

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

LINCOLN BRUM LEITE GUSMÃO PINHEIRO

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE FENÔMENOS
CRÍTICOS DO SISTEMA SUPERCONDUTOR $(Y - Er)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$**

**PONTA GROSSA
2010**

LINCOLN BRUM LEITE GUSMÃO PINHEIRO

**PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE
FENÔMENOS CRÍTICOS DO SISTEMA SUPERCONDUTOR**
 $(Y - Er)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

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. Alcione Roberto Jurelo

PONTA GROSSA
2010

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor de Processos Técnicos BICEN/UEPG

P654p

Pinheiro, Lincoln Brum Leite Gusmão

Processamento, caracterização e estudo de fenômenos críticos do sistema supercondutor (Y – Er) $Ba_2 Cu_3 O_{7-\delta}$. / Lincoln Brum Leite Gusmão Pinheiro. Ponta Grossa, 2010.

144f.

Dissertação (Mestrado em Ciências , área de concentração Física), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo

1. Método da semente. 2. Fenômenos críticos. 3. Propriedades mecânicas. 4. Érbio. I. Jurelo, Alcione Roberto. II. T.

CDD: 537.623

TERMO DE APROVAÇÃO

LINCOLN BRUM LEITE GUSMÃO PINHEIRO

“PROCESSAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE FENÔMENOS CRÍTICOS DO SISTEMA SUPERCONDUTOR (Y-Er) Ba₂ Cu₃ O_{7-δ}”

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. Alcione Roberto Jurelo
Departamento de Física, UEPG/ PR



Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi
Universidade Federal do Paraná- UFPR/ PR



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

Ponta Grossa, 09 de abril de 2010

DEDICATÓRIA

Para Dayana e nossa Família.

AGRADECIMENTOS

À Inteligência Suprema, Causa Primária de todas as coisas e seres, por mais esta oportunidade.

Ao Professor Dr. Alcione Roberto Jurelo, pela fé no crescimento intelectual de seus alunos, pela orientação séria e comprometida, e pelo apoio incondicional.

Ao Professor Dr. Pedro Rodrigues Jr., pela disponibilização das amostras e pela dedicação ao aprendizado dos alunos do laboratório.

À Professora Rosângela Menegotto Costa, pelo incentivo ao desenvolvimento de um senso crítico científico, e por todas as contribuições ao trabalho e ao aprendizado.

Ao Professor Dr. Francisco Carlos Serbena, pelas grandes contribuições com o trabalho e pelo forte incentivo ao desenvolvimento intelectual e pessoal dos seus alunos.

Ao Professor Dr. Carlos Eugênio Foerster, pelos ensaios e a física do Labnano da UFPR.

Ao Professor Dr. Paulo Pureur Neto e ao doutorando Jorge Luiz Pimentel, pelas medidas de magnetização e cordial hospitalidade no Instituto de Física da UFRGS.

Ao Professor Dr. André Victor e ao Maurício, pela enorme contribuição com meu aprendizado em DRX.

Ao Professor Dr. Carlos Maurício Lepiensi, pelas importantes lições de física dos materiais e colaborações neste trabalho.

Ao Professor Dr. Luiz Antônio Bastos Bernardes, pela grande contribuição com a linguagem científica, minha e do trabalho, e pela paciência.

Ao Professor Dr. Adilson Luiz Chinellato, pelas grandes contribuições nas análises dos resultados e pelas paciosas explicações a respeito dos materiais.

Aos colegas do mestrado e do laboratório, sem os quais eu certamente não teria transposto os primeiros meses do mestrado.

À Josecler do DEFIS, pelo socorro pronto para todos os alunos.

Aos professores da Coordenação de Mecânica da UTFPR, em especial ao Davi, ao Ira, ao Fábio e ao Okida, pelo imenso apoio nas aulas e na realização do mestrado.

Aos meus pais, Luiz Alberto e Lindalva, pelo dom da vida, pelo heróico esforço no começo da família, no amor e carinho dedicados até a vida adulta de seus filhos.

À Dayana e à Joanna, pelo amor, carinho e companheirismo da nossa família.

Às minhas irmãs e ao meu irmão Pedro pela salutar companhia.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Resumo

O presente trabalho apresenta o efeito da substituição do érbio nas propriedades mecânicas de amostras texturizadas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. As referidas propriedades foram estudadas tanto ao longo de planos paralelos ao plano de condução ab , quanto ao longo dos planos $a(b)c$. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, análise EDS, medidas de resistividade elétrica e medidas de magnetização. As propriedades mecânicas foram estudadas por indentação instrumentada e microdureza Vickers. O padrão de difração de raios-X e a análise EDS revelaram a presença das fases Y-123, Y-211 e $BaCeO_3$. Notou-se que a substituição do érbio não afetou as propriedades supercondutoras. Não foi observada correlação entre a dureza e a orientação dos planos. Contudo, o módulo elástico mostrou-se anisotrópico, sendo 10 % maior no plano $a(b)c$ que no plano ab . A tenacidade à fratura também apresentou anisotropia. A adição de 5 % de érbio não evidenciou nenhuma mudança significativa nas propriedades mecânicas, reproduzindo o conhecido para o YBCO puro texturizado. Também, foi estudado o efeito das flutuações térmicas sobre a condutividade elétrica das amostras. Foram investigadas duas amostras com graus de desordem diferentes. Para analisar as leis de potência que regem a divergência da condutividade elétrica, nessas mesmas duas amostras, foram usadas a derivada da resistividade em função da temperatura ($d\rho/dT$) e a derivada logarítmica da condutividade em relação à temperatura ($-d(\ln \Delta\sigma)/dT$). Para a amostra extremamente granular, foi observado um regime do expoente $\lambda \cong 1.6 \pm 0.1$, para a configuração $J \parallel ab$. Para a amostra homogênea, as flutuações acima da temperatura crítica mostraram-se fortemente anisotrópicas: regimes Gaussianos foram observados para a configuração $J \perp ab$ e regimes genuinamente críticos para $J \parallel ab$. Os dados também evidenciaram uma transição que ocorre em dois estágios, entretanto, não foram identificados regimes em lei de potência na aproximação do estado de resistência nula.

Palavras-chave: Método da semente, fenômenos críticos, propriedades mecânicas, érbio.

Abstract

The effect of Er substitution on the mechanical properties of ab and $a(b)c$ planes of melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ is reported in the present work. The samples were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, resistivity measurements and mechanical properties by instrumented indentation and conventional Vickers measurement. The X-ray pattern and EDS analysis revealed the presence of Y-123, Y-211 and $BaCeO_3$. Er substitution did not affect the superconducting properties. No difference in hardness was observed for the ab and $a(b)c$ -plane. Elastic modulus of the $a(b)c$ -plane was 10 % higher than of the ab -plane. Difference in indentation fracture toughness obtained by conventional Vickers indentation of the ab and $a(b)c$ -planes was observed. The 5 % Er addition did not affect significantly the mechanical properties of melt-textured samples when compared with pure melt-textured $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. We have also studied fluctuations on the electrical conductivity in the samples. Two samples with different disorder states were studied. To identify power-law divergences of the conductivity, the results were analyzed in terms of the temperature derivative of the resistivity ($d\rho/dT$) and of the logarithmic temperature derivative of the conductivity ($-d(\ln \Delta\sigma)/dT$). For sample with extreme granularity, we have observed for $J \parallel ab$ configuration a regime corresponding to the exponent $\lambda \approx 1.6 \pm 0.1$. For homogeneous sample, the fluctuations above the critical temperature are highly anisotropic: Gaussian regimes are observed for $J \perp ab$ configuration and critical regimes for $J \parallel ab$ configuration. Also, the data showed the occurrence of a two-stage transition, but it was not observed power-law behavior in the regime of near-zero resistance state.

Key-words: Top Seed Melt Texturing, Critical Phenomena, Mechanical Properties, Erbium.

Lista de Figuras

1.1	(a) Estrutura tetragonal e (b) ortorrômbica para o sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. . .	24
1.2	Variação de T_C em função do parâmetro delta para o sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE=Y, Nd e Gd) [13].	27
1.3	Resistividade elétrica em função da temperatura para medidas ao longo dos eixos a , b e c de um monocristal sem maclas. Para uma amostra deficiente em oxigênio, a resistividade do eixo c se comporta como a curva tracejada (*) [7]. .	28
1.4	(a) Resistividade e b) derivada da resistividade $d\rho/dT$ em função da temperatura para uma amostra policristalina de YBCO [14].	29
1.5	Diagrama de fases para um supercondutor do tipo-II [7].	31
1.6	Medidas do calor específico em função da temperatura para um monocristal de YBCO, realizadas na presença de campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c [15].	32
2.1	Diagrama pseudo-binário para o composto Y-Ba-Cu-O. A região sombreada indica a faixa de temperaturas utilizada na texturização. As posições das linhas são aproximadas [8].	35
2.2	Tratamento térmico típico utilizado para texturização no método da semente. .	39
2.3	Fotografia de uma amostra texturizada pelo método da semente. Imagem cedida pelo Prof. Dr. Pedro Rodrigues Jr., DEFIS/UEPG.	40
2.4	Esquema de crescimento do monodomínio pelo método da semente [24].	41
2.5	Curva de tensão em função da deformação em um típico ensaio de compressão em materiais cerâmicos.	46
2.6	Desenho esquemático exibindo os principais componentes de um aparelho para medidas de indentação instrumentada [35].	49
2.7	Representação de uma seção de teste durante e após o ensaio de indentação instrumentada em um material elasto-plástico. Adaptado de [32].	50

2.8	Ilustração de uma curva de carregamento e descarregamento, onde o eixo x é a profundidade de contato e o eixo y a carga aplicada. A região sombreada indica a faixa de valores possíveis para h_C , que varia com o ϵ utilizado. Adpatado de [32].	51
3.1	Energia livre em função de Ψ , para temperaturas acima e abaixo de T_C [41]. . .	57
3.2	Etapas de um transição resistiva para uma amostra policristalina de YBCO, na qual uma transição paracoerente-coerente é observada. O gráfico $\rho \times T$ é adaptado de [14]. Os números I, II e III ilustram as regiões da transição. A direção das setas azuis representa a fase do parâmetro de ordem ($e^{i\phi(\vec{r})}$), e as regiões avermelhadas no círculo II representam as ligações fracas nos contornos de grão.	66
4.1	Disposição dos contatos elétricos de tinta prata em uma amostra supercondutora típica. Os contatos a e d destinam-se à aplicação de corrente elétrica, enquanto que os contatos b e c , às medidas de tensão.	72
4.2	Esquema de funcionamento do resistômetro diferencial utilizado nas medidas de transporte eletrônico.	74
4.3	Principais componentes do criostato e da cana de medidas: 1) contato i+; 2) contato i-; 3) contato v+; 4) contato v-; 5) termômetro de platina; 6) placa de cobre; 7) nitrogênio líquido; 8) dewar; 9) espaço evacuado; 10) cápsula de proteção; 11) parafusos de latão; 12) anel de índio; 13) válvula para bomba de vácuo; 14) aquecedor; 15) conector LPT; 16) amostra; 17) entrada de nitrogênio; 18) esquadria de suporte; 19) tampo de compensado; 20) base de apoio de nylon; 21) placa de cobre recoberta com papel e 22) pinos para soldagem dos fios.	76
4.4	Esquema geral do aparato experimental utilizado nas medidas de transporte eletrônico [50].	78
4.5	Diagrama de blocos, representando a configuração dos equipamentos utilizados nas medidas de resistividade em função da temperatura.	79
5.1	Procedimento geral utilizado para a obtenção de amostras texturizadas.	84
5.2	Tratamento térmico final utilizado na texturização das amostras.	86
5.3	Tratamento térmico de oxigenação utilizado nas amostras.	87

5.4	Difratograma de raios-x da amostra B0T, juntamente com dados do refinamento Rietveld.	89
5.5	Microscopia ótica realizada na amostra B0T para superfícies polidas paralelamente aos planos (a) ab e (b) $a(b)c$	93
5.6	Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra B0T para uma superfície paralela ao plano ab , evidenciando a distribuição da fase verde (211). Imagem feita com elétrons secundários.	94
5.7	Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra B0T para uma superfície paralela ao plano ab , evidenciando a fase $BaCeO_3$. Imagem feita com elétrons retroespalhados.	94
5.8	Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra B0T para uma superfície paralela ao plano $a(b)c$, na qual é possível observar os poros na amostra. Imagem feita com elétrons secundários.	95
5.9	Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra B0T para uma superfície paralela ao plano $a(b)c$. As inclusões da fase $BaCeO_3$ e a orientação do eixo c estão indicadas. Imagem feita com elétrons retroespalhados.	95
5.10	Espectroscopia por energia dispersiva para uma região ampla da amostra B0T.	96
5.11	Espectroscopia por energia dispersiva para uma região ampla da amostra P0T.	96
5.12	Comportamento resistivo na ausência de campo magnético aplicado das amostras (a-b) B1T, (c-d) B2T e (e-f) P1T. As curvas nas proximidades da transição são mostradas em (b), (d) e (f). As medidas foram realizadas utilizando uma corrente de 10 mA aplicada paralelamente ao longo dos planos ab e $a(b)c$	98
5.13	Derivada da resistividade em função da temperatura para as amostras (a) B1T, (b) B2T e (c) P1T. As medidas foram realizadas utilizando uma corrente de 10 mA aplicada paralelamente ao longo do plano ab	99
5.14	Curvas de magnetização ZFC e FC, obtidas em um campo magnético de 200 Oe, para a amostra B1T, para as configurações de campo magnético aplicado paralelamente ao longo dos planos ab e $a(b)c$. A medida ZFC é obtida após o resfriamento da amostra em campo nulo, enquanto que no procedimento FC, a amostra é resfriada através de T_C em campo magnético aplicado.	100

5.15	Curvas de magnetização ZFC e FC, em um campo magnético de 200 Oe , para a amostra B1T, no intervalo entre 81 e 91 K . O valor de T_C encontra-se indicado. O valor da temperatura de irreversibilidade, $T_{irr} \cong 86,2 K$, que denota o ponto em que se iniciam os efeitos irreversíveis, é a mesmo de T_C	101
5.16	Curvas de magnetização ZFC e FC, obtidas em um campo magnético de 200 Oe , para a amostra B2T, para as configurações de campo magnético aplicado paralelamente aos planos ab e $a(b)c$	102
5.17	Curvas de magnetização ZFC e FC, em um campo magnético de 200 Oe , para a amostra B2T, no intervalo entre 90 e 92 K . O valor de T_C encontra-se indicado.	103
5.18	Conjunto de indentações realizadas com uma ponta do tipo Berkovich em superfícies paralelas aos planos (a) ab e (b) $a(b)c$. Imagens obtidas por microscopia ótica.	104
5.19	Micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de algumas indentações do plano ab da amostra B0T. Em (a), foram usados elétrons secundários para obtenção da imagem; nas demais micrografias foram usados elétrons retroespalhados.	105
5.20	Micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, de algumas das indentações do plano $a(b)c$ da amostra B0T. A micrografia em (a) foi realizada com elétrons retroespalhados, enquanto as demais foram feitas com elétrons secundários.	106
5.21	Curvas de carregamento e descarregamento para indentações realizadas no plano ab . As referidas curvas correspondem às indentações da Figura 5.19. . . .	107
5.22	Curvas de carregamento e descarregamento para indentações realizadas no plano $a(b)c$. As referidas curvas correspondem às indentações da Figura 5.20. . .	108
5.23	Dureza em função da profundidade de contato para os planos ab e $a(b)c$ da amostra B0T.	109
5.24	Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para os planos ab e $a(b)c$ da amostra B0T.	111
5.25	Micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de algumas indentações feitas no plano ab da amostra B0T. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados.	112

5.26	Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de algumas indentações feitas no plano $a(b)c$ da amostra B0T. A direção do eixo c é a vertical. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados.	113
6.1	a) Resistividade em função da temperatura para a amostra B1T, para correntes de 5, 10, 15 e 50 mA aplicadas paralelamente ao plano ab , na ausência de campo magnético aplicado. b) Derivada da resistividade em relação à temperatura para as respectivas correntes. O valor de $T_C \approx 86,2 K$ obtido através de medidas magnéticas ($H = 200 Oe$) encontra-se indicado.	117
6.2	a) Resistividade em função da temperatura para correntes de 10 e 15 mA aplicadas paralelamente ao plano ab . b) Derivada da resistividade em relação à temperatura para a amostra B2T.	118
6.3	a) Resistividade em função da temperatura para correntes de 10, 15 e 50 mA aplicadas paralelamente ao plano $a(b)c$. b) Derivada da resistividade em relação à temperatura para a amostra B2T.	123
6.4	Extrapolação da resistividade regular em função da temperatura para o plano $a(b)c$ da amostra B2T.	125
6.5	χ_σ^{-1} em função de T para a amostra B1T, com correntes de a) $I = 5 mA$ e b) $I = 50 mA$	128
6.6	χ_σ^{-1} em função de T para a amostra B2T. Corrente elétrica de 10 mA paralela ao plano ab	131
6.7	χ_σ^{-1} em função de T para a amostra B2T. Corrente elétrica de 50 mA paralela ao plano ab	131
6.8	χ_σ^{-1} em função de T para a amostra B2T. Corrente elétrica de 10 mA aplicada paralelamente ao eixo c	133

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetros de rede a , b , c e o volume V para monocristais de REBCO. Também são apresentados os valores do raio iônico R e da temperatura peritética T_p [11, 12].	25
5.1	Classificação das amostras segundo sua origem e estado de oxigenação. O primeiro tratamento térmico (TT) consistiu na oxigenação a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 dias. Já no segundo TT, mais 5 dias de oxigenação, na mesma temperatura. . .	87
5.2	Parâmetros de rede para a amostra B0T obtidos a partir do refinamento Rietveld feito sobre o difratograma de raios-X.	90
5.3	Dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade para os planos ab e $a(b)c$ da amostra B0T.	114
6.1	Densidades de corrente utilizadas nas medidas de transporte eletrônico.	116
6.2	Expoentes Gaussianos, críticos, a temperatura reduzida em que foram observados e as correntes utilizadas.	134

Lista de Abreviaturas e Siglas

AL	Contribuição de Azlamazov & Larkin.
BCS	Teoria microscópica formulada por Bardeen, Cooper e Schrieffer, em 1957.
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> , ou “Microanálise por energia dispersiva”.
FC	<i>Field Cooled</i> ou “resfriado na presença de campo magnético”.
GL	Teoria de Ginzburg & Landau para a supercondutividade, anterior à BSC.
GPIB	<i>General Purpose Interface Bus</i> .
HTCS	<i>High Temperature Superconductor</i> , ou “Supercondutores de Alta Temperatura Crítica”.
IBM	International Business Machines.
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i> , ou “Banco de dados de estruturas de cristais inorgânicos”.
LTCS	<i>Low Temperature Superconductor</i> , ou “Supercondutores de Baixa Temperatura Crítica”.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
MPMS	<i>Magnetic Properties Measurement System</i> .
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i> , ou “Dispositivo supercondutor de interferência quântica”.
TSMTG	<i>Top-Seeded Melt-Textured Growth</i> , “Texturização com Semente de Topo” ou “Método da Semente”.
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa.
ZFC	<i>Zero Field Cooled</i> , ou “resfriado em campo magnético nulo”.
FC	<i>Field Cooled</i> , ou “resfriado na presença de campo magnético”.

Lista de Símbolos

λ	Profundidade de Penetração;
λ	Expoente com que diverge a paracondutividade;
λ_G	Expoente Gaussiano;
λ_{cr}	Expoente Crítico;
ξ	Comprimento de Coerência
η_S	Densidade de pares de Cooper;
Ψ	Função de onda do estado supercondutor, usada como parâmetro de ordem.
ϵ_G	Critério de Ginzburg.
T_{onset}	Temperatura de início da transição;
T_C	Temperatura Crítica;
T_{C0}	Temperatura de resistência nula;
T_P	Temperatura de pareamento.
T_{irr}	Temperatura de irreversibilidade magnética.
H_C	Campo magnético crítico, ou somente campo crítico.
J_C	Densidade de corrente crítica, ou somente <i>corrente crítica</i> .
E	Módulo de elasticidade.
H	Dureza.
K_C	Tenacidade à fratura por indentações.

Sumário

Resumo	5
Abstract	6
Lista de Figuras	7
Lista de Tabelas	12
Lista de Abreviaturas e Siglas	13
Lista de Símbolos	14
Sumário	15
Introdução	18
1 O Sistema Supercondutor $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	21
1.1 Introdução	21
1.2 A Descoberta	21
1.3 Estrutura Cristalina e a Anisotropia	22
1.4 Parâmetros do Estado Supercondutor	25
1.5 Temperatura Crítica (T_C)	26
1.6 Modelo de Transferência de Carga	26
1.7 Transição Resistiva	28
1.8 Propriedades Magnéticas	30
1.9 Calor Específico	31
1.10 Sistema REBCO dopado	32
2 A Técnica de Texturização e Propriedades Mecânicas	33
2.1 Introdução	33
2.2 A Texturização de Amostras Supercondutoras	33
2.3 As Técnicas de Texturização	34
2.4 O Método da Semente	38

2.4.1	Processamento	38
2.4.2	A Fase Verde e a Microestrutura	42
2.4.3	O Uso de Aditivos	43
2.5	Propriedades Mecânicas	44
2.5.1	Dureza	44
2.5.2	Módulo de Elasticidade	46
2.5.3	Tenacidade à Fratura	47
2.5.4	Indentação instrumentada	48
2.5.5	O Método de Oliver & Pharr	51
3	Flutuações Térmicas	53
3.1	Introdução	53
3.2	A Transição de Fase Supercondutora e as Flutuações Térmicas	53
3.3	A Teoria de Ginzburg-Landau para a Supercondutividade	55
3.4	Variação Espacial na Teoria de Ginzburg-Landau	58
3.5	O Critério de Ginzburg	60
3.6	Flutuações na Condutividade Elétrica: $T > T_C$	61
3.7	Flutuações Críticas na Transição normal-supercondutora	63
3.8	Flutuações em Sistemas Inomogêneos	65
3.9	Flutuações na Condutividade Elétrica: $T < T_C$	66
4	Técnicas Experimentais	69
4.1	Introdução	69
4.2	Microscopia Ótica e Eletrônica com EDS	70
4.3	Difração de Raios-X	70
4.4	Medidas de Transporte Eletrônico	71
4.5	Medidas de Magnetização DC	78
4.6	Medidas de Indentação Instrumentada	80
4.7	Medidas de Dureza Vickers e Tenacidade à Fratura	81
5	Preparação, Caracterização e Estudo de Propriedades Mecânicas de Amostras Texturizadas com Base em $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	82
5.1	Introdução	82
5.2	A Preparação de Amostras Texturizadas	83
5.3	Difração de Raios-X	88

5.4	Microscopia Ótica e Eletrônica com Micro-análise por Energia Dispersiva	90
5.5	Medidas de Resistividade	96
5.6	Medidas de Magnetização	99
5.7	Medidas de Propriedades Mecânicas	104
5.7.1	Ensaio de Indentação Instrumentada	104
5.7.2	Indentações Vickers	111
6	Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica em Amostras Texturizadas de <i>Y_{0,95}Er_{0,05}Ba₂Cu₃O_{7-δ}</i>	115
6.1	Introdução	115
6.2	A Transição Resistiva	115
6.3	Método de Análise das Flutuações	124
6.4	Flutuações no plano <i>ab</i>	126
6.4.1	Amostra B1T	126
6.4.2	Amostra B2T	129
6.4.3	Flutuações no plano <i>a(b)c</i>	132
	Conclusões	135
	Sugestões para Trabalhos Futuros	138
	Índice Remissivo	139
	Referências Bibliográficas	140

Introdução

Uma série de aplicações tecnológicas requer materiais supercondutores em formatos massivos, como blocos e cilindros. Limitadores de corrente, armazenadores de energia cinética e magnetos permanentes demandam não só altas correntes críticas, mas também propriedades mecânicas compatíveis com as solicitações e capacidade de aprisionamento de campo que atendam estas aplicações. Dentre os materiais conhecidos, as cerâmicas do tipo $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, em que RE = terras raras, agregam muitas das características necessárias para tais aplicações, na facilmente atingível temperatura do nitrogênio líquido.

No entanto, as técnicas convencionais de preparação de amostras cerâmicas reproduzem amostras de $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com ligações fracas entre os grãos. A associação dessas ligações fracas com a pequena quantidade de efetivos centros de aprisionamento de vórtices resulta em correntes críticas baixas, da ordem de 10^3 A.cm^{-2} , inviabilizando muitas das utilizações desses materiais. Todavia, esses inconvenientes podem ser significativamente reduzidos, com a utilização de técnicas de texturização.

A texturização objetiva orientar os planos de condução dos cristalitos, induzindo à formação de grãos alinhados tanto em seus planos ab , quanto em seus eixos c . Isso fortalece as ligações entre os grãos, o que aumenta a densidade de corrente crítica desses materiais. Além disso, as técnicas que envolvem texturização por fusão permitem a existência de inclusões de RE_2BaCuO_5 , as quais, desde que bem controladas, são excelentes centros de aprisionamento de vórtices, o que permite a obtenção de correntes críticas ainda mais altas. As propriedades

mecânicas são significativamente melhoradas, uma vez que a densidade das amostras aumenta, e a presença da fase Y_2BaCuO_5 pode reforçar a estrutura. A texturização também evidencia a anisotropia nos $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, permitindo medidas diretas da resistividade ao longo do eixo c desses materiais.

Desse modo, o presente trabalho engloba o processamento, a caracterização e o estudo das propriedades mecânicas e de fenômenos críticos em amostras texturizadas de $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

A dissertação está organizada da maneira apresentada abaixo.

No capítulo 1, são descritas as principais propriedades dos sistemas supercondutores com base em $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: sua estrutura cristalina, a inusitada condutividade em temperatura ambiente e o estabelecimento da supercondutividade.

No capítulo 2, são mostradas as principais técnicas de texturização, em especial, a do método da semente, técnica esta usada na preparação das amostras deste trabalho. São descritos também os principais aditivos utilizados nessa técnica, e sua importância para a produção de amostras de boa qualidade. No final deste capítulo, é feita uma revisão a respeito das propriedades mecânicas estudadas no presente trabalho.

No capítulo 3, apresentam-se os principais conceitos relacionados ao estudo das flutuações termodinâmicas na transição normal-supercondutora. A teoria de Ginszburg-Landau para a supercondutividade, e como ela é utilizada para o estudo dos efeitos das flutuações, são os temas abordados. Nas proximidades imediatas da transição, situação em que a teoria de Ginszburg-Landau perde a validade, apresenta-se o modelo 3D-XY, utilizado para o estudo dos fenômenos críticos na transição de fase em questão. Em meio a essas exposições, são apresentados os expoentes críticos e Gaussianos esperados na condutividade elétrica desses materiais.

No capítulo 4, são descritas as técnicas experimentais utilizadas na caracterização das

amostras estudadas neste trabalho. São mostradas as principais características dos equipamentos utilizados para a caracterização e as condições em que os ensaios foram realizados.

O capítulo 5 descreve detalhadamente o método utilizado para a preparação das amostras texturizadas. Posteriormente, são apresentados e discutidos os resultados da caracterização dessas amostras: a difração de raios-X, o refinamento Rietveld, as microscopias ótica e eletrônica, a micro-análise por energia dispersiva, as medidas de resistividade, de magnetização e as propriedades mecânicas, respectivamente. As propriedades mecânicas estão subdivididas pelos dois métodos utilizados, e, em ambos, as propriedades mecânicas foram estudadas nos planos ab e $a(b)c$.

No capítulo 6, estão mostrados os resultados das flutuações térmicas na condutividade elétrica, com correntes aplicadas ao longo dos planos ab e $a(b)c$. Os regimes identificados são interpretados com a ajuda dos modelos expostos no capítulo 3. São observados os regimes de campo médio, críticos e os devido à granularidade.

Por fim, as principais conclusões obtidas são apresentadas.

Capítulo 1

O Sistema Supercondutor



1.1 Introdução

Neste capítulo são apresentadas as principais características dos compostos supercondutores de alta temperatura crítica, os HTSC¹. Após um breve histórico das pesquisas que culminaram na descoberta desses materiais, é dada atenção especial às propriedades físicas dos compostos $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RBCO), em que RE são os íons de terras-raras e o Ítrio.

