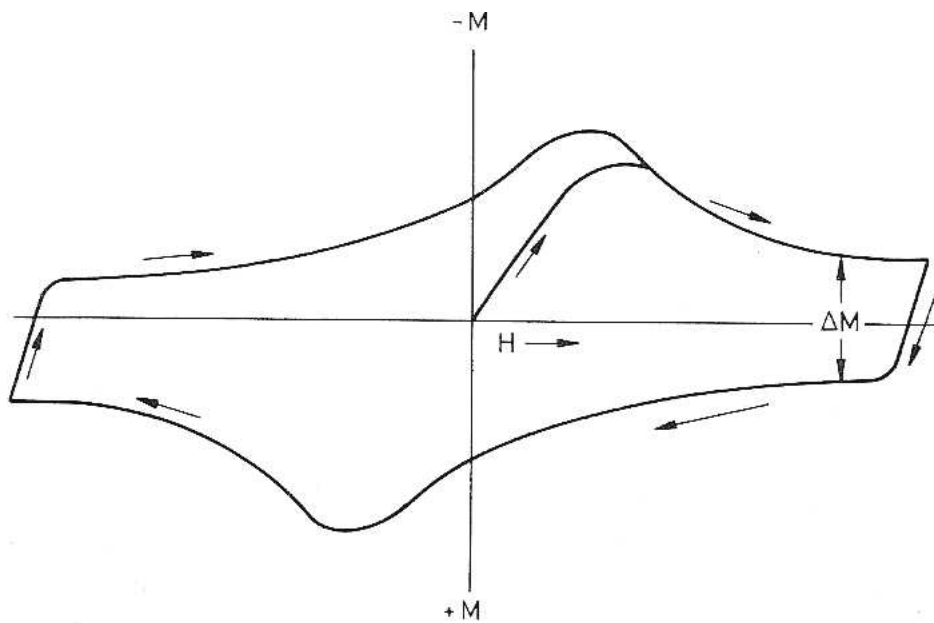


Figura 1.8 – Curva de histerese típica de supercondutores do tipo II [2]

A densidade de corrente crítica (J_c) do material também pode ser obtida a partir de curvas de histerese, utilizando-se para tanto o modelo de Bean, o qual considera que a variação da magnetização ΔM está associada à densidade de corrente crítica J_c da amostra [2].

1.2.8 – Transição Resistiva

Medidas de resistividade elétrica também revelam o caráter inhomogêneo do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A transição resistiva normal-supercondutora ocorre em duas etapas [17]. A figura 1.9 [13] é representativa deste tipo de transição. Na figura 1.9 (a) é apresentada uma medida de resistividade elétrica em função da temperatura, enquanto que na figura 1.9 (b) é apresentada a sua derivada em função da temperatura, $(d\rho/dT)$.

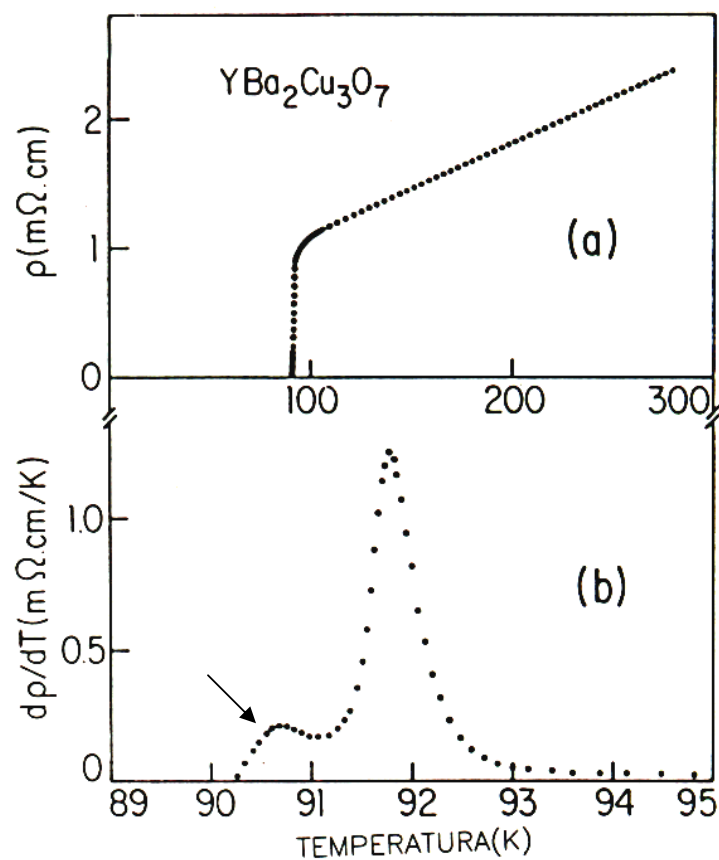


Figura 1.9 - (a) Medida de resistividade elétrica em função da temperatura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ policristalino e (b) derivada em função da temperatura [13]

A partir da derivada da resistividade em função da temperatura ($d\rho/dT$) é possível observar uma estrutura constituída por dois picos. Assumindo um modelo no qual a transição ocorre em duas etapas, o pico que ocorre em temperatura mais elevada (T_c) representa a transição 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.

Este comportamento de dupla transição também é observado em amostras monocristalinas [18] e texturizadas [19], evidenciando assim que o caráter inhomogêneo é uma propriedade intrínseca dos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica.

1.2.9 – Propriedades Mecânicas

Características indesejáveis ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ advêm de suas propriedades mecânicas. Devido à natureza cerâmica do composto, as propriedades mecânicas são incompatíveis com a maioria das aplicações tecnológicas dos supercondutores. Como consequência, o potencial de aplicações tecnológicas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é muito limitado. A capacidade do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ operar de modo contínuo em regimes de baixas temperaturas, sob ação de campos magnéticos intensos, altas densidades de corrente e em muitas vezes submetidos a tensões mecânicas, exige que este material apresente propriedades mecânicas compatíveis com suas aplicações. As propriedades mecânicas relevantes dos supercondutores são: dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura.

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresenta diversas características que podem ser melhor compreendidas a partir da análise das propriedades mecânicas. Os valores obtidos para o módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura estão diretamente relacionados com a técnica utilizada no processamento da amostra. Amostras monocristalinas, policristalinas e texturizadas apresentam diferentes formas de agregação, o que implica em diferentes respostas aos ensaios mecânicos aos quais são submetidas.

1.2.9.1 – Módulo de elasticidade e Dureza do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

O módulo de elasticidade é a propriedade que avalia a resistência à deformação elástica de um material a partir da aplicação de carga (tensão). Todo material que é submetido a uma tensão σ sofre uma deformação ϵ [20]. Essa propriedade mecânica é característica do material, variando de acordo com a composição, estrutura e com as ligações químicas estabelecidas entre os elementos que o compõem.

Para pequenas tensões aplicadas o módulo de elasticidade obedece à relação linear apresentada experimentalmente por Robert Hooke (1678):

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad 1.3$$

Esta equação fornece uma relação linear entre tensão e deformação, onde a constante de proporcionalidade E é o módulo de Young (módulo de elasticidade). A figura 1.10 mostra uma curva característica da tensão em função da deformação ($\sigma \times \epsilon$) onde o valor do módulo de elasticidade E é igual ao coeficiente angular da reta [21].

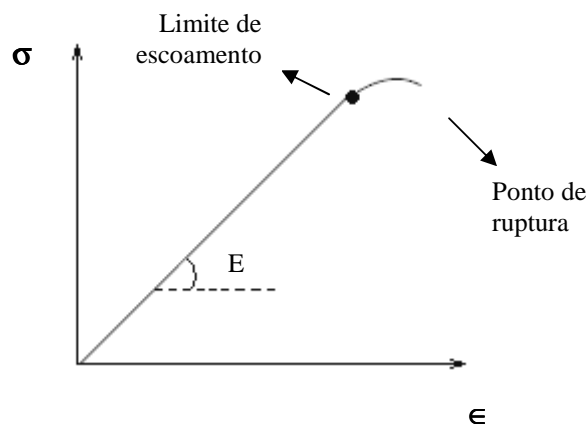


Figura 1.10 – Curva tensão versus deformação para um material sólido

A curva tensão-deformação apresenta o regime linear para E até o ponto limite de escoamento. A partir desse ponto o material exibe deformação elasto-plástica e plástica até o ponto de ruptura [21].

O módulo de elasticidade é uma propriedade mecânica que depende fortemente das ligações químicas entre os elementos que constituem o material. Dessa forma, amostras preparadas a partir de diferentes tratamentos térmicos ou com adição de agentes dopantes apresentam variações nos valores para o módulo de elasticidade. O valor médio para o módulo de elasticidade de uma amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é 100 ± 15 GPa e para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ texturizada, 143 ± 4 GPa [19].

A dureza (H) é a propriedade mecânica que possibilita avaliar a resistência à deformação plástica de um material [20]:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A} \quad 1.4$$

onde A corresponde à área de contato que suporta a carga máxima P .

Na literatura, os valores para dureza de uma amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ é de $8,7 \pm 2,4$ GPa e para uma amostra texturizada, $10,0 \pm 1,9$ GPa (plano de clivagem) [19].

1.2.9.2 – Tenacidade à fratura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

A tenacidade à fratura (K_c) é a propriedade mecânica que determina quantitativamente a resistência de um material à propagação de trincas. Para a determinação da tenacidade à fratura, são realizados ensaios que permitem avaliar a energia necessária para propagar uma trinca num material [22].

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresenta baixa ductilidade, e por isso tem maior tendência à nucleação e propagação de trincas. As trincas geradas num material dependem de alguns fatores como o tipo de penetrador utilizado e a carga aplicada. Essas trincas podem ser classificadas, em geral, como trincas laterais ou radiais [21]. Para a análise da tenacidade à fratura é necessário medir o comprimento das trincas radiais geradas e, conhecidos os valores de dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) do material, é possível determinar K_c [21], através da equação:

$$K_c = \alpha \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad 1.5$$

onde α é um fator dependente da geometria do penetrador, P é a carga aplicada e c é o comprimento da trinca radial medida desde o centro da indentação até a extremidade da trinca [21].

O valor de tenacidade à fratura K_c para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sinterizado pode variar entre 0,8 e 10 $\text{MPa m}^{1/2}$ [21] e para uma amostra texturizada, $1,48 \pm 0,2 \text{ MPa m}^{1/2}$ [19].

Capítulo 2 – Compósitos $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$

2.1 - Introdução

Dentre os materiais supercondutores de alta temperatura crítica [1], sistemas com base em Y e Bi [23] se destacam por apresentarem um grande potencial para aplicações tecnológicas. Porém, para viabilizar estas possíveis aplicações tecnológicas, algumas propriedades físicas e mecânicas desses sistemas precisam ser otimizadas. O composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, devido a sua natureza cerâmica, apresenta algumas deficiências que podem ser minimizadas através da adição de prata ao composto [24, 25, 26, 27].

A prata (Ag), que pertence à mesma coluna que o cobre (Cu) na Tabela Periódica, quando adicionada ao sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ resulta em um compósito (cerâmica dopada com metal) [20] que apresenta diversas vantagens quando comparado ao sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ puro, conforme relatado por diferentes autores [24, 25, 26, 27].

Estudos relatam que a adição de Ag ao composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ apresenta diversas consequências positivas, tais como: não modifica suas propriedades supercondutoras, a prata não reage quimicamente com o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [28], melhora sua estabilidade frente às influências atmosféricas, como a umidade do ar [29], melhora na sua homogeneidade [30], aumento da condutividade térmica e elétrica [31], redução da resistividade no estado normal [32], não produz variações na temperatura crítica [33], aumento na densidade de corrente crítica [34] e uma sensível melhora das propriedades mecânicas [35] e microestruturais [36].

Por outro lado, há também estudos que contestam estas observações [37, 38]. Em geral, os autores concordam que a prata apresenta uma tendência de distribuir-se sobre a superfície dos grãos o que implica na melhora das ligações intergranulares. Entretanto, não há consenso sobre a forma como a prata se distribui na matriz supercondutora. Há autores que afirmam que a prata não se difunde dentro dos grãos [39], enquanto outros autores [40] afirmam que a prata apresenta certa solubilidade na matriz podendo substituir os átomos de cobre (Cu) presentes no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A quantidade de prata que é incorporada ao composto também é motivo de controvérsias. Trabalhos [33, 40] relatam que a adição de Ag ao composto pode apresentar vantagens ou desvantagens com relação às propriedades deste sistema, dependendo da quantidade em que é adicionada e das condições e métodos de preparo das amostras. Observa-se, então, que os estudos sobre os efeitos da adição da prata no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresentam conclusões contraditórias. Portanto, o processamento e caracterização de amostras $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ constitui um tema de interesse.

2.2 – Métodos de adição de Ag

Com a adição de Ag ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sensíveis modificações relacionadas às propriedades elétricas, mecânicas e estruturais são evidenciadas. Porém, estas variações dependem dos métodos utilizados no preparo das amostras. Existem diversos métodos para obtenção do compósito $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$: mistura do composto com Ag metálica [41], mistura com óxido de prata (Ag_2O) [42], através de processos eletroquímicos [43], por difusão [44] e através da mistura com nitrato de prata (AgNO_3) [45]. As amostras podem ser monocristalinas, policristalinas, texturizadas, fitas e filmes. Conforme a técnica utilizada no processamento das amostras, diferentes formas de distribuição da prata na matriz supercondutora são observadas e, conseqüentemente, são observadas variações em suas propriedades.

2.2.1 – Mistura com Ag metálica

A introdução de Ag metálica à matriz supercondutora pode ser realizada a partir da mistura da fase supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) com prata metálica pulverizada [46], na porcentagem desejada. Homogeneizada, a mistura é então submetida ao processo de sinterização.

2.2.2 – Mistura com Ag_2O

Estes compósitos são obtidos adicionando o óxido de prata à fase Y123 na proporção desejada, homogeneizando-se a mistura, segue-se o processo de sinterização [47].

2.2.3 – Mistura com AgNO_3

Outra forma de se adicionar prata é através da mistura com nitrato de prata [45]. Esse método resulta na decomposição do AgNO_3 no processo de sinterização da amostra havendo assim a deposição da prata pura nos contornos de grão da matriz supercondutora.

2.2.4 – Difusão

O método da difusão consiste na deposição de uma fina camada de prata metálica sobre a superfície da amostra. A difusão da prata no composto contribui para o estudo da distribuição dos íons e dos sítios na rede cristalina [48]. O processamento das amostras pelo método da difusão está esquematizado na figura 2.1 [48] (figura adaptada), onde são apresentadas amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$.

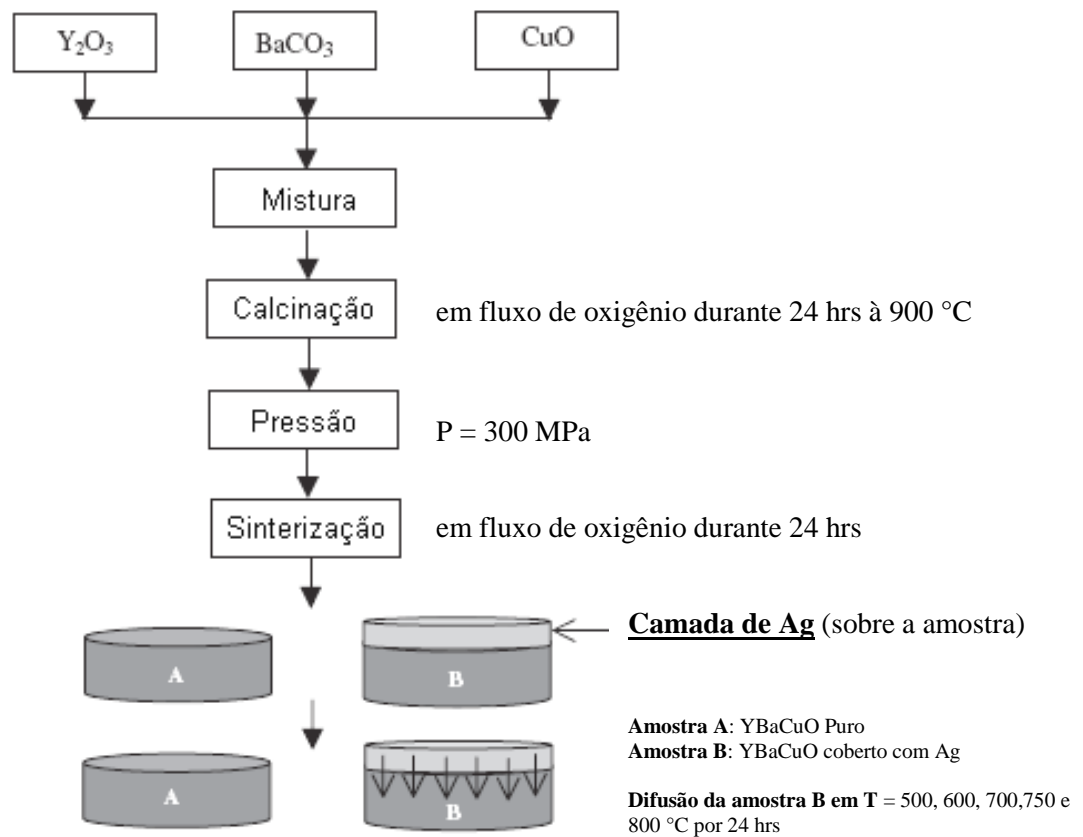


Figura 2.1 – Representação esquemática da preparação de amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ pelo método de difusão [48] - Figura adaptada

2.2.5 – Método eletroquímico

A preparação de amostras pelo processo eletroquímico apresenta maiores dificuldades devido à utilização de equipamentos específicos [43]. Porém, é o método em que a distribuição da prata entre os grãos supercondutores se apresenta de forma mais homogênea. A figura 2.2 mostra o esquema de preparação dessas amostras [13].

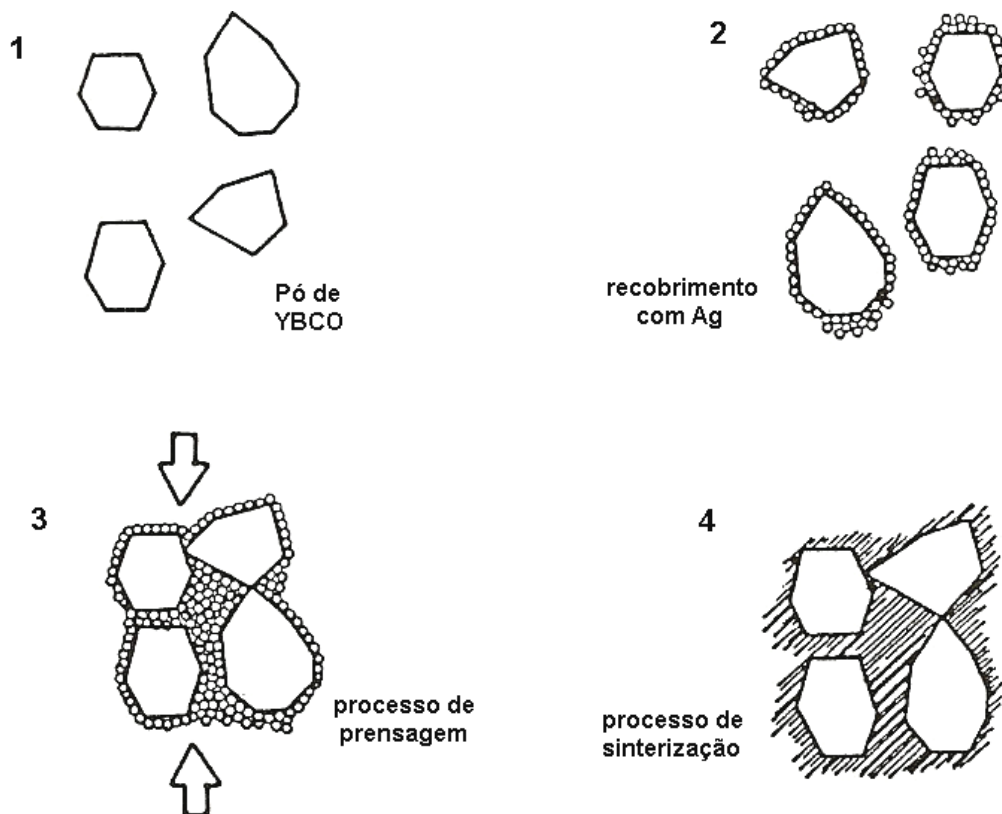


Figura 2.2 – Representação esquemática do método eletroquímico de preparação das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ / Ag [13]

2.3 – Distribuição da prata na matriz supercondutora

O sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ tem estrutura cristalina complexa formada por planos atômicos de composição Cu-O_2 , e reservatórios de cargas de composição Cu-O .

Além de sua estrutura cristalina complexa, o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ apresenta um caráter granular com acentuada inhomogeneidade e anisotropia. A inerente granularidade desse

sistema induz uma forte desordem dos grãos, que pode ser minimizada com adição de prata ao composto [49]. A adição de Ag ao sistema supercondutor contribui para a diminuição das inomogeneidades mesoscópicas e macroscópicas devido à sua distribuição na matriz supercondutora. As inomogeneidades microscópicas, como a deficiência de oxigênio, são pouco corrigidas e dependem da forma de introdução de Ag ao composto (Ag metálica, Ag_2O , AgNO_3 , etc.) e da difusão da prata dentro dos grãos supercondutores.

Outro fator importante com relação à adição de Ag à matriz supercondutora é a porcentagem em que a prata é adicionada. Existem trabalhos que apresentam amostras com diversas dopagens [50] e as respectivas influências e modificações no sistema. A alta densidade de prata deteriora algumas propriedades supercondutoras. Com isso, torna-se evidente que há um valor de saturação para a presença do metal no composto.

A cristalização dos grãos supercondutores é fortemente influenciada pela adição de Ag à matriz. A prata se acomoda nas regiões intergranulares [51], resultando num melhor acoplamento entre os grãos supercondutores. A Ag não afeta significativamente o estabelecimento do estado supercondutor no interior dos grãos, mas seu efeito é pronunciado no estabelecimento do estado supercondutor entre os grãos.

A distribuição da prata na matriz pode ser melhor compreendida com o auxílio de imagens de microscopia. A figura 2.3 [33] apresenta uma imagem obtida com auxílio da microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro (a) em comparação com amostra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / 20% em peso de Ag (b). A amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro (a) apresenta os grãos supercondutores com alguns poros isolados por grandes contornos. Em 2.3 (b), os grãos se apresentam recobertos e acoplados uns aos outros devido à distribuição da prata nas junções intergranulares. A prata se distribui na superfície dos grãos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

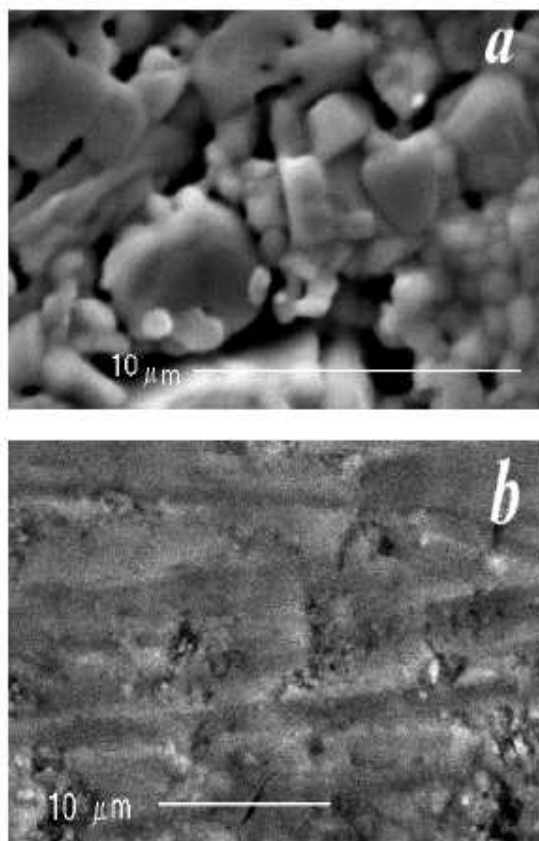


Figura 2.3 – Fotomicrografia MEV (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro e (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/20\%\text{Ag}$ [33]

A introdução de Ag na matriz supercondutora pode possibilitar também a solubilidade do metal na estrutura cristalina do composto, tendo como resultado a substituição dos átomos de cobre (Cu) no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [52].

Outra forma de análise da difusão da prata na estrutura cristalina é através da difração de raios X. A porcentagem da adição de prata e as condições do processamento das amostras também influenciam a distribuição microscópica. A partir da análise dos difratogramas pode-se inferir se há formação de novas fases contendo Ag, e é possível avaliar a presença dos planos cristalinos presentes no composto [53]. A figura 2.4 apresenta dois difratogramas para amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro (a) e para amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ (b) preparada pelo método de difusão [48]. Os picos referentes ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresentados na figura 2.4 (a) se repetem em 2.4 (b), porém a intensidade de alguns picos varia devido à presença de Ag no composto.

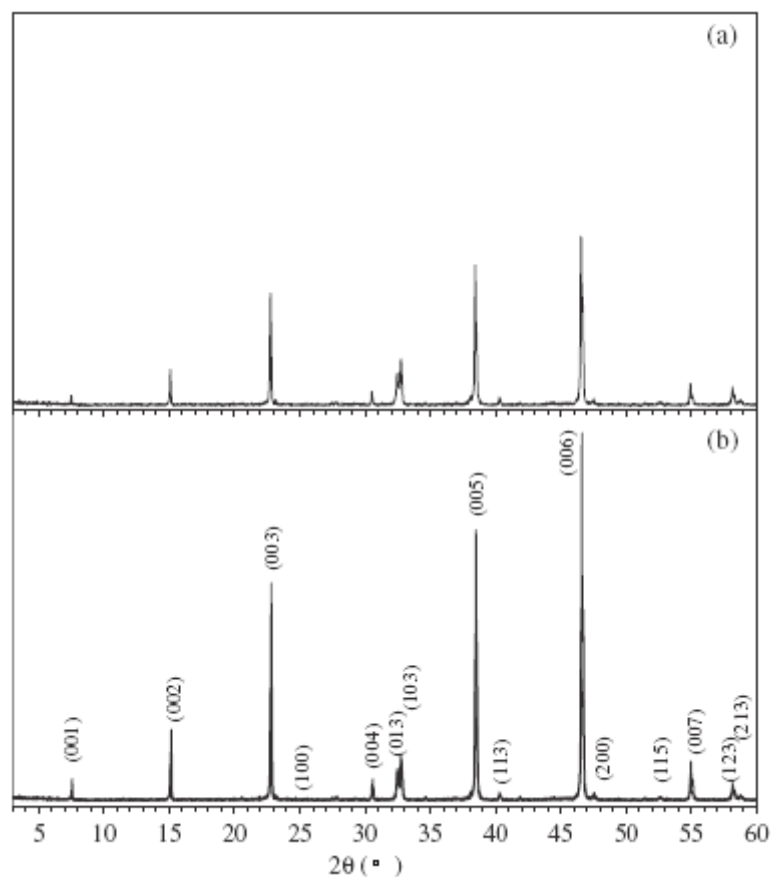


Figura 2.4 – Difratomogramas de raios X para amostras (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro e (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ preparadas pelo método de difusão [48]

2.4 – Propriedades dos compósitos

A compreensão das propriedades físicas dos compósitos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ é de grande importância para a caracterização desses materiais.

Medidas de análise térmica diferencial (DTA) revelam que as temperaturas de fusão dos compostos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ apresentam valores distintos. Quando adicionada ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a temperatura de fusão da Ag é da ordem de 940 ~ 950 °C, valor este menor que o da temperatura de fusão da prata metálica (960 °C) [54]. A prata modifica a cinética de fusão da fase Y123, alterando o seu diagrama de fases. Quando a decomposição do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ocorre na presença de Ag fundida é observada uma redução na sua temperatura de fusão [54]. Foi observado também que, para concentrações de

prata maiores que 5%, a temperatura de fusão do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ permanece constante, com valores da ordem de $975 \sim 990 \text{ }^\circ\text{C}$ [27, 54, 55, 56]. A porcentagem de prata também influencia no ponto de fusão [55].

As propriedades supercondutoras do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresentam uma sensível melhora com a adição de Ag ao composto. Devido ao melhor acoplamento dos grãos, a transição para o estado supercondutor de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ é bem mais estreita do que para uma amostra pura. Amostras dopadas com prata apresentam valores bem menores de resistividade no estado normal, e o valor de T_{c0} sofre um sensível aumento em comparação com a amostra pura.

A figura 2.5 [33] apresenta uma transição resistiva $R \times T$ de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro (a) em comparação com uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopada com 20% de Ag (b), em que são aplicadas diversas intensidades de corrente. Observa-se uma redução na “cauda” nas curvas de resistividade, evidenciando o aumento no valor de T_{c0} na amostra dopada com prata em relação à amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro. A variação de T_{c0} é o resultado da minimização das ligações fracas entre os grãos. Para a região onde $T \sim T_c$, a supercondutividade é estabelecida dentro dos grãos, caráter que não é afetado pela adição da prata. É na região de transição resistiva entre T_c e T_{c0} que há maiores evidências das vantagens de se adicionar Ag ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [33].

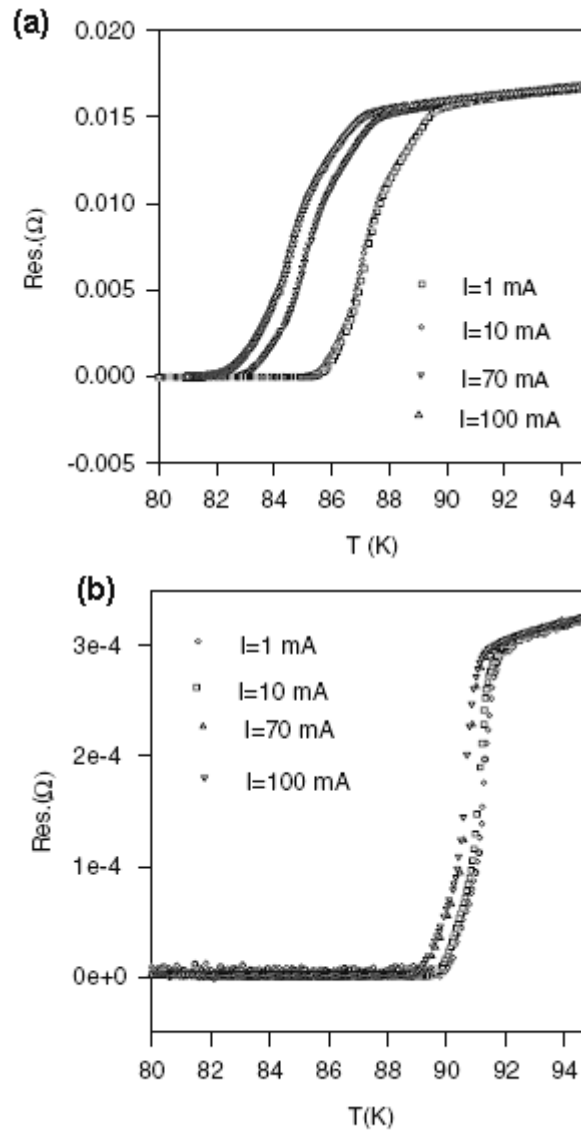


Figura 2.5 – Medidas $R \times T$ (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro e (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/20\%\text{Ag}$ [33]

Outro fator de importante relevância nesta figura é a pequena variação nas curvas de resistividade com relação às densidades de corrente aplicada. A amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ suporta maiores densidades de corrente I sem modificar significativamente os valores de T_c e T_{c0} . Ou seja, a adição da prata possibilita um aumento da densidade de corrente elétrica através das amostras devido ao melhor acoplamento entre os grãos supercondutores [33].

O valor da densidade de corrente crítica J_c também é afetado pela presença de prata na matriz supercondutora. Para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro, o máximo valor da densidade de corrente é da ordem de 1000 Acm^{-2} ; já para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopadas com prata esse valor passa a ser da ordem de 2000 Acm^{-2} [48]. A figura 2.6 [27] apresenta a variação da densidade de corrente J_c para amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ (a). Em 2.6 (b) apresenta-se a variação de J_c para amostras texturizadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ com diferentes concentrações de prata.

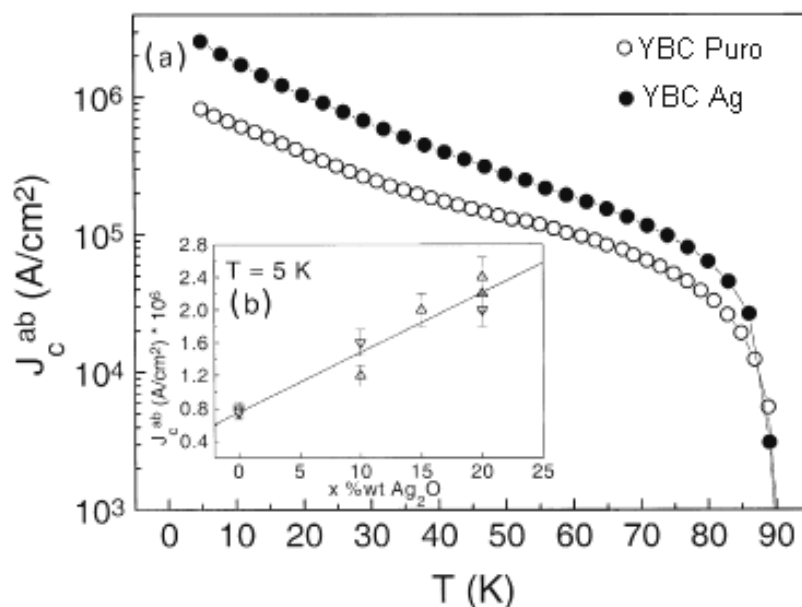


Figura 2.6 – (a) Variação de J_c em função da temperatura para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$; (b) variação de J_c em função da concentração de Ag [27]
Figura adaptada

Assim como as propriedades elétricas são afetadas pela adição de Ag, as propriedades magnéticas também são sensivelmente modificadas pela adição de prata ao composto. As amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ suportam valores de campo magnético aplicados bem mais elevados que a amostra pura [34]. Isso também é evidenciado em medidas de magnetização. Para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro, o valor de J_c tende a diminuir rapidamente com o

aumento do campo magnético aplicado, efeito este que na amostra dopada com prata é minimizado. Esse resultado é apresentado na figura 2.7 [57].

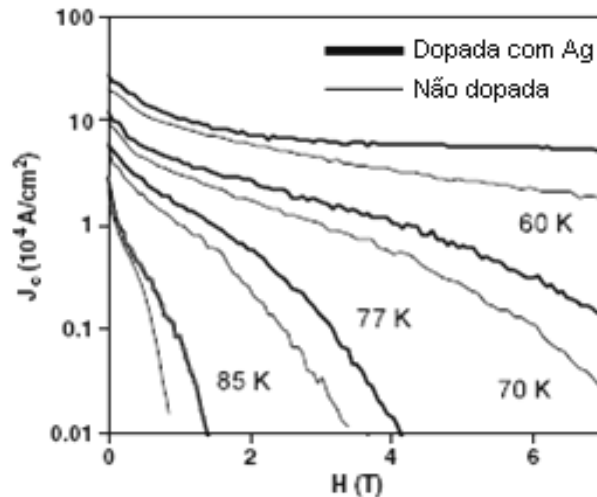


Figura 2.7 – Variação de J_c em função do campo magnético aplicado para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ [57]- Figura adaptada.

A presença da prata no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ também é responsável por algumas mudanças nas propriedades mecânicas desse sistema. O módulo de elasticidade e a dureza do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ podem apresentar valores diferentes que variam em função da forma de processamento das amostras e da forma como são medidas. Com a adição de Ag ao composto, o coeficiente de deformação do material passa ter valores diferentes e a flexibilidade da amostra é melhorada [26] o que implica na variação da dureza e do módulo de elasticidade. O sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopado com diferentes concentrações de prata também apresenta sensíveis variações no valor para módulo de elasticidade e dureza [21]. A figura 2.8 apresenta um gráfico da variação da flexibilidade do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em função da concentração de Ag adicionada ao sistema [58].

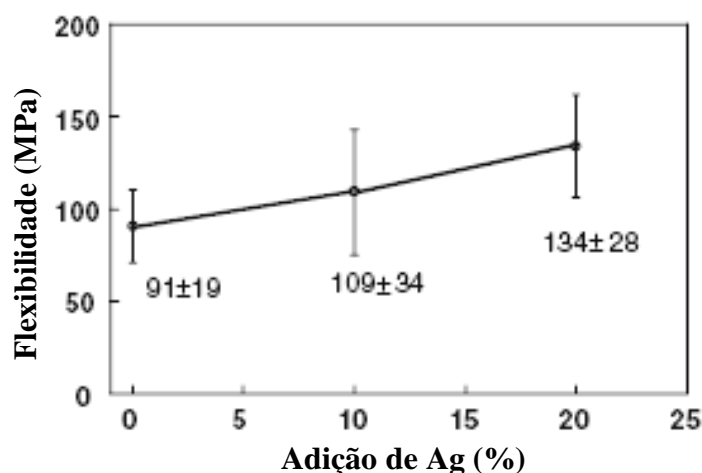


Figura 2.8 – Variação da flexibilidade em função da concentração de Ag para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [58] - Figura adaptada

É possível observar que para amostras com 20% de Ag a flexibilidade é maior que para a amostra sem prata. Outro fator relevante para o estudo das propriedades mecânicas é a densidade de poros nas amostras. Do ponto de vista tecnológico, a presença de poros, trincas e micro-rachaduras pode comprometer as aplicações tecnológicas, devido à fragilidade do material. A figura 2.9 apresenta um gráfico da porosidade de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em função da porcentagem de Ag adicionada [58].

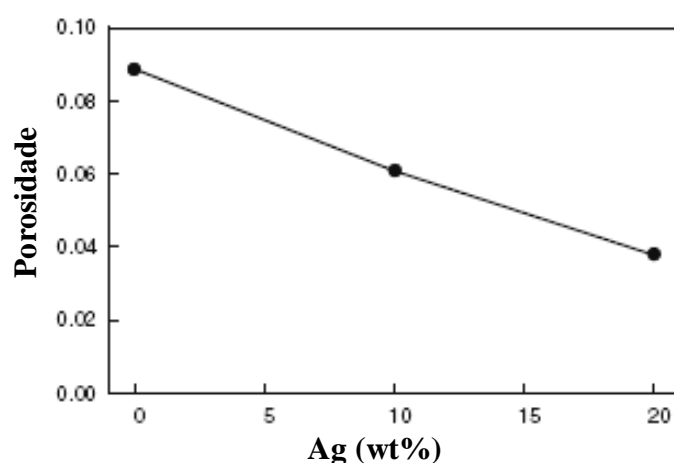


Figura 2.9 – Porosidade das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em função da concentração de Ag [58] Figura adaptada

Com a adição de Ag ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a propagação de trincas nas amostras também é minimizada. Devido a esse fato, as medidas de tenacidade à fratura para essas amostras também apresentam variações quando comparadas à amostra pura. A figura 2.10 mostra os valores para tenacidade à fratura K_c de amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ sinterizadas. É apresentado também o valor para a densidade de corrente J_c para a amostra com prata [59].