Os aspectos ligados às aplicações práticas destes materiais, bem como o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, serão oportunamente comentados no capítulo 2. Alguns parâmetros do estado supercondutor, como a temperatura crítica (T_C), as propriedades magnéticas, o comportamento do calor específico e as características da transição resistiva serão abordados neste capítulo.

1.2 A Descoberta

A revolução dos supercondutores de alta temperatura crítica (revolução HTSC) começou com a laboriosa pesquisa de Klaus Alex Müller e George Bednorz, da IBM [1]. A busca desses pesquisadores por compostos supercondutores, em materiais intermetálicos, mostrou in-

¹Sigla de “High Temperature Superconductor”, que significa “Supercondutor de alta temperatura crítica”.

dícios de uma transição supercondutora perto de 30 K em uma amostra cerâmica de LaBaCuO. Em 1986, foi desenvolvido o primeiro HTSC com o $La_{1-x}Sr_xCuO$, cuja temperatura crítica (T_C), que é a temperatura abaixo da qual o material é supercondutor, é 38 K. Essa temperatura de transição, muito maior que a prevista pela teoria BCS² [2], marca a primeira de uma série de descobertas consecutivas realizadas por um número crescente de grupos de pesquisa, que passaram a se dedicar a um novo ramo da ciência: o dos cupratos supercondutores.

Em 1987, a descoberta do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) e sua T_C de 92 K, pelos esforços de Chu, Wu e colaboradores [3, 4], promoveu tamanho alvoroço no meio científico que é lembrada como o “Woodstock da Física” [5, 6]. Esse foi o primeiro material supercondutor que atingiu a temperatura crítica ao ser resfriado com nitrogênio líquido. A utilização desse tipo de fluido refrigerante diminui drasticamente os custos da manutenção do estado supercondutor, o que aumenta sobremaneira as possibilidades de aplicações tecnológicas dos supercondutores. Isso ocorre tanto devido à facilidade de liquefação de nitrogênio quanto à segurança em seu manuseio.

Os resultados obtidos por Paul Chu e Wu no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, foram confirmados por diversas instituições ao redor do mundo, e este material se tornou o mais estudado na história da supercondutividade [7]. As pesquisas logo evidenciaram que uma das principais características da maioria desses cupratos era uma forte anisotropia relacionada à sua estrutura cristalina.

1.3 Estrutura Cristalina e a Anisotropia

O sistema composto por Y-Ba-Cu-O tem a estequiometria $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Essa composição pode ser encontrada sob duas estruturas cristalinas diferentes, dependendo da temperatura e da quantidade de oxigênio: i) quando δ está entre 0,65 e 1 ou o material está acima de

²Sigla para a teoria desenvolvida por Bardeen, Cooper e Schrieffer para explicação do fenômeno da supercondutividade [2].

750 °C a estrutura é tetragonal e não supercondutora [8]; ii) abaixo de 750 °C e com $\delta < 0,65$, a estrutura assume a forma ortorrômbica, que é condutora à temperatura ambiente, e seu valor de T_C varia de acordo com a quantidade de oxigênio [8, 9]. Quando $\delta = 0,07$, observa-se o valor mais alto de T_C para esse sistema, em torno de 94 K [8].

Essa estrutura supercondutora não é verificada apenas para YBCO. Praticamente todos os elementos químicos conhecidos como terras-raras podem substituir o Ítrio nesse composto, originando a mesma estrutura cristalina (tanto a tetragonal, quanto a ortorrômbica) [10]. Entretanto, os íons Ce, Tb, Pr e Pm não resultam em compostos supercondutores [11]. Os demais elementos, como Gd, Nd, Er, Ho geram compostos que possuem propriedades supercondutoras semelhantes ao composto YBCO. Desse modo, pode-se obter uma estrutura geral, identificada como $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ou, simplesmente "rebaco"(REBCO). Nessa estrutura, o lugar de RE pode ser representado pelos seguintes elementos: La, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb e Lu [10, 11]. Para todos esses elementos, desde que obedçam à estequiometria $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, as duas estruturas mostradas na Figura 1.1, a tetragonal e a ortorrômbica, podem ser sintetizadas

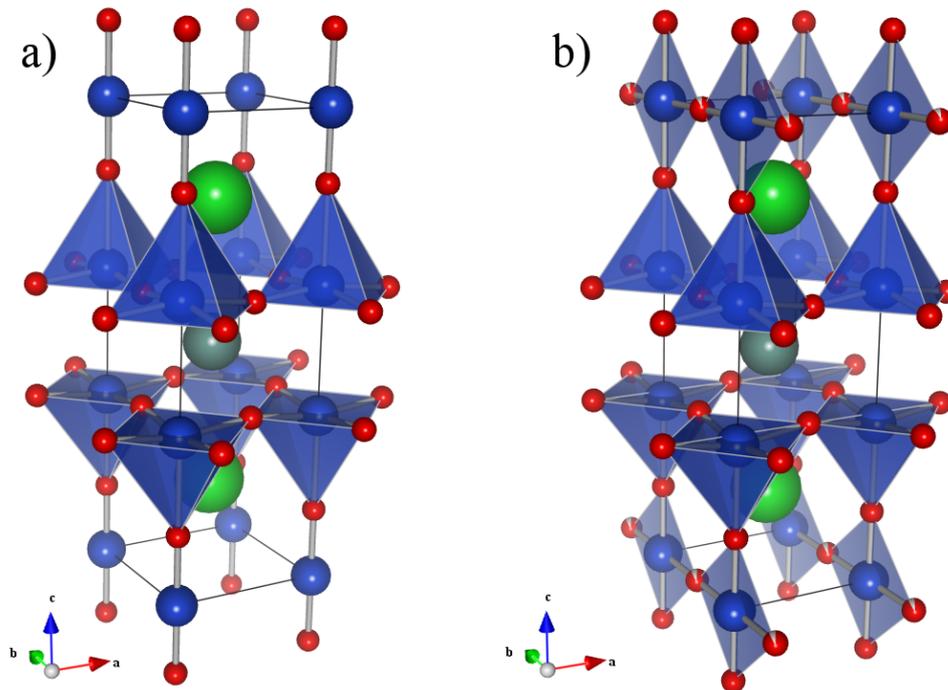


Figura 1.1: (a) Estrutura tetragonal e (b) ortorrômbica para o sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Cada terra-rara possui um raio iônico diferente, portanto, diferentes valores são esperados para os parâmetros de rede das celas unitárias. A tabela 1.1 mostra os valores dos parâmetros de rede obtidos por Le Page *et al.* [12] para o referido sistema. Também, são mostrados na referida tabela os raios iônicos e as temperaturas de fusão para o REBCO [10, 11].

Tabela 1.1: Parâmetros de rede a , b , c e o volume V para monocristais de REBCO. Também são apresentados os valores do raio iônico R e da temperatura peritética T_p [11, 12].

Elemento	R (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	T_p (°C)
La	1,160	*	*	*	*	1080
Nd	1,109	*	*	*	*	1070
Pr	*	3,905 (2)	3,905 (2)	11,660 (10)	177,80	*
Sm	1,079	3,891 (1)	3,894 (1)	11,660 (1)	176,67	1060
Eu	1,066	3,869 (2)	3,879 (3)	11,693 (6)	175,49	1040
Gd	1,053	3,854 (2)	3,896 (2)	11,701 (7)	175,69	1020
Dy	1,027	3,830 (3)	3,885 (3)	11,709 (3)	174,22	1010
Y	1,019	3,827 (1)	3,877 (1)	11,708 (6)	173,71	1000
Ho	1,015	3,846 (1)	3,881 (1)	11,640 (2)	173,74	990
Er	1,004	3,812 (3)	3,851 (4)	11,626 (2)	170,67	980
Tm	0,994	3,829 (3)	3,860 (3)	11,715 (2)	173,15	960
Yb	0,985	*	*	*	*	950
Lu	0,997	*	*	*	*	950

1.4 Parâmetros do Estado Supercondutor

Os materiais supercondutores são classificados em dois tipos, de acordo com o parâmetro de Ginzburg-Landau (κ): tipo-I para $\kappa < 1$ e tipo-II para $\kappa > 1$. O parâmetro (κ) é definido como $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$, em que ξ é o comprimento de coerência e λ é a profundidade de penetração [7]. Os REBCO são supercondutores fortemente do tipo II, uma vez que o valor de κ para esses materiais é aproximadamente 80, devido a um curto e anisotrópico comprimento de coerência e uma grande profundidade de penetração³. Os valores de ξ , no plano ab , são dados por $\xi_{ab} = 14 \pm 2$ Å; e os valores de ξ , no plano $a(b)c$, são dados por ξ_c entre 1,5 e 3 Å. Os valores de profundidade de penetração, para os planos já mencionados, são $\lambda_{ab} = 1400$ Å e $\lambda_c = 7000$ Å [7].

A acentuada diferença entre os valores de λ nos planos ab e $a(b)c$ faz com que o REBCO se comporte praticamente como um material formado por camadas supercondutoras, paralelas entre si e fracamente acopladas [7]. Conseqüentemente, no estado supercondutor, a

³Nos metais supercondutores, como o alumínio ($T_C = 1,1$ K), ξ é da ordem de $16 \cdot 10^4$ Å e $\lambda \cong 500$ Å [7].

resposta diamagnética varia com a orientação do campo magnético aplicado, o que fica evidente quando se observa a anisotropia no valor de λ . Diversas propriedades, incluindo a corrente crítica e a dinâmica de vórtices, também se mostram notoriamente diferentes, quando as medidas são realizadas ao longo dos planos ab e $a(b)c$ [7].

Devido aos valores de ξ extremamente pequenos, as propriedades supercondutoras de materiais como o REBCO são muito sensíveis a defeitos da mesma ordem de grandeza deste parâmetro. Portanto, defeitos microscópicos, como vacâncias de oxigênio e substituições atômicas, podem interferir nas propriedades do estado supercondutor.

1.5 Temperatura Crítica (T_C)

A temperatura crítica (T_C), que é a temperatura abaixo da qual o material entra no estado supercondutor, varia fortemente com o conteúdo de oxigênio da amostra, uma vez que este está diretamente ligado com a quantidade de portadores de carga no sistema [7]. A variação do íon terra-rara nos REBCO também a altera o valor de T_C , porém, de maneira menos significativa que a quantidade de oxigênio.

Geralmente, a T_C varia entre 91 e 93 K para os REBCO bem oxigenados, sendo que os maiores valores observados foram registrados para os íons de maior raio iônico [11]. Diversos experimentos [7, 11] demonstram que a dopagem de oxigênio está diretamente ligada ao número de portadores. A dependência de T_C com a dopagem de oxigênio está representada na Figura 1.2.

1.6 Modelo de Transferência de Carga

A medida que átomos de oxigênio são inseridos ao longo do eixo b da estrutura tetragonal, esta se distorce e assume a forma ortorrômbica. Desse modo, formam-se cadeias de

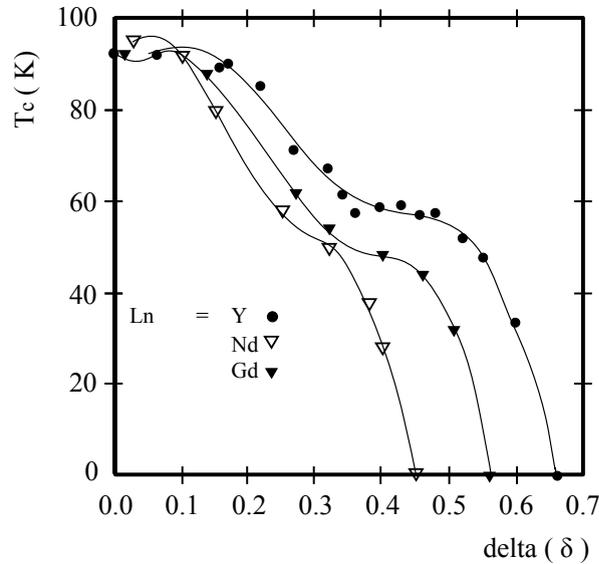


Figura 1.2: Variação de T_C em função do parâmetro delta para o sistema $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (RE=Y, Nd e Gd) [13].

cobre-oxigênio (Cu-O), a partir da ligação de um íon de cobre com quatro átomos de oxigênios, conforme ilustra a Figura 1.1 (b). Essas cadeias são paralelas entre si e não possuem ligação umas com as outras [7].

Devido à formação de cadeias de Cu-O, toda a região que circunda os íons de bário fica desbalanceada eletricamente. Esse desbalanceamento faz com que essa região retire elétrons dos planos de Cu-O, que existem acima e abaixo dos íons terra-rara. Desse modo, a adição de átomos de oxigênio na estrutura cria lacunas nos planos de Cu-O. Essas lacunas são os portadores de carga nesse tipo de material [7]. Logo, o aumento da dopagem com oxigênio aumenta o número de portadores de carga.

A presença de portadores de carga faz com que o material seja condutor enquanto a fase ortorrômbica for estável. Isso ocorre abaixo de $750\text{ }^\circ\text{C}$, desde que o valor de δ em $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ seja menor que 0,35. O aumento do teor de oxigênio, ao aumentar o número de portadores, diminui a resistividade no estado normal dos REBCO. Conforme foi mencionado na seção anterior, a temperatura de transição varia substancialmente com o número de portado-

res de carga. Logo, a T_C pode ser usada como parâmetro para estimar a dopagem de oxigênio das amostras.

As propriedades que dependem do número de portadores de carga, como a resistividade, mostram comportamentos fortemente anisotrópicos nos REBCO [7]. A anisotropia é, em parte, consequência da estrutura da cela unitária, e pode ser observada em medidas de resistividade em função da temperatura. Medidas realizadas em monocristais sem maclas (Figura 1.3) mostram que a condutividade do material é diferente quando realizada ao longo de cada eixo (a , b e c), sendo o eixo c o mais resistivo. A diferença da resistividade elétrica entre os eixos a e b é pequena, sendo o eixo b duas vezes menos resistivo que o eixo a . Atribuí-se a elevada condutividade do eixo b às cadeias de Cu-O [11].

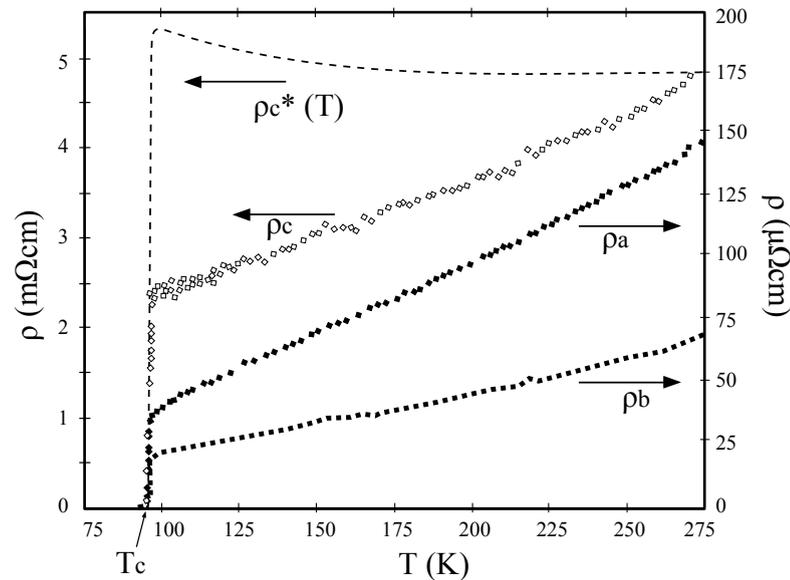


Figura 1.3: Resistividade elétrica em função da temperatura para medidas ao longo dos eixos a , b e c de um monocristal sem maclas. Para uma amostra deficiente em oxigênio, a resistividade do eixo c se comporta como a curva tracejada (*) [7].

1.7 Transição Resistiva

A transição do estado normal, resistivo, para o estado supercondutor, pode ser visualizada na Figura 1.4 [14]. Nesse gráfico, em (a) é mostrada a resistividade em função da

temperatura, nas proximidades da transição, e em (b) a derivada da resistividade em relação à temperatura, ambas para uma amostra policristalina de YBCO. Nota-se que a transição ocorre em duas etapas distintas, ambas evidenciadas pelos dois picos no gráfico da derivada. O primeiro pico, em temperaturas mais elevadas, marca o estabelecimento da supercondutividade dentro dos grãos (transição intragranular). Nesse momento as fases do parâmetro de ordem de cada grão encontram-se descorrelacionadas [14]. Posteriormente, com a queda da temperatura, ocorre uma transição intergranular, na qual a fase do parâmetro de ordem de todos os grãos assume uma coerência de longo alcance. Essa segunda transição precede o estado de resistência nula. Esse estado em que $\rho = 0$ pode ser identificado no gráfico da Figura 1.4 em temperaturas inferiores a 70 K [14].

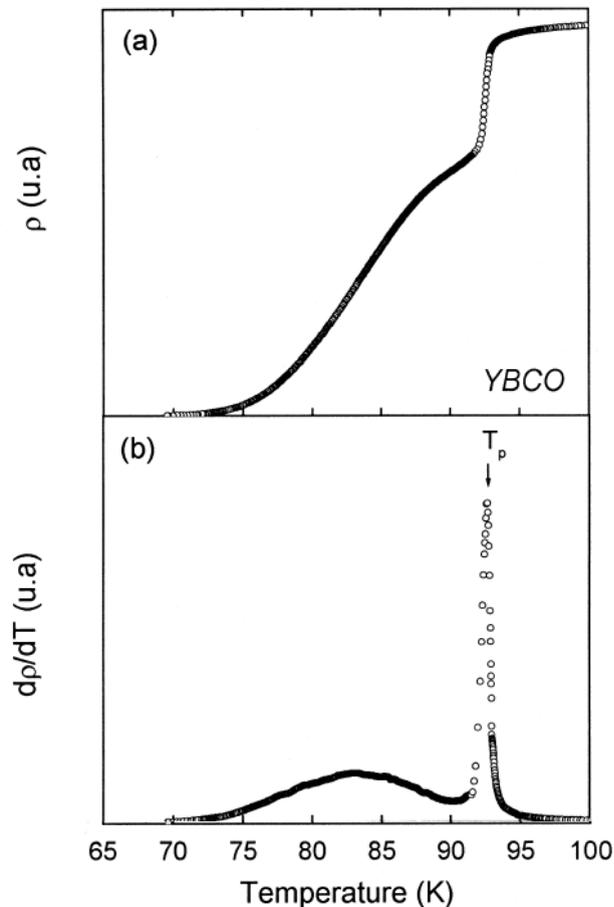


Figura 1.4: (a) Resistividade e b) derivada da resistividade $d\rho/dT$ em função da temperatura para uma amostra policristalina de YBCO [14].

1.8 Propriedades Magnéticas

Conforme explanado nas seções anteriores, os REBCO são supercondutores fortemente do tipo-II ($\kappa \gg 1$). Logo, o valor de T_C varia de acordo com o campo aplicado, de duas maneiras distintas [7], conforme ilustra o diagrama da Figura 1.5: i) uma vez que o material haja transicionado para o estado supercondutor, na ausência de campo magnético aplicado, e posteriormente aplica-se um campo magnético no material, ele se comporta como um diamagneto perfeito abaixo de T_C . Esse estado é comumente chamado estado Meissner [7]. Ao aplicar-se um campo magnético crescente, haverá uma intensidade de campo a partir da qual o material permite que linhas de fluxo comecem a penetrar em seu interior. Essa situação, em que o material continua supercondutor mas há campo magnético em seu interior, é chamada estado misto, ou estado de vórtices, e existe para campos maiores que o primeiro campo crítico, H_{C1} . ii) Se o campo aplicado continuar aumentando, haverá um segundo campo crítico, H_{C2} , a partir do qual o estado supercondutor deixa de existir. Correntes elétricas geram campos magnéticos, de modo que, se um material supercondutor é percorrido por uma corrente que produza um campo superior a H_{C2} , o material também transicionará para o estado normal. À corrente, por unidade de área, que destrói o estado supercondutor, dá-se o nome de densidade de corrente crítica, J_C .

Esse comportamento dos supercondutores do tipo-II fazem com que as curvas de magnetização com resfriamento em campo nulo (*Zero Field Cooled, ZFC*) fiquem notoriamente diferentes daquelas nas quais o resfriamento é realizado na presença de campo (*Field Cooled, FC*) [7]. O resfriamento em campo nulo, ZFC, permite que o estado Meissner do diagrama da Figura 1.5 seja atingido. Esse estado comporta-se de maneira idêntica aos supercondutores do tipo-I. Esta característica é verificada em curvas de magnetização, nas quais se observa uma intensa variação da resposta diamagnética em T_C [7].

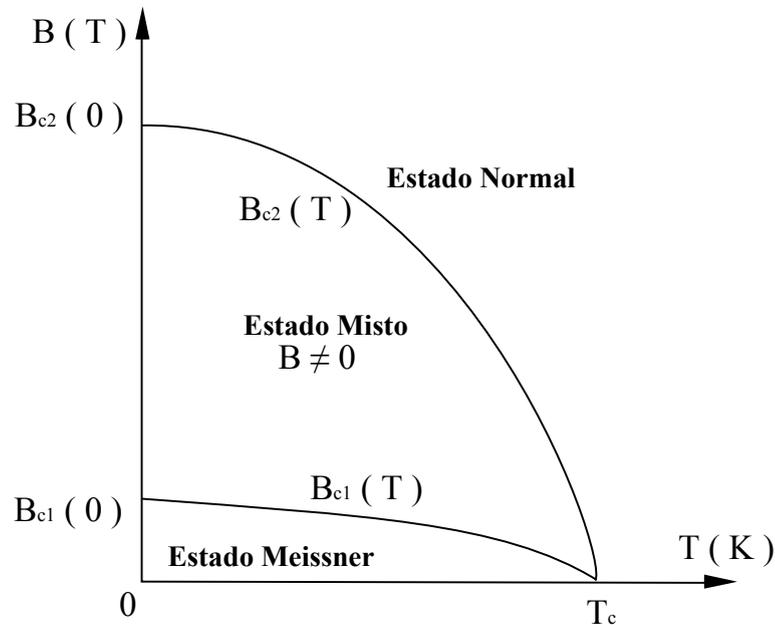


Figura 1.5: Diagrama de fases para um supercondutor do tipo-II [7].

Quando a amostra é resfriada na presença de um campo magnético, a passagem pelo estado misto do diagrama da Figura 1.5 faz com que linhas de campo fiquem aprisionadas no material. Além disso, nos REBCO, é comum uma quantidade significativa de regiões não supercondutoras (poros e fases secundárias). Através dessas regiões, fluxos magnéticos previamente existentes podem permanecer aprisionados mesmo depois de o material estar abaixo da temperatura crítica. Logo, a resposta diamagnética neste tipo de medida é drasticamente menor que a ZFC [7].

1.9 Calor Específico

Medidas de calor específico em função da temperatura, em amostras de REBCO, mostram uma assinatura típica de uma mudança de fase. A Figura 1.6 mostra diversas medidas realizadas em um monocristal de YBCO com campo magnético aplicado, cuja intensidade varia de 0 a 14 T. Nota-se que há uma descontinuidade característica de transições de segunda ordem em T_C (uma divergência para o infinito). Nota-se também que, em baixas temperaturas, o comportamento do calor específico é linear [15].

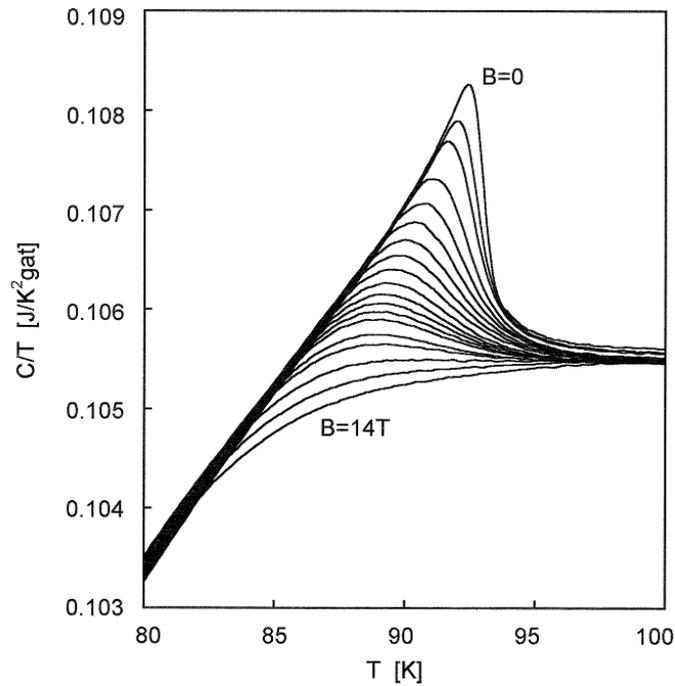


Figura 1.6: Medidas do calor específico em função da temperatura para um monocristal de YBCO, realizadas na presença de campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c [15].

1.10 Sistema REBCO dopado

A dopagem em sistemas do tipo REBCO pode revelar características dos portadores de carga e seu comportamento. Numa transição resistiva, avaliada com devida precisão, é possível verificar efeitos da variação tanto no número de portadores quanto nos processos de espalhamento [16, 17]. A carga e o momento magnético dos íons terra-rara influenciam fortemente o número de portadores de carga e os modos com que eles podem ser espalhados. Neste trabalho, em especial, foi estudado o sistema YBCO dopado com Érbio (Er), elemento de pequeno raio iônico que foi introduzido na fração de 5% da quantia de Ítrio com o intuito de se obter amostras texturizadas em menor tempo. O REBCO produzido somente com Érbio possui um dos menores volumes de cela unitária dentre as terras-raras que formam a estrutura 123. Seu baixo ponto de fusão faz com que ele seja utilizado como material de preenchimento em soldas de elementos supercondutores [18, 19], geralmente feitos com amostras de REBCO texturizado.

Capítulo 2

A Técnica de Texturização e Propriedades Mecânicas

2.1 Introdução

Diversas aplicações tecnológicas dos materiais supercondutores requerem materiais massivos¹, ao invés de fios e fitas. Limitadores de corrente, eletroímãs permanentes e armazenadores de energia cinética (*Flywheels*) destacam-se entre esses tipos de aplicações. Estabilidade térmica, grande capacidade de aprisionamento de fluxo magnético e resistência mecânica são algumas das características exigidas por esses dispositivos. Os supercondutores tradicionais, de baixa temperatura crítica (LTSC²), não atendem a estas exigências simultaneamente. Apesar dos HSTC também não atenderem a todas estas características de maneira plena e satisfatória, dentre os materiais conhecidos, os que melhor se enquadram nos aspectos supracitados são as amostras texturizadas de REBCO.

2.2 A Texturização de Amostras Supercondutoras

Amostras texturizadas de REBCO apresentam uma densidade de corrente crítica (J_C) maior e propriedades mecânicas significativamente melhores que amostras de REBCO policristalino. O fraco acoplamento entre os grãos, presente em amostras policristalinas, é efetivamente

¹Usualmente conhecidos pelo termo em inglês, *bulk superconductors*.

²LTSC é a sigla em inglês de “*Low Temperature Superconductors*”, que significa “Supercondutores de baixa temperatura crítica”.

melhorado com a texturização, de modo que o valor de J_C passa de 200 A.cm^{-2} para mais de 10^4 A.cm^{-2} .

As diversas técnicas de texturização objetivam a orientação parcial da estrutura policristalina da amostra, fundindo parcialmente uma pastilha sinterizada e solidificando-a de modo controlado, de maneira a induzir a orientação do eixo c dos grãos em apenas uma direção [20]. Desse modo, os planos ab estarão todos alinhados e mais bem acoplados, o que minimiza significativamente as ligações fracas entre os grãos. Esse acoplamento melhorado evidencia o caráter anisotrópico da estrutura cristalina [10, 11].