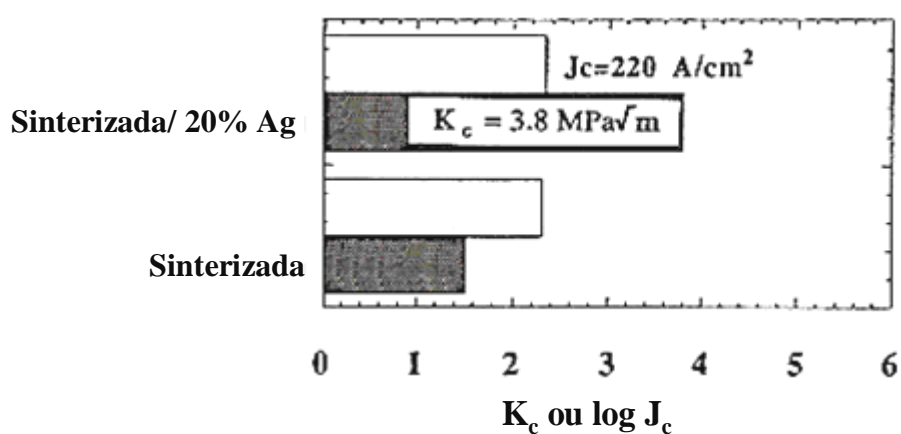


Figura 2.10 – Tenacidade à fratura e densidade de corrente para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ [59] - Figura modificada

De acordo com o gráfico apresentado na figura 2.10, a amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopada com 20% de prata apresenta valor para tenacidade à fratura K_c da ordem de $3,8 \text{ MPam}^{1/2}$, mais que o dobro do valor apresentado para a amostra pura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $1,6 \text{ MPam}^{1/2}$. A figura também apresenta dados referentes à densidade de corrente crítica, J_c .

Capítulo 3 – Técnicas Experimentais

Para o estudo das propriedades estruturais, mecânicas e supercondutoras é de fundamental importância a obtenção de amostras de boa qualidade [60]. Amostras supercondutoras monocristalinas, policristalinas ou texturizadas, mesmo que processadas sob condições muito bem controladas, ainda podem apresentar defeitos [13]. A maioria dos materiais supercondutores de alta temperatura crítica apresenta em sua composição diversos elementos químicos distribuídos em sua célula unitária, o que torna o material mais suscetível aos defeitos intrínsecos à forma de preparo, o que implica em uma maior dificuldade de reprodutibilidade das amostras. Em amostras monocristalinas um defeito muito comum é a presença de maclas [13]. Para amostras policristalinas, a distribuição aleatória dos grãos favorece a alta densidade de poros; há também formação de fases espúrias nas regiões intergranulares. Nas amostras texturizadas é muito difícil obter um alinhamento perfeito dos planos *ab*.

O objetivo deste trabalho consiste no processamento e caracterização de amostras policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dopadas com Ag. As amostras foram preparadas pelo método de reação de estado sólido [60], a partir da mistura dos compostos: óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário (BaCO_3) e óxido de cobre (CuO) na proporção 1Y:2Ba:3Cu, e dopadas com prata na forma de óxido de prata (Ag_2O) e prata metálica (Ag). Para caracterização dessas amostras foram utilizadas as seguintes técnicas:

- Difração de raios X para a confirmação da presença da fase Y123, a identificação da presença de Ag no composto e de possíveis novas fases;
- Microscopia Eletrônica de Varredura para análise da topologia superficial das amostras, ou seja, a distribuição de prata na matriz supercondutora e o tamanho dos grãos;
- EDS para identificar a composição de regiões pré-determinadas nas amostras;
- DTA e TGA para determinação da temperatura de fusão do composto dopado com Ag e da perda de massa durante o processamento;
- Indentação instrumentada para determinação da dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura;
- Medidas de resistividade elétrica e magnetização para avaliar as propriedades supercondutoras.

3.1 – Preparação das amostras

Para este trabalho foram preparados quatro lotes de amostras supercondutoras, sendo um de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro, e outros três de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$. As amostras dopadas com prata foram processadas seguindo diferentes rotas, e identificadas como pertencentes ao lote 1 (L1), lote 2 (L2) ou lote 3 (L3). No lote L1 o óxido de prata (Ag_2O) foi adicionado à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123) previamente preparada. No lote L2 o óxido Ag_2O foi misturado aos compostos precursores antes do processamento da fase Y123. No lote L3 a Ag metálica foi adicionada à fase Y123. Para todos os lotes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ o óxido de prata e a prata metálica foram adicionados na proporção de 20% calculados sobre a massa da amostra. A opção em adicionar 20% de Ag é justificada a partir dos relatos de diversos trabalhos [33, 45,

58, 61], os quais destacam esta proporção como sendo a mais eficiente na melhoria das propriedades supercondutoras e mecânicas.

3.1.1 – Preparação da Fase Y123

A fase Y123 foi preparada pelo método de reação do estado sólido, que consiste na mistura dos três compostos precursores Y_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO [60]. Quando estes compostos são combinados na estequiometria correta e submetidos a um tratamento térmico adequado, ocorre a formação da fase Y123, a qual é supercondutora.

Para a obtenção de amostras supercondutoras de qualidade é imprescindível o uso de compostos precursores de alta pureza, e precisão no cálculo para a determinação das massas dos precursores seguindo a estequiometria 1Y:2Ba:3Cu. O processo de pesagem dos compostos exige o auxílio de uma balança analítica de precisão. A tabela 3.1 apresenta o cálculo estequiométrico para a obtenção de uma massa de 5,0 gramas da fase Y123.

Tabela 3.1 – Esquema para obtenção das massas dos compostos precursores

<i>Moles-óxido</i>	<i>Massa-molar (g)</i>	<i>Fator</i>	<i>Fator x Massa</i>	<i>Massa(g)</i>
$\frac{1}{2} Y_2O_3$	112,90	0,1513	$0,1513 \times 5,0000$	0,7565
$2BaCO_3$	394,68	0,5289	$0,5289 \times 5,0000$	2,6445
$3CuO$	238,65	0,3198	$0,3198 \times 5,0000$	1,5990
———	746,23	1,0000	———	5,0000

Determinada a massa dos compostos precursores, os mesmos são misturados e macerados. A maceração é um processo importante no qual ocorre a homogeneização da mistura e a redução do tamanho dos grãos. A maceração dos compostos precursores foi realizada com auxílio de um moinho de bolas. A figura 3.1 evidencia a importância do

processo de maceração para obtenção de boas amostras: (a) amostra macerada e calcinada uma vez e (b) a mesma amostra macerada e calcinada três vezes [19].

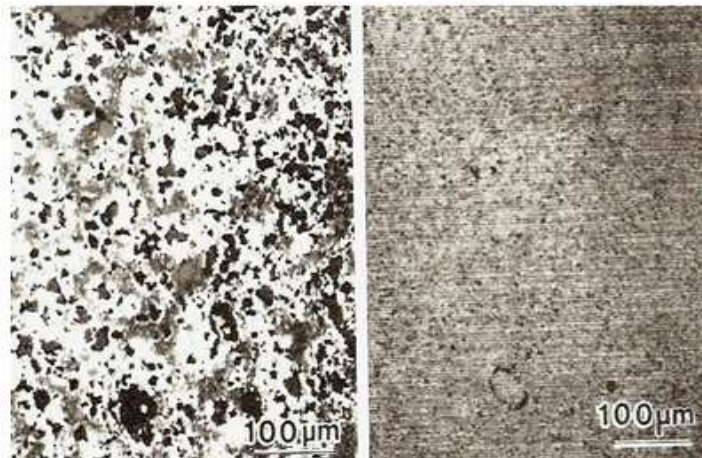
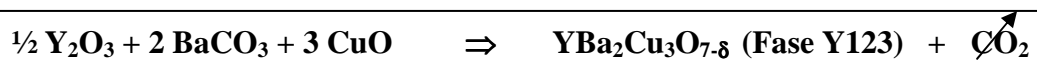


Figura 3.1 – Influência dos processos de maceração e calcinação: (a) amostra macerada e calcinada uma vez, (b) a mesma amostra macerada e calcinada três vezes [19]

Obtida a mistura homogênea dos compostos precursores é iniciado o processo de calcinação. Neste processo a mistura é acondicionada num cadinho de alumina (Al_2O_3) e aquecida à temperatura de $870\text{ }^\circ\text{C}$ onde permanece por 24 horas. O processo de calcinação é repetido por mais duas vezes em temperaturas de $900\text{ }^\circ\text{C}$ e $920\text{ }^\circ\text{C}$, entre cada processo de calcinação a mistura é macerada. Durante o processo de calcinação ocorre a formação da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e há liberação do gás carbônico (CO_2), conforme é descrito pela equação química:



Concluído o processo de calcinação a fase Y123 é macerada até reduzir-se à um pó muito fino.

Para a obtenção das amostras na forma de pastilhas, foram separados 0,6 gramas da fase Y123 a qual foi depositada num pastilhador cilíndrico e submetida a uma pressão da ordem de 300 kgf/cm^2 . Uma vez compactada a pastilha, esta é submetida ao processo de sinterização.

É durante o processo de sinterização que ocorre o crescimento e acoplamento dos grãos supercondutores. Tanto baixas temperaturas de sinterização como altas podem comprometer a qualidade de uma amostra [19].

Quando é aumentada a temperatura de sinterização é observado um aumento na densidade da amostra [19] acompanhado por uma variação na capacidade da amostra transportar corrente elétrica (J_c). Este aumento na densidade é uma consequência da redução do número e tamanho dos poros na amostra. Acima de um determinado valor da temperatura de sinterização ocorre a formação de fase líquida na região dos contornos de grãos, causando um enfraquecimento do acoplamento granular, o que leva a diminuição do valor da densidade de corrente. Portanto, existe um determinado intervalo de valores de temperatura para o qual a redução do tamanho e do número de poros é máxima e a quantidade de material fundido entre os grãos é mínima. A figura 3.2 mostra a variação da densidade da amostra e da densidade de corrente crítica em função da temperatura de sinterização. Para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a temperatura ideal de sinterização está entre 900 e 925 °C, onde é máximo valor de J_c , e não há formação de fase líquida.

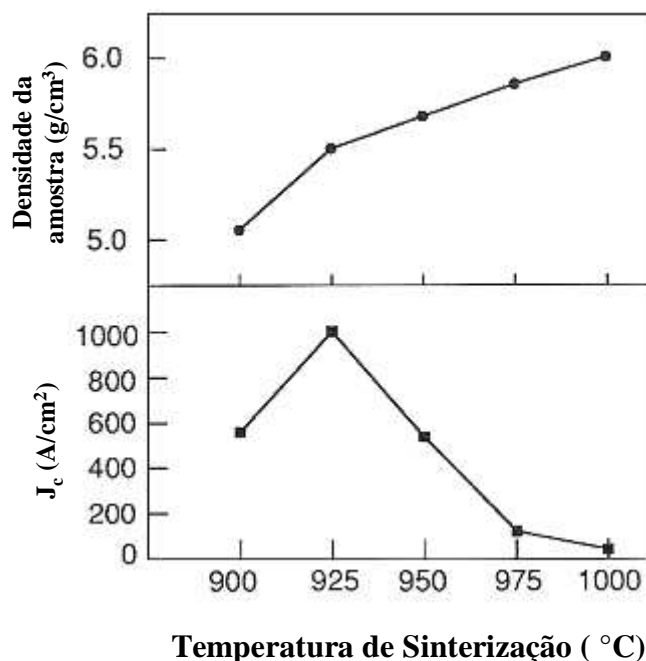


Figura 3.2 - Efeito da temperatura de sinterização sobre J_c e densidade de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [19] - Figura adaptada

Após a sinterização, durante o resfriamento, a amostra passa por uma transição de fase estrutural, evoluindo de uma estrutura tetragonal para a estrutura ortorrômbica [17]. Esta transição de fase ocorre numa temperatura entre 700 – 750 °C. A estabilização da fase ortorrômbica assegura o caráter supercondutor na amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, evitando assim a presença de precipitados com estrutura tetragonal, os quais não são supercondutores.

Na figura 3.3 está representado o diagrama de tratamento térmico utilizado para a sinterização das amostras policristalinas.

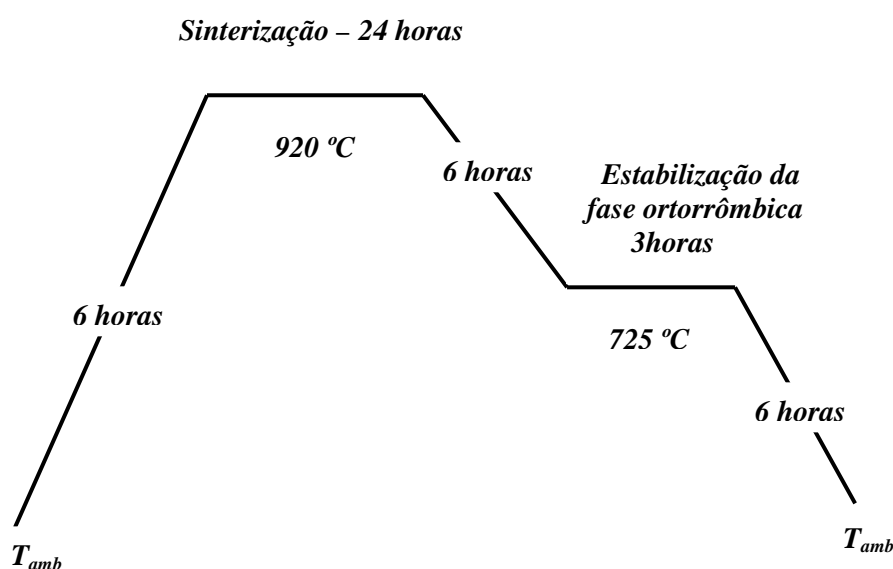


Figura 3.3 – Diagrama de tratamento térmico para a sinterização de amostras policristalinas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$

No processo de sinterização, a amostra é aquecida até 920 °C a uma razão de 150 °C/h, permanecendo por 24 horas nessa temperatura. O resfriamento é realizado em duas etapas, inicialmente a temperatura é reduzida para 725 °C a razão de 35 °C/h, permanecendo 3 horas nesta temperatura, para que a fase ortorrômbica possa ser estabilizada. Finalmente a amostra é resfriada à temperatura ambiente.

As amostras, após a sinterização, apresentam deficiência de oxigênio. Desta forma, para otimizar a concentração de oxigênio na amostra, é necessário que seja realizado um

processo de oxigenação. Nesse processo a amostra é submetida a um fluxo contínuo de oxigênio, o qual é realizado durante um período de 24 horas a uma temperatura de 420 °C.

As etapas que compreendem o procedimento experimental para o processamento das amostras supercondutoras são apresentadas na figura 3.4.

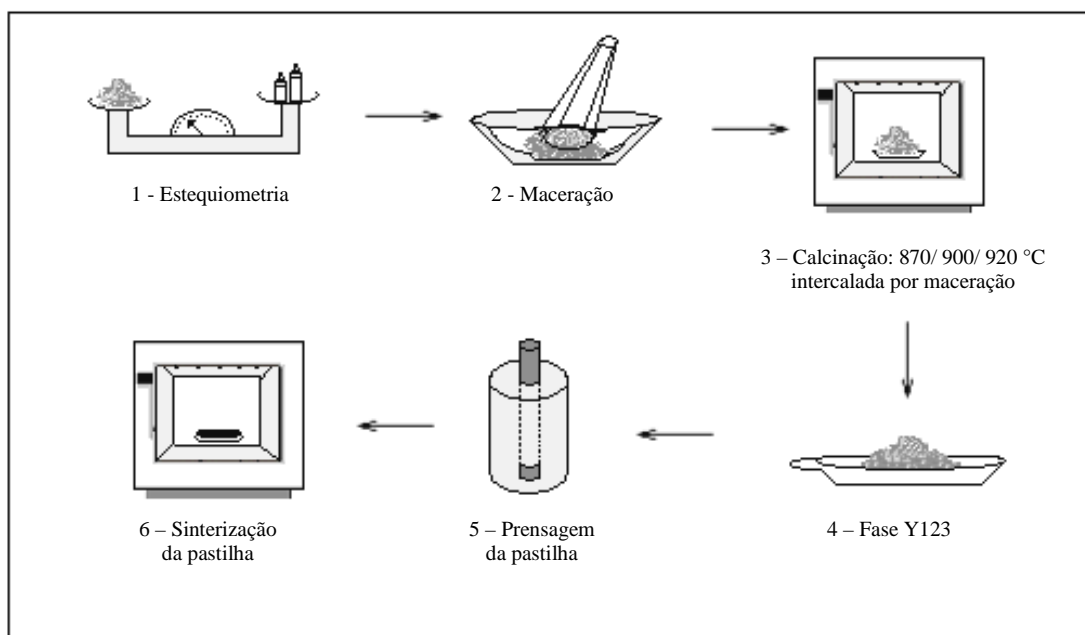


Figura 3.4 – Etapas do processamento das amostras

3.1.2 – Preparação do lote L1

O lote L1 de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ foi processado a partir da mistura da fase Y123, previamente preparada, com 20% de Ag_2O calculados sobre a massa do material supercondutor.

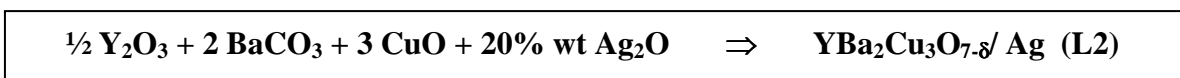


Após, adicionado o óxido de prata à fase Y123, foram realizados os processos de maceração e sinterização. O processo de sinterização das amostras do lote L1 seguiu o mesmo ciclo térmico mostrado no diagrama da figura 3.3. A processo de oxigenação da pastilha

também foi feito em fluxo contínuo de oxigênio durante 24 horas numa temperatura de 420°C.

3.1.3 – Preparação do lote 2 – L2

O lote L2 foi obtido adicionando-se 20% de Ag₂O aos compostos precursores, antes do processamento da fase Y123. A proporção de Ag₂O foi calculada sobre a massa total dos precursores.



O processamento do lote L2 seguiu a mesma rotina descrita no item 3.1.1. Para diferenciar das amostras do lote L1, as amostras desse lote passaram, além da sinterização, por todas as etapas de calcinação e maceração, conforme descrito no item 3.1.1.

3.1.4 – Preparação do lote 3 – L3

O lote 3 L3 foi preparado a partir da mistura de Ag metálica a fase Y123, também na proporção de 20%, calculada sobre a massa do composto supercondutor.



Após, adicionada prata metálica à fase Y123, foram realizados os processos de maceração e sinterização, conforme descrito no tópico 3.1.1. Os tratamentos para sinterização e oxigenação são idênticos aos realizados para as demais amostras.

3.2 – Preparação das amostras para caracterização

3.2.1 – Raios X

Para a obtenção dos difratogramas de raios X, foram retiradas pequenas partes das amostras as quais foram maceradas até reduzir-se a um pó muito fino.

Os difratogramas referentes aos quatro lotes de amostras foram obtidos pela técnica de difração de raios X utilizando o método do pó. Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Raios X do DEFIS/ UFPR, utilizando-se um difratômetro da marca SHIMADZU com radiação CuK_α e $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, sob as mesmas condições. As análises dos difratogramas foram feitas com auxílio do programa Crystallographica Search-Match e confrontados com dados publicados na literatura. [26, 33, 48, 50].

3.2.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura e EDS

A análise da topologia superficial e da composição de regiões pré-determinadas das amostras foi feita com auxílio de microscopia eletrônica de varredura. Para este processo de análise, as amostras foram inicialmente submetidas a um processo de polimento mecânico com lixas e pasta de diamante. As imagens de microscopia foram realizadas no Laboratório de MEV/ LIMAC da Universidade Estadual de Ponta Grossa, utilizando um microscópio eletrônico da marca SHIMADZU, com aumento de 200 e 2000 vezes. Juntamente com as imagens de MEV foi feito EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX - Energy-Dispersive X-ray Spectrometry), para possibilitar a identificação dos elementos químicos constituintes de determinada região da amostra.

3.2.3 - Medidas de DTA/ TGA

As medidas de análise térmica diferencial, DTA, permitem a determinação da temperatura de fusão do composto. Paralelamente às medidas de DTA é possível a realização

de análise termo-gravimétrica, TGA, a qual permite determinar a variação de massa do composto durante o processo de aquecimento. Para realizar as medidas de DTA e TGA, as amostras passaram por um processo de maceração até apresentarem a consistência de um pó muito fino (como para as medidas de raios X).

As medidas de DTA, Análise Térmica Diferencial e TGA, Análise Termo-Gravimétrica foram realizadas num calorímetro SDT Q600 V 7.0 Build 84, com a taxa de 5°C/min, em fluxo de oxigênio. A aquisição destes dados foi realizada no Centro Pesquisas da Eletrobrás, CEPEL.

3.2.4 – Indentação Instrumentada

Para a realização das medidas de propriedades mecânicas as amostras, inicialmente, passaram por um processo de polimento mecânico com lixas e pasta de diamante. Os ensaios de indentação instrumentada foram realizados com auxílio do equipamento Nanoindenter XP da MTS Instruments, USA, no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do DEFIS/ UFPR [21].

As indentações nas amostras foram feitas em forma de uma matriz 6 x 5, cada uma com de 8 ciclos de carregamento-descarregamento, com carga máxima de 400mN. A distância entre as indentações é de 200 μm . O tempo para cada carregamento foi de 15 segundos, e o tempo em que a carga foi mantida, 10 segundos. Para os ensaios destinados à análise do módulo de elasticidade e dureza foi utilizado o penetrador Berkovich, de base piramidal com três lados, onde cada lado faz um ângulo de 65,3 ° com a normal à base. Para os ensaios de tenacidade à fratura foi utilizado o penetrador com ponta tipo canto de cubo, com quatro lados, onde o ângulo com a normal é 35,2 ° [21]. A razão de Poisson (ν) utilizada para calcular o módulo de elasticidade das amostras varia de acordo com o material. Para o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\nu = 0,180$ [21].

3.2.5 – Medidas de Resistividade Elétrica

Para efetuar as medidas de resistividade elétrica, as amostras precisaram passar por uma etapa complementar de preparação: a instalação dos contatos elétricos. Para tanto, as amostras foram cortadas na forma de paralelepípedos, o que facilita a determinação dos fatores geométricos. Os contatos elétricos foram obtidos a partir da deposição de cola prata sobre a superfície da amostra na forma de quatro tiras paralelas. Após a deposição dos contatos elétricos, cada amostra foi submetida a um tratamento térmico (cura) a 400 °C durante 4 horas para fixação dos contatos sobre a superfície. Cada amostra é então colada sobre uma fina placa de cobre, isolada com papel, onde quatro fios de cobre são fixados sobre os contatos, os dois da extremidade para passagem de corrente (i) e os dois do centro para potencial (V). As etapas acima descritas são esquematizadas na figura 3.5.

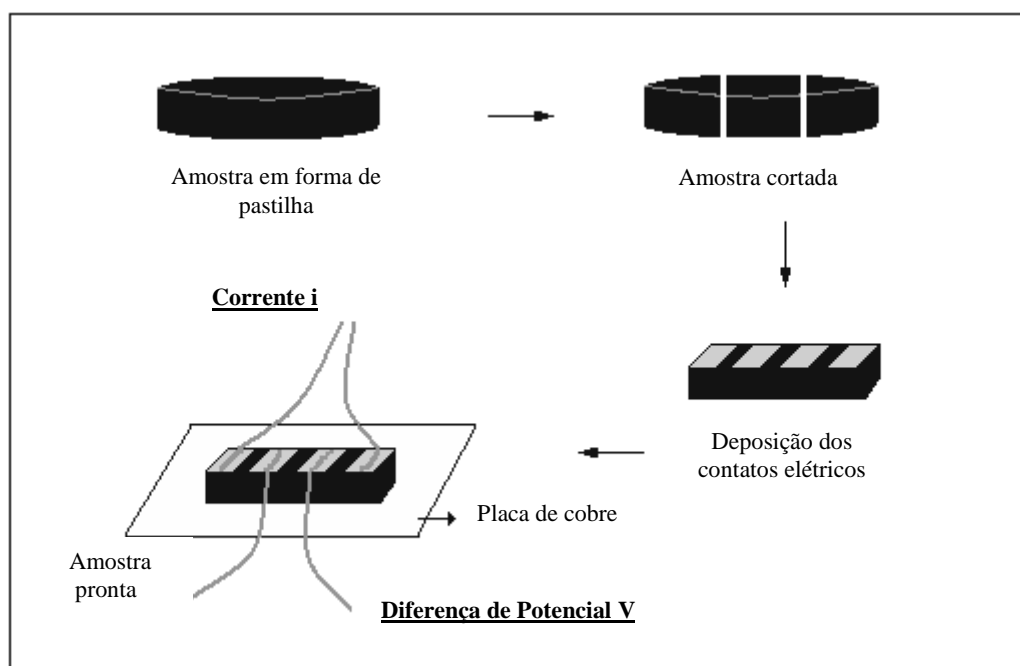


Figura 3.5 – Etapas da preparação das amostras para medidas de transporte eletrônico

i) – Equipamento de Medidas de Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas no Laboratório de Supercondutividade e Materiais Supercondutores do DEFIS/ UEPG. O equipamento para

medidas de resistividade elétrica é composto basicamente por dois módulos: o sistema criogênico utilizado para o resfriamento da amostra e o sistema eletrônico de medidas. Este sistema permite a realização de medidas entre 78 K e 300 K.

O porta-amostra é constituído por uma mesa de cobre à qual estão acoplados um sensor térmico e um aquecedor. O sensor térmico é uma resistência de platina (Pt-100) calibrada no intervalo de 60 K a 300 K. O aquecedor é um enrolamento de fio Ni-Cr o qual possibilita controlar a variação da temperatura no porta-amostra.

Para que sejam realizadas as medidas a amostra é fixada no porta-amostra com o auxílio de graxa para vácuo garantindo assim um bom acoplamento térmico. O porta-amostra é colocado numa câmara de latão que é hermeticamente fechada e vedada com índio (In) no interior da qual se faz vácuo.

A cana de medidas é depositada no criostato, que é composto por um “dewar” de vidro com paredes duplas e espelhadas, que funciona como reservatório de nitrogênio líquido (N_2). As medidas são realizadas com a câmara imersa em um banho de nitrogênio líquido. O esquema do sistema criogênico e do porta-amostra é mostrado na figura 3.6.

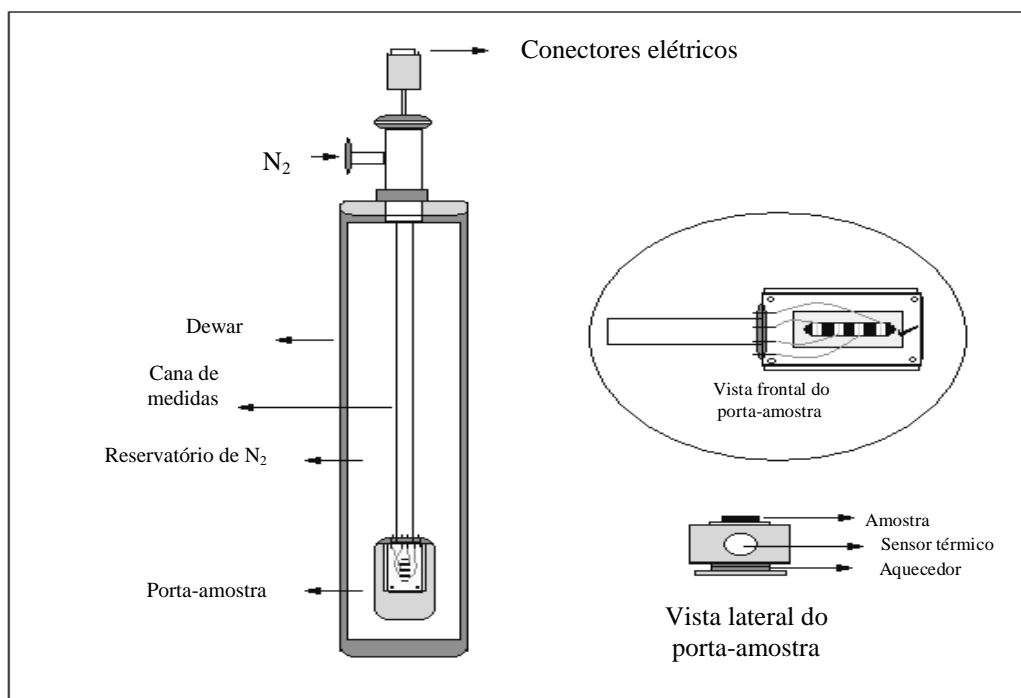


Figura 3.6 – Esquema do sistema criogênico utilizado nas medidas de Resistividade

As medidas de resistividade elétrica foram feitas seguindo o método convencional de quatro pontas. Para tanto foi utilizado um resistômetro diferencial (RD) que é um equipamento que permite medir variações de resistência elétrica entre $10 \mu\Omega$ e 100Ω . As medidas são obtidas basicamente através da diferença de dois sinais, ou seja, o RD subtrai um sinal fornecido pela resistência de referência do próprio aparelho do sinal fornecido pela resistência da amostra. No final amplifica-se apenas o sinal da diferença entre as variações de resistência provocadas pela medida. A figura 3.7 representa um esquema do equipamento para medidas de resistividade elétrica.

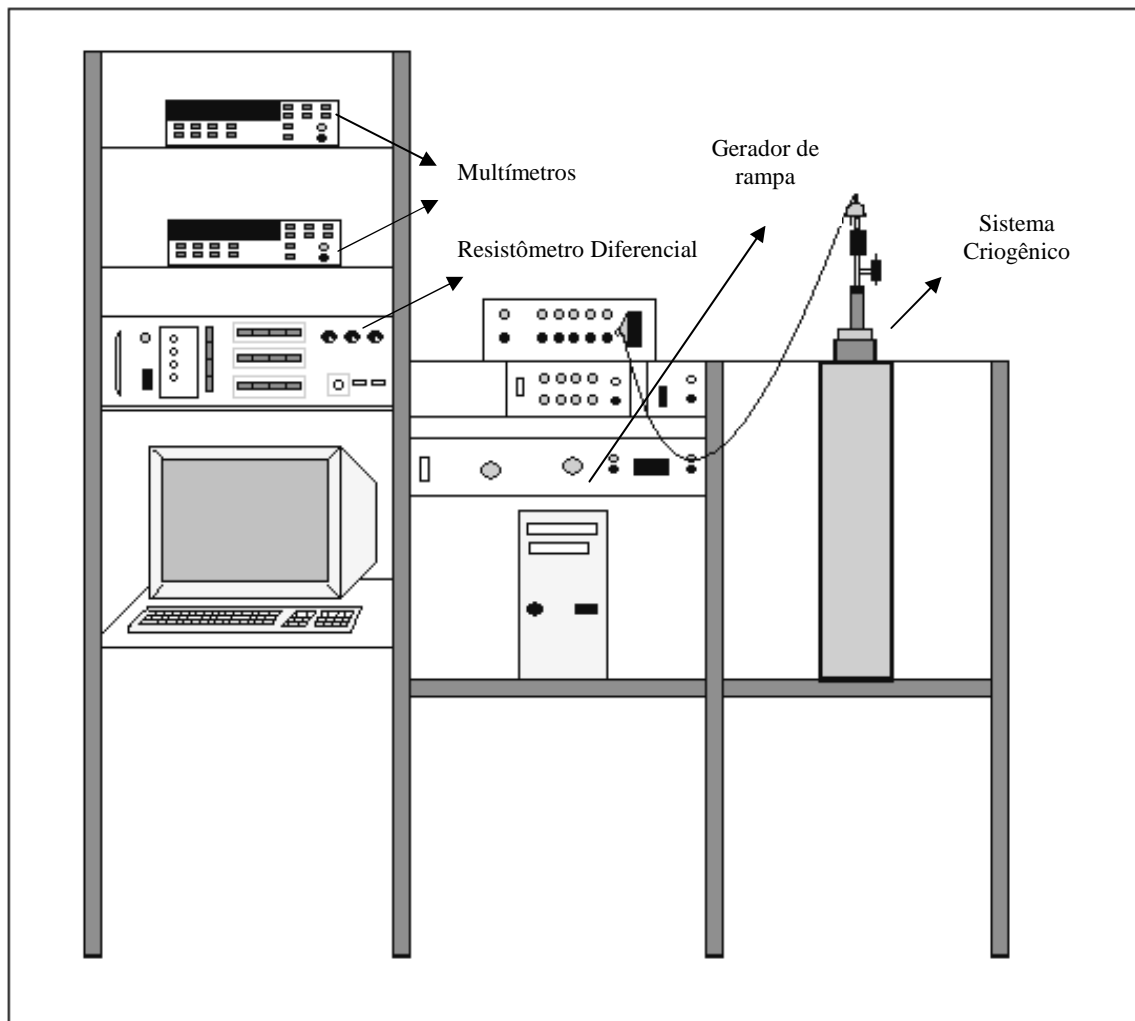


Figura 3.7 – Equipamento para medidas de resistividade

Os sinais elétricos do sensor térmico e da saída do resistômetro (amplificado e filtrado) 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 $\rho \times T$. O controle da taxa de variação da temperatura é realizado por meio de uma fonte de corrente combinada com um gerador de rampa conectados ao aquecedor de Ni-Cr. Esta possibilidade de controle da taxa de variação da temperatura permite que sejam obtidas curvas $R \times T$ com um maior número de pontos e, conseqüentemente, com maiores informações a respeito da transição normal-supercondutora.

3.2.6 – Medidas Magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas no IF/ UFRGS, com auxílio de um magnetômetro SQUID MPMS – DC (Magnetic Properties Measurements System) desenvolvido pela Quantum Design. Nesse equipamento o campo magnético é gerado por um eletroímã supercondutor que é suprido por uma fonte de corrente estável onde e a variação do fluxo magnético é provocada pela excursão da amostra através de um gradiômetro de 2º grau. As amostras para a realização destas medidas foram preparadas com dimensões típicas da ordem de 1,0 x 1,5 x 2,0 mm.

Foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética ZFC (Zero Field Cooling) e FC (Field Cooling), com campo magnético aplicado de 10 G (10^{-3} T). Foram também, realizados ciclos de histerese magnética à temperatura constante (15 K) para a determinação dos valores de corrente crítica em função do campo magnético aplicado.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

4.1 – Caracterização Estrutural

4.1.1 - Difração de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ são apresentados na figura 4.1. Em 4.1 (a), é apresentado o difratograma correspondente à amostra de YBC puro onde estão indexados os respectivos planos de difração do composto. Na figura 4.1 (b), (c) e (d) são apresentados os difratogramas referentes às amostras L1, L2 e L3, respectivamente, onde estão indexados os planos referentes à Ag. A presença dos picos característicos do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ confirma a estrutura ortorrômbica do sistema. Foram identificados os seguintes picos referentes à Ag: (111), (200), (220).

Nas amostras dos lotes L1 e L2 foram identificados somente picos de Ag o que indica que ocorreu uma decomposição do Ag_2O . Na amostra L3 foi identificado os picos referentes à prata metálica. Os picos referentes à Ag sugerem que a prata não reage com os demais elementos presentes na matriz de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, não havendo formação de fases secundárias.

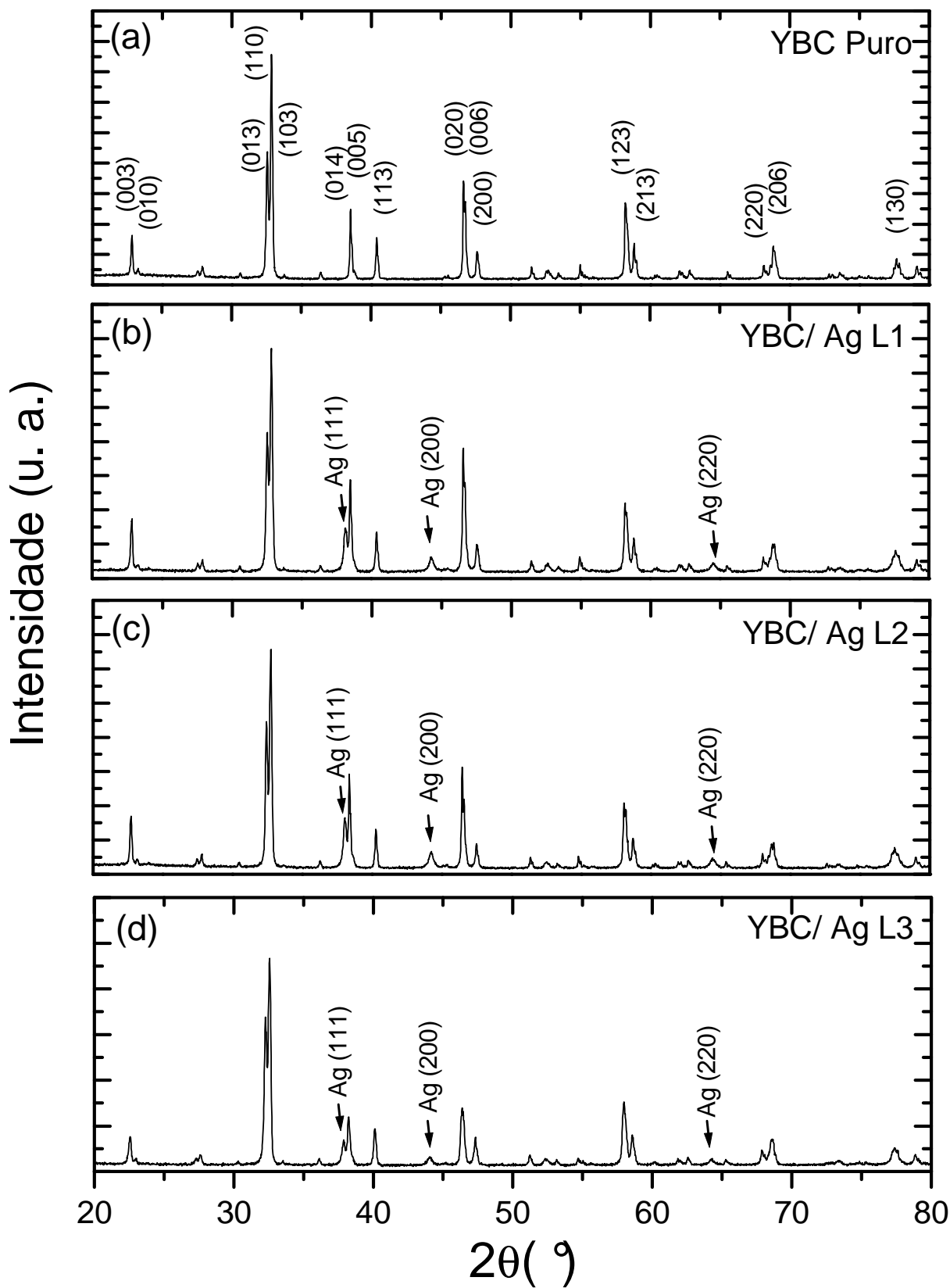


Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X para as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$

Os planos de difração e os parâmetros de célula unitária das amostras foram calculados com auxílio do programa Crystallographica Search-Match e confrontados com dados publicados na literatura. Os valores encontrados são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Parâmetros de célula unitária das amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)
<i>Pura</i>	$3,822 \pm 0,005$	$3,887 \pm 0,001$	$11,695 \pm 0,04$
<i>L1</i>	$3,819 \pm 0,008$	$3,884 \pm 0,002$	$11,683 \pm 0,02$
<i>L2</i>	$3,820 \pm 0,006$	$3,886 \pm 0,002$	$11,680 \pm 0,02$
<i>L3</i>	$3,819 \pm 0,008$	$3,887 \pm 0,001$	$11,650 \pm 0,03$

Esses valores, tanto para amostra pura como para as amostras com prata são típicos de uma estrutura ortorrômbica do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Este resultado sugere que a adição de Ag não modifica a estrutura do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, o que está de acordo com resultados apresentados na literatura [33, 48].