As técnicas de preparação de blocos texturizados permitem a obtenção de grandes amostras, com mais de 10 cm de diâmetro. Além disso, com estas amostras podem-se aprisionar campos mais intensos, da ordem de $2 T$ em $77 K$, e mais de $10 T$ se resfriados abaixo de $50 K$ [10, 11]. Para tanto, é comum a presença de uma quantidade significativa da fase RE_2BaCuO_5 , a fase verde (211) [10, 11, 21]. A presença dessa fase é crucial para uma grande capacidade de aprisionamento de campo, e sua adição é uma característica dos processos de texturização, conforme será detalhado na próxima seção.

2.3 As Técnicas de Texturização

São diversas as técnicas utilizadas para produção de blocos texturizados. Todas têm em comum a fusão parcial da fase supercondutora e a presença de quantias significativas de fase verde. A presença da fase verde tem duas grandes finalidades durante a texturização. Primeira, a de servir de fonte de Ítrio (ou de qualquer outro terra-rara) durante o processo de texturização. E segunda, a de dar sustentação mecânica para a estrutura do bloco durante a fusão da fase 123.

A texturização origina-se de uma reação peritética³ que ocorre geralmente entre

³Nome dado a uma reação química que ocorre quando uma fase sólida em suspensão a uma fase líquida forma uma outra fase sólida, durante o resfriamento desse sistema [22].

1000 °C e 1080 °C [8, 11], na qual a fase 123 é formada a partir da fase 211 sólida e as fases líquidas de Ba-Cu-O ao ar, conforme



Essa reação ocorre numa estreita faixa de temperaturas, conhecida como *janela de crescimento*, dentro da qual se procura induzir a orientação dos grãos metalúrgicos. As temperaturas que delimitam essa janela dependem do íon terra-rara utilizado na preparação das fases. Essas e outras informações relevantes no planejamento do tratamento térmico ao qual a amostra será submetida podem ser obtidas no diagrama pseudo-binário, exemplificado na figura 2.1.

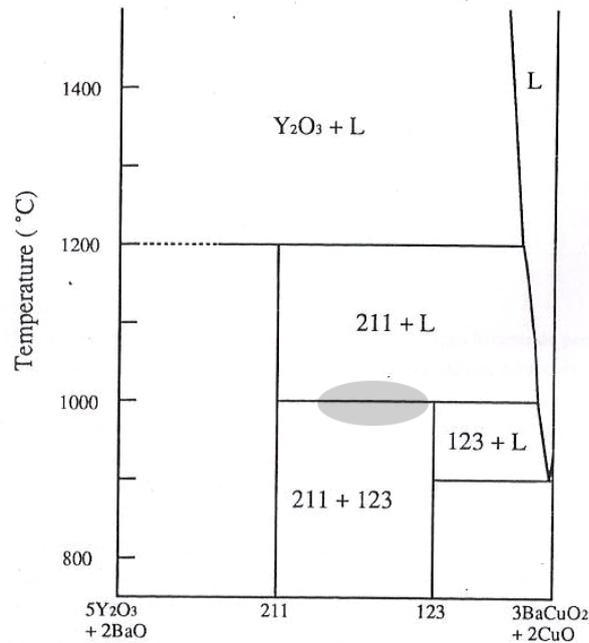


Figura 2.1: Diagrama pseudo-binário para o composto Y-Ba-Cu-O. A região sombreada indica a faixa de temperaturas utilizada na texturização. As posições das linhas são aproximadas [8].

Segundo Shiohara *et al.* [23], a escolha da composição e do tratamento térmico deve ser feita de maneira a obter a mais alta corrente crítica possível. Esse critério se deve aos altos valores de J_C obtidos neste tipo de processamento. Para tanto, as amostras devem ter como características desejáveis:

- a) Alta densidade (ausência de poros);
- b) Ausência de ligações fracas;
- c) Estrutura altamente orientada;
- d) Presença de centros de aprisionamentos de linhas de vórtices (*pinning centres*) e;
- e) Otimização do conteúdo de oxigênio.

A obtenção de amostras com alta densidade e de grandes dimensões dificulta o alcance de um nível de oxigenação adequado. A presença de centros de aprisionamentos efetivos diminui o acoplamento entre os grãos. Entretanto, utilizando-se de técnicas para orientação das amostras consegue-se um equilíbrio surpreendente dessas características [23].

A dificuldade em se obter amostras densas está no surgimento natural de porosidade. Durante a etapa de sinterização, que precede a texturização, a decomposição do carbonato de Bário ($BaCO_3$), libera gás carbônico, contribuindo para a formação de poros [8]. Na texturização, a reação peritética em (2.1) pode liberar moléculas de oxigênio gasoso, que resulta em poros esféricos na estrutura [21, 24]. Desde que controlado, esse fenômeno pode ser útil, uma vez que é possível atingir uma porosidade pequena o suficiente para não prejudicar as propriedades mecânicas dos blocos, mas ainda suficientemente grande para contribuir com a difusão dos íons de oxigênio.

Juntamente com o tratamento térmico é necessária a determinação do agente que orientará a solidificação dos grãos metalúrgicos. Este agente, o qual caracteriza o processo de texturização, pode ser um gradiente térmico, a presença de campo magnético aplicado ou um ponto preferencial de solidificação [8, 20]. A região da amostra que apresenta todos os grãos com eixo *c* aproximadamente na mesma direção recebe o nome de monodomínio. A seguir, serão descritos alguns dos principais processos formadores dos monodomínios e as consequências

mais relevantes de sua utilização.

Gradiente Térmico - Processo MTG: A texturização por fusão (*Melt Textured Growth*, MTG) foi a primeira técnica de texturização testada em laboratório, por Jin *et al.*, em 1988 [20]. Consiste em fundir a amostra e solidificá-la lentamente num gradiente de temperatura de 20 a 50 °C/cm. O formato da amostra é preservado pela altíssima viscosidade do líquido nas faixas de temperaturas utilizadas. Com esta técnica, foi possível preparar amostras cujo J_C atingiu cerca de 10^4 Acm^{-2} a 77 K, em campo externo nulo e 4000 Acm^{-2} sob campo de 1 T, que é baixa para aplicações que exigem blocos supercondutores⁴. Nesse processo, a nucleação da fase sólida 123 tem início em diversos pontos da amostra (nucleação homogênea⁵), o que resulta em vários monodomínios, enfraquecendo as ligações entre os grãos e diminuindo os valores possíveis de J_C .

Gradiente Térmico - Método de Bridgman: Neste processo, a amostra é aquecida acima de sua temperatura peritética e resfriada retirando-se lentamente a amostra do forno. Isso pode ser realizado por meio de um cadinho móvel, ou movendo-se a fonte de calor do forno. As barras produzidas apresentam densidades de corrente moderadas. Contudo, com esse método, têm-se os indesejáveis gradientes de composição ao longo da barra, contaminações pelo cadinho, e também, são formados mais de um monodomínio [20].

Há também uma variante deste processo chamada de método do zoneamento vertical. Este método foi desenvolvido visando eliminar o problema de contaminação pelo suporte ou cadinho [20]. Aqui, barras são transladadas através de um forno vertical do tipo poço, onde há várias zonas de temperatura ao longo de sua altura. A barra é suspensa por um fio de platina ou de cantal que é fixado na amostra, através de um furo feito na amostra previamente compactada.

⁴Uma densidade de corrente de 10^4 Acm^{-2} permite que se passe aproximadamente 100 A por fio de 1 mm de diâmetro. Para aplicações tecnológicas, esperam-se densidades superiores a 10^5 Acm^{-2} , ou seja, que se passe pelo menos 1000 A em um fio de 1 mm de diâmetro.

⁵No estudo de solidificação, chama-se nucleação homogênea aquela cujos embriões de fase sólida têm início no meio da fase líquida. Desse modo, a estrutura apresenta grãos equiaxiais com orientações aleatórias [25].

Apesar de serem obtidas amostras com densidades de corrente razoáveis, há uma limitação no tamanho devido ao peso da amostra, que pode fazer com que a barra arrebente durante o tratamento térmico [20].

Todos os processos que envolvem zonas de diferentes temperaturas geram gradientes que induzem a texturização. Contudo, mesmo com grandes gradientes, a velocidade de solidificação deve ser lenta, cerca de 2 mm.h^{-1} , devido a cinética química da reação peritética que forma a fase 123 [8]. Além disso, estes processos apresentam nucleação homogênea, gerando vários monodomínios. Isso reduz o acoplamento entre os grãos da amostra como um todo. Essas características motivaram a busca por outros processos de texturização, com o objetivo de alcançar correntes críticas mais altas.

Texturização sob Campo Magnético (FMTG): Uma vez que a estrutura 123 apresenta uma suscetibilidade magnética anisotrópica, esperava-se que aplicação de campos magnéticos externos favorecesse a texturização [20]. No entanto, o campo deve ser forte o suficiente para vencer as vibrações térmicas decorrentes das altas temperaturas envolvidas. Desta maneira, antes do tratamento térmico começar, campos de até 7 T são aplicados e mantidos durante o aquecimento, usando-se bobinas supercondutoras, dispostas do lado de fora do forno. Densidades de corrente de até $1,1 \cdot 10^4 \text{ A.cm}^{-2}$ sob campo externo de 1 T , e a 77 K , foram obtidas de maneira reprodutível em amostras submetidas a essa técnica [20].

2.4 O Método da Semente

2.4.1 Processamento

Também conhecido pela sua sigla em língua inglesa, TSMTG⁶, o método da semente se mostra um promissor processo de texturização para produção em larga escala de amostras grandes e de qualidade, com altas densidades de corrente crítica e elevadas forças de levita-

⁶“*Top-Seeded Melt-Textured Growth*”, cujo significado é “texturização por fusão com semente de topo” [24].

ção [20]. Os procedimentos gerais para obtenção de amostras texturizadas por esse método estão listados nos próximos parágrafos [20, 24]. Contudo, uma descrição detalhada das etapas envolvidas nesse processo está descrita e ilustrada no capítulo 5 deste trabalho:

- Primeiramente, a fase supercondutora ($REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), em pó, é misturada à fase verde (RE_2BaCuO_5), também em pó. A proporção da fase verde varia usualmente entre 25 e 40 % em massa [8];
- Essa mistura é prensada na forma desejada, geralmente cilíndrica;
- A pastilha é colocada no forno e, sobre ela, acomoda-se um monocristal de um material cujos parâmetros de rede sejam muito próximos dos parâmetros de rede da fase 123 utilizada na preparação da pastilha. Esse monocristal recebe o nome de semente, e deve ter uma temperatura de decomposição peritética ou de fusão superior à da fase 123 usada na amostra;
- Em seguida, é dado início a um tratamento térmico, exemplificado na Figura 2.2.

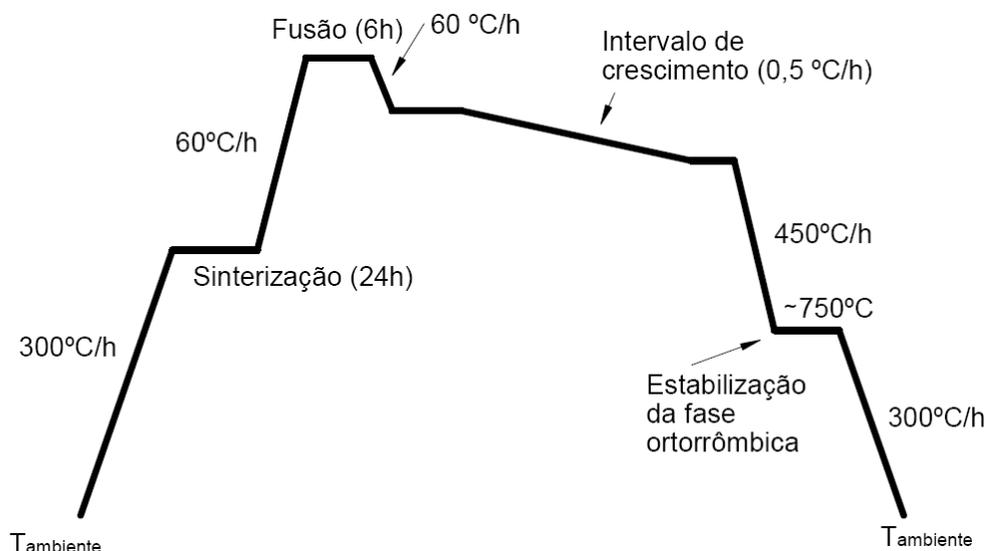


Figura 2.2: Tratamento térmico típico utilizado para texturização no método da semente.

Os monocristais usados como semente são geralmente de Sm-123, Nd-123 ou MgO. Depois que o sistema funde parcialmente, inicia-se a texturização propriamente dita no estreito intervalo de temperaturas que define a janela de crescimento, também conhecida como intervalo de crescimento. Uma vez que a nucleação heterogênea é mais estável que a homogênea, somente um ponto de texturização é formado, justamente na interface do material parcialmente fundido com a semente. Esse ponto preferencial de solidificação orienta a formação dos novos grãos. A Figura 2.3 mostra a fotografia de uma amostra texturizada pelo método da semente, utilizando-se uma semente de Nd-123, a mesma utilizada para a produção de amostras neste trabalho.

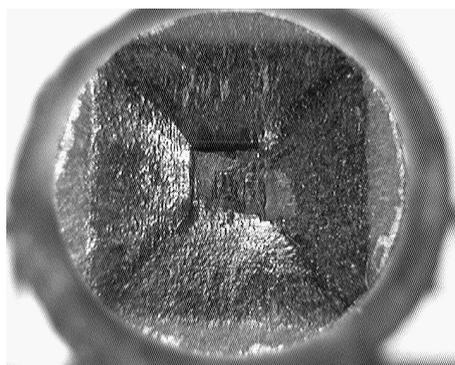


Figura 2.3: Fotografia de uma amostra texturizada pelo método da semente. Imagem cedida pelo Prof. Dr. Pedro Rodrigues Jr., DEFIS/UEPG.

Nesse tipo de processo, observa-se o crescimento de apenas um monodomínio, devido à estabilidade da nucleação heterogênea. A existência de um só monodomínio melhora significativamente o acoplamento entre os grãos. Contudo, o crescimento ao longo do plano ab é mais proeminente que ao longo do eixo c . Dessa forma, ao passo que diâmetros de 100 mm são obtidos por este método, a utilização somente deste processo de texturização limita a espessura das amostras em aproximadamente 20 mm. Com o auxílio de um gradiente térmico, espessuras maiores são alcançadas [20]. O crescimento do monodomínio em meio ao REBCO parcialmente fundido e outras características desse processo estão ilustrados esquematicamente

na figura 2.4.

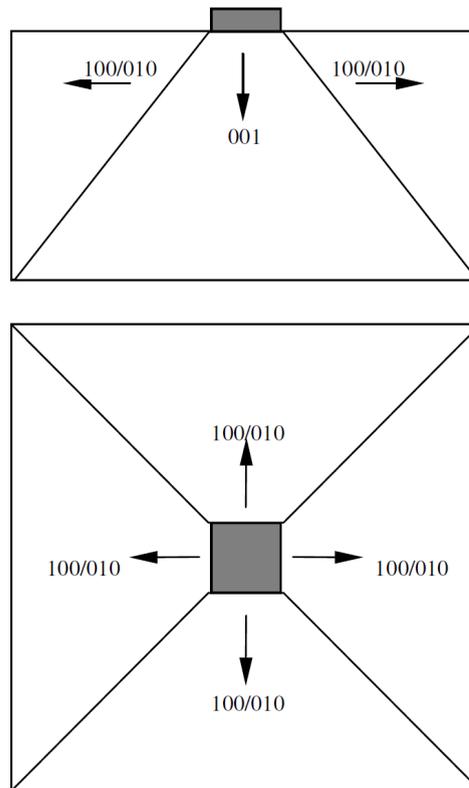


Figura 2.4: Esquema de crescimento do monodomínio pelo método da semente [24].

A base da semente, plano (001) do monocristal, fica completamente em contato com a superfície da amostra, enquanto que os planos (100) e (010) interagem com a amostra pelas bordas da semente. Durante a texturização, são identificados cinco frentes de crescimento distintas, conforme ilustra a figura 2.4.

A definição e a execução do tratamento térmico que dará origem à texturização são etapas fundamentais para o sucesso do procedimento. Além de toda a estrutura da amostra estar acima da temperatura peritética, deve-se cuidar para que somente um local de nucleação seja estável, e que a partir dele, toda a amostra se solidifique. Altas taxas de resfriamento favorecem a formação de mais de um monodomínio. Além disso, por limitações das reações químicas envolvidas, o crescimento da fase 123 é lento, cerca de 2 mm por hora, e deve ocorrer exclusivamente na faixa de temperaturas definida pela janela de crescimento. Logo, as temperaturas e

as suas taxas de variação devem ser controladas com elevada precisão, o que dificulta a obtenção de bons exemplares com reprodutibilidade.

2.4.2 A Fase Verde e a Microestrutura

A solubilidade do íon terra-rara, nas temperaturas em que a fase 123 é formada, é limitada na fase líquida (cerca de 0,6 mol % para o Ítrio), o que prejudica formação da fase supercondutora 123 a partir de uma porção fundida com a proporção 1Y-2Ba-3Cu [8]. Faz-se necessária a adição de uma outra fase, a 211, que nesta etapa desempenha o importante papel de fonte de terra-rara. Nas temperaturas atingidas na texturização, a fase verde permanece sólida em meio a uma fase líquida de Ba-Cu-O, conforme a reação em (2.1). Esse comportamento do composto motivou a utilização de um excesso de fase verde (até 40 % em massa), ainda em pó, durante a preparação de pastilhas para sinterização. Durante a formação da fase 123 na janela de crescimento, a parte líquida deixa de ficar saturada em íons terra-rara, uma vez que eles foram usados para dar origem à recém-formada fase sólida 123. Tão logo os íons terra-rara são retirados da fase líquida, eles são repostos pela fase verde, que é dissolvida. Contudo, a fase verde não é completamente dissolvida e, no final do processo, inclusões de RE_2BaCuO_5 permanecem presas e espalhadas por toda a amostra [8].

Além da fase verde, poros e trincas também são encontrados. Os poros surgem do desprendimento de gases durante as reações. As trincas, por outro lado, formam-se naturalmente durante o resfriamento, devido às tensões geradas pelos gradientes de temperatura na estrutura altamente anisotrópica do REBCO texturizado. Próximo dos 750°C, há uma transição de fase estrutural tetragonal-ortorrômbica na qual mudam os parâmetros de rede, o que também favorece o surgimento de trincas [8].

Há também inclusões de outras fases, formadas durante a solidificação ou mesmo na etapa de oxigenação das amostras. Pequenas quantidades de CuO são encontrados próximos das

inclusões de fase verde, geralmente depois da oxigenação [8]. Existem ainda defeitos microscópicos, originados na transição tetragonal-ortorrômbica, como as maclas, que podem servir como centros de aprisionamento de vórtices, quando orientadas na direção (001) [8].

Ao mesmo tempo em que a presença de fases secundárias aumenta a granularidade do sistema, a fase verde desempenha o importantíssimo papel de aprisionadora de vórtices, imprescindível para diversas potenciais aplicações dos REBCO. Além disso, a presença de fase verde pode melhorar as propriedades mecânicas do composto [24]. Contudo, esta propriedade de centro de aprisionamento de vórtices depende fortemente do tamanho e da distribuição da fase 211 pela matriz supercondutora. Somente a utilização de excesso de fase verde não promove uma fina e uniforme dispersão da mesma pela matriz. Para tanto, é necessário o uso de aditivos.

2.4.3 O Uso de Aditivos

Diversos trabalhos mostram que pequenas adições de Pt ou de CeO_2 diminuem significativamente as dimensões das partículas de fase verde na amostra, após a texturização [8, 23]. Isso faz com que a granularidade do sistema diminua, ao mesmo tempo em que a capacidade de aprisionamento de vórtices aumenta. Variantes deste processo também estão ligadas à granulometria dos pós precursores, sendo os pós mais refinados os que apresentam melhores resultados.

Com o intuito de melhorar as propriedades mecânicas, é comum a adição de prata metálica ou AgO_2 , durante a preparação da pastilha para sinterização. Em quantias abaixo de 15 %, a prata melhora o acoplamento entre os grãos, mesmo em amostras texturizadas (nas quais o acoplamento já é alto), aumentando o valor de J_C . Maiores concentrações de prata tendem a diminuir a corrente crítica, sem melhorar significativamente as propriedades mecânicas [26].

2.5 Propriedades Mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas é de grande importância na caracterização de amostras texturizadas, uma vez que o conhecimento destas propriedades é fundamental para aplicações tecnológicas⁷. Contudo, os ensaios relativos a estas propriedades são, em sua maioria, destrutivos, e requerem uma grande quantidade de corpos-de-prova. Os materiais e processos envolvidos na produção de amostras de REBCO são onerosos e, para o caso da pesquisa básica, é comum a utilização de pequenas quantidades de material, o que dificulta a obtenção de grandes quantias de corpos-de-prova [26].

No entanto, há métodos que utilizam uma diminuta parcela da amostra para uma grande quantidade de ensaios, como os ensaios de microdureza e a indentação instrumentada. Esses dois ensaios serão melhores descritos nas próximas seções. Para materiais cerâmicos, como é o caso dos REBCO, propriedades como a dureza, módulo de elasticidade e a tenacidade à fratura são de grande importância para sua caracterização, principalmente no que diz respeito às suas aplicações [26].

2.5.1 Dureza

A dureza é uma propriedade mecânica do material, e pode ser definida como a resistência do material à penetração ou ao risco [22]. Apesar de ser largamente utilizada na indústria, as medidas de dureza fornecem valores diferentes para cada tipo de ensaio, dentre os muitos utilizados⁸. De maneira geral, é obtida observando-se a impressão deixada no material pela penetração de uma ponta dura, de geometria conhecida, sob a ação de uma carga. A dureza

⁷Mesmo em situações em que os materiais supercondutores não estão sob tensão mecânica, os fortes campos magnéticos gerados por elevadas correntes interagem com o material, criando a chamada *pressão magnética*, podendo provocar o colapso dos dispositivos [27].

⁸Os métodos usados para este tipo de medida variam de acordo com a área industrial ou científica a que a medida se destina. Por exemplo, para mineralogia, a dureza está ligada a resistência ao risco. Já na indústria metal mecânica, avalia-se a capacidade da superfície em resistir à penetração de uma ponta cujas dimensões variam de acordo com o tamanho da peça medida [28].

é obtida dividindo-se a carga aplicada (P) pela área de impressão, projetada ou de contato, deixada pelo indentador (A),

$$H = \frac{P}{A}. \quad (2.2)$$

Desse modo, o valor da dureza está diretamente ligado com a geometria do indentador.

Como exemplo, a dureza Vickers (H_V) é calculada pela equação

$$H_V = \frac{P}{A} = \frac{1,8544.P}{d^2} \quad (2.3)$$

em que d é o comprimento das diagonais da impressão. As diagonais da impressão são medidas por técnicas de microscopia, uma vez que as cargas utilizadas no ensaio não ultrapassam 10 N, de modo que geralmente as impressões deixadas pelo indentador são pequenas. Os REBCO apresentam valores de dureza que variam entre 4 e 11 GPa [29]. Essa larga faixa de valores está ligada à microestrutura das amostras, sendo que os maiores valores são comumente observados em monocristais. Trabalhos de Anderson *et al.* em amostras texturizadas [30], mostram que superfícies paralelas ao plano $a(b)c^9$ são mais duras que as paralelas ao plano ab , com $H_{a(b)c} \cong 10$ GPa e $H_{ab} \cong 8$ GPa [29]. Outros trabalhos [31] apresentam valores menores de dureza: plano ab com $\cong 4$ GPa e plano $a(b)c$ com $\cong 6,7$ GPa. Observando os valores obtidos por outros autores [29], nota-se que a dureza depende do tamanho dos grãos e da densidade da amostra [29]. Amostras policristalinas comuns, também chamadas de amostras cerâmicas, são as que apresentam os menores valores de dureza, entre 3 e 8 GPa [29], os quais também estão diretamente ligados à microestrutura das amostras. As durezas próximas de 8 GPa em amostras policristalinas são observadas em amostras nas quais a prata (ou seu óxido) foi usada como aditivo [26].

⁹Em uma cela unitária ortorrômbica, como as do REBCO, o plano $a(b)c$ se refere aos planos cristalográficos (100) (010), enquanto que o plano ab denota o plano cristalográfico (001).

2.5.2 Módulo de Elasticidade

O regime elástico descreve as situações em que, sob a aplicação de tensões, o material retorna à forma original ao cessar a aplicação da carga. A proporção entre a deformação e a tensão necessária para promover esta deformação é dada pelo módulo de elasticidade (E). Essa propriedade física dos materiais pode ser determinada por diversos ensaios, como ensaios de indentação instrumentada, de ultrassom, de tração e de compressão [22, 29, 32]. Por exemplo, num ensaio de compressão de um material cerâmico até a sua fratura (Figura 2.5), o módulo de elasticidade é dado pela inclinação da curva experimental, no regime linear, o qual é tipicamente observado para pequenas deformações. Logo após o regime elástico (linear), muitas vezes encontra-se o regime plástico, nas situações em que, sob determinada tensão, o material apresenta uma certa deformação permanente, de maneira que mesmo depois do alívio da tensão, parte da deformação permanece. Esse comportamento é mais facilmente observado em materiais dúcteis, como a maioria dos metais [22].

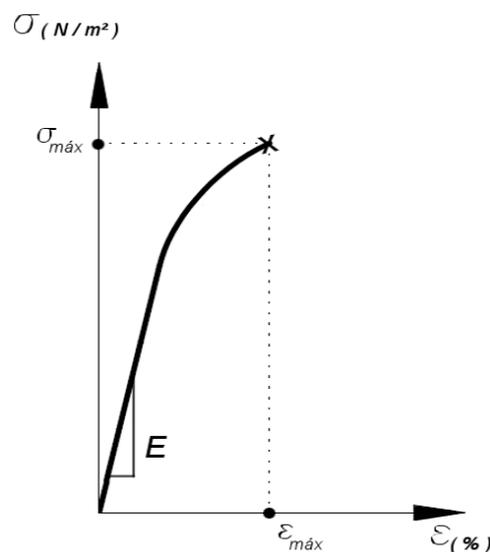


Figura 2.5: Curva de tensão em função da deformação em um típico ensaio de compressão em materiais cerâmicos.

Apesar do módulo de elasticidade revelar algumas características das ligações químicas

entre os átomos que constituem o material, não é ele que define a tensão com que o material fratura. Essa característica é dada pela tensão máxima ou tensão de ruptura, indicada na Figura 2.5. A tensão máxima está completamente ligada a microestrutura do material analisado. Dessa forma, a presença de macro e micro trincas costumam alterar sobremaneira a tensão máxima dos materiais [28]. Conseqüentemente, conhecer o quão susceptível o material é à propagação de trincas é tão importante quanto à própria tensão máxima. Essa susceptibilidade é dada pela tenacidade à fratura, que será descrita na próxima seção. Os valores de E para os REBCO variam entre uma larga faixa de valores, que vai de 80 a 200 GPa, dependendo da microestrutura das amostras [29]. Amostras texturizadas de REBCO se caracterizam por apresentar anisotropia no módulo elástico. Trabalhos feitos por Goyal *et al.* [33] mostram que indentações feitas em superfícies paralelas ao plano $a(b)c$ revelam $E = 182 \pm 4$ GPa, enquanto que no plano ab $E = 143 \pm 4$ GPa. Vale lembrar que amostras texturizadas apresentam uma quantidade significativa de fase verde, que é mais rígida que a matriz 123. Em nanoindentações realizadas em inclusões de fase verde numa amostra texturizada [33], foram observados $E = 213 \pm 5$ GPa e uma dureza $H = 14 \pm 2$ GPa.

2.5.3 Tenacidade à Fratura

Somente o conhecimento da tensão máxima do material não é o suficiente para o projeto de dispositivos supercondutores [26]. A grande fragilidade dos materiais cerâmicos aliada a presença de inhomogeneidades (poros e inclusões de fases secundárias) fazem com que o surgimento e a propagação de trincas sejam mais relevantes que o próprio limite máximo de tensão observado em laboratório. Em outras palavras, a tensão máxima varia em função destas inhomogeneidades. Logo, é necessário avaliar o quão susceptível o material é à formação e à propagação de trincas. Esta susceptibilidade é dada pela grandeza chamada tenacidade à fratura, K_C .

Um dos métodos para estimar a tenacidade à fratura é a técnica de indentação K_C . Esse método

calcula a tenacidade à fratura a partir da medida dos comprimentos de trincas radiais deixadas por indentações após ensaios de dureza. De acordo com Anstis *et al.* [34], nesse método a tenacidade à fratura é dada por

$$K_C = \alpha \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}, \quad (2.4)$$

em que α é uma constante geométrica igual a $0,016 \pm 0,004$ para um indentador do tipo Berkovich, c é comprimento radial da trinca e P é a carga aplicada. O comprimento das trincas, geralmente, é medido através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os valores de K_C para os REBCO também estão diretamente ligados à microestrutura das amostras, de maneira que são comumente observados entre $0,8$ a $2,0 \text{ MPa}\sqrt{m}$ [26]. Os maiores valores de K_C são observados em amostras texturizadas, e assim como o módulo de elasticidade, também apresentam anisotropia [29].

2.5.4 Indentação instrumentada

A indentação instrumentada é uma técnica utilizada para a determinação da dureza e do módulo de elasticidade dos materiais. Nesta técnica, o material é indentado por uma ponta de diamante, utilizando cargas que variam de $0,1 \mu N$ a $500 mN$. O penetrador mais usado é do tipo Berkovich, cuja geometria consiste em uma pirâmide regular de base triangular, na qual cada face faz um ângulo de aproximadamente $65,3^\circ$ com a base [32]. A carga aplicada, a profundidade de penetração do indentador e o tempo de duração de cada etapa do ensaio são continuamente controlados e registrados por um sistema preciso de aquisição de dados. Sensores capacitivos permitem uma resolução de 1 nm no deslocamento do indentador, de modo que comumente este ensaio é chamado de nanoindentação. Em face das pequenas cargas empregadas, este ensaio é muito utilizado no estudo de propriedades mecânicas de filmes finos e materiais com dimensões submicrométricas. Além disso, para materiais maiores, a indentação instrumen-

tada permite um grande número de ensaios em pequenas parcelas da amostra, proporcionando o estudo de propriedades mecânicas de modo não destrutivo, nesses casos.

Um esquema dos principais componentes de um sistema de indentação instrumentada pode ser visualizado na Figura 2.6. Evidencia-se as duas partes fundamentais: (i) O cabeçote do penetrador, onde ficam o indentador, o microscópio óptico e (ii) a mesa móvel. Todos os componentes são precisamente controlados por computador, usando-se de programas específicos, geralmente desenvolvidos pelo próprio fabricante do equipamento.

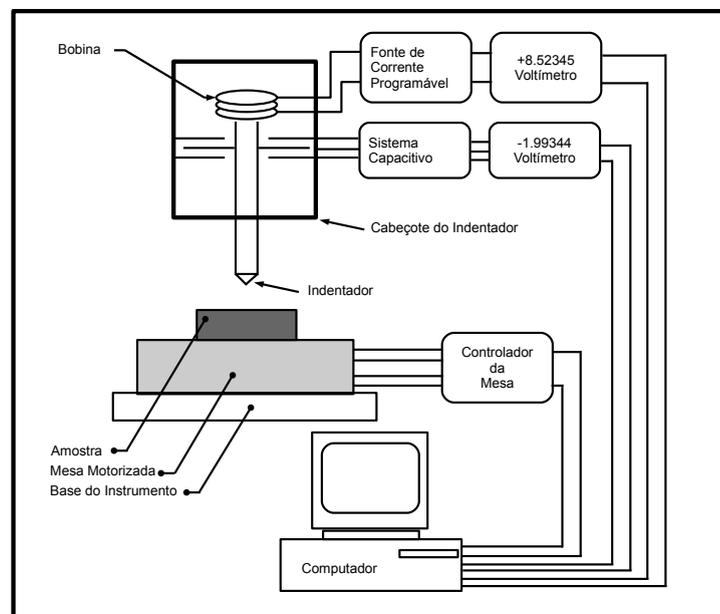


Figura 2.6: Desenho esquemático exibindo os principais componentes de um aparelho para medidas de indentação instrumentada [35].

Durante o ensaio, a aplicação de uma carga deforma a superfície da amostra. Em geral, há uma mistura de comportamentos elástico e plástico, o que dá origem ao adjetivo ‘elasto-plástico’ para descrever os materiais. A Figura 2.7 ilustra o perfil de uma superfície durante um ensaio de indentação instrumentada. Quando o indentador é pressionado contra a superfície com a carga máxima, a superfície deforma-se elástica e plasticamente, conforme ilustra a região mais escura da Figura 2.7. Nessa situação, a profundidade de contato máxima é dada por h . Quando a carga é aliviada, a recuperação elástica da superfície faz com que a impressão deixada

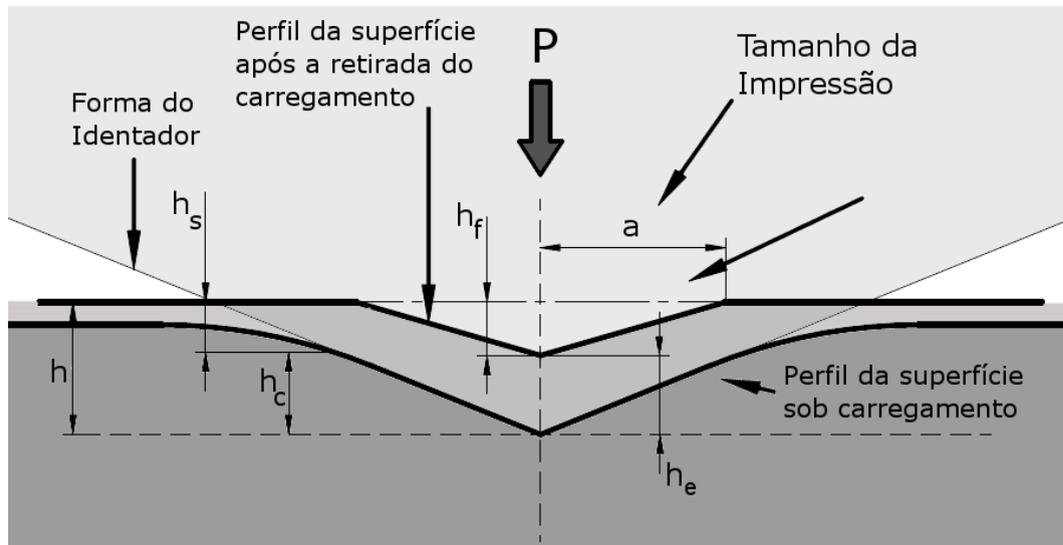


Figura 2.7: Representa o de uma se o de teste durante e após o ensaio de indenta o instrumentada em um material elasto-plástico. Adaptado de [32].

pelo indentador assuma uma nova profundidade, h_f . Devido   elasticidade do material, com a aplica o da carga máxima somente parte da superfície está efetivamente em contato com o indentador, e portanto, somente esta profundidade de contato (h_c) está ligada com a dureza do material.

Desse modo, a qualquer momento do ensaio, o deslocamento do indentador (h) pode ser calculado como

$$h = h_C + h_S, \quad (2.5)$$

em que h_S   o deslocamento da superfície no perímetro de contato. Na carga máxima, tem-se um deslocamento máximo, dado por

$$h_{max} = h_C + h_S = h_f + h_e, \quad (2.6)$$

em que h_e   a profundidade devido   recupera o elástica do material e h_f   a profundidade residual da impressão.

Uma vez que as cargas usadas são muito pequenas, a determina o da área de impressão por microscopia ótica   muitas vezes inviável. Entretanto,   possível estimar com precisão

a área da impressão deixada pelo indentador apenas com a análise dos dados da indentação instrumentada [32]. Esta análise está contida no método de Oliver & Pharr.

2.5.5 O Método de Oliver & Pharr

Este método de análise dos dados da indentação instrumentada fornece como resultado valores da dureza e do módulo de elasticidade do material, em função da profundidade de contato do indentador. Para tanto, utiliza as curvas de carregamento e descarregamento do indentador na amostra, exemplificadas na Figura 2.8. Isso permite que as diferenças entre as propriedades da superfície e do corpo do material (*bulk*) sejam quantificadas e estudadas comparativamente, uma vez que é possível controlar a profundidade máxima do indentador pela variação da carga aplicada.

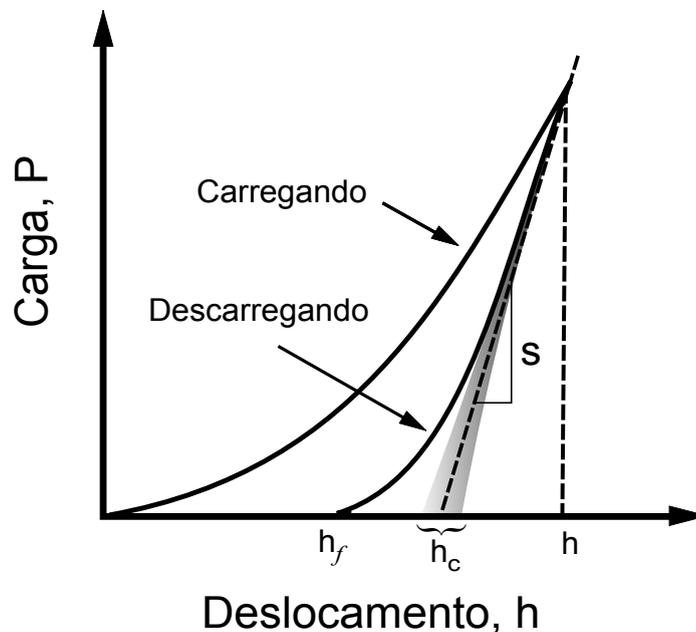


Figura 2.8: Ilustração de uma curva de carregamento e descarregamento, onde o eixo x é a profundidade de contato e o eixo y a carga aplicada. A região sombreada indica a faixa de valores possíveis para h_c , que varia com o ϵ utilizado. Adaptado de [32].

A dureza pode ser determinada conhecendo-se a área de contato projetada e a carga aplicada. Para tanto, faz-se necessário determinar a rigidez elástica do contato (S). Uma vez

que $h_{max} = h_C + h_S$, Oliver & Pharr [32] obtiveram o deslocamento do perímetro de contato

$$h_S = \epsilon \frac{P_{max}}{S}. \quad (2.7)$$

Substituindo (2.6) em (2.7), temos

$$h_C = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (2.8)$$

em que ϵ depende da geometria do indentador. Para uma ponta do tipo Berkovich ideal, temos que $\epsilon = 0,75$. Como nesse método a área projetada é uma função da profundidade de contato, pode-se calcular a dureza como

$$H = \frac{P}{A(h_c)} \quad (2.9)$$

em que $A(h_c)$ é a área projetada calculada em função da profundidade de contato h_c . Para uma ponta Berkovich ideal, $A = 24,5h_c^2$. Uma aproximação mais realista demanda termos adicionais, com diferentes potências de h_c . Durante os ciclos de carregamento e descarregamento, o indentador também sofre deformações elásticas. Estas podem ser avaliadas conhecendo-se o módulo de elasticidade (E) e o coeficiente de Poisson¹⁰ (ν) dos materiais do indentador (com índice i) e da amostra (sem índice), por meio do módulo reduzido (E_r) [32]

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i}. \quad (2.10)$$

O método de Oliver & Pharr relaciona o módulo reduzido com a rigidez usando-se da área de contato projetada para a carga máxima (A) pela equação

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}. \quad (2.11)$$

Contudo, a ponta de diamante possui um elevado módulo de elasticidade e as cargas aplicadas são pequenas. Logo, considera-se que A depende apenas da profundidade de contato entre o indentador e a amostra.

¹⁰O coeficiente de Poisson é a razão entre a deformação transversal e a deformação longitudinal de um corpo tridimensional, ou seja $\nu = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_z} = -\frac{\epsilon_x}{\epsilon_z}$ [22].

Capítulo 3

Flutuações Térmicas

3.1 Introdução

Neste capítulo consideram-se as consequências das flutuações térmicas em sistemas supercondutores do tipo-II homogêneos. Essas considerações são feitas com base na teoria de Ginzburg-Landau para a transição de fase normal-supercondutora, a qual procura quantificar a influência das flutuações termodinâmicas na transição. Posteriormente, nas situações em que teoria de Ginzburg-Landau perde a validade, serão apresentados alguns resultados da teoria de *scaling* dinâmico e dos grupos de renormalização.

3.2 A Transição de Fase Supercondutora e as Flutuações Térmicas

Mesmo não ocorrendo nenhuma mudança estrutural, considera-se a transição normal-supercondutora como uma transição de fase [7]. Essa classificação se deve a singularidades em diversas propriedades físicas, como a anomalia do calor específico em T_C , por exemplo [7, 15, 36].

Em alguns condutores comuns, como o nióbio, o chumbo e diversos outros materiais, apesar dos portadores de carga encontrarem-se num estado termodinâmico de equilíbrio, verifica-se que ainda é mais favorável para o sistema que estes portadores condensem para o estado

supercondutor. Com o objetivo de compreender como esta transição ocorre, será analisado o comportamento da condutividade elétrica nas vizinhanças da transição.

A transição em questão é de segunda ordem (contínua), ou seja, ocorre sem a presença de calor latente [37]. O comportamento anômalo de algumas propriedades nas proximidades da transição (divergência para o infinito ou convergência para zero) caracteriza os chamados *Fenômenos Críticos*, os quais estão fortemente ligados às flutuações das variáveis termodinâmicas em sistemas onde a transição é contínua [37]. As transições de fase que envolvem fenômenos críticos também são chamadas de transições de fase críticas.

Nos materiais supercondutores, as flutuações térmicas dão origem ao surgimento temporário de pares de Cooper quando o material ainda está acima de T_C , em regiões pequenas e instáveis [38, 39]. Esses pares evanescentes podem ser acelerados, por um campo elétrico, sem sofrerem espalhamento, o que resulta em gradativos aumentos na condutividade do material, a medida que a temperatura da amostra se aproxima de T_C . O excesso de condutividade ocasionado pelas flutuações também é chamado de paracondutividade, e aumenta conforme o material é resfriado em direção ao estado supercondutor [38, 39].

Até o advento dos HTSC, o intervalo de temperaturas onde este tipo de efeito é mensurável era inacessível experimentalmente, conforme será detalhado nas seções seguintes. O comportamento da paracondutividade revela características profundas das propriedades de transporte do sistema, o que torna o estudo das flutuações termodinâmicas alvo de diversas pesquisas [14, 38, 40].

Entretanto, o estudo de flutuações em transições de fase críticas na supercondutividade começou muito antes dos HTSC permitirem a observação experimental desses efeitos. Estudos teóricos tiveram sua origem nos trabalhos de Landau [37] para transições de fase de segunda ordem, de modo que uma visão geral sobre estas idéias se faz necessária.

3.3 A Teoria de Ginzburg-Landau para a Supercondutividade

Derivada do modelo generalista para as transições de fase de segunda ordem de Landau, a teoria de Ginzburg-Landau (GL) centra-se na descrição do estado supercondutor a partir de uma função de onda, Ψ . Essa função de onda desempenha o papel do parâmetro de ordem, e assume a seguinte representação:

$$\Psi(\vec{r}) = |\Psi(\vec{r})|e^{i\phi(\vec{r})} \quad (3.1)$$

em que $|\Psi(\vec{r})|$ é a amplitude do parâmetro de ordem e $e^{i\phi(\vec{r})}$ é a fase do parâmetro de ordem. O $|\Psi|^2$ pode ser entendido como a densidade de pares de Cooper no material (η_s). Landau propôs, antes da GL, que é possível escrever a energia livre de um sistema por meio de um parâmetro de ordem, o qual deve estar ligado a alguma propriedade física do material, de forma que o parâmetro de ordem: i) seja zero acima de T_C ; ii) tenha um valor não nulo abaixo de T_C .

Logo, nos supercondutores, o parâmetro de ordem é a função de onda Ψ , que descreve o estado supercondutor. Para que seja possível derivar o comportamento de um material no estado supercondutor por essa teoria, é necessário que a energia livre do sistema possa ser escrita em função do parâmetro de ordem. Usando a notação usual ao expandir a densidade de energia livre de Helmholtz em série de potências, tem-se

$$f_s(T, |\Psi|) = f_n(T) + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta(T)|\Psi|^4 + \gamma(T)|\nabla\Psi|^2, \quad (3.2)$$

em que f_n é a densidade de energia livre no estado normal e α , β e γ são coeficientes dependentes de T . Ao integrar (3.2) em todo o volume do sistema, obtém-se

$$F_s(T, |\Psi|) = \int f_s(T, |\Psi|)d^3r. \quad (3.3)$$

Pode-se então calcular o estado de equilíbrio (onde a energia livre atinge o mínimo)

derivando a expressão (3.3) em relação a Ψ e igualando esta expressão a zero,

$$\frac{\partial F_s}{\partial |\Psi|} = V(2\alpha|\Psi| + 2\beta|\Psi|^3) = 0. \quad (3.4)$$

As soluções possíveis são duas,

$$|\Psi|^2 = \begin{cases} 0 \\ -\frac{\alpha}{\beta} \end{cases}. \quad (3.5)$$

Conforme foi esclarecido anteriormente, Ψ deve ser zero do lado de maior temperatura e possuir um valor finito para $T < T_C$. Isso nos leva a escolher a segunda solução. Antes de substituirmos os valores, é interessante que se faça a expansão de α e β em função da temperatura,

$$\begin{aligned} \alpha &= a + \alpha_0(T - T_C)\dots \\ \beta &= \beta_0 + b(T - T_C)\dots \end{aligned} \quad (3.6)$$

O tipo de solução procurada é a que forneça $\Psi = 0$ para $T > T_C$ e $\Psi \neq 0$ para $T < T_C$, ou seja, deseja-se que $-\left(\frac{\alpha}{\beta}\right)$ seja positivo abaixo de T_C , seja nulo em T_C e negativo (não físico) acima de T_C . Para isso, devemos fazer

$$\left. \begin{array}{l} a = 0 \\ \alpha_0 \neq 0 \\ \beta_0 \neq 0, \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Psi = 0 \quad T > T_C \\ \Psi \neq 0 \quad T < T_C. \end{array} \quad (3.7)$$

Considerando um sistema homogêneo em que não haja gradientes no parâmetro de ordem (razão pela qual o termo γ não foi expandido), e fazendo as devidas substituições em (3.1), temos que

$$f_s(T) = f_n(T) + \alpha_0(T - T_C)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta_0|\Psi|^4. \quad (3.8)$$

A Figura 3.1 mostra $f_s(T) - f_n(T)$ para temperaturas maiores e menores que T_C , em função do parâmetro de ordem. Desse modo, os estados de equilíbrio são

$$\Psi_0 = 0 \quad (\text{para } T > T_C) \quad (3.9)$$

$$|\Psi_0|^2 = -\frac{\alpha_0}{\beta_0}(T - T_C) \quad (\text{para } T < T_C),$$

enquanto que as densidades de energia livre de equilíbrio são dados por

$$f_s = f_n \quad (\text{para } T > T_C) \quad (3.10)$$

$$f_s = f_n - \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} \quad (\text{para } T < T_C).$$

No gráfico da Figura 3.1, os pequenos círculos ao redor do mínimo das duas curvas representam as oscilações em torno de um ponto de equilíbrio geradas pelas flutuações térmicas, as quais tem grande probabilidade de ocorrerem em $k_B T$.

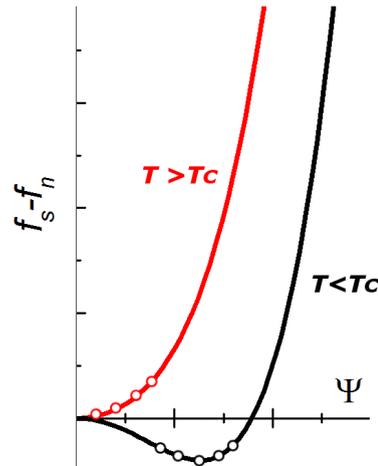


Figura 3.1: Energia livre em função de Ψ , para temperaturas acima e abaixo de T_C [41].

Subtraindo-se essas duas curvas, temos que a diferença da energia livre do estado supercondutor e do estado normal é dada por

$$f_s - f_n = -\frac{\alpha_0^2}{2\beta_0}(T - T_c)^2. \quad (3.11)$$

Derivando-se (3.11) em relação à temperatura, encontra-se a diferença nas entropias dos dois estados, dadas por

$$s_s - s_n = \frac{\alpha_0^2}{\beta_0}(T - T_c). \quad (3.12)$$

Isso mostra que é mais favorável para o sistema que ele permaneça no estado supercondutor quando abaixo de T_C , uma vez que, para $T < T_C$, o lado esquerdo da equação (3.12) é negativo. Além disso, a ausência de uma divergência na entropia revela a não existência de calor latente, o que caracteriza esta transição como de segunda ordem. Como consequência, o calor específico, $c = T(\partial s/\partial T)$, apresenta um salto, o qual é dado por

$$c_s - c_n = \delta c = \frac{\alpha_0^2}{\beta_0} T_C. \quad (3.13)$$

3.4 Variação Espacial na Teoria de Ginzburg-Landau

Para avaliarmos as consequências das flutuações térmicas na transição, é necessário admitir variações espaciais no parâmetro de ordem, ou seja, um $\Psi(\vec{r})$. Isso permite incorporar nas equações a coexistência de regiões normais e supercondutoras dentro do sistema. Para tanto, será estudado o comportamento de um $\Psi(\vec{r})$ sob a presença de um campo magnético uniforme. Nestas circunstâncias, a densidade de energia livre assume a forma

$$f_s(\Psi(\vec{r}), \vec{B}, T) = f_n(T) + \alpha |\Psi(\vec{r})|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(-i\hbar \nabla_{\vec{r}} - \frac{e^* \vec{A}(\vec{r})}{c} \right) \Psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{\vec{B}^2}{8\pi}, \quad (3.14)$$

em que o termo \vec{B}^2 está relacionado à energia do campo magnético, e^* e m^* são, respectivamente, a carga e a massa das superpartículas e $\vec{A}(\vec{r})$ é o potencial vetor. A minimização da equação (3.14) em relação a $\Psi(\vec{r})$ e ao potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$ resultam nas duas principais equações da teoria GL. A primeira equação, fornecida pela minimização da equação (3.14) em

relação a $\Psi(\vec{r})$, é

$$\alpha\Psi(\vec{r}) + \beta|\Psi(\vec{r})|^2\Psi(\vec{r}) + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\nabla_{\vec{r}} - \frac{e^*\vec{A}(\vec{r})}{c} \right)^2 \Psi(\vec{r}) = 0, \quad (3.15)$$

em que o termo elevado ao quadrado no final do lado esquerdo é o momentum canônico dos portadores de carga. Logo, esta equação diferencial fornece $\Psi(\vec{r})$ desde que conheçamos o potencial vetor. A equação (3.15) pode ser aplicada em um sistema unidimensional, que na ausência de campo magnético fornece o parâmetro $\xi(T)$, dado por

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \right)^{1/2} = \xi(0)|\epsilon|^{-1/2}, \quad (3.16)$$

em que $\xi(0)$ é uma amplitude e $\epsilon = \frac{(T-T_C)}{T_C}$ é a temperatura reduzida. Esse parâmetro ($\xi(T)$) é o comprimento de coerência GL, que diverge quando $T \rightarrow T_C$ e pode ser compreendido como a representação da variação espacial do parâmetro de ordem. Em outras palavras, em temperaturas acima de T_C , podemos associar $\xi(T)$ ao tamanho das ilhas supercondutoras que se formam pelas flutuações na temperatura.

Já quando a densidade de energia livre é minimizada em relação ao potencial vetor, temos

$$\vec{j} = \nabla_{\vec{r}} \times \vec{B} = -\frac{\hbar e^*}{i2m^*} (\Psi^* \nabla_{\vec{r}} \Psi - \Psi \nabla_{\vec{r}} \Psi^*) - \frac{(e^*)^2}{m^*c} |\Psi|^2 \vec{A}(\vec{r}). \quad (3.17)$$

Esta equação fornece a expressão quantum-mecânica para a densidade de corrente de partículas de massa m^* e carga e^* na presença de um campo eletromagnético, representado pelo potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$. Desse modo, a equação (3.17) resulta nas supercorrentes de blindagem que existem quando um supercondutor está na presença de um campo magnético aplicado. As equações (3.15) e (3.17) são as duas principais equações da teoria de GL. Essa teoria de campo médio descreve surpreendentemente bem o comportamento dos HTSC, apesar de criada décadas antes do surgimento desses materiais.

Ainda pela GL, acima de T_C a densidade de portadores de carga é muito pequena, e termos de ordens mais altas podem ser desprezados nas expansões da energia livre. Em situações em que temos $\vec{A} = 0$, e expandindo o parâmetro de ordem em uma série de Fourier, podemos calcular a média térmica da densidade de superpartículas, que resulta na probabilidade de ocorrência de um determinado valor de $\Psi(\vec{r})$ no espaço de Fourier. A probabilidade de ocorrência de um determinada componente de Fourier, $\Psi_{\vec{q}}$, é dada por

$$\begin{aligned}\omega(\eta_q) &\propto \exp\left(\frac{|\Psi_{\vec{q}}|^2}{2\langle|\Psi_{\vec{q}}|^2\rangle}\right) \\ \omega(\eta_q) &\propto \exp\left(\frac{\eta_s}{2\langle\eta_s\rangle}\right),\end{aligned}\tag{3.18}$$

em que $\langle \dots \rangle$ está ligado a uma média termodinâmica. Em outras palavras, a equação (3.18) mostra que a probabilidade de ocorrerem flutuações termodinâmicas obedece uma distribuição gaussiana. Por esse motivo, as flutuações que podem ser descritas pela teoria GL também recebem o nome de flutuações Gaussianas.

3.5 O Critério de Ginzburg

Suficientemente próximo de T_C , as flutuações no parâmetro de ordem tornam-se correlacionadas e o material entra no chamado regime genuinamente crítico, no qual os fenômenos críticos podem ser observados. O ponto que separa a região Gaussiana da região genuinamente crítica é usualmente definido pelo critério de Ginzburg [42]. Nesse critério, procura-se o ponto a partir do qual as flutuações de Ψ são comparáveis ao próprio Ψ , ou seja,

$$\langle(\delta\Psi_{\vec{q}})^2\rangle \leq \langle|\Psi_{\vec{q}}|^2\rangle.\tag{3.19}$$

Para que essa situação seja verificada, utiliza-se o critério de Ginzburg, ϵ_G ,

$$\epsilon_G = \left(\frac{k_B}{8\pi^2(\delta c)\xi^3(0)} \right)^2, \quad (3.20)$$

em que

$$\epsilon_G = \left| \frac{T_G - T_C}{T_C} \right|, \quad (3.21)$$

δc é o salto no calor específico e $\xi(0)$ é o comprimento de coerência GL, ambos definidos pelas equações (3.13) e (3.16), respectivamente. Logo, quando $\epsilon \leq \epsilon_G$, ou seja, quando $T_C < T < T_G$, as flutuações no parâmetro de ordem tornam-se muito fortes e correlacionadas, o que permite que fenômenos genuinamente críticos sejam observados. Por isso, o regime observado para $\epsilon \leq \epsilon_G$ é chamado de regime genuinamente crítico.