4.1.2 – Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

As análises da topologia superficial das amostras foram feitas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nestas análises foram observados os seguintes aspectos: a distribuição da Ag na matriz supercondutora e a presença de fases secundárias e de poros na matriz. A figura 4.2 apresenta as imagens de MEV para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ com aumento de 200X, a qual fornece uma visão panorâmica da superfície das amostras.

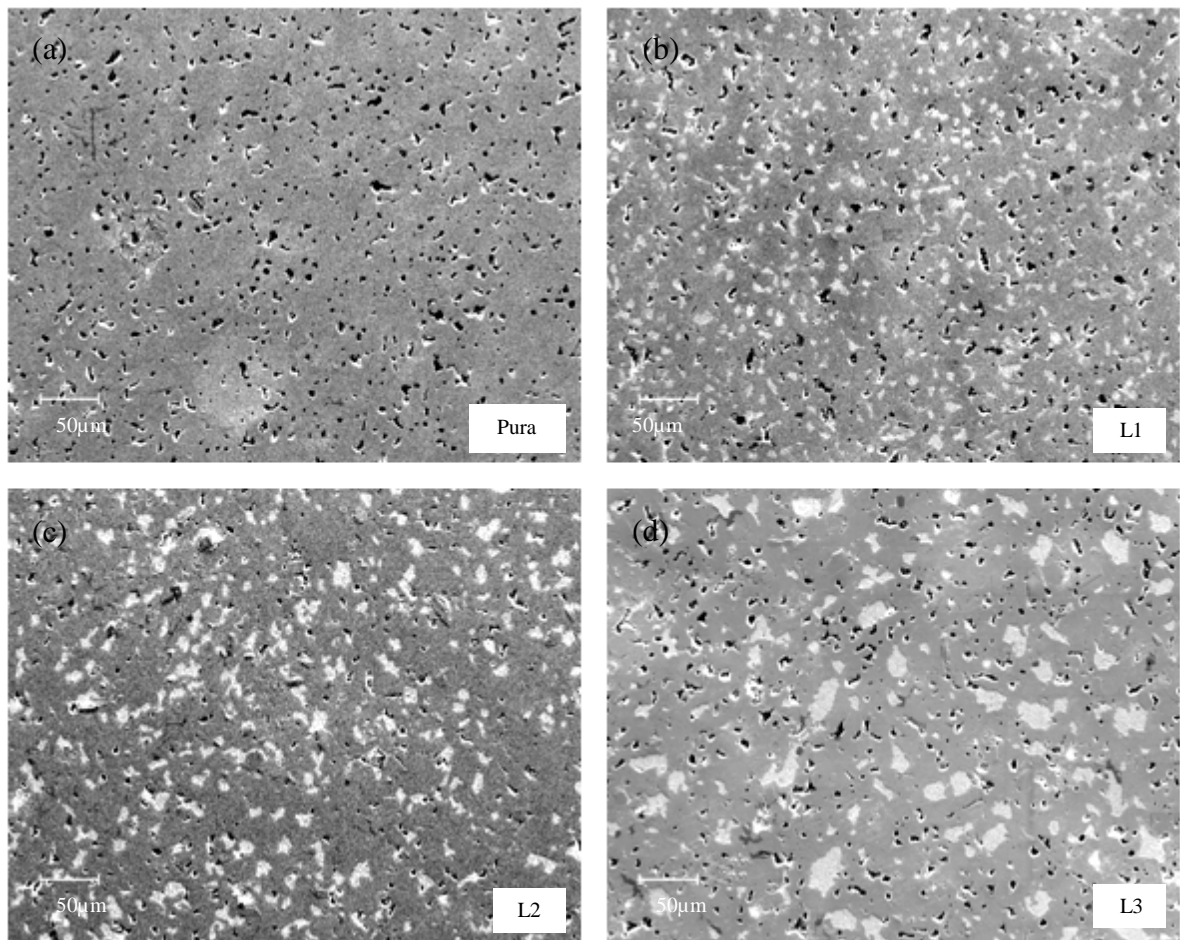


Figura 4.2 – MEV (200X) para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$

Na imagem correspondente à amostra pura, figura 4.2 (a) é possível verificar algumas regiões onde a densidade de poros é maior. Nas imagens referentes às amostras L1 (b), L2 (c) e L3 (d) pode-se observar como a prata se distribui na matriz supercondutora. Os precipitados

de prata se distribuem de forma aleatória por toda a superfície da matriz, provocando uma sensível diminuição da densidade de poros nas amostras, em comparação com a amostra pura. Na amostra L1 os grãos de Ag têm tamanho médio entre 5 e 15 μm ; em L2 o tamanho dos grãos de Ag varia entre 10 e 20 μm . Para a amostra L3, a qual foi dopada com prata metálica, os grãos de Ag são bem maiores que nas demais amostras, com tamanho variando entre 20 e 40 μm .

A figura 4.3 apresenta uma imagem com aumento de 2000X para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$.

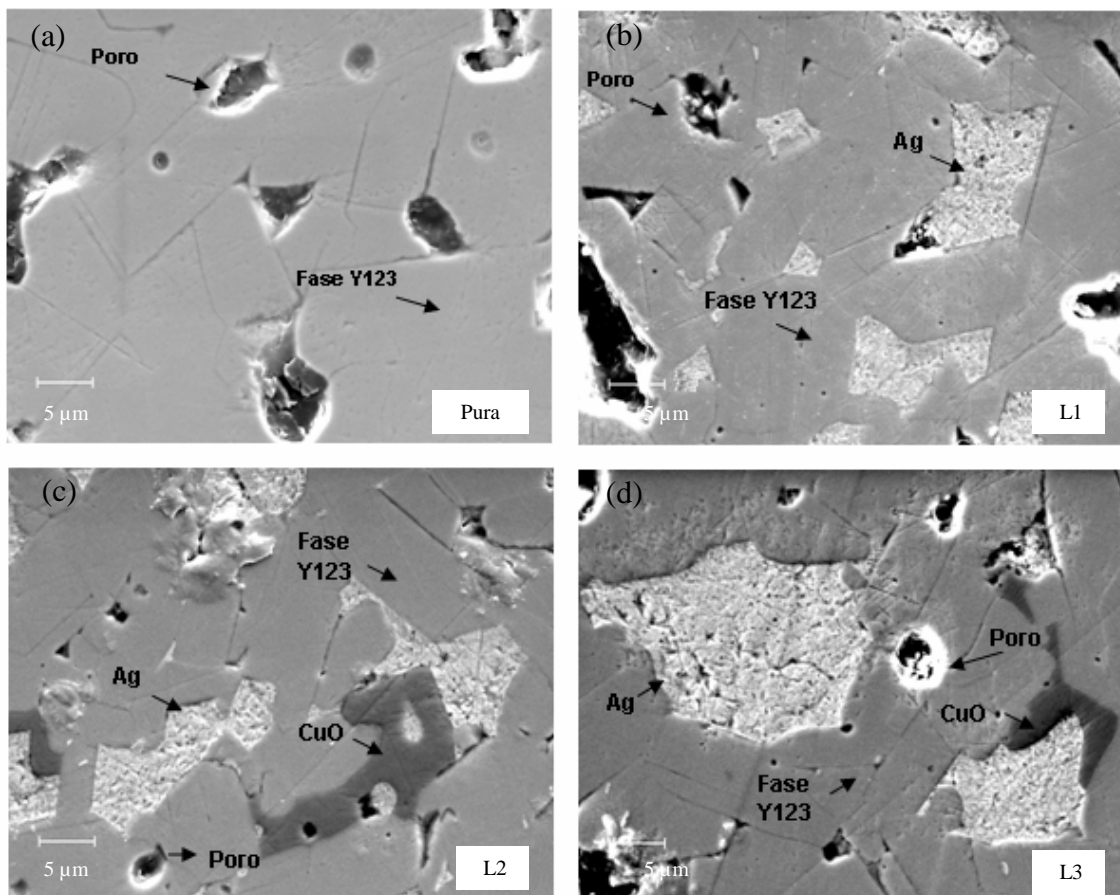


Figura 4.3 – MEV (2000X) para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$

Nestas imagens, com maior ampliação, é possível observar com mais detalhes os grãos, os poros e os precipitados de prata presentes nas amostras. Observa-se também que os

tamanhos de grãos não apresentam uniformidade e os poros formam-se tanto sobre os grãos como nas regiões intergranulares, se distribuindo de forma aleatória.

Observa-se, nas figuras 4.2 e 4.3, que a amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ puro apresenta poros com tamanho médio entre 3 e 22 μm . Na amostra L1 os poros variam entre 0,8 e 15 μm ; a amostra L2 apresenta poros com tamanho entre 0,5 e 12 μm ; e na amostra L3 os poros têm tamanho entre 1 e 15 μm . Esses resultados obtidos a partir das imagens de MEV revelam que a adição de prata ao composto contribui com uma sensível diminuição da quantidade e do tamanho dos poros na amostra, conforme citado por outros autores [33, 26, 48, 58].

Através das imagens da figura 4.3 é possível observar que a prata se deposita preferencialmente nas regiões de contorno dos grãos. Essa distribuição é uma evidência de que a prata melhora o acoplamento entre os grãos supercondutores [33].

Dentre as regiões destacadas nas imagens da figura 4.3, encontram-se a fase supercondutora Y123, regiões de poros e grãos de prata. Entretanto, nas amostras L2 e L3, existem regiões com aglomerados de óxido de cobre (CuO), caracterizando a presença de uma fase secundária já conhecida.

4.1.3 – EDS

Para possibilitar a identificação de possíveis fases secundárias foram realizadas análises da composição química de regiões pré-determinadas nas amostras com auxílio de EDS. Essas análises foram feitas em duas regiões na amostra pura e em três regiões na amostra L2. A figura 4.4 apresenta imagens onde estão destacadas regiões em que foram realizadas as análises de EDS na amostra pura (a) e na amostra L2 (b).

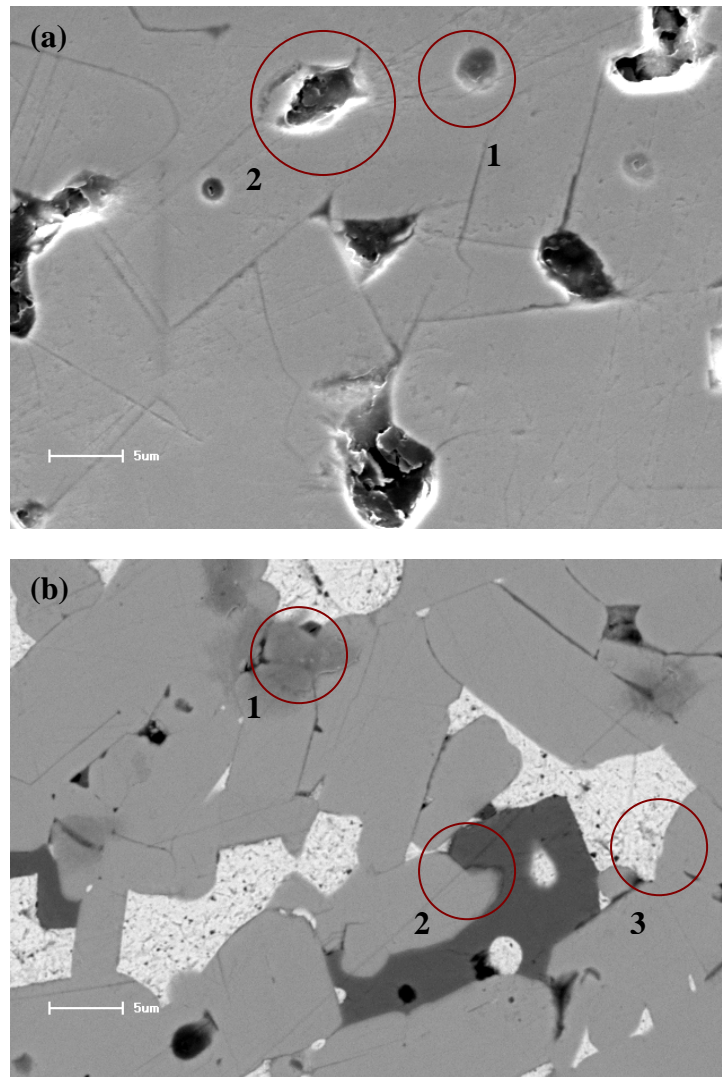


Figura 4.4 – Imagens com incursões de EDS para amostras: pura (a) e L2(b)

Os resultados do EDS para a amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, figura 4.4 (a), indicam que a região 1 (matriz supercondutora) é composta pela fase Y123, e que a região 2 é composta pelos elementos Cu, Ba, O.

Para a amostra L2, figura 4.4 (b), a região 1 corresponde à matriz supercondutora, a qual é composta pela fase Y123; a região 2 é formada por uma fase secundária a qual foi identificada como CuO (óxido de cobre); e a região 3 é constituída por Ag.

4.1.4 – Calorimetria: DTA/ TGA

As análises de calorimetria diferencial foram realizadas num intervalo de temperatura compreendido entre 25 °C – 1100 °C, com uma taxa de aquecimento da ordem de 5 °C/min. A figura 4.5 apresenta as curvas de variação do fluxo de calor em função da temperatura para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$.

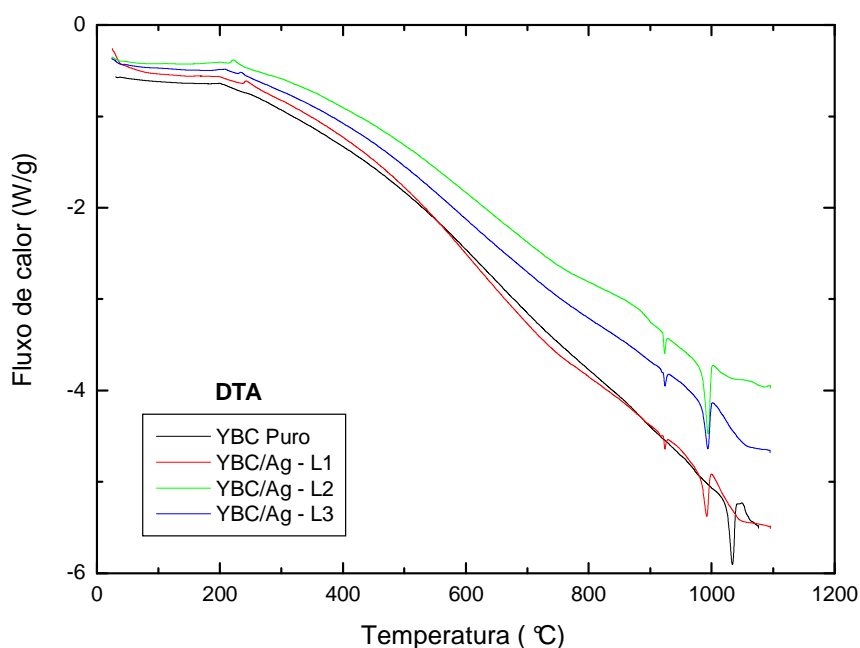


Figura 4.5 – DTA das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$

A curva correspondente ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ apresenta um único pico endotérmico indicando uma temperatura de decomposição da ordem de 1025 °C, valor que está de acordo com dados da literatura [59]. As curvas correspondentes às amostras contendo prata apresentam dois picos endotérmicos. Os picos de menor intensidade, da ordem de 950 °C correspondem à temperatura de fusão da prata e, os picos de maior intensidade, da ordem de 990 °C correspondem à decomposição do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ na presença da prata fundida. Os valores da temperatura de fusão encontrados para o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$, amostras L1, L2 e L3, respectivamente foram; 991 °C, 996 °C e 992 °C, valores estes que

concordam com os apresentados na literatura [54], confirmando desta forma que a prata provoca uma redução na temperatura de decomposição do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Paralelamente as medidas de DTA foram realizadas medidas de TGA, as quais permitem avaliar a perda de massa dos compostos durante o processo de aquecimento. A figura 4.6 apresenta as curvas de TGA para todas as amostras.

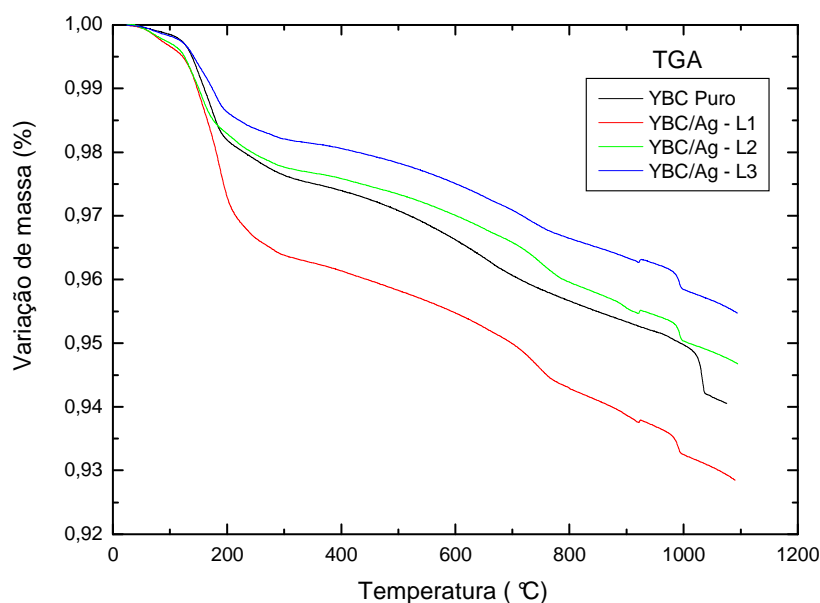


Figura 4.6 – TGA das amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$

As curvas apresentadas na figura 4.6 apresentam uma sensível perda de massa para todas as amostras, em especial, a amostra L1 que apresenta uma grande variação na temperatura próxima a 200 °C. Essa variação de massa pode ser também observada nas curvas apresentadas na figura 4.5, onde são identificados picos exotérmicos em temperaturas próximas a 200 °C, temperatura que caracteriza a evaporação do oxigênio presente na amostra. A tabela 4.2 apresenta os valores das massas das amostras, em temperatura ambiente e em temperatura próxima a 1050 °C e também a variação de massa para cada amostra.

Tabela 4.2 – Variação de massa das amostras durante o processo de aquecimento (TGA)

<i>Amostra</i>	<i>Massa inicial (T ~ 25 °C)</i>	<i>Massa Final (T ~1050 °C)</i>	<i>Variação de massa</i>
YBC Puro	13,54 mg	12,74mg	5,90 %
YBC/ Ag L1	16,15 mg	14,97 mg	7,30 %
YBC/ Ag L2	22,41 mg	21,21 mg	5,35 %
YBC/ Ag L3	19,82 mg	18,91 mg	4,59 %

A variação de massa observada durante o processo de aquecimento está associada à quantidade de oxigênio liberado pelo composto. A diferença entre as variações de massa pode ser atribuída as diferentes quantidades de oxigênio que cada amostra, inicialmente, possuía nas regiões intergranulares [62], sendo maior nas amostras L1 e L2 em que foi adicionado óxido de prata Ag_2O .