3.6 Flutuações na Condutividade Elétrica: $T > T_C$

Se não houvesse flutuações na temperatura, a condutividade elétrica, no estado normal de um supercondutor, poderia ser descrita pelo modelo de Drude, conforme a equação

$$\sigma_n = \frac{ne^2}{m} \tau_n. \quad (3.22)$$

em que n é a densidade de portadores de carga e e massa m . Nessa equação (3.22), τ_n é o tempo de relaxação médio dos portadores de carga nas propriedades de transporte. Para considerar o efeito das flutuações, pode-se introduzir um termo adicional,

$$\Delta\sigma = \frac{e^{*2}}{m^*} \langle |\Psi|^2 \rangle \frac{\tau_{flut}}{2} = \frac{e^{*2}}{m^*} \sum_{\vec{q}} \langle |\Psi|^2 \rangle \frac{\tau_{\vec{q}}}{2}, \quad (3.23)$$

em que $\tau_{\vec{q}}$ é o tempo de relaxação de uma dada componente de Fourier de uma flutuação supercondutora. Na equação (3.23), o termo 2 é empregado devido ao $\langle |\Psi|^2 \rangle$ relaxar duas vezes mais rápido que $\Psi_{\vec{q}}$. Uma vez que a teoria GL dependente do tempo prevê que $\tau_{\vec{q}}$ é dado por

$$\tau_{\vec{q}} = \frac{\hbar\gamma}{\alpha(1 + q^2\xi^2)}, \quad (3.24)$$

o excesso de condutividade, a paracondutividade, da equação (3.23) pode ser escrito como

$$\Delta\sigma = \frac{e^{*2}}{m^*} (k_B T) \frac{\hbar\gamma}{\alpha^2} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{(1 + \xi^2 q^2)^2}. \quad (3.25)$$

É possível aproximarmos a soma na equação anterior em uma integral, cujas condições de contorno dependerão da dimensionalidade da amostra. Essa solução descreve o resultado obtido por Azlamov e Larkin [43], de modo que essa contribuição também é chamada de contribuição AL:

$$\sum_{\vec{q}} \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3q \quad (\text{bulk } 3D) \quad (3.26)$$

$$\sum_{\vec{q}} \rightarrow \frac{1}{d(2\pi)^2} \int d^2q \quad (\text{filmes finos } 2D \quad d \ll \xi) \quad (3.27)$$

$$\sum_{\vec{q}} \rightarrow \frac{1}{s(2\pi)} \int dq \quad (\text{filamentos } 1D \quad s \ll \xi^2). \quad (3.28)$$

em que d é a espessura de um filme (para casos bidimensionais) e s a área da seção transversal para um filamento (para casos de apenas uma dimensão). Ao resolver essas integrais, obtém-se

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{32\hbar\xi(0)} \epsilon^{-\frac{1}{2}} \quad (3D) \quad (3.29)$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{e^2}{16\hbar d} \epsilon^{-1} \quad (2D) \quad (3.30)$$

$$\Delta\sigma_{AL} = \frac{\pi}{16} \frac{e^2 \xi(0)}{\hbar s} \epsilon^{-\frac{3}{2}} \quad (1D). \quad (3.31)$$

Uma vez que as soluções apresentadas acima dependem da temperatura reduzida e de algumas constantes características do material, é possível estimar o intervalo de temperaturas no qual é possível observar o efeito das flutuações térmicas sobre a condutividade. Para um LTSC, cujo comprimento de coerência seja $\xi_0 \approx 1000 \text{ \AA}$, a paracondutividade seria da ordem de $10^2 \epsilon^{-\frac{1}{2}} \Omega^{-1} m^{-1}$. Visto que nos metais supercondutores a condutividade é elevada, tem-se

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma_n} \approx 10^{-6} \epsilon^{-\frac{1}{2}}. \quad (3.32)$$

Desse modo, para que fosse observado um aumento de 10 % na condutividade, seria preciso um $\epsilon \leq 10^{-10}$, valor inacessível experimentalmente. Para supercondutores como o Nb, estaríamos no limite da observação experimental. Entretanto, os HTSC apresentam um comprimento de coerência extremamente pequeno e um valor de T_C de aproximadamente 100 K, o que permite a observação do regime Gaussiano a partir de 10 K do início da transição.

3.7 Flutuações Críticas na Transição normal-supercondutora

Nas proximidades imediatas da temperatura crítica, as flutuações supercondutoras tornam-se grandes e interagentes, ou seja, deixam de se comportar como previsto por uma teoria de campo médio, como a GL¹. Essas interações fazem com que as propriedades divirjam ou convirjam com expoentes diferentes daqueles calculados pela GL. Contudo, a faixa de temperaturas onde esses fenômenos podem ser observados é inacessível experimentalmente nos

¹Teorias de Campo Médio são aquelas que estudam um problema de muitos corpos interagentes substituindo a interação por um campo externo que descreva o comportamento médio dos outros corpos [37].

LTSC, e por muito tempo não foi possível observá-los [38]. Com o advento dos HTSC, a observação do regime genuinamente crítico tornou-se acessível, e foi observada pela primeira vez por Pureur e colaboradores em amostras policristalinas de YBCO [38]. O regime genuinamente crítico foi identificado pelos expoentes observados na paracondutividade. Pela teoria de *scaling* dinâmico [44], a paracondutividade deve divergir como

$$\Delta\sigma \approx \epsilon^{-\lambda}, \quad (3.33)$$

na qual

$$\lambda = v(2 + z - d + \eta). \quad (3.34)$$

Em (3.34), d é a dimensionalidade do espaço, v é o expoente crítico para o comprimento de coerência, z é o expoente crítico dinâmico e η é aproximadamente zero para sistemas homogêneos.

Utilizando-se do modelo 3D-XY [45] e das técnicas de grupos de renormalização [45], é possível calcular que v é aproximadamente 0,67 para toda a região crítica [45]. Lobb [46] propôs que a região crítica pode ser subdivida em dois regimes, um estático e um dinâmico. Durante o resfriamento, o regime estático é o primeiro regime crítico e, mais próximo da transição, há uma mudança para o regime dinâmico. Para o regime estático, $z = 2$ e como a aproximação é em três dimensões, temos

$$\lambda = 0,67(2 + 2 - 3 + 0) \simeq 0,67. \quad (3.35)$$

Contudo, ainda mais próximo da transição, o regime crítico torna-se dinâmico, e $z = \frac{3}{2}$, de maneira que

$$\lambda = 0,67(2 + 1,5 - 3 + 0) \simeq 0,33. \quad (3.36)$$

A observação de regimes descritos pelo modelo 3D-XY [45] implica um parâmetro de ordem com duas componentes (uma real e a outra imaginária), da mesma forma que a função

de onda de um condensado. Assim, podemos atribuir à termodinâmica do estado supercondutor características semelhantes à do He superfluido, o qual é descrito pelo modelo XY tridimensional. Uma implicação direta disso é que, no regime crítico, as flutuações na fase do parâmetro de ordem são mais importantes que as flutuações de sua amplitude, ao contrário do que prevêm as teorias de campo médio.

3.8 Flutuações em Sistemas Inomogêneos

Nas seções anteriores, o formalismo teórico utilizado para descrever o efeito das flutuações térmicas na condutividade elétrica dos materiais supercondutores é válido para materiais homogêneos, ou seja, exibem as mesmas propriedades por toda a extensão do material. No entanto, os cupratos de alta temperatura crítica são sistemas inomogêneos, devido a sua estrutura anisotrópica e a defeitos localizados como vacâncias de oxigênio, maclas ou até mesmo contornos de grão. Sistemas inomogêneos são mais precisamente descritos pelo modelo proposto por Char e Kapitlnik (CK) [47], o qual utiliza um modelo de percolação sobre a teoria de AL. Nesse modelo, define-se um comprimento de correlação ξ_P , que é a dimensão abaixo da qual o material é tratado como inomogêneo. Dessa maneira, se considerarmos um material de comprimento L maior que ξ_P , estaremos trabalhando com um material homogêneo². Contudo, para $L < \xi_P$, os efeitos das inomogeneidades tornam-se relevantes, e considera-se o material inomogêneo como um fractal aleatório com dimensão espectral \tilde{d} , em substituição a dimensão Euclidiana d . Nessa situação, a paracondutividade de AL é descrita como

$$\Delta\sigma_{CK} \approx \epsilon^{\tilde{\lambda}}, \quad (3.37)$$

²Pode-se entender L como o tamanho de um grão de um material policristalino, e ξ_P como a distância entre os defeitos que tornam o material inomogêneo. Se o defeito forem vacâncias de oxigênio, o grão é maior que a distância entre os defeitos do material e pode-se tratar o problema como um sistema homogêneo. Contudo, se os defeitos forem os contornos de grão, a distância entre os defeitos é maior que o grão, e o material será estudado como um sistema inomogêneo

em que

$$\tilde{\lambda} = 2 - \frac{\tilde{d}}{2}, \quad (3.38)$$

cujo resultado corresponde, na maioria das vezes, a dimensões fractais.

3.9 Flutuações na Condutividade Elétrica: $T < T_C$

Os modelos estudados nas seções anteriores avaliam a paracondutividade gerada pelas flutuações termodinâmicas. Em outras palavras, esses modelos aplicam-se ao comportamento do material ainda no estado normal, e estão fundamentados principalmente nas flutuações da amplitude do parâmetro de ordem do estado supercondutor. Entretanto, uma vez que os HTSC são sistemas inhomogêneos, do tipo granular, mesmo depois da supercondutividade se estabelecer dentro dos grãos (em $T < T_C$), ainda há processos resistivos no transporte de corrente entre os grãos supercondutores. O acoplamento entre os grãos é responsável por uma transição paracoerente-coerente, que ocorre devido à ativação e desativação das junções fracas presentes nos contornos de grão. Essa transição está ilustrada na Figura 3.2.

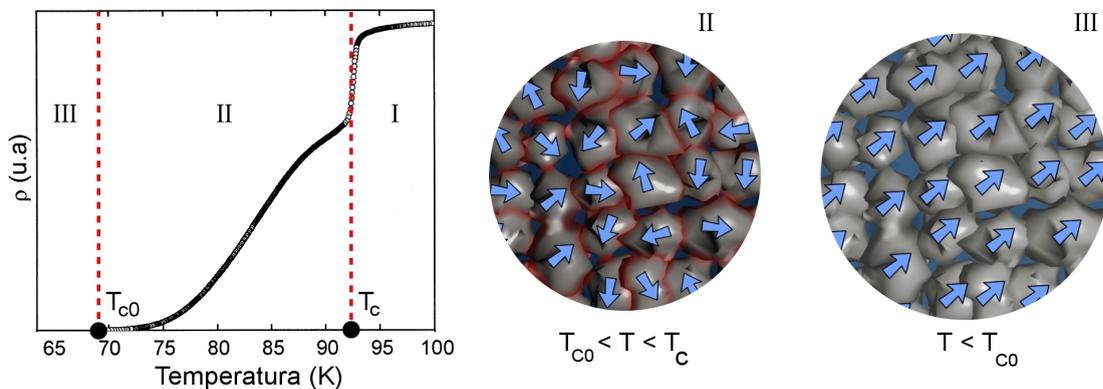


Figura 3.2: Etapas de um transição resistiva para uma amostra policristalina de YBCO, na qual uma transição paracoerente-coerente é observada. O gráfico $\rho \times T$ é adaptado de [14]. Os números I, II e III ilustram as regiões da transição. A direção das setas azuis representa a fase do parâmetro de ordem ($e^{i\phi(\vec{r})}$), e as regiões avermelhadas no círculo II representam as ligações fracas nos contornos de grão.

Num material policristalino, como o do gráfico da Figura 3.2, a transição resistiva

ocorre em duas etapas. A primeira, marcada pelo máximo da primeira derivada ($d\rho/dT$), denota o estabelecimento da supercondutividade dentro dos grãos que constituem o material. Nesta etapa, há predominância de flutuações na amplitude do parâmetro de ordem, e ocorre na região I da Figura 3.2 ($T > T_C$). Uma vez que a supercondutividade se estabeleceu dentro dos grãos (o material está abaixo de T_C e acima de T_{C0}), a amplitude de Ψ de todos os grãos para de flutuar e permanece constante. No entanto, as ligações entre os grãos (os contornos de grão) funcionam como ligações fracas. Isso faz com que a passagem de corrente seja um processo resistivo quando o material encontra-se na região em que $T_{C0} < T < T_C$. Nessa faixa de temperatura, a fase do parâmetro de ordem é muito sensível a efeitos das flutuações térmicas, e se comporta como ilustra a Figura 3.2 II. O abaixamento da temperatura leva o sistema a um estado de coerência de longo alcance e de resistência nula, observado em temperaturas menores que T_{C0} . Esse estado é chamado de estado coerente, e está ilustrado na Figura 3.2 III. Esta segunda transição de fase possui uma temperatura crítica, T_{C0} , que praticamente coincide com a temperatura de resistência nula do material. Essa etapa da transição de fase do estado normal para o estado supercondutor é extremamente sensível à densidade de corrente utilizada e ao campo magnético externo aplicado à amostra. Uma vez que a região em que temos $T < T_{C0}$ é chamada de região coerente, a região em que temos $T_{C0} < T < T_C$ é chamada de paracoerente, por que nela a coerência é gradativamente alcançada com o abaixamento da temperatura.

Para descrever, teoricamente, como as junções fracas entre os grãos influenciam na condutividade, foi proposto um Hamiltoniano de tunelamento de pares, dado por

$$H = - \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j) \quad (3.39)$$

em que J_{ij} é a energia de acoplamento entre os grãos i e j e $(\theta_i - \theta_j)$ é a diferença de fase entre os grãos i e j . Esse modo de descrever a ligação entre os grãos é idêntico ao modelo matemático de um sistema magnético de spins XY acoplados por meio de uma energia de troca J_{ij} . Seguindo a

analogia com o modelo magnético, pode-se inferir que a transição paracoerente-coerente trata-se de uma transição de segunda ordem. A fenomenologia crítica para $T_{C0} < T < T_C$ pode ser descrita como um modelo 3D-XY de um sistema desordenado, em que

$$\Delta\sigma(T) \approx \epsilon_0^s, \quad (3.40)$$

em que s é o expoente crítico. Esse expoente apresenta valores que variam de 3 a 4 para o YBCO policristalino e para sistemas policristalinos de Bismuto (Bi2212 ou Bi2223) [39].

Capítulo 4

Técnicas Experimentais

4.1 Introdução

Neste capítulo serão abordadas as técnicas experimentais utilizadas na investigação do sistema supercondutor $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, as quais são as seguintes:

- Microscopia ótica e eletrônica de varredura com micro-análise por energia dispersiva (EDS) para a observação da topologia da superfície e a identificação dos elementos químicos e das fases presentes;
- Difração de raios-X e refinamento Rietveld, para avaliação da quantidade das fases presentes, obtenção dos parâmetros de rede das celas unitárias e análise do grau de texturização da amostra;
- Magnetização para a determinação da temperatura crítica ;
- Transporte eletrônico para a caracterização das amostras e para o estudo dos fenômenos críticos; e
- Indentação instrumentada e a microdureza Vickers para o estudo das propriedades mecânicas, em especial medidas de dureza, módulo elástico e tenacidade à fratura.

4.2 Microscopia Ótica e Eletrônica com EDS

A microscopia ótica foi realizada no Laboratório de Materiais da COMEC/UTFPR e no Laboratório de Física de Materiais do DEFIS/UEPG. Para a observação das superfícies foi utilizado um microscópio da Olympus[®], modelo BX 51, com lentes oculares que permitem um aumento de 20 vezes e objetivas com aumentos de 2 a 100 vezes. Para este ensaio foram polidas superfícies paralelas aos planos ab e $a(b)c$.

As imagens de microscopia eletrônica foram obtidas no Laboratório do MEV/LIMAC da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O equipamento é um microscópio da Shimadzu[®], modelo SSX-550, com aumento de 200 a 5000 vezes. Com este equipamento pode-se analisar a topologia superficial de amostras polidas paralelamente aos planos ab e $a(b)c$. Foram analisadas também amostras polidas após um ataque térmico¹. Também foram realizadas micro-análises por energia dispersiva, EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*), em pequenas regiões de interesse e na amostra como um todo, visando à identificação da composição química das fases presentes.

4.3 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas usando um difratômetro Shimadzu[®] DRX-6000, utilizando radiação de CuK_{α} com $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$. O referido equipamento está no Laboratório de Raios-X do LIMAC/UEPG. Os padrões de difração foram coletados de 10° a 90° , com um passo de $0,02^{\circ}$ e um tempo de contagem de 4 s. A diferença de potencial utilizada foi de 15 kV.

Para o experimento, foram preparadas amostras com superfícies polidas e para-

¹O ataque térmico tem a função de revelar os contornos de grão mediante o aquecimento do sistema. Uma vez que a taxa de difusão dos átomos na interface das fases é maior que a do *bulk* [22], a elevação da temperatura a cerca de 80 % da temperatura de fusão, por um curto período de tempo, seguido de resfriamento rápido, gera sulcos nos contornos de grão em superfícies previamente polidas, facilitando a observação dos grãos por microscopia.

lelas aos planos ab e $a(b)c$. Tais amostras foram obtidas a partir do monodomínio de $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, cuja preparação está descrita no capítulo 5.

Na análise dos dados, foi utilizado o método de Rietveld (MR), através do programa GSAS [48] e a interface gráfica EXPGUI [49], devido à fácil manipulação das funções matemáticas. Este modelo matemático permite o ajuste de uma curva teórica aos dados obtidos pelo difratômetro. Através deste método, podem-se avaliar as dimensões da cela unitária, a quantidade das fases presentes e as orientações preferenciais. Estas últimas são de fundamental importância para a avaliação do grau de texturização das amostras estudadas.

4.4 Medidas de Transporte Eletrônico

Neste item será descrito o equipamento utilizado nas medidas de resistividade elétrica em função da temperatura. Tal equipamento consiste basicamente de um criostato e da eletrônica de medidas.

A) Contatos Elétricos

As medidas de transporte eletrônico foram feitas ao longo do plano ab ($i // ab$) e do plano $a(b)c$ ($i // c$). Porém, antes da realização das medidas de transporte eletrônico, foi necessário preparar as amostras para que as mesmas tivessem uma forma geométrica mais adequada, que é a de um paralelepípedo, facilitando assim o cálculo dos parâmetros geométricos. Com as amostras neste formato, quatro contatos de prata foram depositados sobre uma das faces de cada amostra (Figura 4.1). A presença da prata minimiza a resistência de contato entre as pontas de medida e a superfície da amostra, o que permite uma melhora sensível na qualidade das medidas.

Com os contatos pintados, a amostra é levada ao forno para a cura dos contatos a $450\text{ }^\circ\text{C}$, em fluxo de oxigênio, durante quatro horas. Com este procedimento, espera-se que

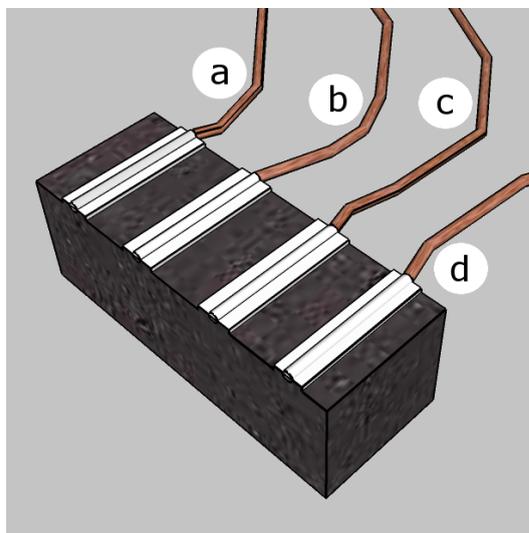


Figura 4.1: Disposição dos contatos elétricos de tinta prata em uma amostra supercondutora típica. Os contatos *a* e *d* destinam-se à aplicação de corrente elétrica, enquanto que os contatos *b* e *c*, às medidas de tensão.

as resistências de contato estejam abaixo de 1Ω , atestando assim a boa qualidade dos contatos elétricos. Em seguida, a amostra é colada com verniz sobre uma pequena e fina placa de cobre, revestida com papel, visando isolar eletricamente a amostra da placa. Após a amostra ter sido fixada sobre a placa, são colocados os quatro fios que a ligarão ao barramento da cana de medidas.

B) Resistômetro Diferencial

O aparato experimental envolvido nas medidas de resistividade elétrica é constituído, basicamente, por um resistômetro diferencial “semi-automatizado” e uma cana de medidas imersa em um criostato. Como tais medidas foram feitas utilizando-se corrente alternada, a técnica de medida é conhecida como técnica de corrente AC. Com este equipamento, obtém-se um sinal de voltagem amplificado de até 10^9 vezes, ideal para medidas de materiais em que os sinais são muito pequenos.

O resistômetro diferencial é um equipamento destinado a medir variações de resistência elétrica dos materiais, com valores entre, aproximadamente, $10 \mu\Omega$ e 100Ω . As medidas de variações de resistência elétrica são realizadas através da utilização de uma fonte de corrente

alternada e de um amplificador. Faz-se passar uma corrente pela amostra e mede-se a queda de tensão na mesma. Como a resistividade do material é muito pequena, tem-se a necessidade de se obter ganhos muito elevados. Isto é obtido através de um amplificador que utiliza a técnica de detecção síncrona de sinais, pois o sistema possui em si um amplificador “lock-in” de fase fixa. O termo diferencial indica que o aparelho, através da subtração de um sinal de mesma fase, consegue anular o valor absoluto da resistência elétrica da amostra em teste, e então amplificar, com um ganho alto, apenas as variações de resistência elétrica da amostra, causadas pelas variações de temperatura. Desta forma, com este aparelho, podem-se medir variações de resistência elétrica da ordem de fração de $\mu\Omega$. Como a leitura dos sinais feita pelo “lock-in” é realizada nas mesmas frequências e fase do sinal de referência, obtém-se uma melhoria significativa na relação sinal/ruído. O resistômetro diferencial descrito acima está representado esquematicamente na Figura 4.2.

C) Sistema Criogênico e a Cana de Medidas

O sistema criogênico é constituído por um *dewar* de vidro, usado como reservatório de nitrogênio líquido (nas medidas do presente trabalho foi utilizado apenas nitrogênio líquido). No interior do *dewar* é colocada uma cana de medidas, onde ficam localizados a amostra, o termômetro e o aquecedor. Todos estes itens estão em um porta-amostra feito integralmente de cobre. O porta-amostra consiste de duas placas retangulares, encaixadas por meio de parafusos, o qual é envolto por uma câmara de cobre que serve para isolar o porta amostra do ambiente com nitrogênio líquido. O porta-amostra é hermeticamente fechado, e no interior da câmara de cobre é feito vácuo. O criostato, suas principais características e a cana de medidas estão ilustrados na Figura 4.3.

O termômetro utilizado neste experimento é uma resistência de platina Rosemount PT-100 (item 5 da Figura 4.3), e está localizado no interior do porta-amostra (item 6). Ele possui uma resistência elétrica de aproximadamente 110Ω , em temperatura de $273 K$. O termômetro foi devidamente calibrado para funcionar na faixa de temperatura entre 60 e $300 K$, e com uma precisão relativa de 1 a 2 milésimos de Kelvin.

Para o controle de temperatura, foi utilizado um aquecedor formado por um enrolamento de Ni-Cr, com uma resistência elétrica de $30 - 40 \Omega$. Este enrolamento está situado no verso do porta-amostra (item 14). O controle de temperatura é realizado com a dissipação térmica provocada pela passagem de uma corrente elétrica por esse enrolamento. O controle da taxa de variação de temperatura é monitorado por um gerador de rampa conectado ao enrolamento, com o qual contrala-se a dissipação térmica do enrolamento. Este procedimento possibilita variações de temperatura com taxa de até $1 K.h^{-1}$, a qual é fundamental para medidas na região da transição resistiva normal-supercondutora.

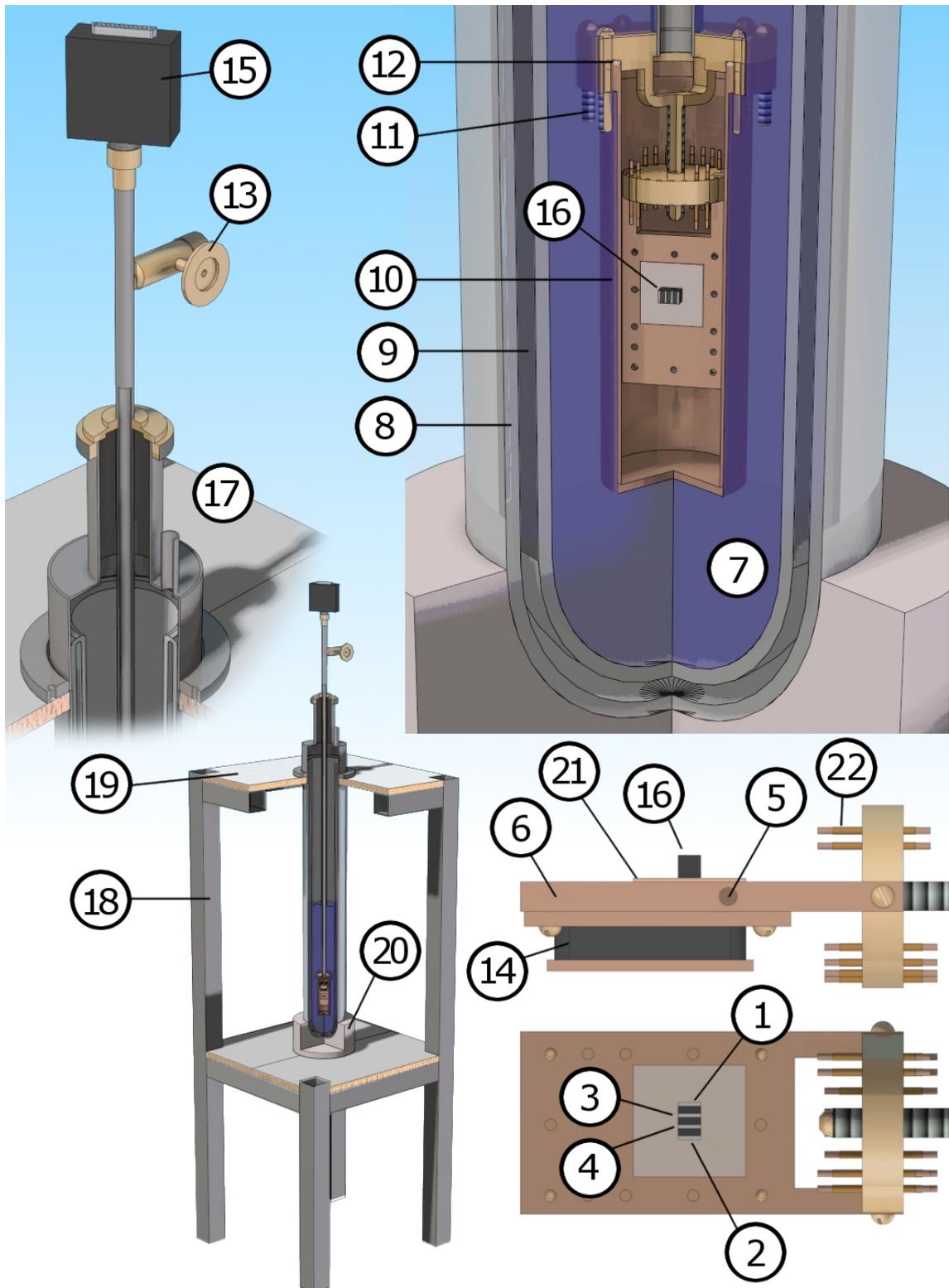


Figura 4.3: Principais componentes do criostato e da cana de medidas: 1) contato i+; 2) contato i-; 3) contato v+; 4) contato v-; 5) termômetro de platina; 6) placa de cobre; 7) nitrogênio líquido; 8) dewar; 9) espaço evacuado; 10) cápsula de proteção; 11) parafusos de latão; 12) anel de índio; 13) válvula para bomba de vácuo; 14) aquecedor; 15) conector LPT; 16) amostra; 17) entrada de nitrogênio; 18) esquadria de suporte; 19) tampo de compensado; 20) base de apoio de nylon; 21) placa de cobre recoberta com papel e 22) pinos para soldagem dos fios.

D) Procedimento de Medida

Com o objetivo de se obter o comportamento resistivo em função da temperatura das amostras estudadas, foram realizadas medidas desde a temperatura ambiente até a temperatura em que a resistividade elétrica se anula, T_{C0} . Para a realização das medidas da resistividade elétrica, foram utilizadas diversas densidades de correntes, e todas as medidas foram realizadas em campo magnético nulo.

Primeiramente, em temperatura ambiente, é calculada a resistividade elétrica, a partir da medida dos sinais de tensão, de corrente e das dimensões da amostra. A resistividade elétrica em temperatura ambiente pode ser então obtida da relação

$$\rho = \frac{V A}{I L}, \quad (4.1)$$

em que I é a corrente elétrica, V é a diferença de potencial, A é a área da seção transversal da amostra e L o caminho elétrico entre os contatos de tensão

Após o cálculo da resistividade, em temperatura ambiente, adota-se o seguinte procedimento. A corrente elétrica é aplicada na amostra, a qual é resfriada, em campo nulo, até valores de temperatura abaixo da temperatura crítica, T_C . Então, a medida é iniciada com a temperatura em elevação. A precisão da medida depende da taxa de variação de temperatura, principalmente na região da transição normal-supercondutora. Portanto, na região da transição, as medidas são realizadas com taxas menores do que 3 K.h^{-1} . Com esta taxa, obtêm-se pontos experimentais a cada $0,01 \text{ K}$. Este procedimento garante uma alta densidade de pontos, facilitando assim a análise numérica dos dados.

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, são armazenadas, em um microcomputador. O programa utilizado lê e registra os pontos medidos num arquivo de dados com duas colunas: uma para a temperatura e outra para a resistividade, em valores arbitrários. A comunicação do sistema com o computador é feita através de uma interface GPIB

(*General Purpose Interface Bus*). Um esquema geral do sistema utilizado nas medidas de transporte está representado na Figura 4.4, e na Figura 4.5, está representado um diagrama de blocos que ilustra como os dispositivos utilizados estavam interligados. Nesse diagrama é possível identificar uma fonte de corrente AC, responsável pelo manutenção da corrente elétrica que passa pelo resistência de referência e pela amostra. Neste trabalho, essa fonte opera com uma frequência baixa, de 37 Hz, com a intenção de não incorporar efeitos típicos de correntes alternadas nas medidas.

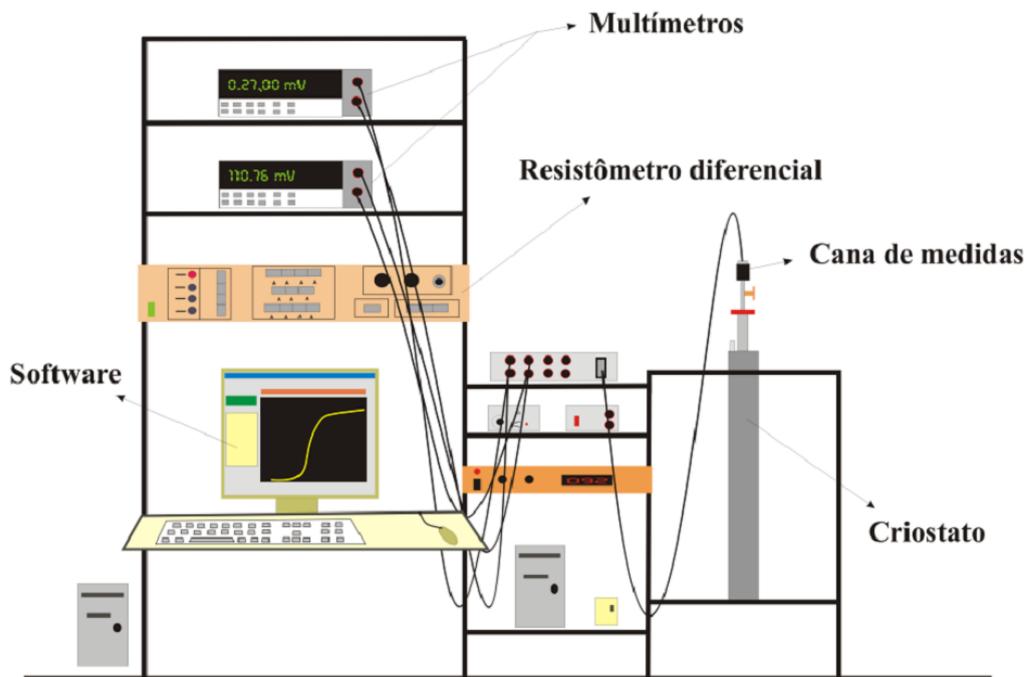


Figura 4.4: Esquema geral do aparato experimental utilizado nas medidas de transporte eletrônico [50].

4.5 Medidas de Magnetização DC

Para a obtenção das respostas magnéticas em função da temperatura foi utilizado o magnetômetro SQUID MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*), fabricado pela Quantum Design. Esse equipamento está no Laboratório de Resistividade do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Tal equipamento é composto de duas

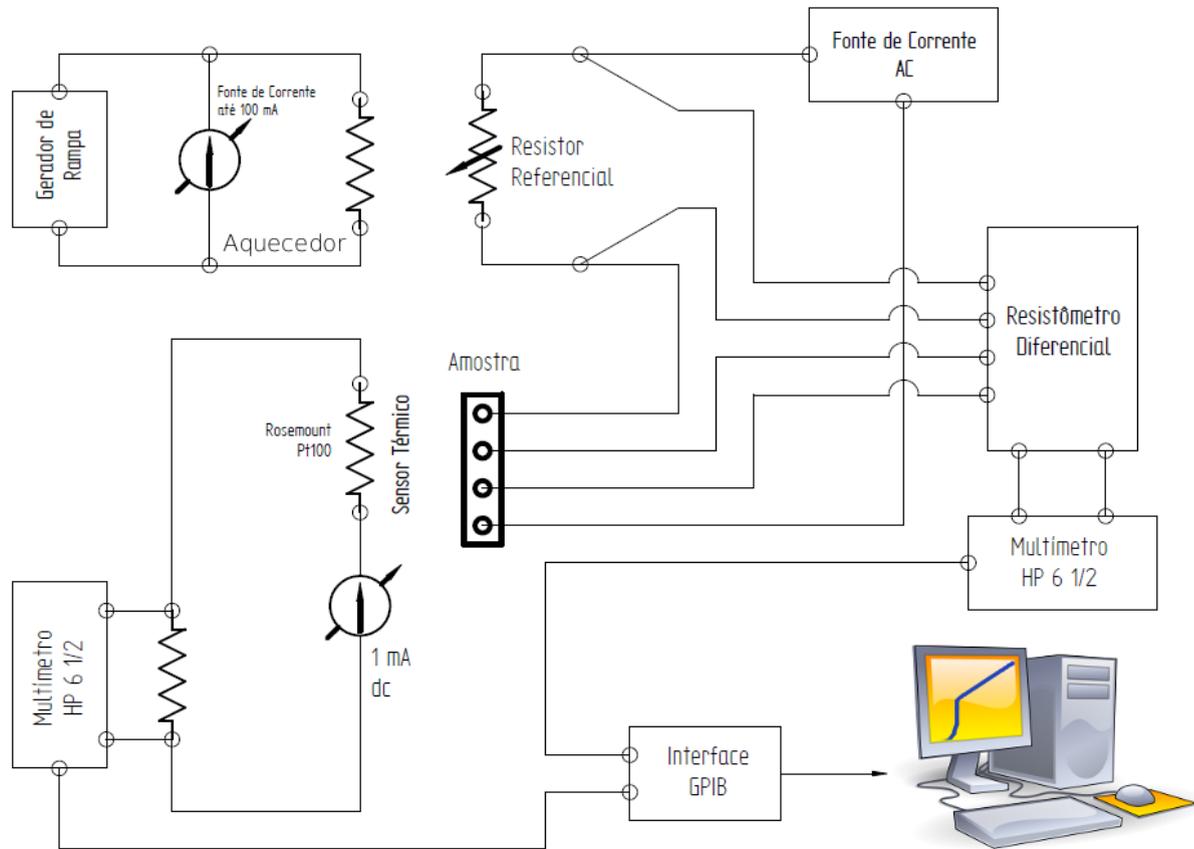


Figura 4.5: Diagrama de blocos, representando a configuração dos equipamentos utilizados nas medidas de resistividade em função da temperatura.

componentes: uma parte criogênica e uma parte associada com os sistemas de eletrônica de medida e de controle. Todo este aparato experimental é controlado por um computador através de uma interface IEEE-488. É importante salientar que as medidas magnéticas, juntamente com as de transporte eletrônico, são de grande relevância para uma completa caracterização das propriedades físicas das referidas amostras.

O equipamento pode produzir campos magnéticos de até 5 T e a susceptibilidade magnética pode ser medida com uma precisão de até $5 \cdot 10^{-9}\text{ emu}$. O sistema opera em uma faixa de temperatura de $1,9$ a 350 K , com uma taxa máxima de variação de $10\text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$, e com precisão da ordem de um centésimo de Kelvin. Foram realizadas medidas de magnetização DC, com resfriamento em campo nulo (ZFC - *Zero Field Cooled*) e na presença de um campo magnético

aplicado (FC - *Field Cooled*). As medidas foram realizadas para diversas intensidades de campo magnético, e nas orientações paralela e perpendicular ao plano ab da amostra.

4.6 Medidas de Indentação Instrumentada

As medidas de indentação instrumentada foram realizadas no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas, LabNano, do DEFIS/UFPR. O equipamento utilizado foi um MTS Instruments[®] modelo Nanoindenter XP. O equipamento utiliza uma ponta do tipo Berkovich e o valor das cargas aplicadas estavam entre 2, 5 e 400 mN . Com estes ensaios, e utilizando o método de Oliver e Pharr [32], foi possível obter a dureza e o módulo elástico dos materiais.

Antes das medidas, as superfícies das amostras foram previamente polidas. Para o polimento, foram utilizadas lixas e pasta de diamante, com uma granulometria de até 1 μm de diâmetro. Para a obtenção dos valores de dureza e do módulo elástico, foram realizadas 20 indentações no plano ab e 20 no plano $a(b)c$, distribuídas numa matriz 4 x 5, e com uma distância de 50 μm entre as indentações. Para cada indentação, foram realizados 10 ciclos de carregamento-descarregamento, nos quais a carga máxima utilizada foi 400 mN . O tempo de cada carregamento foi de 10 segundos, e o tempo em que a carga foi mantida constante, 15 segundos.

Durante o experimento, somente uma pequena área da amostra é afetada. Isso faz da indentação instrumentada uma ferramenta muito útil e poderosa no estudo de materiais onerosos. Também, com a realização de várias medidas, foi possível melhorar a análise da qualidade dos dados.

4.7 Medidas de Dureza Vickers e Tenacidade à Fratura

Para a obtenção da dureza Vickers e da tenacidade à fratura, utilizamos um microdurômetro Shimadzu® modelo HMV-2T, no Laboratório LIMAC/UEPG. A dureza Vickers consiste num ensaio rápido, que utiliza apenas uma pequena região do material, e contribui com a geração de dados para o cálculo da tenacidade à fratura.

Os valores para a tenacidade à fratura foram obtidos usando o método descrito no capítulo 2. Antes das medidas, as superfícies foram polidas com pasta de diamante, com grãos de diâmetros de até $1 \mu m$. As indentações com ponta Vickers foram aplicadas nos planos ab e $a(b)c$, com cargas de 1 e 2 kgf , em ambos os planos. Após esse experimento, as indentações foram observadas por microscopia ótica e eletrônica, com o intuito de medir as dimensões das indentações e das trincas.

Capítulo 5

Preparação, Caracterização e Estudo de Propriedades Mecânicas de Amostras Texturizadas com Base em



5.1 Introdução

Neste capítulo serão descritas detalhadamente as técnicas utilizadas no crescimento e na caracterização de amostras texturizadas com base em $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. A preparação, o tratamento térmico e as condições de oxigenação, as quais as amostras foram submetidas, serão apresentadas. Este capítulo também contempla os resultados obtidos a partir das observações de microscopia ótica e eletrônica, nas quais a morfologia superficial das amostras foi investigada. Além disso, serão mostrados os resultados referentes à caracterização da estrutura cristalina, obtida através das análises dos padrões de difração de raios-X. Em seguida, serão apresentados os resultados obtidos a partir das medidas de condutividade elétrica e de magnetização em função da temperatura nas proximidades da transição normal-supercondutora. E finalmente, serão mostradas algumas das propriedades mecânicas mais importantes, tais como o módulo de elasticidade, a dureza e a tenacidade a fratura. Tais propriedades foram investigadas através da indentação instrumentada e da microdureza Vickers.

5.2 A Preparação de Amostras Texturizadas

Neste trabalho foram utilizadas duas amostras texturizadas, as quais foram posteriormente cortadas em pequenos pedaços, originando corpos de provas que foram utilizados em medidas de raios-X, de microscopia ótica, de microscopia eletrônica, de resistividade elétrica, de magnetização e em medidas para o estudo das propriedades mecânicas. As amostras utilizadas neste trabalho, ambas crescidas através da técnica da semente, foram preparadas em instituições distintas: i) no Instituto de Ciência dos Materiais de Barcelona (Espanha) pelo Prof. Dr. Pedro Rodrigues Júnior; ii) no Laboratório de Materiais Supercondutores da Universidade Estadual de Ponta Grossa, também pelo professor Dr. Pedro Rodrigues Júnior. Sendo assim, será utilizado o prefixo *B* para a amostra crescida em Barcelona e *P* para a amostra crescida em Ponta Grossa. O crescimento dessas amostras não foi diretamente acompanhado pelo presente mestrando.

As amostras texturizadas foram preparadas a partir da mistura das fases precursoras $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (123) e Y_2BaCuO_5 (211), juntamente com 1 % em peso de CeO_2 . Para a preparação das fases individuais (123 e 211) foram utilizados compostos precursores de alta pureza nominal: Er_2O_3 (99,99 %), Y_2O_3 (99,99 %), $BaCO_3$ (99,99 %), CeO_2 (99,99 %) e CuO (99,999 %). Com o objetivo de eliminar a umidade eventualmente presente em alguns destes produtos, os precursores Er_2O_3 e Y_2O_3 foram inicialmente submetidos a um tratamento térmico inicial em $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h. Escolhidas as estequiometrias, o próximo passo foi a pesagem dos pós precursores, atendendo à estequiometria previamente definida. Os precursores foram misturados e macerados num moinho de bolas, até se obter uma mistura homogênea, a qual foi acondicionada num cadinho de alumina (Al_2O_3) para o processo de calcinação, que ocorreu separadamente para cada fase (123 e 211).

Para a preparação das fases 123 e 211 foi adotado, individualmente, o mesmo pro-

cedimento térmico, que será descrito agora. A primeira calcinação foi feita em $880\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h . Logo em seguida, a temperatura foi decrescida à taxa de $200\text{ }^\circ\text{C.h}^{-1}$, até a temperatura ambiente. O composto resultante da calcinação foi macerado novamente, por cerca de 3 h . Após este procedimento, foi feita a segunda calcinação em $900\text{ }^\circ\text{C}$, por mais 24 h . Então, a temperatura foi decrescida novamente, com a mesma taxa de decréscimo utilizada na primeira queima. O composto foi macerado novamente por 3 h , sendo então levado à terceira calcinação em $920\text{ }^\circ\text{C}$, por um período de 24 horas . Após a terceira calcinação, foram feitos ensaios de difração de raios-X para verificar se as fases desejadas haviam se formado. Tanto a fase 211 quanto a fase 123 foram identificadas nessa verificação. O procedimento geral utilizado para a obtenção de amostras texturizadas encontra-se mostrado na Figura 5.1.

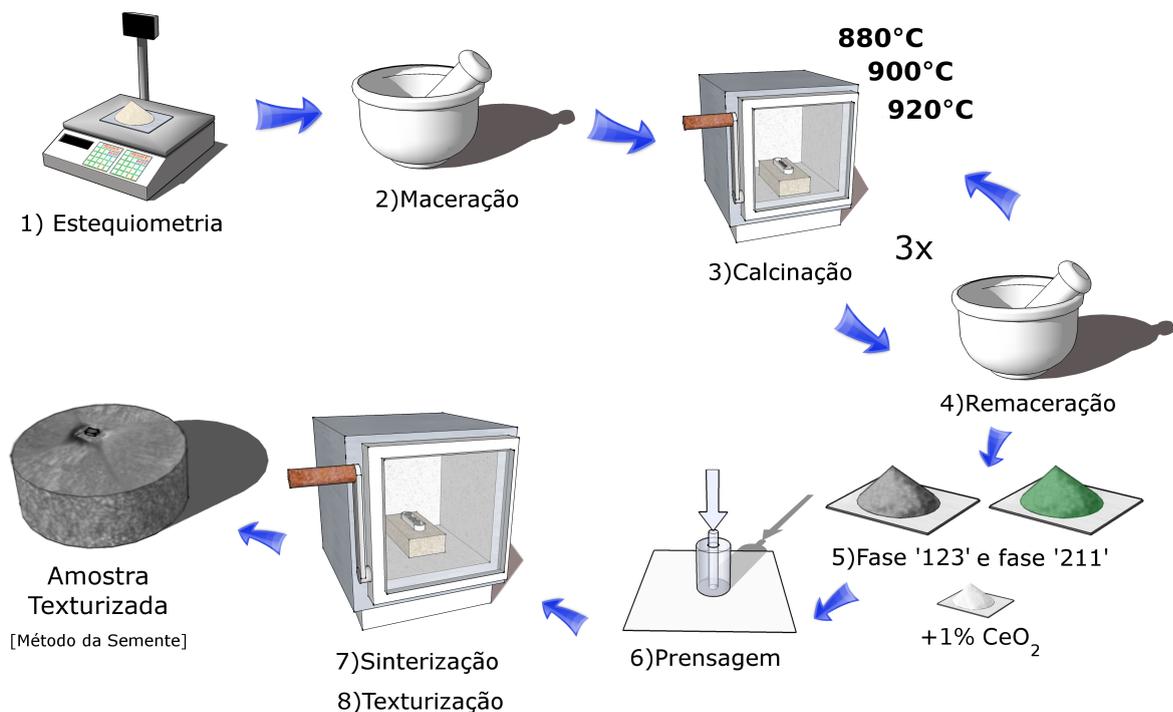


Figura 5.1: Procedimento geral utilizado para a obtenção de amostras texturizadas.

Com as fases precursoras 123 e 211 prontas, inicia-se a fase final de preparação. As fases 123 e 211, juntamente com CeO_2 , na proporção de 70% de 123, 30% de 211 e 1% em peso de CeO_2 são misturadas. A adição de CeO_2 é importante na limitação do crescimento

das partículas da fase 211, melhorando significativamente a distribuição dos centros de aprisionamento de vórtices na amostra [24]. Então, o composto resultante da mistura é macerado por cerca de aproximadamente 5 h, e prensada na forma de uma pastilha. Sobre esta pastilha cilíndrica, em sua parte central, é colocada uma semente (cristal) de $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, que foi crescida pelo método de Bridgman. Lembramos que essa semente foi escolhida por ser de um material cujos parâmetros de rede são muito próximos daqueles da amostra a ser texturizada, e pelo ponto de fusão do Nd-123 ser aproximadamente $70\text{ }^\circ\text{C}$ maior que o do Y-123. Essa escolha assegura que a semente não sofrerá degradação durante a fusão parcial da fase 123 da pastilha.

E, finalmente, a pastilha foi levada ao forno para o seguinte tratamento térmico. A amostra foi aquecida até $950\text{ }^\circ\text{C}$ e mantida nesta temperatura por aproximadamente 24 h para o processo de sinterização, o qual é fundamental para diminuir a quantidade de poros na amostra. No final desse processo, a temperatura é elevada novamente a uma taxa de aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ até $1040\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por um período de 6 h. Nesta etapa, têm-se a fusão parcial da amostra. A amostra é então resfriada na mesma taxa do processo anterior até a temperatura de $1020\text{ }^\circ\text{C}$, e então, a temperatura é decrescida em uma taxa de $0,5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ até $990\text{ }^\circ\text{C}$. No intervalo de temperaturas entre $1020\text{ }^\circ\text{C}$ e $990\text{ }^\circ\text{C}$, ocorre o processo de texturização. Portanto, o controle da taxa de decréscimo de temperatura nessa região é de fundamental importância. Para nossas amostras, a temperatura foi decrescida em uma taxa de aproximadamente $0,5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$. Após esse período, a pastilha é rapidamente resfriada até aproximadamente $750\text{ }^\circ\text{C}$, na qual permanece por 4-6 horas, para que se processe a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica [8]. A seguir, a temperatura é decrescida em uma taxa de $300\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ até a temperatura ambiente. O tratamento térmico total utilizado no crescimento das amostras texturizadas através do método da semente está mostrado na Figura 5.2.

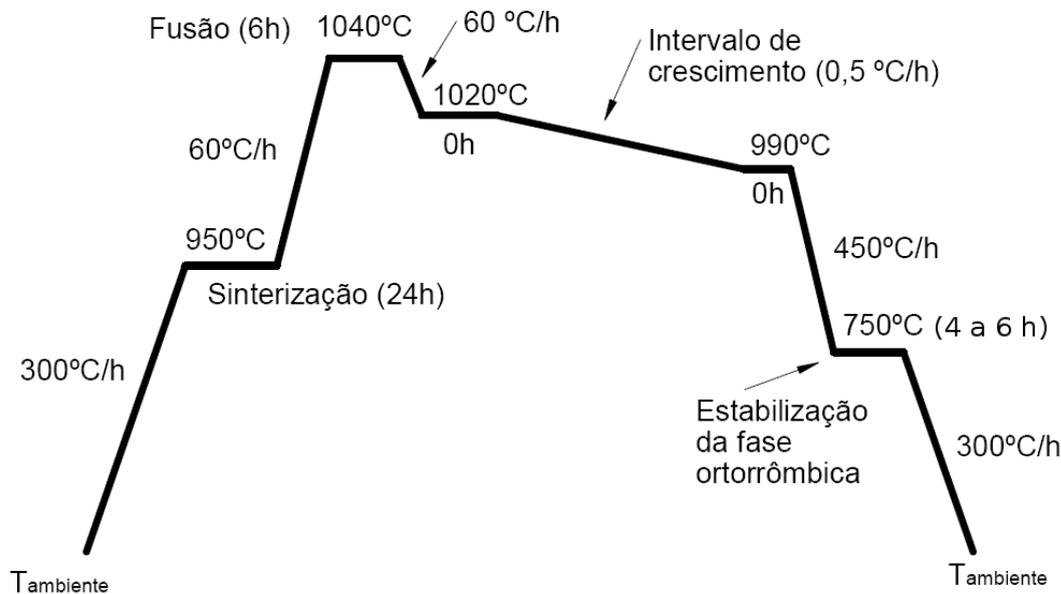


Figura 5.2: Tratamento térmico final utilizado na texturização das amostras.

Uma etapa importante para a obtenção de amostras de boa qualidade é o processo de oxigenação. O nível de oxigenação a ser atingido depende, basicamente, de três fatores [8, 21, 24]: a temperatura em que este processo ocorre, a atmosfera utilizada (no que diz respeito à composição e pressão) e o tempo gasto no processo. Para as amostras estudadas neste trabalho foi utilizado o seguinte procedimento. Uma vez terminado o processo de texturização (descrito acima), as amostras foram levadas para um último tratamento térmico. Elevou-se a temperatura até $920\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantendo-as nesta temperatura por um período de 6 h . Em seguida, foi decrescida a temperatura em uma taxa de $30\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ até a temperatura ambiente, ao ar. Posteriormente, tanto a amostra feita em Barcelona quanto a amostra feita em Ponta Grossa foram aquecidas a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, e permaneceram nesta temperatura por 10 dias, em fluxo de O_2 e em uma pressão de 1 atm. Para as amostras que sofreram este tratamento térmico foi dado o nome de BIT (amostras produzidas em Barcelona, com apenas um tratamento térmico para a oxigenação) e PIT (amostras produzidas em Ponta Grossa, com apenas um tratamento térmico para a oxigenação), enquanto que as amostras sem tratamento térmico, reberam o nome de BOT e POT.

É importante salientar que o mesmo processo de oxigenação foi utilizado em ambas as amostras. Uma parte das amostras do conjunto B1T sofreu um segundo tratamento térmico, que foi o de mantê-las por mais 5 dias (totalizando 15 dias) na mesma temperatura, mesmo fluxo de O_2 e com a mesma pressão de 1 atm. Este conjunto de amostras recebeu o nome de B2T (Tabela 5.1). A Figura 5.3 mostra os tempos e as temperaturas envolvidas nesses tratamentos térmicos. Tratamentos térmicos adicionais são fundamentais quando se deseja obter amostras com níveis de desordem microscópica e mesoscópica ligeiramente diferentes, através da diferença no nível de oxigenação das amostras.

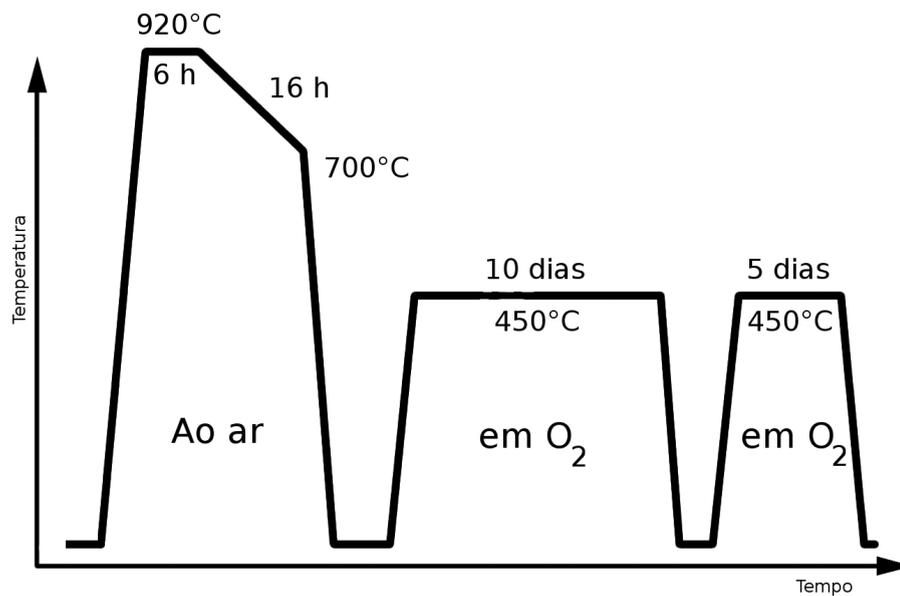


Figura 5.3: Tratamento térmico de oxigenação utilizado nas amostras.

Tabela 5.1: Classificação das amostras segundo sua origem e estado de oxigenação. O primeiro tratamento térmico (TT) consistiu na oxigenação a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 dias. Já no segundo TT, mais 5 dias de oxigenação, na mesma temperatura.

Origem	Sem TT	Primeiro TT	Segundo TT
Barcelona	B0T	B1T	B2T
Ponta Grossa	P0T	P1T	-

5.3 Difração de Raios-X

As medidas foram realizadas apenas na amostra B0T, e permitiu a identificação das fases presentes. Também foi possível a obtenção dos parâmetros de rede, via refinamento Rietveld. O difratograma de raios-X para amostra B0T está mostrado na Figura 5.4, juntamente com os dados referentes ao refinamento Rietveld. As posições dos picos foram comparadas com as fichas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) das fases esperadas, visando a identificação das fases presentes na amostra. Notou-se uma grande quantidade de fase verde, pela intensidade dos picos correspondentes a esta fase. Há também picos de fase 123, bem como de $BaCeO_3$. As fases citadas estão em acordo com as fases identificadas por micro-análise por energia dispersiva (EDS), cujos resultados serão apresentados na próxima seção.

Antes de começar o refinamento Rietveld, foi necessário informar ao programa utilizado (GSAS, via EXPGUI) as fases existentes. Uma vez que as fases $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_6$ e $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ têm estequiometria “123” e podem ocorrer simultaneamente na amostra, ambas as fases foram usadas no refinamento Rietveld. Além disso, a amostra, antes do primeiro tratamento térmico, apresentou resistividade em temperatura ambiente maior que 1Ω , o que sugere a presença de fase tetragonal, não condutora em temperatura ambiente [7]. Para o refinamento foram também usadas as fases verde e a perovskita $BaCeO_3$.

Na Figura 5.4 podem ser observados a curva medida, a curva calculada, a diferença entre as duas e os planos de Bragg para cada uma das fases. Pode-se observar claramente, no difratograma da Figura 5.4, que o nível de ruído (*background*) é alto. Atribui-se o alto valor do ruído ao baixo nível de contagens. Uma consequência disso é o alto valor do erro estatisticamente esperado (R_e), o que contribui para a diminuição da precisão da curva calculada. Além disso, fases presentes em pequenas quantidades, tal como a $BaCeO_3$, tornam-se de difícil quantificação, já que seus picos podem ser facilmente confundidos com os picos relacionados ao ruído.