4.2 – Propriedades mecânicas

Para a avaliação das propriedades mecânicas das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ a partir dos ensaios de indentação instrumentada, as amostras foram consideradas como corpos uniformes, ou seja, sem uma região preferencial. Desta forma, se faz presente nas amostras a fase supercondutora (grãos), defeitos (poros, micro trincas e maclas) e grãos de Ag. Esta observação é relevante diante dos diversos perfis resultantes dos testes de indentação. A figura 4.7 representa uma imagem da amostra L2 na qual foram feitas 30 indentações na forma de uma matriz 6 x 5. Nesta figura as indentações estão identificadas pelos círculos.

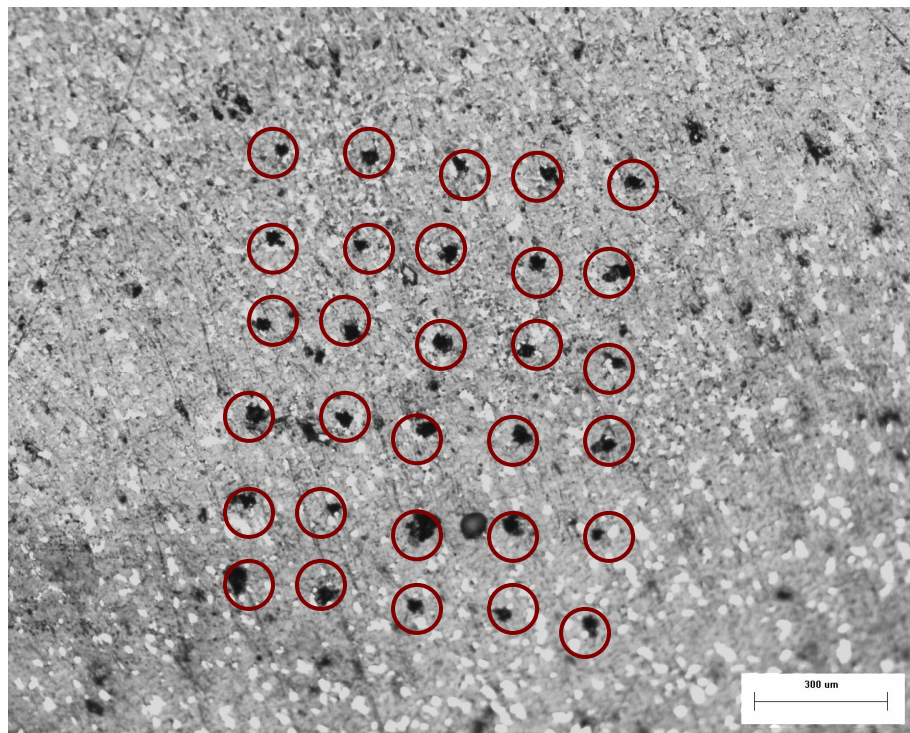


Figura 4.7 – Matriz indentação 6 x 5 (Amostra L2) com penetrador Berkovich

Analisando a figura 4.7, é possível observar as diferenças entre as indentações. Esse resultado é um indicativo de que algumas indentações foram realizadas em regiões com diferentes propriedades como: poros, grãos de prata ou fase supercondutora [63, 21]. Com isso, em alguns testes houve lascamento e desprendimento da superfície. Por essa razão, os

testes foram analisados e em alguns casos corrigidos pela análise da rigidez de contato [64]. Dos 30 testes de indentação realizados em cada amostra foram utilizados 16 testes para amostra pura e amostra L1, 14 para a amostra L2 e 11 testes para a amostra L3.

Os gráficos referentes às medidas de profundidade (h) em função da variação de carga (P), para alguns testes de indentação, são apresentados na figura 4.8. Nesses gráficos são destacadas regiões que apresentaram incursão da ponta do penetrador.

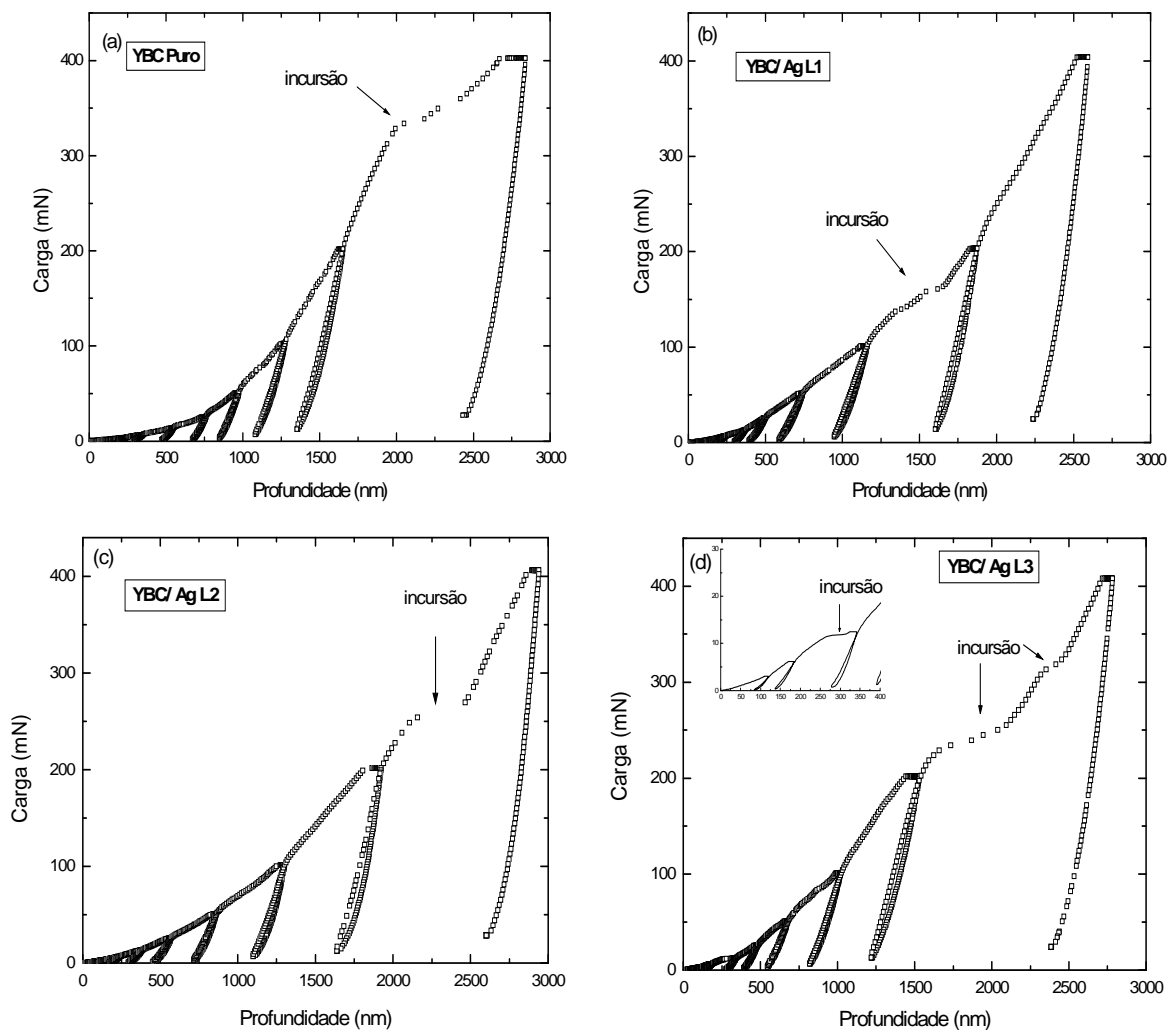


Figura 4.8 – Gráficos $P \times h$ para as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$ com regiões de incursão

As curvas $P \times h$ apresentadas na figura 4.8 são muito semelhantes entre si. Porém, há uma pequena variação na inclinação das curvas (a), (c) e (d), onde ocorreu a incursão da ponta do indentedor no último ciclo de carregamento, o que tornou maior a profundidade máxima

atingida pelo indentador. Todos os gráficos têm em comum a presença de regiões de incursão. Essas incursões ocorrem quando, num ensaio de carregamento, o penetrador encontra uma região na qual poros e/ou grãos de Ag estão presentes, assim, provocando um aumento abrupto na profundidade de contato sem haver um aumento significativo de carga [63]. Dentre as amostras analisadas foi significativo o número de testes que apresentaram incursões, como é mostrado na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Número de incursões em cada amostra

<i>Amostra</i>	<i>Nº. de incursões</i>
YBC Puro	22
YBC/ Ag L1	5
YBC/ Ag L2	6
YBC/ Ag L3	16

De acordo com os valores apresentados na tabela, as amostras com prata, em especial as amostras L1 e L2, apresentam um número de incursões bem inferior ao da amostra pura. Na amostra L3 o número de testes que apresentaram incursões foi maior que nas outras duas amostras com prata, resultado que pode ser justificado devido aos grãos de Ag serem bem maiores nessa amostra, como foi apresentado na análise de microscopia eletrônica (tópico 4.1.2). De forma geral, a partir dos resultados apresentados na tabela 4.3 pode-se inferir que a presença de prata reduz a quantidade de poros no material.

4.2.1 – Dureza

Os valores de dureza (H), segundo medidas de indentação instrumentada, possibilitam avaliar a resistência à deformação plástica de um material quando o mesmo é submetido a variações de carga crescente. O cálculo de H é efetuado a partir das curvas $P \times h$ pelo método de Oliver-Pharr [21, 63, 64], seguindo a equação 4.1:

$$H = \frac{P_{máx}}{A_c} \quad 4.1$$

onde $P_{máx}$ é a carga máxima que o material suporta, e A_c é a área de contato.

Os valores medidos de dureza de um material variam conforme a região indentada (poros, grãos de Ag ou fase supercondutora), dependendo de como a ponta do indentador interage com a superfície da amostra. Para amostras policristalinas, onde há grande densidade de poros, os efeitos dessa interação alteram significativamente os valores da dureza do material. Em geral, espera-se que a dureza seja constante com o aumento da profundidade. No gráfico da figura 4.9 é apresentado o comportamento da dureza em função da profundidade de contato para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$.

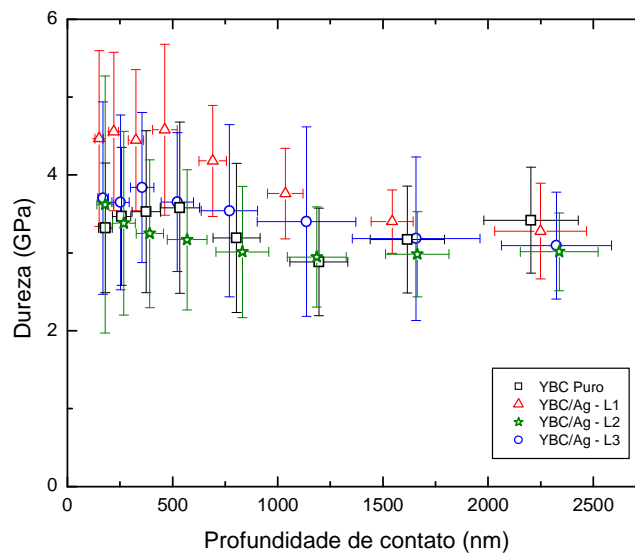


Figura 4.9 – Dureza em função da profundidade de contato para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$

Observa-se que os valores da dureza não são constantes em relação à profundidade de contato. As amostras pura, L2 e L3 apresentam valores médios de dureza da ordem de 3,5 GPa. Os valores de dureza da amostra L1 são os que mais variam com a profundidade de contato. Para pequenas profundidades o valor da dureza dessa amostra é da ordem de 4,5 GPa; na maior profundidade, é aproximadamente 3,1 GPa. Tanto para a amostra pura como para as amostras com prata a dureza possui maior valor para pequenas profundidades de contato. Esse resultado pode ser explicado devido a um endurecimento da superfície a partir do processo de polimento das amostras antes dos testes de indentação instrumentada [21]. Para as amostras

L1 e L2 os valores médios da dureza diminuem com a profundidade. Já para a amostra pura o comportamento da dureza é atípico, visto que oscila com a profundidade de contato. Na amostra L3 o espalhamento da dureza é elevado em todos os pontos, o que é verificado pelo grande desvio padrão.

Os valores para dureza, na maior profundidade de contato, e os respectivos desvios são apresentados na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Dureza (H) para as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$

<i>Amostra</i>	<i>H (GPa)</i>
YBC Puro	$3,4 \pm 0,7$
YBC/ Ag L1	$3,3 \pm 0,6$
YBC/ Ag L2	$3,05 \pm 0,5$
YBC/ Ag L3	$3,1 \pm 0,7$

É possível observar que os valores para dureza das amostras com prata sofrem uma redução em comparação com a amostra de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, conforme é apresentado na tabela 4.4. Porém, o valor médio para a dureza das amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$ policristalino é $H = 3,3 \pm 0,6$ GPa, valor considerado baixo quando comparado com os valores apresentados na literatura: para uma amostra monocristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, $H = 8,7 \pm 2,4$ GPa e para uma amostra texturizada, $H = 10,0 \pm 1,9$ GPa (plano de clivagem) [19]. Essa diferença nos valores de dureza pode ser justificada pela alta porosidade das amostras policristalinas.

4.2.2 – Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade avalia a resistência à deformação elástica de um material. É a propriedade mecânica que tem maior influência das ligações químicas que compõem o material. O cálculo do módulo de elasticidade (E) também é efetuado a partir das curvas $P \times h$ [21, 63], pela definição de módulo reduzido, E_r , mediante a expressão:

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-\nu^2}{E} \right)_{material} + \left(\frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right)_{indentador} \quad 4.2$$

onde E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson da amostra, respectivamente, e E_i e ν_i são os mesmos parâmetros para o indentador.

A figura 4.10 apresenta os valores de E para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$. Analisando os resultados, fica evidente que a adição de prata ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ aumenta o módulo elástico do material. É significativo o aumento nos valores de E para as amostras com prata em comparação com a amostra pura.

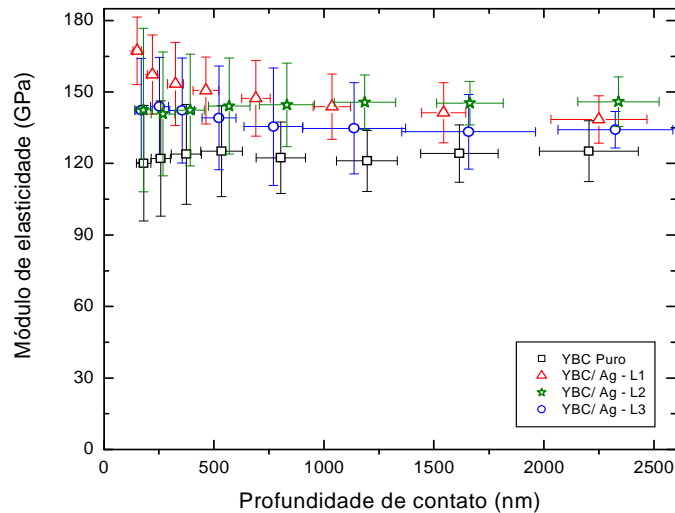


Figura 4.10 – Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$

Nos perfis de E os valores médios são bem mais regulares e, conseqüentemente, o desvio é menor do que o encontrado para a dureza. Isto ocorre porque a dureza é uma propriedade que depende da resposta do volume do material que interage com a ponta do indentador, como poros, discordâncias e orientação dos grãos. Já o módulo de elasticidade depende do tipo de ligações químicas que existem entre os átomos que constituem o material sendo, portanto, menos sensível aos defeitos superficiais.

A tabela 4.5 apresenta os valores médios de E , na maior profundidade de contato, para as amostras.

Tabela 4.5 – Módulo de elasticidade (E) para as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$

<i>Amostra</i>	<i>E (GPa)</i>
YBC Puro	125 ± 12
YBC/ Ag L1	139 ± 10
YBC/ Ag L2	146 ± 10
YBC/ Ag L3	135 ± 8

A amostra L2 apresentou o maior valor para o módulo de elasticidade, da ordem de 146 ± 10 GPa. Na literatura, o valor médio de E para uma amostra texturizada de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é de 143 ± 4 GPa [19], valor que está de acordo com o encontrado.

4.2.3 – Tenacidade à fratura

Para a determinação da tenacidade à fratura de um material, é necessária, a partir das indentações, a identificação de trincas radiais geradas na amostra. Porém, nos ensaios de indentação realizados nas amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$, não foi possível identificar a formação dessas trincas. O deslocamento da ponta do indentador na amostra possibilita também o lascamento da superfície, fator que está ligado à alta porosidade das amostras, que são cerâmicas e policristalinas.

A figura 4.11 apresenta a imagem de MEV de uma indentação realizada na amostra L2 com o penetrador tipo canto de cubo. Observa-se que ocorreu um processo de lascamento e despreendimento da superfície, ocasionando a formação de pequenas trincas laterais próximas a indentação realizada na amostra. É possível observar também a interrupção da propagação de uma das trincas por um grão de prata.

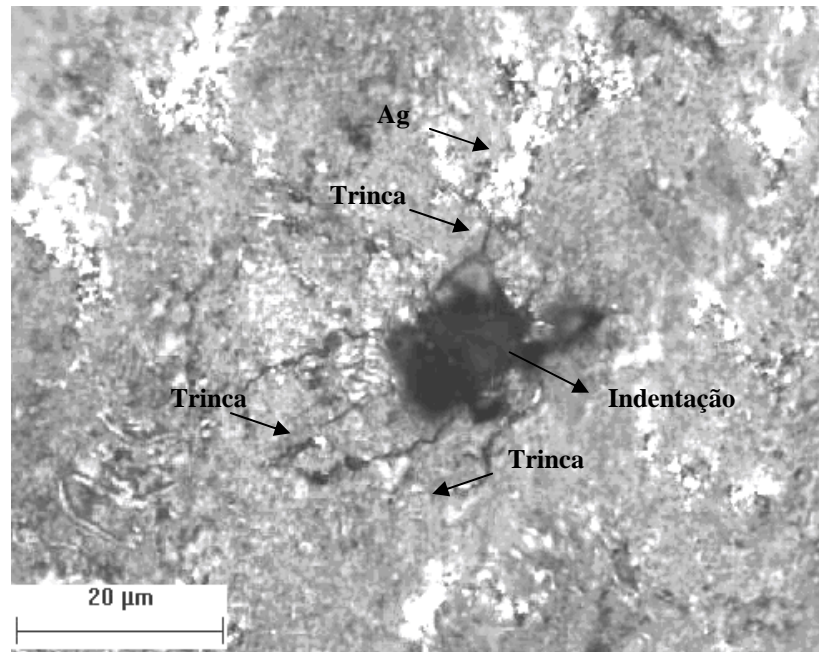


Figura 4.11 – Indentação na amostra L2 com penetrador canto de cubo

Como não foi possível identificar as trincas radiais formadas nas amostras, a tenacidade à fratura das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ não pode ser calculada. No entanto, torna-se evidente que a presença de grãos de Ag nas amostras contribui para a redução da propagação e nucleação dessas trincas laterais, o que, analisado qualitativamente, corresponde a um aumento na tenacidade à fratura para essas amostras em comparação com a amostra pura.

4.2.4 – Densidade e Porosidade

Diante da discrepância encontrada nos resultados de propriedades mecânicas em relação à literatura [19, 21], foi realizada uma análise quantitativa para avaliar o grau de porosidade nas amostras [58]. Primeiramente foi calculada a densidade, a partir da massa e da dimensão das amostras, pela equação:

$$d = \frac{m}{V} \quad 4.3$$

onde d é a densidade, m é a massa e V o volume da amostra.