A Tabela 5.2 relaciona os principais resultados obtidos através do refinamento Rietveld. Tais valores concordam com os publicados na literatura para sistemas do tipo $(Y - Er)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ [12]. A diminuição do volume da cela unitária da fase 123 ortorrômbica¹ pode ser interpretada como uma evidência de que o Érbio entrou em substituição parcial do Ítrio.

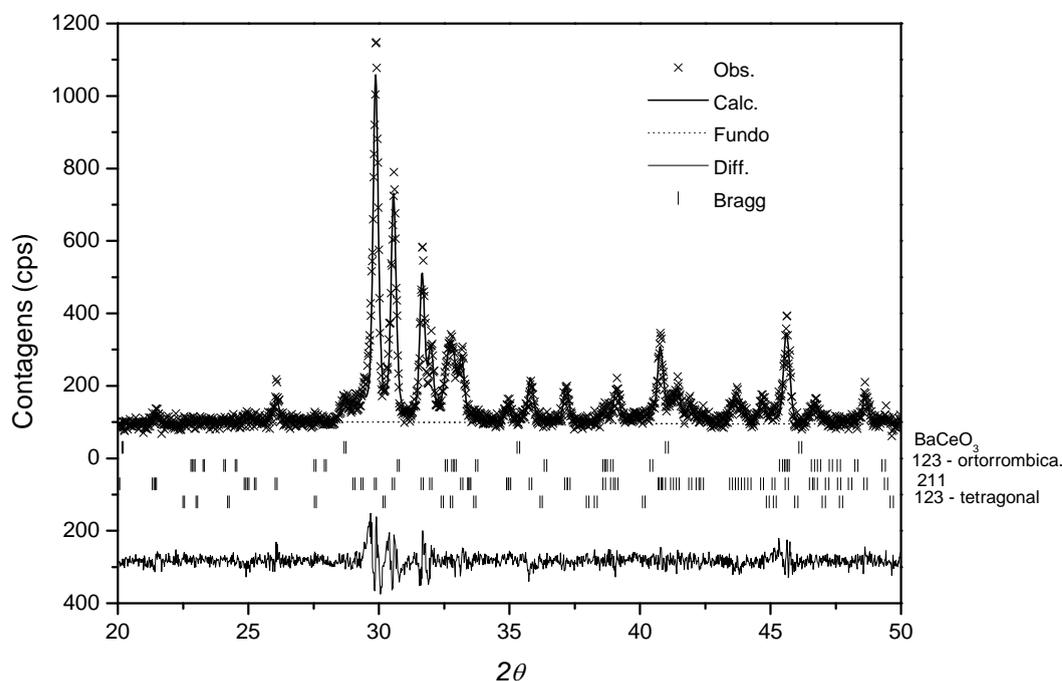


Figura 5.4: Difratoograma de raios-x da amostra BOT, juntamente com dados do refinamento Rietveld.

A grande quantidade de fase verde (211) identificada pela altura dos picos pode, ao menos em parte, ser atribuída à texturização da amostra, que tende a minimizar a intensidade das reflexões de Bragg da fase 123. Além disso, o pedaço da amostra utilizado na realização da difração de raios-X consiste num cubo de aproximadamente $8 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$, de modo que, pelos resultados da literatura [51], é grande o suficiente para conter gradientes de fase verde, já que a quantidade de fase verde aumenta com a proximidade das bordas da amostra [51, 52]. Desse modo, a grande quantidade de fase verde observada pode ter ligação com a face do cubo escolhida para ser atingida pela radiação CuK_{α} . De modo geral, admite-se que a quantidade final de fase verde

¹O volume da fase ortorrômbica do material estudado foi $V = 173,2(2) \text{ \AA}^3$, enquanto que para o composto Y-123, $V = 173,71 \text{ \AA}^3$, conforme exposto na tabela 1.1.

Tabela 5.2: Parâmetros de rede para a amostra B0T obtidos a partir do refinamento Rietveld feito sobre o difratograma de raios-X.

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	3,820(3)	3,897(2)	11,64(1)	173,2 (2)
$Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_6$	3,864(2)	3,864(2)	11,84(3)	176,9(5)
Y_2BaCuO_5	7,1272(4)	12,1740(4)	5,6554(3)	490,71(5)
$BaCeO_3$	4,400(2)	4,400(2)	4,400(2)	85,2(1)

na amostra depende da fração desta inserida na etapa de preparação da amostra. Fábio Dias, em sua tese de doutorado [40], utilizou ensaios de magnetização para a determinação de fase verde em amostras de YBCO processadas pelo método da semente. Para a quantidade usada na produção das amostras estudadas neste trabalho (30 %), espera-se que haja em torno de 40 a 45 % em massa de fase verde na amostra [40]. De qualquer forma, a presença de fase verde aumenta a capacidade de aprisionamento de vórtices do material [8]; com o aumento do número de vórtices aprisionados, tem-se também um aumento da densidade de corrente crítica J_C , o que é esperado para amostras texturizadas pelo método da semente [11, 20, 21, 24]. Vale esclarecer que os maiores valores observados para J_C ocorrem para amostras com quantidades de fase verde entre 20 e 45 % em massa [8].

5.4 Microscopia Ótica e Eletrônica com Micro-análise por Energia Dispersiva

Imagens representativas obtidas por microscopia ótica estão apresentadas na Figura 5.5. As observações foram realizadas na amostra B0T e para superfícies polidas paralelamente aos planos ab (figura a) e $a(b)c$ (figura b). Pode ser claramente observado uma grande quantidade de poros em todas as regiões da amostra. No plano ab percebemos que os poros são menores, e distribuídos de maneira mais homogênea, enquanto que na superfície paralela ao plano $a(b)c$, os poros são maiores, e distribuídos aleatoriamente na matriz supercondutora. Vale ressaltar que o tamanho e a quantidade dos poros varia de acordo com a região da amostra [51],

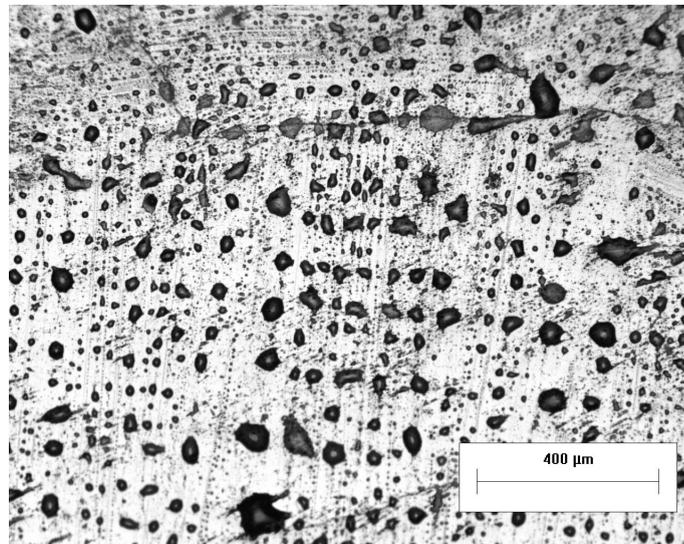
e que as micrografias foram feitas com o intuito de evidenciar as principais características da amostra. Ainda, através da microscopia ótica não foi possível diferenciar as fases constituintes da amostra.

A Figura 5.6 mostra uma imagem da amostra B0T obtida através da microscopia eletrônica de varredura. A imagem mostra uma região do plano ab onde se observa claramente a matriz supercondutora em meio a uma fina distribuição da fase verde. Para essas imagens procurou-se uma região da amostra que tivesse poucos poros, de modo que a visualização da superfície fosse favorecida. Pode-se observar também da Figura 5.6 que os grãos de fase verde estão mais destacados da matriz supercondutora. Isso é decorrente do ataque térmico utilizado para revelar as fases que poderiam ter sua visualização prejudicada pelo polimento da superfície. Esse ataque térmico consiste em aquecer rapidamente o material a 80 % de sua temperatura de fusão e resfriá-lo rapidamente. É importante ressaltar que este procedimento não altera significativamente o tamanho nem o formato dos grãos, principalmente pelo curto período de tempo em que a amostra é submetida às altas temperaturas [8]. Uma inclusão de $BaCeO_3$ está identificada na Figura 5.7. Essa imagem também foi obtida através de microscopia eletrônica de varredura e foi realizada na amostra B0T para uma superfície polida, paralela ao plano ab . Há também a formação de pequenos poros, e em menor quantidade, que podem ser mais facilmente identificados pela microscopia eletrônica de varredura.

Nas Figuras 5.8 e 5.9 tem-se imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra B0T para uma superfície paralela ao plano $a(b)c$. Na Figura 5.8 podem ser observados os poros, enquanto, que na Figura 5.9, as inclusões da fase $BaCeO_3$ na matriz texturizada e a orientação do eixo c . Utilizando-se da micro-análise por energia dispersiva, foram identificadas três fases na amostra: uma com estequiometria '123', inclusões de fase verde (211) e inclusões de $BaCeO_3$ distribuídas aleatoriamente pela matriz. As Figuras

5.10 e 5.11 mostram os espectros observados para as regiões amplas das amostras BOT e POT. Nessas figuras é possível identificar picos correspondentes a todos os elementos utilizados na preparação das amostras texturizadas, atestando a qualidade das amostras. Os picos sem identificação estão ligados ao ouro da etapa de metalização, necessária para melhorar a qualidade das micrografias obtidas pela microscopia eletrônica de varredura. Pela altura dos picos, também foi identificado nas duas amostras que a quantidade de Érbio presente é aproximadamente 5 % da quantidade de Ítrio.

a)



b)

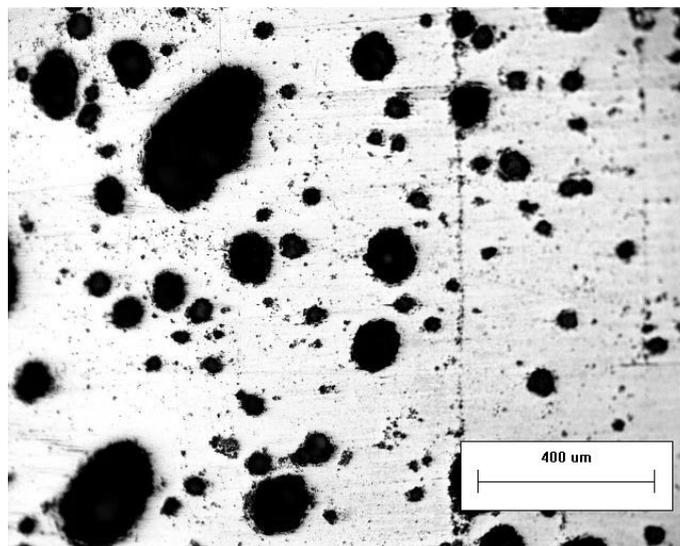


Figura 5.5: Microscopia ótica realizada na amostra B0T para superfícies polidas paralelamente aos planos (a) ab e (b) $a(b)c$.

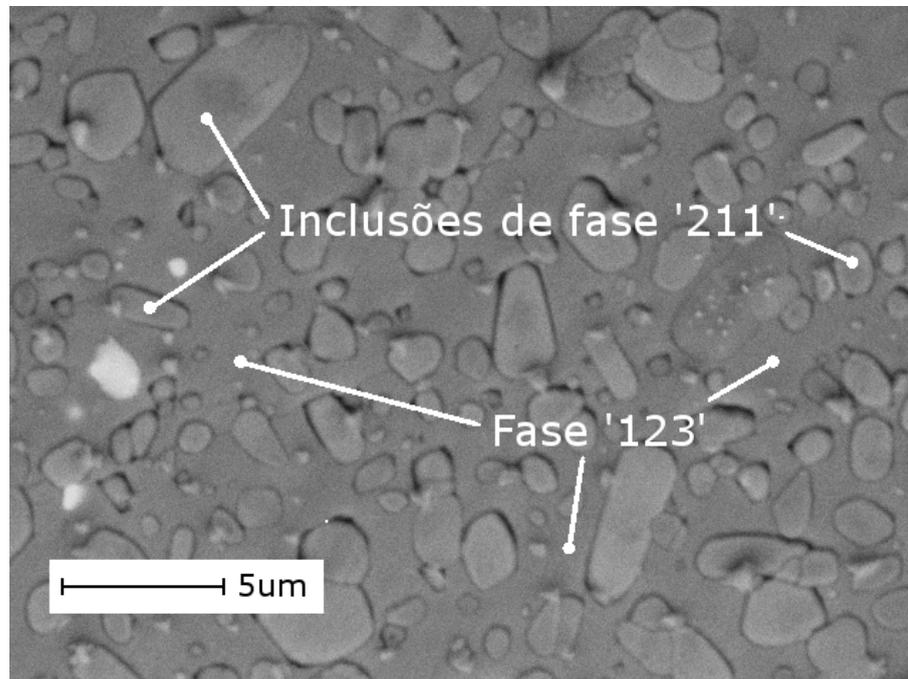


Figura 5.6: Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra B0T para uma superfície paralela ao plano ab , evidenciando a distribuição da fase verde (211). Imagem feita com elétrons secundários.

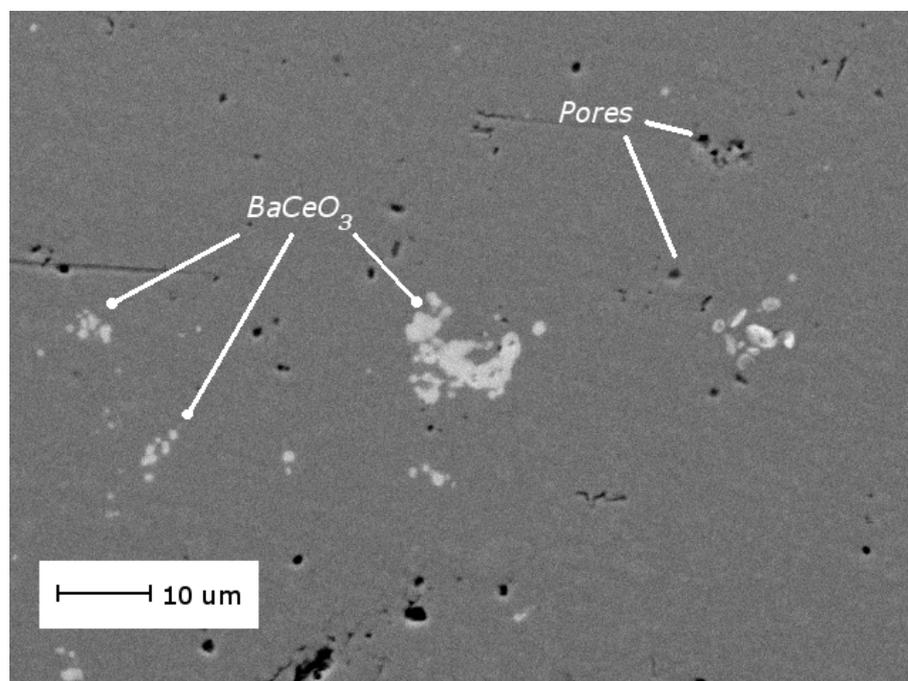


Figura 5.7: Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra B0T para uma superfície paralela ao plano ab , evidenciando a fase $BaCeO_3$. Imagem feita com elétrons retroespalhados.

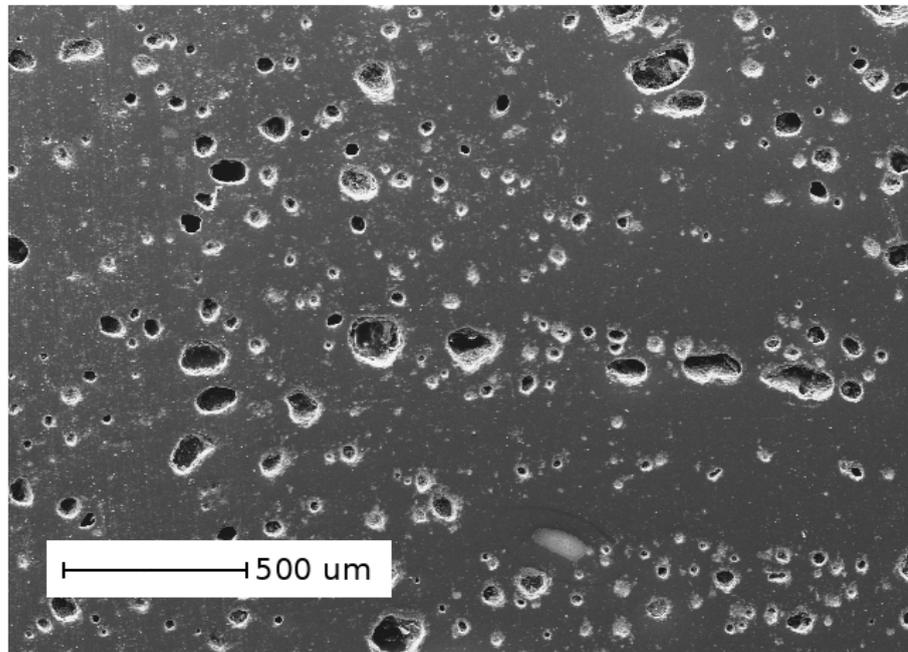


Figura 5.8: Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra BOT para uma superfície paralela ao plano $a(b)c$, na qual é possível observar os poros na amostra. Imagem feita com elétrons secundários.

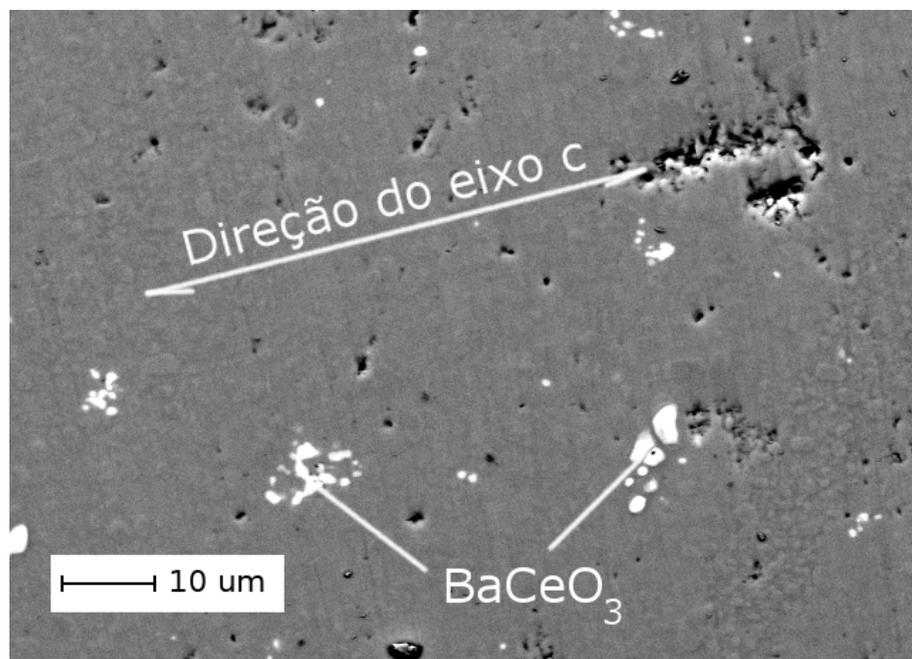


Figura 5.9: Microscopia eletrônica de varredura realizada na amostra BOT para uma superfície paralela ao plano $a(b)c$. As inclusões da fase $BaCeO_3$ e a orientação do eixo c estão indicadas. Imagem feita com elétrons retroespalhados.

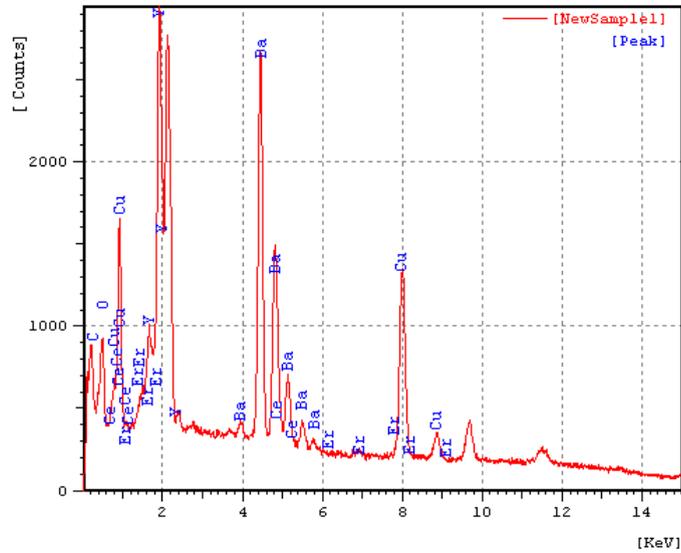


Figura 5.10: Espectroscopia por energia dispersiva para uma região ampla da amostra B0T.

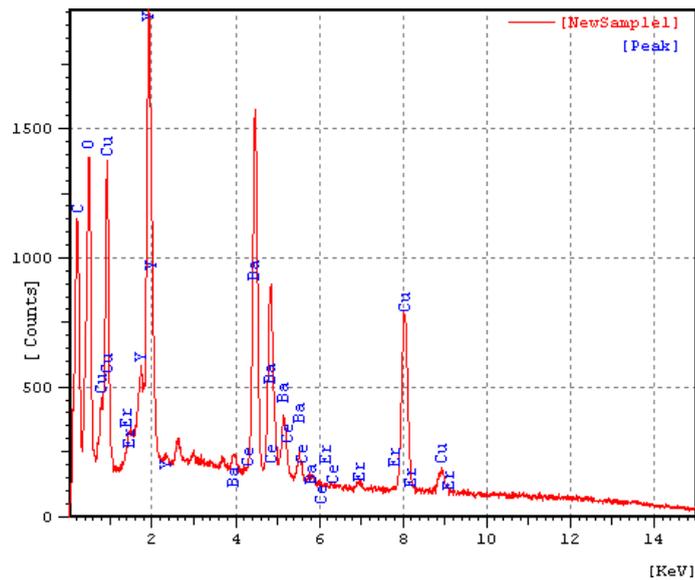


Figura 5.11: Espectroscopia por energia dispersiva para uma região ampla da amostra P0T.

5.5 Medidas de Resistividade

A Figura 5.12 mostra os resultados da resistividade elétrica em função da temperatura, e em campo magnético nulo, para as amostras B1T, B2T e P1T. Das curvas (b), (d) e (f) pode-se observar que a largura da transição para medidas realizadas com correntes ($I = 10 \text{ mA}$) aplicadas ao longo do plano ab , desde o "onset" (T_C^{onset}) até o ponto de resistência nula (T_{C0}),

é de aproximadamente 14 K para a amostra B1T, 3 K para a amostra B2T e 10 K para a P1T. É importante ressaltar que transições largas resultam do caráter acentuadamente granular das amostras [39]. Portanto, especialmente para a amostra B2T (Figura 5.12 d), pode-se notar o caráter estreito da transição resistiva, característico de amostras texturizadas de boa qualidade e bem oxigenadas [39, 40].

A Figura 5.13 mostra $d\rho_{ab}/dT$ em função da temperatura para as amostras (a) B1T, (b) B2T e (c) P1T. As medidas foram realizadas com correntes de $I = 10 \text{ mA}$ aplicadas ao longo do plano ab . Transições muito largas, como as que podem ser observadas pela curva $d\rho_{ab}/dT$ da amostra B1T na Figura 5.13, são típicas de amostras granulares. Pode-se observar também na figura o máximo de $d\rho_{ab}/dT$, denotado por T_P . Esta temperatura corresponde aproximadamente à temperatura do estabelecimento do estado supercondutor no “bulk”, ou temperatura de pareamento. Esse é um parâmetro extremamente útil e representa o limite inferior de temperaturas para a observação de flutuações na fase normal, como será extensamente discutido no próximo capítulo. O valor de T_P é de 83 K para a amostra B1T, 93,4 K para a B2T e 90,8 K para a P1T. A transição que ocorre nesta temperatura é interpretável como um fenômeno intragranular [38]. Pode-se observar que o tratamento térmico modificou fortemente a transição resistiva nestas amostras, com T_P variando significativamente de amostra para a amostra. Isto mostra que o tratamento térmico realizado nas amostras, principalmente quando comparamos as amostras B1T e B2T, produziu mudanças significativas na qualidade dos grãos, por meio da variação do nível de oxigenação das amostras.

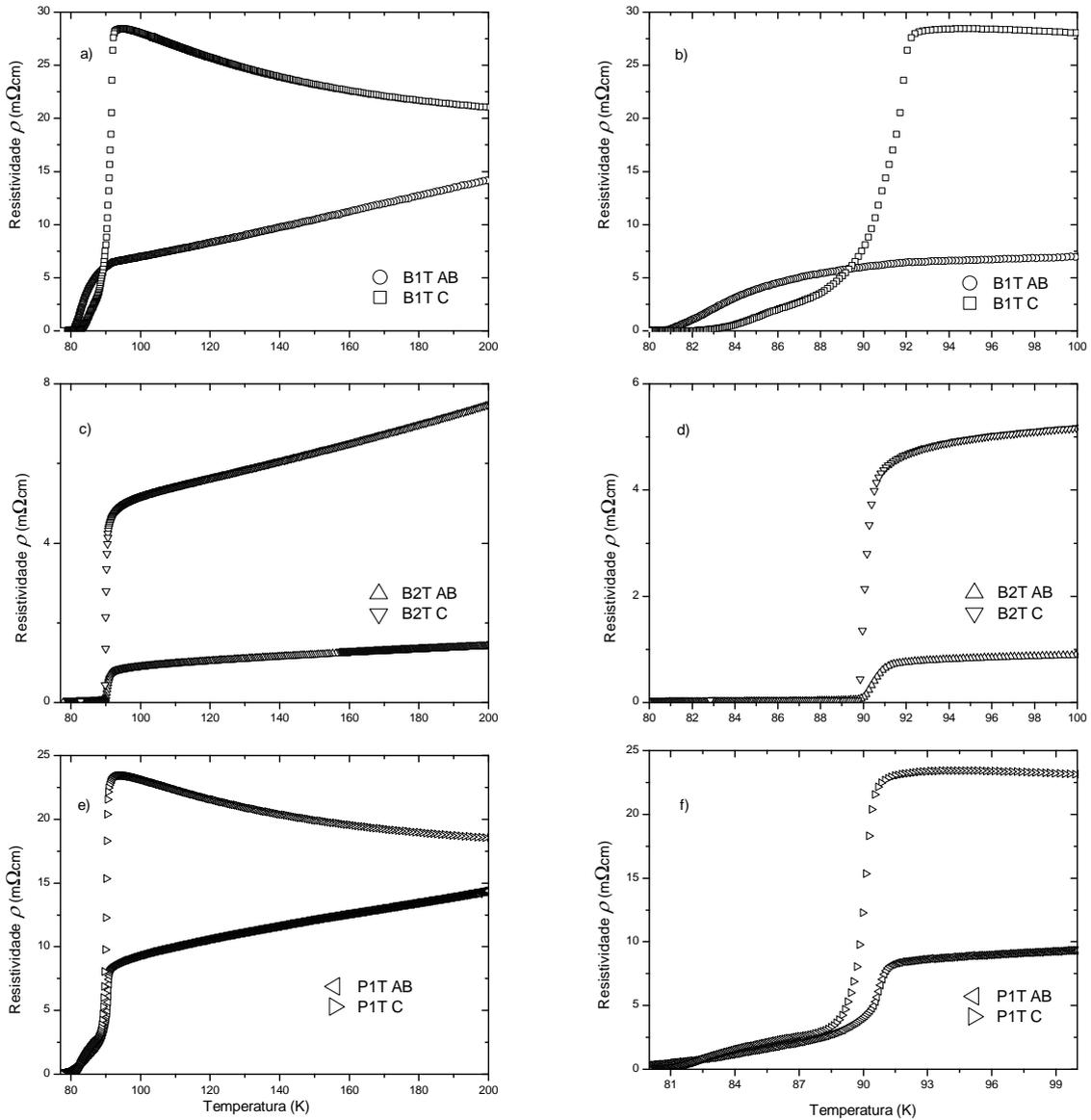


Figura 5.12: Comportamento resistivo na ausência de campo magnético aplicado das amostras (a-b) B1T, (c-d) B2T e (e-f) P1T. As curvas nas proximidades da transição são mostradas em (b), (d) e (f). As medidas foram realizadas utilizando uma corrente de 10 mA aplicada paralelamente ao longo dos planos ab e $a(b)c$.