Os valores de d encontrados para as amostras estão apresentados na tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Densidade das amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$

<i>Amostra</i>	<i>d (g/cm³)</i>
YBC Puro	$5,0203 \pm 0,12$
YBC/ Ag L1	$6,0065 \pm 0,90$
YBC/ Ag L2	$6,0729 \pm 0,85$
YBC/ Ag L3	$5,9074 \pm 0,10$

Observam-se nesta tabela, que os valores para densidade das amostras com prata são bem maiores que para a amostra pura, de acordo com os valores apresentados na literatura [58]. A incorporação de prata aumenta a densidade das amostras. Porém, a variação dos valores de densidade das amostras pode ser também atribuída à diferença de composição química entre a fase Y123 e a fase Y123/Ag e também à forma como a prata se distribui na matriz, ocupando poros e regiões intergranulares. Através das imagens de microscopia, é possível observar que a distribuição da prata na matriz ocorre de forma homogênea, contribuindo com a minimização do tamanho e quantidade de poros na amostra. Como a densidade é influenciada pela porosidade do material, é possível inferir que as amostras L1, L2 e L3 dopadas com prata são menos porosas do que a amostra pura.

4.3 – Propriedades Supercondutoras

4.3.1 – Resistividade Elétrica

As amostras utilizadas nas medidas de resistividade elétrica foram preparadas de acordo com a técnica descrita no capítulo 3. Para cada amostra foi realizada uma série de medidas de resistividade elétrica, onde foram aplicadas intensidades de corrente de 10 e 100 mA, correspondentes, em média, a uma densidade de corrente da ordem de 140 mA/cm^2 e 1400 mA/cm^2 respectivamente.

A figura 4.12 apresenta os resultados das medidas de resistividade elétrica obtidos para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ com corrente aplicada de 10 mA.

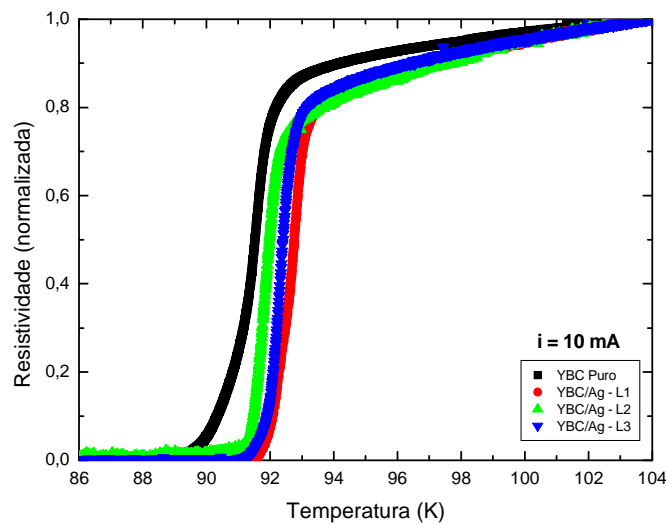


Figura 4.12 – Medidas de resistividade elétrica para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ com $i = 10 \text{ mA}$

Analisando as curvas de resistividade em função da temperatura é possível observar que: i) a resistividade no estado normal é menor para as amostras contendo prata; ii) o valor da temperatura crítica T_c para as amostras com prata é ligeiramente maior relativamente à amostra pura e, iii) o valor da temperatura crítica T_{c0} , a qual indica o estado de resistência nula, é maior para as amostras contendo prata.

Conforme a revisão apresentada no capítulo 2 a adição da prata ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ minimiza as ligações fracas entre os grãos supercondutores. As medidas da resistividade elétrica em função da temperatura apresentadas na figura 4.12, corroboram com esta observação. O intervalo de temperaturas no qual ocorre a transição supercondutora é mais largo para a amostra pura quando comparado com as amostras contendo prata. É possível observar que o valor da temperatura crítica T_c , que determina o início da transição normal-supercondutora, é pouco alterado pela presença da prata no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Por outro lado, o valor da temperatura crítica T_{c0} , que determina o estabelecimento do estado supercondutor em todo o volume da amostra, apresenta valores menores para as amostras contendo prata. A presença das ligações fracas nos sistemas policristalinos tem como efeito alargar o intervalo de temperaturas no qual ocorre a transição normal-supercondutora, deslocando o início do estado de resistência nula para temperaturas mais baixas [33]. A presença da prata no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ reduz a presença das ligações fracas exigindo assim um menor intervalo de temperatura para que a transição supercondutora se complete. Este efeito pode ser também observado na figura 4.13, a qual apresenta as derivadas da resistividade em função da temperatura para as curvas da figura 4.12.

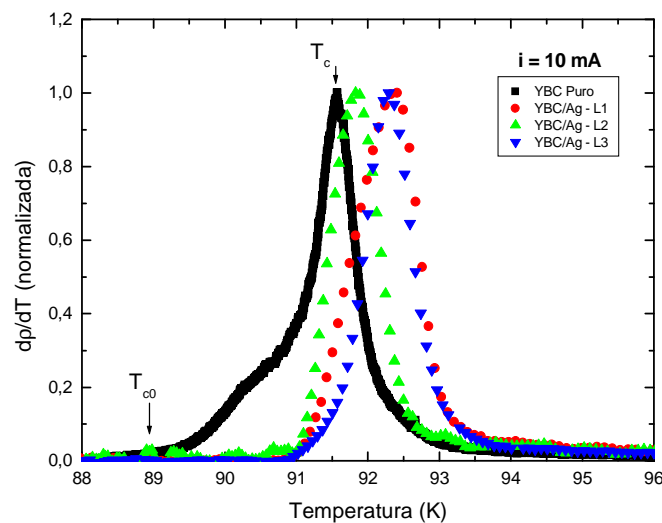


Figura 4.13 – Derivada da resistividade dp/dT , em função da temperatura para $i = 10 \text{ mA}$

Nesta figura é possível observar o efeito provocado pelas ligações fracas entre os grãos na transição normal-supercondutora. Na amostra pura este efeito acentua o caráter de uma transição supercondutora em duas etapas, exibindo um pico secundário. Nas amostras com prata esse efeito é minimizado não sendo evidente a presença do pico secundário. Estas observações são coerentes com as análises da topologia superficial das amostras, onde foi observado que a prata distribui-se de forma aleatória na matriz supercondutora, preenchendo regiões entre grãos que na amostra pura são constituídas por ligações fracas.

A figura 4.14 apresenta as curvas de resistividade em função da temperatura para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ com intensidade de corrente aplicada de 100 mA. Nos sistemas supercondutores cerâmicos, em especial os policristalinos, nos quais os grãos supercondutores são fracamente acoplados, a transição supercondutora apresenta dependência com a intensidade da corrente aplicada [33]. O aumento da intensidade da corrente aplicada provoca um alargamento no intervalo de temperaturas no qual ocorre a transição normal-supercondutora, acentuando o caráter de uma transição em dois estágios. Este efeito é mais intenso nas regiões de baixa temperatura onde as ligações fracas entre os grãos supercondutores são quebradas pela corrente elétrica e, desta forma aumentando o intervalo de temperaturas necessário para o estabelecimento do estado supercondutor em todo o volume da amostra.

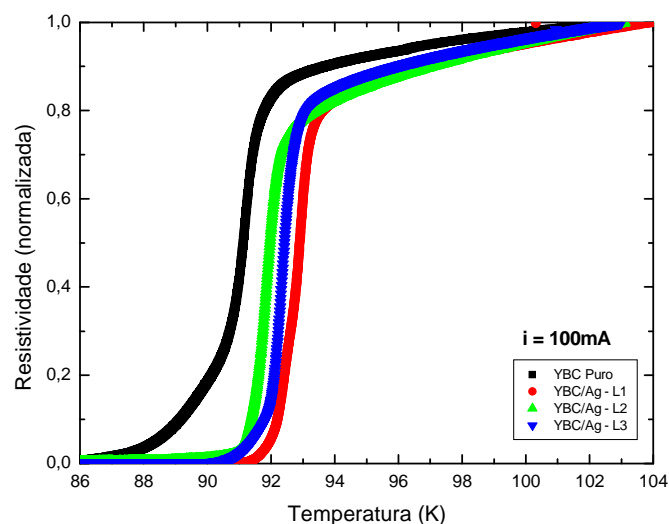


Figura 4.14 – Medidas de resistividade elétrica para as amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ com $i = 100 \text{ mA}$

É possível observar na figura 4.14 que a curva de resistividade elétrica em função da temperatura para amostra pura é a mais afetada pelo aumento na intensidade da corrente elétrica, apresentando um acentuado alargamento na transição supercondutora, quando comparada com a curva de resistividade em função da temperatura com $i = 10$ mA, apresentada na figura 4.12. Nas amostras contendo prata o comportamento das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura com $i = 100$ mA não difere muito do apresentado na figura 4.12 onde $i = 10$ mA. Os valores de T_c e de T_{c0} são pouco alterados. Estes resultados mostram que a presença de prata na matriz supercondutora minimiza a presença das ligações fracas, o que implica em acoplamento mais efetivo entre os grãos, tornando-os menos sensíveis às variações de corrente elétrica aplicada.

A figura 4.15 apresenta a derivada dp/dT das curvas apresentadas na figura 4.14, para $i = 100$ mA.

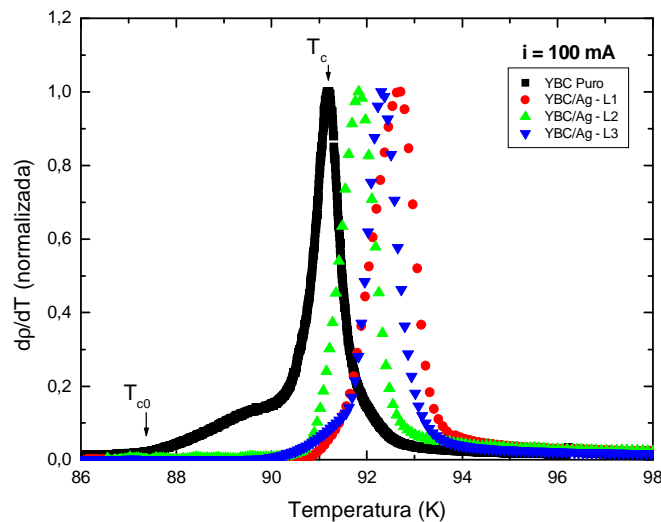


Figura 4.15 – Derivada da resistividade dp/dT , em função da temperatura para $i = 100$ mA

Nesta figura é possível observar com mais detalhes o efeito da corrente na transição normal-supercondutora. A temperatura de transição (T_c) é pouco afetada pela adição da prata, entretanto a temperatura de resistência nula (T_{c0}) é significativamente afetada quando comparada à amostra pura.

Medidas de resistividade elétrica no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mostram que a transição de fase normal-supercondutora ocorre em duas etapas, o que é mais evidente na curva dp/dT [17]. A presença de dois picos é evidente na curva referente à amostra pura. Dentro deste modelo de transição supercondutora, o primeiro pico, em temperatura mais elevada, corresponde à transição supercondutora dentro dos grãos, e o segundo pico registra o estabelecimento de um estado supercondutor com coerência de longo alcance, obtido através da ativação das ligações fracas entre os grãos supercondutores [2]. Os resultados comprovam que a adição da prata ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tende a suprimir este caráter da transição em duas etapas, com a diminuição das ligações fracas devido à distribuição de Ag nos contornos de grãos. Esse comportamento fica mais evidente nas curvas apresentadas na figura 4.15, com aplicação de corrente de 100 mA.

Os valores para T_c e T_{c0} resultantes das análises das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura são apresentados na tabela 4.7. Para a determinação dos valores, foi considerado como T_c o ponto de máximo das curvas de derivada dp/dT , e T_{c0} o ponto onde dp/dT se anula.

Tabela 4.7 – Temperatura crítica T_c e T_{c0} das amostras

	<i>Amostra Pura</i>		<i>Amostra L1</i>		<i>Amostra L2</i>		<i>Amostra L3</i>	
<i>i (mA)</i>	T_c (K)	T_{c0} (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)	T_c (K)	T_{c0} (K)
10	91,6	89,0	92,5	91,0	91,8	91,0	92,3	91,0
100	91,4	87,5	92,8	90,9	92,0	90,8	92,5	90,5

Comparando os valores apresentados na tabela 4.7 é possível observar que as amostras dopadas com Ag são menos sensíveis aos efeitos de corrente aplicada. Estes resultados demonstram que a prata melhora o acoplamento entre os grãos supercondutores, e assim, são reduzidas as ligações fracas.

É oportuna uma breve discussão sobre as pequenas variações observadas em T_c . A adição de prata ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ não foi feita de forma a substituir átomos de cobre

por átomos de prata. Na literatura são encontrados trabalhos em que a prata é adicionada ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de forma análoga a realizada neste trabalho [24, 26, 33] e trabalhos onde a prata é introduzida de forma a substituir átomos de cobre, passando o composto a ser expresso como $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x)\text{O}_{7-\delta}$ [62]. Quando a prata é adicionada ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ resultando em compósitos do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$ é esperado que a prata não entre na estrutura cristalina em substituição ao átomo de cobre. Entretanto esta é uma questão ainda não bem esclarecida. Existem trabalhos que relatam a presença da prata na matriz supercondutora e também nas cadeias de Cu-O, substituindo o átomo de cobre [52, 62] e, outros relatando somente a presença da prata na matriz supercondutora [33, 39, 56]. Com as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, a presença de prata na estrutura do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ não foi determinada. Entretanto dois resultados podem levar ao questionamento da presença ou não da prata na estrutura cristalina do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. As análises da difração de raios X fornecem uma pequena variação no valor dos parâmetros de rede, eixo c . Estes resultados podem ser um indicativo de que a prata entrou na estrutura cristalina [48]. Entretanto, uma análise mais precisa e detalhada dos difratogramas de raios X seria necessária para lograr um resultado conclusivo. Os valores de temperatura crítica, obtidos a partir das curvas de resistividade elétrica em função da temperatura também podem indicar a presença da prata na estrutura cristalina. Trabalhos que tratam da substituição do átomo de cobre pelo átomo de prata na estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ relatam que há um aumento em T_c [62]. Entretanto não dispomos de evidências suficientes para afirmar que a prata entrou na estrutura cristalina do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

4.3.2 – Susceptibilidade Magnética

Na figura 4.16 estão representadas as curvas de susceptibilidade magnética (χ) em função da temperatura para todo o conjunto de amostras. As curvas FC e ZFC foram obtidas aquecendo o sistema e com campo aplicado de intensidade 10 G. Em geral, devido aos efeitos de aprisionamento de vórtices [2], a magnetização FC é menor que a ZFC [19].

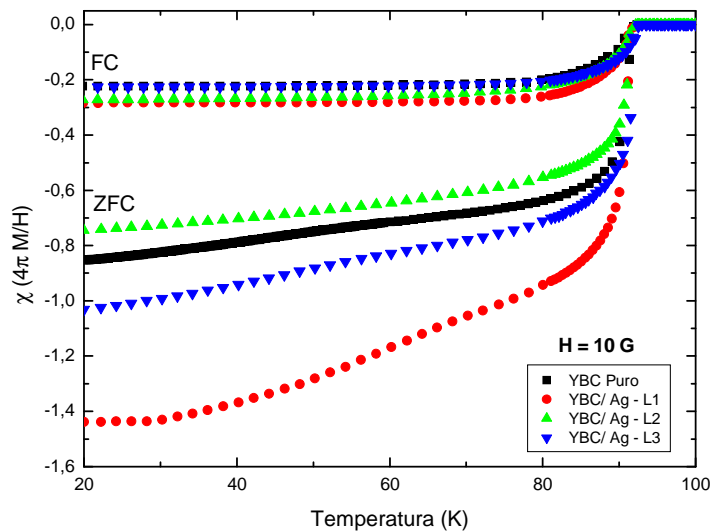


Figura 4.16 – Curvas FC e ZFC para as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$

As curvas de susceptibilidade magnética confirmam os valores de temperatura crítica, T_c , obtidos a partir das medidas de resistividade elétrica em função da temperatura.

É possível observar que para temperaturas menores que a temperatura crítica, as amostras contendo prata apresentam sinais diamagnéticos maiores que o sinal da amostra pura. O comportamento magnético de amostras sinterizadas é influenciado pela presença de ligações fracas no sistema [65]. Para baixos campos aplicados, o comportamento magnético de amostras sinterizadas pode ser compreendido a partir do fraco acoplamento entre os grãos. É razoável então, supor que esta diferença observada no comportamento diamagnético das amostras seja atribuída à presença da prata nas regiões intergranulares.

4.3.3 – Corrente Crítica

Os valores de corrente crítica para as amostras foram obtidos a partir da realização de ciclos de histerese magnética. Os ciclos foram realizados a temperatura constante e igual a 15 K abrangendo um intervalo de campos magnéticos de 0 T até 5 T. A penetração de um campo magnético no interior de um supercondutor apresenta diferentes respostas em função da geometria da amostra, característica que está relacionada a um fator desmagnetizante [19]. A amostra é tratada como sendo homogênea para que se possa considerar que a penetração do campo é igual em todos os grãos. Os perfis de penetração do campo magnético podem ser descritos por modelos de estado crítico que consideram as modificações no sistema a partir da magnetização. Um modelo frequentemente utilizado é o modelo de Bean [66, 2, 19], o qual considera que a penetração do campo magnético no interior do volume da amostra ocorre de forma linear, e nessa região surge uma densidade de corrente com módulo igual à densidade de corrente crítica J_c . A figura 4.17 apresenta os ciclos de histerese obtidos para as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$ em temperatura fixa de 15 K, e a diferença de magnetização ΔM .

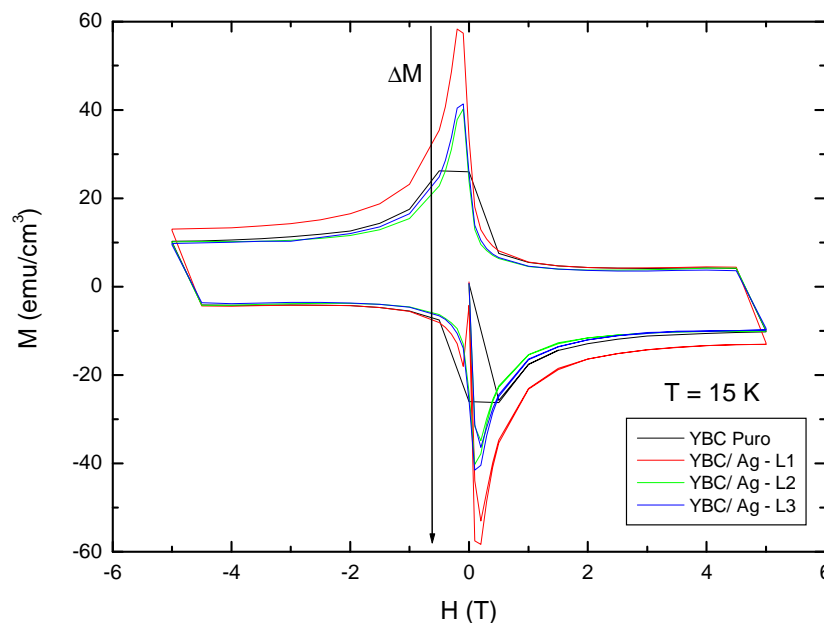


Figura 4.17 – Ciclos de histerese para as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$. Em destaque, região de ΔM

A partir da diferença de magnetização (ΔM) e, utilizando-se o Modelo de Bean [66], é possível obter o valor da densidade de corrente crítica e J_c , com auxílio da equação:

$$J_c = \frac{20 \Delta M}{d} \quad 4.4$$

onde d é a dimensão da amostra.

A densidade de corrente crítica é uma propriedade que depende fortemente da microestrutura da amostra: tamanho dos grãos supercondutores, a presença de poros, a presença de fases espúrias, as ligações fracas entre os grãos supercondutores, micro-rachaduras, etc. Um fator que limita J_c é a presença das ligações fracas. Observa-se que amostras policristalinas apresentam ciclos de histerese muito largos, quando comparados com ciclos de histerese de amostras texturizadas ou monocristalinas. [19]

Os valores obtidos para J_c , a partir dos ciclos de histerese magnética, são apresentados na figura 4.18.

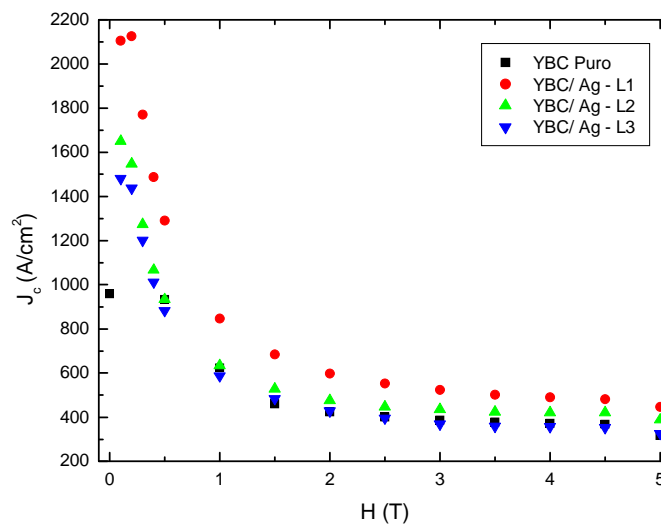


Figura 4.18 – Densidade de corrente crítica para as amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Ag$

O valor da densidade de corrente para a amostra pura em campo nulo é da ordem de $1000 A/cm^2$, enquanto que para as amostras dopadas com prata estes valores são superiores, variando entre 1400 e $2100 A/cm^2$, valores estes coerentes com os valores apresentados na literatura [59]. Os altos valores de J_c em campo nulo para as amostras contendo prata podem ser entendidos como resultado da formação de uma nova estrutura [28]. Nesta estrutura as

ligações fracas entre grãos são substituídas pelas inclusões de prata, a densidade e o tamanho de poros são reduzidos e as propagações de micro-rachaduras são inibidas.

Por outro lado, quando a intensidade do campo aplicado é aumentada, J_c decresce rapidamente apresentando um comportamento aproximadamente exponencial. O aumento da intensidade do campo aplicado provoca uma redução na eficiência dos centros de aprisionamento de vórtices. Observa-se que para valores de campo aplicado maiores que 0,5 T os valores de J_c , para as amostras L2, L3 e pura, são muito próximos, enquanto que para a amostra L1 são sensivelmente maiores.

Os resultados apresentados na figura 4.18 concordam com o fato que a adição de prata ao composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ reduz as ligações fracas, a quantidade e tamanho dos poros e inibe a propagação de micro-rachaduras.

Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo experimental sistemático sobre os efeitos da adição da prata ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Foram processados três lotes de amostras por diferentes processos: no lote L1 foi adicionado Ag_2O à fase Y123 previamente preparada; no lote L2, foi adicionado Ag_2O aos compostos precursores; e no lote L3, foi adicionada Ag metálica à fase Y123. A caracterização dessas amostras foi realizada com auxílio de diferentes técnicas, e os resultados foram confrontados com a amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puro.

Em relação aos resultados obtidos, as principais conclusões sobre os efeitos da adição de prata ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ são resumidas abaixo.

i) Difração de Raios X

Foram indexados os planos referentes aos compostos $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ag}$, confirmando a estrutura ortorrômbica dos compostos. Os valores calculados para os parâmetros de célula unitária também confirmam a estrutura ortorrômbica. A adição da prata ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ não modifica a estrutura cristalina do composto. A variação observada no parâmetro c pode indicar que a prata entrou na estrutura do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em substituição ao átomo de cobre. Entretanto esta observação não é conclusiva.

ii) Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV possibilitaram a observação da distribuição da prata na matriz supercondutora. A prata se distribuiu de forma aleatória por toda a superfície nas amostras, tende a ocupar poros e as regiões intergranulares, reduz a quantidade e o tamanho dos poros e inibe a propagação de micro rachaduras.

iii) Análise por EDS

As análises por EDS não detectaram a presença de prata na estrutura do composto. Revelaram a presença de prata segregada e também de fases secundárias de CuO .

iv) Calorimetria Diferencial e Termogravimetria

Os resultados da análise térmica diferencial, DTA, mostram que a adição da prata ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ provoca uma redução na sua temperatura de fusão da ordem de 35 °C.

Resultados da análise termogravimétrica, TGA, revelam uma perda de massa durante o processo de aquecimento das amostras. A perda de massa observada é provocada pela perda do oxigênio das amostras, em especial, aquelas quantidades localizadas nas regiões intergranulares e poros.

v) Propriedades Mecânicas

As análises feitas a partir dos ensaios de indentação instrumentada mostram que a adição da prata ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ produz uma sensível melhora em suas propriedades mecânicas. A adição da prata reduz a dureza do composto. Os resultados para o módulo de elasticidade confirmam que a prata aumenta a elasticidade do material. A tenacidade à fratura não pôde ser calculada porque não se formaram trincas radiais nas amostras.

vi) Propriedades Supercondutoras

a) Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura mostram que a adição da prata ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: reduz a resistividade elétrica no estado normal; torna a transição normal-supercondutora mais estreita, tornando o caráter de uma transição granular menos evidente; reduz os efeitos de corrente elétrica e provoca pequenas variações em T_c . Estas observações indicam que a adição da prata ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ melhora o acoplamento entre grãos reduzindo as ligações fracas entre eles. Estas observações são reforçadas pelas imagens de microscopia eletrônica. As

pequenas variações observadas em T_c podem ser um indicativo de que a prata entrou na estrutura do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, contudo esta observação não é conclusiva.

b) Susceptibilidade Magnética

As medidas de susceptibilidade magnética confirmam os valores de T_c obtidos com as medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. As diferenças observadas nas respostas diamagnéticas indicam que a adição da prata ao sistema $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ melhora o acoplamento entre os grãos.

c) Corrente Crítica

Os dados obtidos para a densidade de corrente crítica, J_c , a partir dos ciclos de histerese magnética mostram que a adição de prata ao composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ provoca um sensível aumento nos valores de J_c . Este resultado constitui mais uma confirmação de que a presença da prata na matriz de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ reduz as ligações fracas, a quantidade e tamanho dos poros e inibe a propagação de micro-rachaduras.

vii) Métodos de Processamento

Analisando o conjunto de dados obtidos sobre as amostras dopadas com prata é possível concluir que, de maneira geral, a adição de prata ao composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ contribui para a melhora das propriedades supercondutoras e mecânicas do composto. As amostras estudadas apresentaram diferentes resultados conforme a propriedade analisada. Do ponto de vista das propriedades mecânicas as amostras do lote L2 apresentaram melhores resultados do que as amostras dos lotes L1 e L3; curvas de resistividade elétrica e suas derivadas mostram que as amostras do lote L1 foram mais eficientes na minimização dos efeitos provocados pelas ligações fracas e pela corrente elétrica aplicada sobre a transição supercondutora; curvas de magnetização e de corrente crítica mostram que as amostras do lote L1 apresentam um comportamento

diamagnético mais eficiente e também uma maior capacidade de transportar corrente elétrica na presença de campo magnético.

Portanto, as amostras do lote L1 foram, na média, as que melhores resultados apresentaram. Podemos assim concluir que o processamento de compósitos do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}/\text{Ag}$, a partir da adição de óxido de prata (Ag_2O) ao composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ previamente preparado, foi mais eficiente na melhora das propriedades do composto.

Sugestão para trabalhos futuros

Conforme discutido ao longo deste trabalho, existem muitas controvérsias sobre a presença da prata na estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ substituindo o átomo de cobre. Como sugestão, propomos um estudo sobre a presença, ou não, da prata na estrutura do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, e suas implicações nas propriedades estruturais e supercondutoras do composto. Para tanto, amostras poderiam ser preparadas na forma policristalina e/ou texturizada, repetindo os processamentos das amostras dos lotes L1 e L2 e um terceiro lote de amostras, no qual a prata seria adicionada de forma a substituir parcialmente os átomos de cobre.

Com as amostras processadas poderiam ser realizadas:

- i) Análises de raios X e microscopia eletrônica de varredura acompanhada de EDS para investigar qual ou quais das formas de processamento das amostras possibilita ou não a presença da prata na estrutura do composto.

As amostras nas quais forem determinados átomos de prata substituindo átomos de cobre propõe-se:

- ii) Estudo das flutuações na condutividade elétrica dos compostos com o objetivo de conhecer os efeitos da prata sobre os expoentes críticos observados na transição resistiva normal–supercondutora. Este estudo pode ser feito a partir de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura e também de magnetoresistência.
- iii) Estudo das irreversibilidades magnéticas.

Referências Bibliográficas

- [1] – BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. **Possible High T_c Superconductivity in the La-Ba-Cu-O System.** Phys. B – Condensed Matter, **64** (1986) 189.
- [2] – CYROT, M; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials.** Continental Press, World Scientific, Singapore, 1992.
- [3] – CHU, C.W. et al. **Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure.** Phys. Rev. Lett, **58** (1987) 908.
- [4] – MAEDA, H. et al. **A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element.** Jpn. J. Appl. Phys., **27** (1988) L209.
- [5] – SHENG, Z. Z.; HERMANN, A. M. **Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system.** Nature, **332** (1988) 55.
- [6] – HERMANN, A. M. et al. **Magnetization of the 120-K Tl-Ca-Ba-Cu-O superconductor.** Phys. Rev. B, **37** (1988) 9742.
- [7] – SHILLING, A. et al. **Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system.** Nature, **363** (1993) 56.
- [8] – Superconductors. Disponível em: <<http://www.superconductors.org>>
- [9] – TESTARDI, L. R.; WERNICK, J. H.; ROYER, W. A. **Superconductivity with onset above 23° K in NbGe sputtered films.** Solid State Commun., **15** (1974).
- [10] – BENO, M. A. et al. **Structure of the single-phase high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.** Appl. Phys. Lett., **51** (1987) 57.

- [11] – FRIEDMANN, T. A. et al. **Direct measurement of the anisotropy of the resistivity in the a - b plane of twin-free, single-crystal, superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.** Phys. Rev. B, **42** (1990) 6217.
- [12] – SHI, D. et al. **Crystal defects and critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.** Supercond. Sci. Technol., **3** (1990) 457.
- [13] – RODRIGUES JR, P. **Irreversibilidades Magnéticas e Flutuações na Condutividade Elétrica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** - Tese de Doutorado, IF/UFRGS, (1994).
- [14] – ITO, T. et al. **Normal-state conductivity between CuO_2 planes in copper oxide superconductors.** Nature, **350** (1991) 596.
- [15] – SALAMON, M. B. et al. **Effect of magnetic fields on the specific heat of a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal near T_c .** Phys. Rev. B, **38** (1988) 885.
- [16] – PUREUR, P. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores, Parte I: Supercondutividade**, IF/UFRGS, Porto Alegre, (2004).
- [17] – COSTA, R. M. **Flutuações na Condutividade Elétrica do YBaCuO na presença de Campo Magnético** – Tese de Mestrado, IF/UFRGS, (1993).
- [18] – HIKITA, M.; SUZUKI, M. **Magnetoresistance and thermodynamic fluctuations in single-crystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.** Phys. Rev. B, **39** (1989) 4756.
- [19] – MURAKAMI, M. **Melt Processed High-Temperature Superconductors**, World Scientific, Singapore, (1992).
- [20] – CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering: an introduction**, New York: Jhon Wiley and Sons, (2002).
- [21] – DUBIEL, A. S. **Propriedades Mecânicas de Junções Supercondutoras de YBCO** – Tese de Mestrado, UFPR, (2005).

- [22] – SHACKELFORD, J. F. **Introduction to Materials Science for Engineers**, New Jersey: Meg Weist (1996).
- [23] – KARACA, I. et al. **Effect of Ag₂O addition on the intergranular properties of the superconducting Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system**. Supercond. Sci. Technol., **16** (2003) 100.
- [24] – HANIC, F. et al. **Identification of single-domain structures in the system YBaCuO-Ag by magnetization measurements**. Measurement Science Review, **1** (2001) 49.
- [25] – JUNG, J. et al. **Flux motion, proximity effect, and critical current density in YBaCuO/ silver composites**. Phys. Rev. B, **42** (1990) 6181.
- [26] – JOO, J. et al. **Improvement of mechanical properties of YBCO/ Ag composites superconductors made by mixing with metallic Ag powder and AgNO₃ solution**. Supercond. Sci. Technol., **11** (1998) 645.
- [27] – MENDONZA, E. et al. **Critical current enhancement in YBCO-Ag melt-textured composites: influence of microcrack density**. Physica C, **334** (2001) 7.
- [28] – SVISTUNOV, V. M. et al. **Contact phenomena in Ag-YBCO composites**. Physica C, **303** (1998) 177.
- [29] – HIKICHI, Y. et al. **Property and Structure of YBa₂Cu₃O_x-Ag Composites Prepared from Nitrate Solutions**. J. Appl. Phys. **29** (1990) L1615.
- [30] – LIN, J. J. et al. **Superconducting Property and Structure Studies of YBa₂Cu₃O_{7-y}-Ag₂O Composites**. J Appl. Phys. **29** (1990) 497.
- [31] – DRIESCHE, I. V. et al. **Proceedings of the 2nd International Conference on Measurement**. Smolenice (1999) 191.
- [32] – HANLON, L. et al. **Silver substitution for Copper in Y₁Ba₂Cu₃O_{7-y}**. Appl. Supercond., **1** (1993) 1939.

- [33] – SALAMATI, H. et al. **Investigation of weak links and the role of silver addition on YBCO superconductors.** Supercond. Sci. Technol., **14** (2001) 816.
- [34] – REICH, S.; VERETNIK, D. **Magnetic suspension, critical current, and morphology in YBa₂Cu₃O_{7-x} silver composites.** J. Appl. Phys., **72** (1992) 4805.
- [35] – SINGH, J. P. et al. **Effect of silver and silver oxide additions on the mechanical and superconducting properties of YBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductors.** J. Appl. Phys., **66** (1989) 3154.
- [36] – MARTÍNEZ, B. et al. **Critical currents and pinning mechanisms in directionally solidified YBa₂Cu₃O₇-Y₂BaCuO₅ composites.** Phys. Rev. B, **53** (1996) 2797.
- [37] – LEE, D.; SALAMA, K. **Enhancements in current density and mechanical properties of YBaCuO/ Ag composites.** J. Appl. Phys., **29** (1990) L2017.
- [38] – WANG, M. J. et al. **Transport and magnetic study of YBaCuO/ Ag composites.** Physica C, **185-9** (1991) 2417.
- [39] – DE, U.; NATARAJAN, S; SEIBT, E. W. **Characterization of pure YBCO and its silver added ceramic composites by Auger electron spectroscopy.** Physica C, **183** (1991) 83.
- [40] – TAYLOR, C. R.; GREAVES, C. **The synthesis and structural characterization of Ag-doped YBaCuO.** Physica C, **235-40** (1992) 853.
- [41] – PETRISOR, T.; GIURGIU, A.; CIONTEA, L. **Magnetic field dependence of critical current in YBCO/ Ag system.** Appl. Supercond., **1** (1993) 1219.
- [42] – ROPERS, B.; CARMONA, F.; FLANDROISS, S. **Phenomenological approach to the resistive transition of YBaCuO-Ag superconducting random composites.** Physica C, **204** (1992) 71.

- [43] – REICH, S.; FELNER, I. J. **Nonrandom ceramic superconductor-metal composites.** Appl. Phys., **67** (1990) 388.
- [44] – DZHAFAROV, T. D.; YILMAZLAR, M. **The effect of Ag electromigration on the properties of BiPbSrCaCuO.** Physica C, **292** (1997) 140.
- [45] – MOGILKO, E.; SCHLESINGER, Y. **The AgNO₃: route to the YBCO/Ag composite: structural and electrical properties.** Supercond. Sci. Technol., **10** (1997) 134.
- [46] – VERDYAN, A.; AZOULAY, J.; LAPSKER, I. **Superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin film grown on metallic film evaporated on MgO.** Physica C, **351** (2001) 49.
- [47] – DIKO, P. et al. **Influence of silver addition on cracking in melt-grow YBCO.** Physica C, **363** (2001) 60.
- [48] – GORUR, O. et al. **Investigation of some physical properties of silver diffusion-doped YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductors.** Supercond. Sci. Technol., **18** (2005) 1233.
- [49] – KRABBES, G. et al. **(RE)BaCuO/Ag composites: fundamentals of processing, microstructure and control of properties.** Supercond. Sci. Technol., **15** (2002) 665.
- [50] – BEHERA, D.; MISHRA, N. C. **Granularity controlled percolative current conduction in YBa₂Cu₃O₇/Ag composite thick films.** Supercond. Sci. Technol., **15** (2002) 72.
- [51] – NGUYEN-VAN-HUONG, C. et al. **Incorporation of silver in DyBa₂Cu₃O_{7-δ} ceramics. Correlation between superconducting properties and microstructure.** Supercond. Sci. Technol., **10** (1997) 85.
- [52] – ZHANG, C. H.; KULPA, A.; CHAKLADER, A. C. D. **Silver solubility in YBaCuO.** Physica C, **252** (1995) 67.
- [53] – DZHAFAROV, T. D. et al. **The effect of Au diffusion on structural and superconducting properties of YBaCuO.** Mater. Lett., **25** (1995) 81.

- [54] – HARNOIS, C. **Attempts and success in texturing large single domains of cerium and silver doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$** . Supercond. Sci. Technol., **15** (2002) 864.
- [55] – KOHAYASHI, S. et al. **Large domain growth of Ag-doped YBaCuO-system superconductor**. Mater. Sci. Eng., B **53** (1998) 70.
- [56] – NAKAMURA, Y. et al. **Phase relation in Y211-Y123-Ag system and morphology of silver in Y123 crystal**. Physica C, **294** (1998) 302.
- [57] – ZHAO, Y.; CHEMG, C. H.; WANG, J. S. **Roles of silver doping on joins and grain boundaries of melt-textured YBCO superconductor**. Supercond. Sci. Technol., **18** (2005) S34.
- [58] – FUJIMOTO, H. **Flexural strength of melt-processed Y-Ba-Cu-O bulk superconductors with Ag addition measures at 77K**. Supercon. Sci. Technol., **16** (2003) 1115.
- [59] – SHEAHEN, T. P. **Introduction to High-Temperature Superconductivity**. Plenum Press, New York, (1994).
- [60] – PUREUR, P.; OSTERMANN, F. **Supercondutividade - Temas Atuais de Física**. Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [61] – AZAMBUJA, P.; RODRIGUES JR, P.; NUNES, J. S. **Efeitos da adição de prata em supercondutores $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$** . Publicatio UEPG, Ciências Exatas e da Terra, **12**, **3** (2006) 43.
- [62] – JOO, J. et al. **Effect of silver solubility on microestructure and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Ag}_x\text{O}_{7-\delta}$ superconductors**. J. Appl. Phys. **71** (5) (1992) 2351.
- [63] – MIKOWSKI, A. **Propriedades Nanomecânicas e Processos de Fratura de Materiais Lamelares** - Tese de Doutorado, UFPR (2008).

[64] – SOUZA, G. B. et al. **Nanomechanical properties on rough surfaces**. Materials Research, **9** (2006) 159.

[65] – CHENG, C. H.; ZHU, X. T.; ZHAO, Y. **Chemical preferential doping in grain boundaries of melt textured $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors**. Supercond. Sci. Technol. **16** (2003) 130.

[66] – BEAN, C. P. **Magnetization of High-Field Superconductors**. Rev. Mod. Phys., **36** (1964) 31.