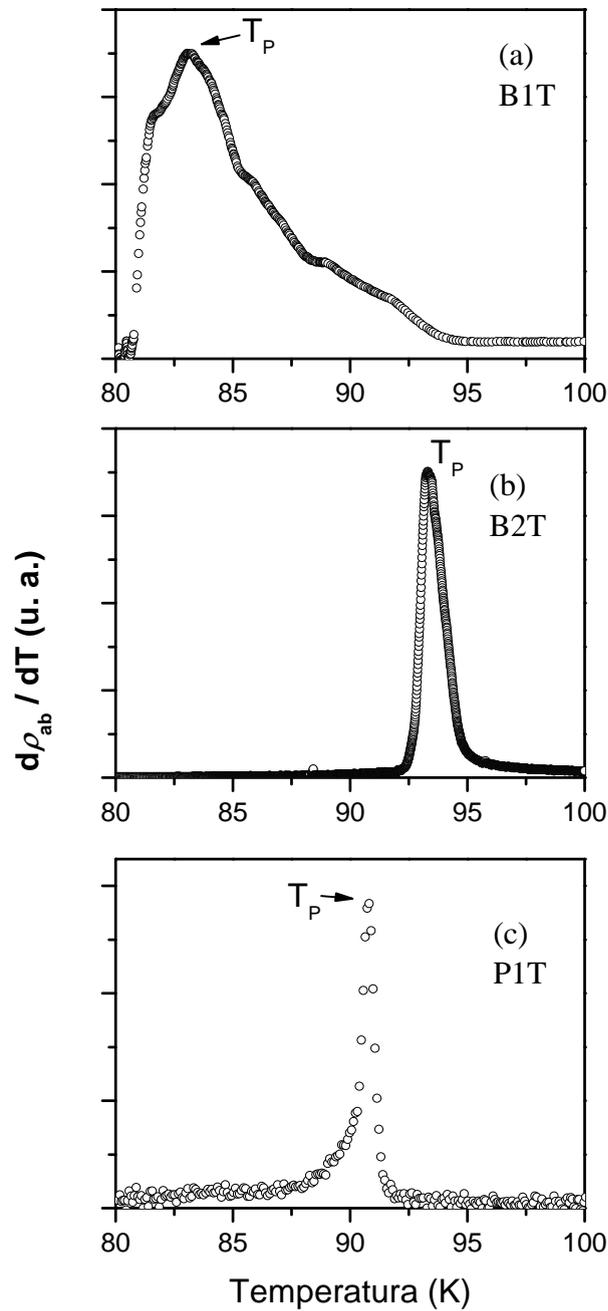


Figura 5.13: Derivada da resistividade em função da temperatura para as amostras (a) B1T, (b) B2T e (c) P1T. As medidas foram realizadas utilizando uma corrente de 10 mA aplicada paralelamente ao longo do plano *ab*.

5.6 Medidas de Magnetização

A Figura 5.14 mostra resultados representativos de magnetização ZFC e FC para a amostra B1T num campo magnético de 200 Oe. As medidas foram realizadas utilizando o campo magnético aplicado paralelamente aos planos *ab* e *a(b)c*.

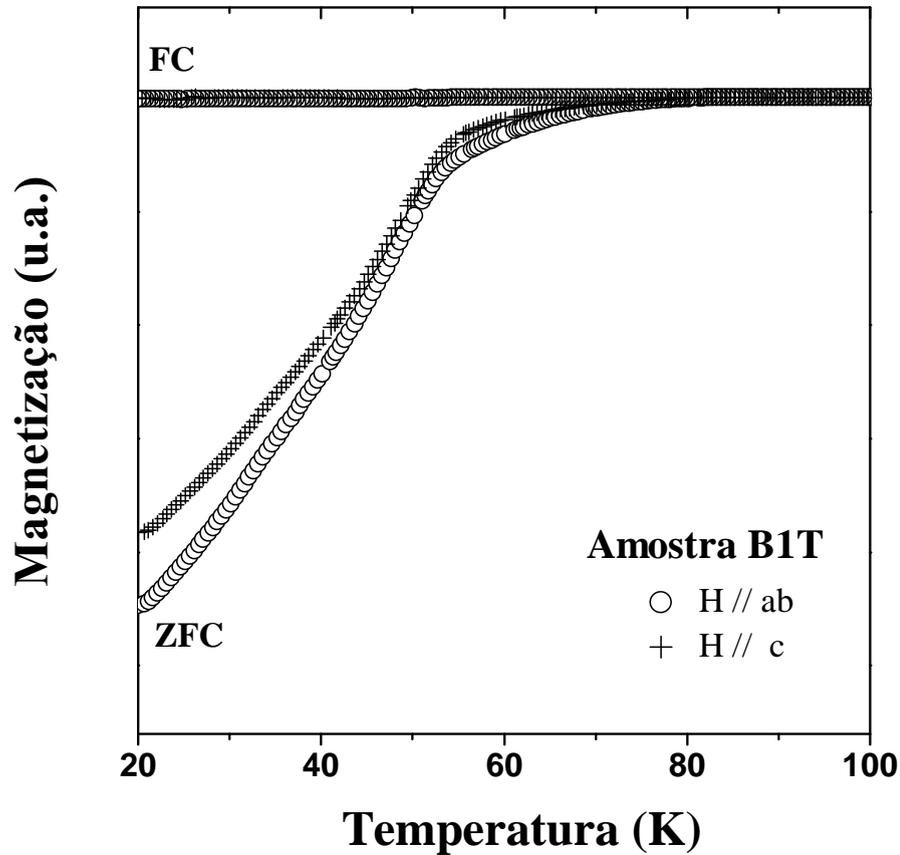


Figura 5.14: Curvas de magnetização ZFC e FC, obtidas em um campo magnético de 200 Oe, para a amostra B1T, para as configurações de campo magnético aplicado paralelamente ao longo dos planos ab e $a(b)c$. A medida ZFC é obtida após o resfriamento da amostra em campo nulo, enquanto que no procedimento FC, a amostra é resfriada através de T_C em campo magnético aplicado.

Na Figura 5.15 pode-se observar a mesma medida no intervalo de temperatura entre 81 e 91 K. Nota-se claramente que acima de uma temperatura denominada de temperatura de irreversibilidade, T_{irr} , as curvas ZFC e FC reproduzem os mesmos valores de magnetização. Para essa amostra, T_{irr} e T_C apresentam os mesmos valores, mostrando que a granularidade não é tão acentuada quanto em amostras policristalinas. Abaixo de T_{irr} , as duas respostas magnéticas são diferentes devidos aos efeitos irreversíveis originados pelo fenômeno de aprisionamento de vórtices, característicos de supercondutores do tipo-II desordenados [7].

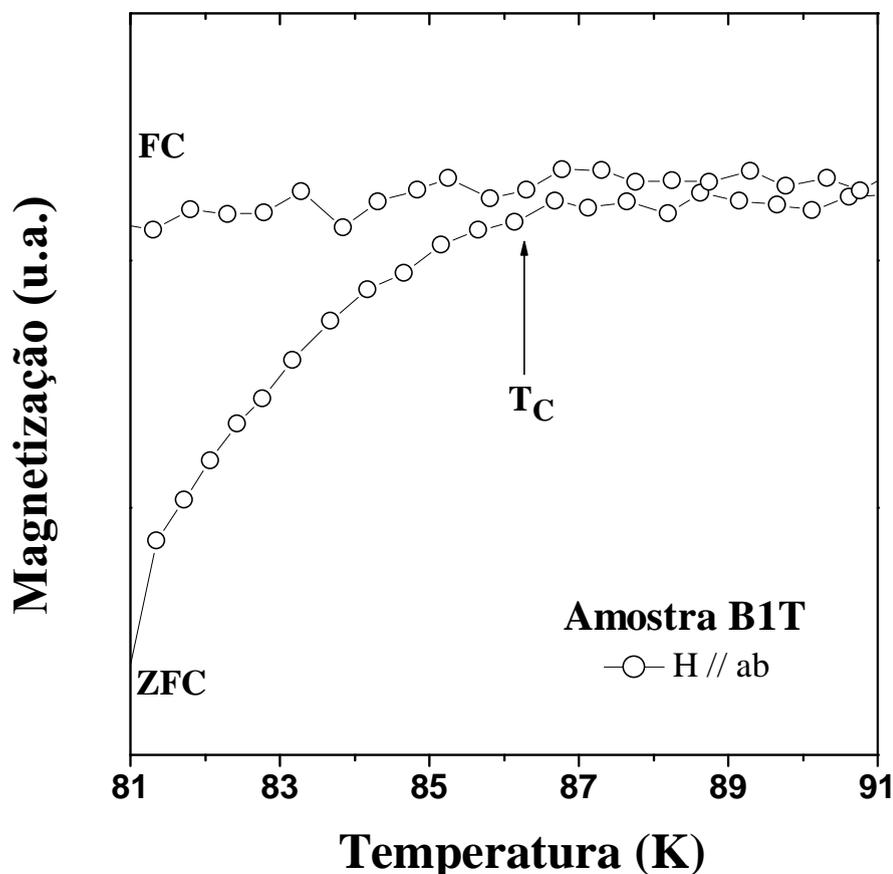


Figura 5.15: Curvas de magnetização ZFC e FC, em um campo magnético de 200 Oe, para a amostra B1T, no intervalo entre 81 e 91 K. O valor de T_C encontra-se indicado. O valor da temperatura de irreversibilidade, $T_{irr} \cong 86,2 K$, que denota o ponto em que se iniciam os efeitos irreversíveis, é a mesmo de T_C .

Na Figura 5.16 observam-se os resultados representativos de magnetização ZFC e FC para a amostra B2T. As medidas foram realizadas em um campo magnético de 200 Oe e nas configurações com campos aplicados paralelamente ao longo dos planos ab e $a(b)c$. Na Figura 5.17, observa-se a mesma medida, porém em um intervalo de temperatura entre 90 e 92 K. Pode-se observar que o valor da temperatura crítica está em torno de 91,3 K.

É importante ressaltar novamente que as duas amostras (B1T e B2T) sofreram tratamentos térmicos diferentes (seção 5.1). Também, os resultados obtidos a partir das curvas de magnetização são importantes para a análise das medidas de transporte eletrônico. Ainda, é importante salientar que as medidas de magnetização mostram claramente que as amostras

apresentam graus diferentes de granularidade, pois das Figuras 5.14, 5.15, 5.16 e 5.17 podemos observar que as temperaturas correspondendo às temperaturas críticas variam significativamente de amostra para amostra. Como esta temperatura corresponde à temperatura crítica intra-granular (ou temperatura de pareamento), os resultados demonstram claramente que o tratamento térmico realizado nas amostras modificou sensivelmente a qualidade dos grãos, além das ligações entre os mesmos.

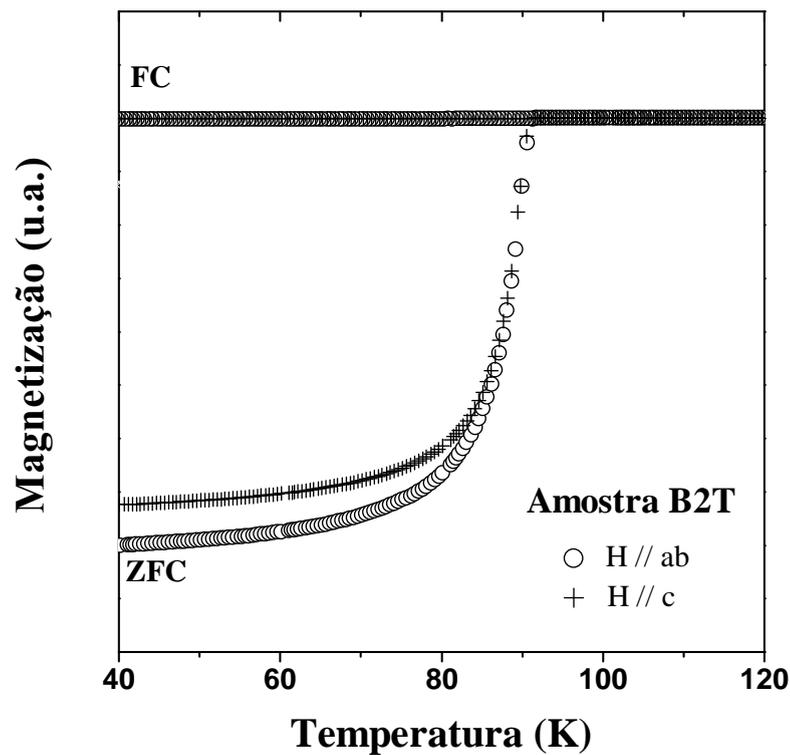


Figura 5.16: Curvas de magnetização ZFC e FC, obtidas em um campo magnético de 200 Oe, para a amostra B2T, para as configurações de campo magnético aplicado paralelamente aos planos ab e $a(b)c$.

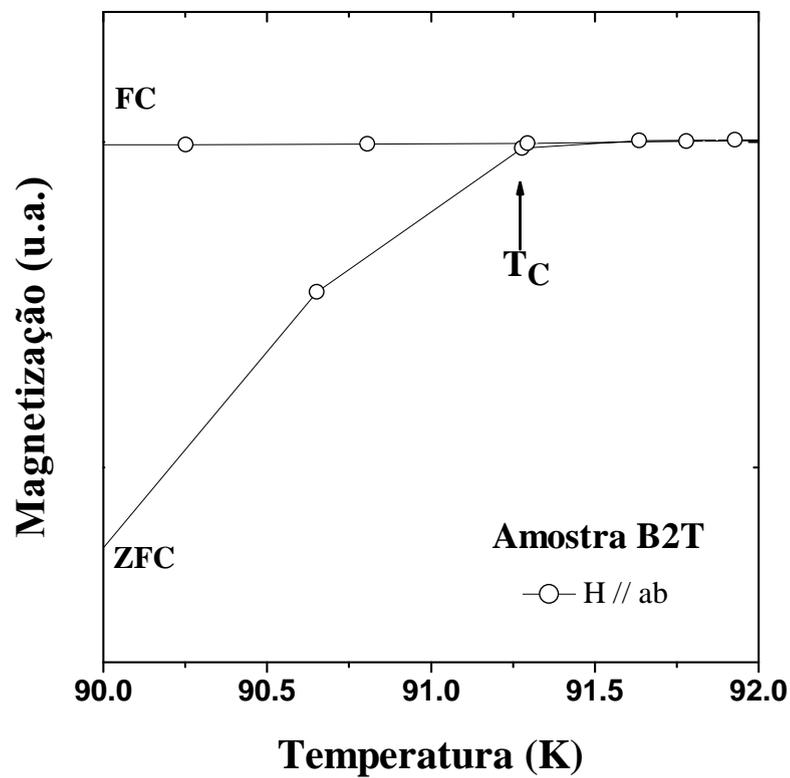


Figura 5.17: Curvas de magnetização ZFC e FC, em um campo magnético de 200 Oe, para a amostra B2T, no intervalo entre 90 e 92 K. O valor de T_C encontra-se indicado.

5.7 Medidas de Propriedades Mecânicas

5.7.1 Ensaios de Indentação Instrumentada

Os ensaios de indentação instrumentada foram realizados somente na amostra B0T, utilizando uma ponta do tipo Berkovich [53]. Procurou-se escolher uma região sem poros, e as medidas foram realizadas nos planos ab e $a(b)c$ da amostra. Também, é importante lembrar que as indentações foram realizadas em uma amostra inhomogênea, em que as fases 123, 211 e pequenas aglomerações de $BaCeO_3$, além de poros, coexistem. Na Figura 5.18 podem ser observadas as indentações produzidas nos planos ab e $a(b)c$, por meio de microscopia ótica. São 20 indentações em cada superfície, formando uma matriz 4x5. Na Figura 5.18 (a), observamos trincas laterais na maioria das indentações, associadas a trincas radiais menores que a indentação. Há também um maior nível de *pile-up* e o material comporta-se de maneira similar a materiais lamelares. Já na Figura 5.18 (b), não foram observadas trincas radiais partindo das diagonais das indentações, o que dá evidências de que a superfície paralela ao plano $a(b)c$ é mais resistente à propagação de trincas que as superfícies paralelas ao plano ab .

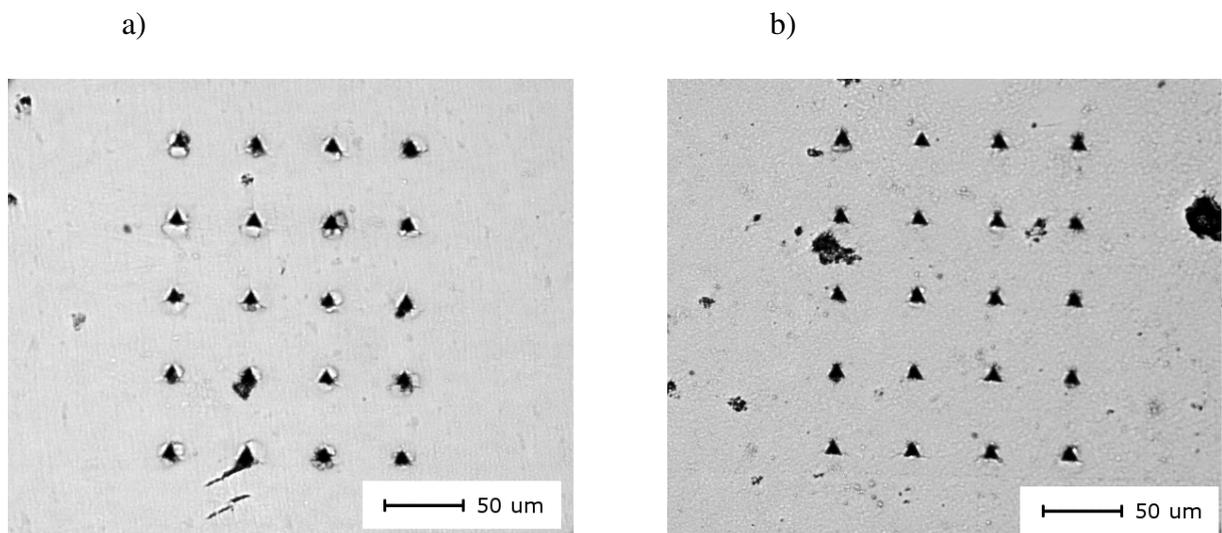


Figura 5.18: Conjunto de indentações realizadas com uma ponta do tipo Berkovich em superfícies paralelas aos planos (a) ab e (b) $a(b)c$. Imagens obtidas por microscopia ótica.

Nas Figuras 5.19 e 5.20 podem ser observadas algumas das indentações realizadas nos planos ab e $a(b)c$ observadas através de microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 5.19 (a), feita com elétrons secundários, é possível identificar com mais clareza alterações no relevo da superfície. As manchas mais claras, de dimensões variadas, revelam a fase verde (211), em meio a uma matriz 123 de um cinza um pouco mais escuro. Nas outras imagens, (b), (c) e (d) da Figura 5.19, feitas com elétrons retroespalhados, não é possível distinguir a fase verde da fase supercondutora. Contudo, é possível identificar claramente algumas inclusões de $BaCeO_3$ na matriz, como pequenas manchas brancas esparsamente distribuídas pelas imagens.

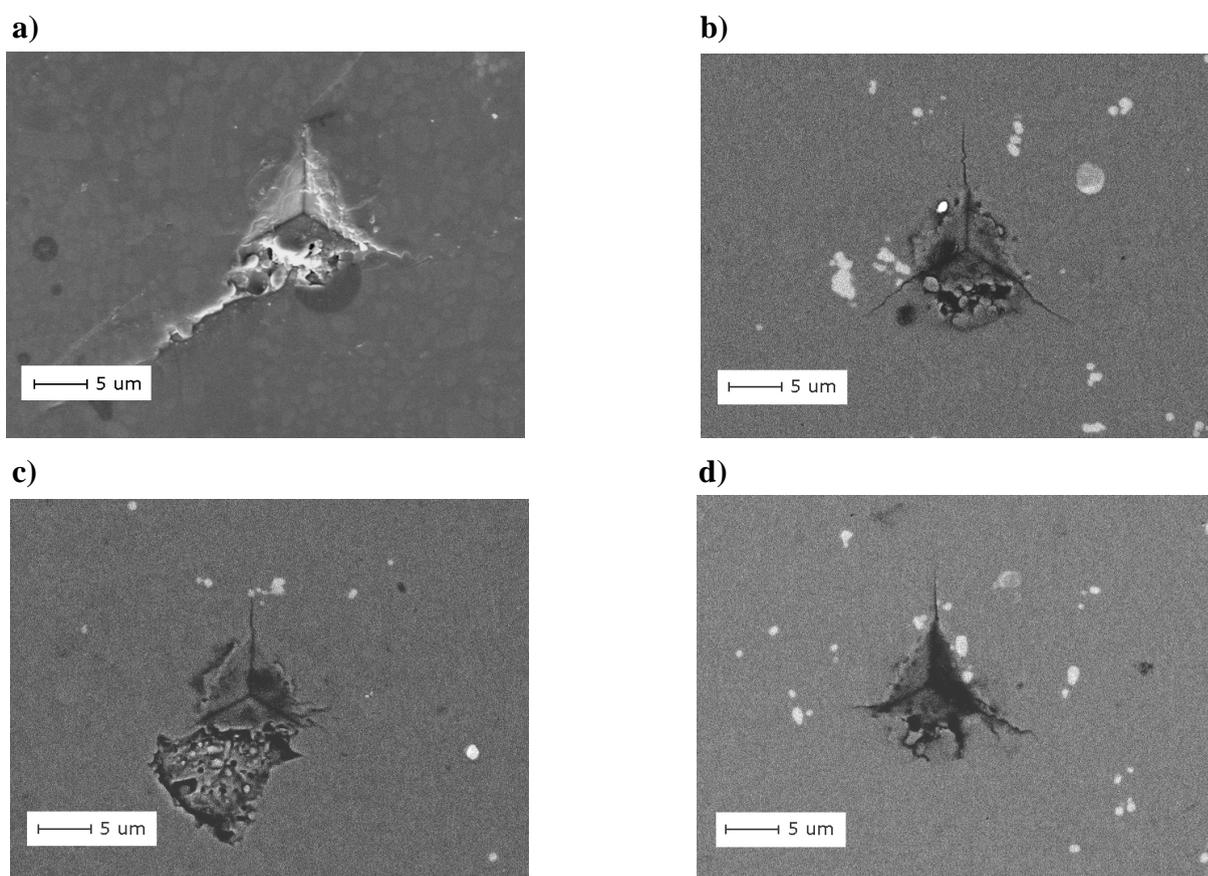


Figura 5.19: Micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de algumas indentações do plano ab da amostra B0T. Em (a), foram usados elétrons secundários para obtenção da imagem; nas demais micrografias foram usados elétrons retroespalhados.

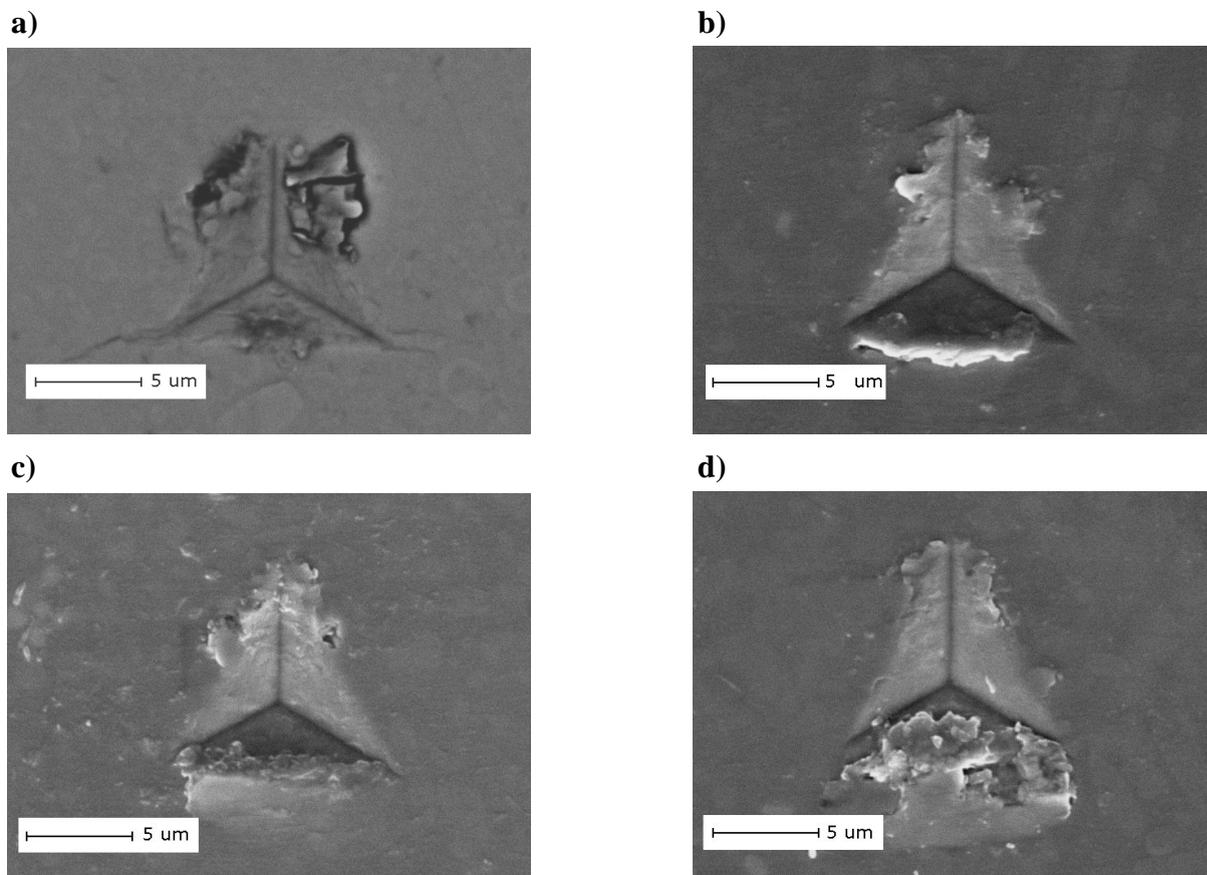


Figura 5.20: Micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura, de algumas das indentações do plano $a(b)c$ da amostra BOT. A micrografia em (a) foi realizada com elétrons retroespalhados, enquanto as demais foram feitas com elétrons secundários.

Em todas as indentações do plano ab verifica-se a existência de pequenas trincas que partem das diagonais das indentações. Essas trincas praticamente inexistem nas indentações realizadas no plano $a(b)c$ (Figura 5.20). De acordo com a literatura [54], esse comportamento, tanto do plano ab quanto do $a(b)c$, é característico de amostras texturizadas de YBCO. Também, reproduzindo os resultados da literatura [54], as trincas geradas nesse ensaio não são suficientemente grandes para medidas de tenacidade à fratura. Para que esse tipo de medida possa ser feito, é necessária a realização de indentações com pontas diferentes e/ou cargas maiores. Ambas essas situações são verificadas no ensaio de microdureza Vickers, que será discutido mais adiante.

Nas Figuras 5.21 e 5.22 podem ser observadas as curvas de carregamento e descarregamento para as indentações realizadas no plano ab e no plano $a(b)c$, respectivamente. As referidas curvas correspondem as indentações das Figuras 5.19 e 5.20, respectivamente. Não foram observadas incursões da ponta do indentador devido a poros ou a grandes aglomerações das fases 211 ou $BaCeO_3$, repetindo o observado por Foerster *et al.* [54]. Isso está de acordo com os dados da literatura, nos quais a presença do Cério (Ce) diminui o tamanho dos grãos de fase verde e conseqüentemente melhora as propriedades mecânicas das amostras texturizadas [24]. Nas Figuras 5.19 (b) e (c) é possível visualizar trincas radiais e esmagamentos nas arestas das impressões. As micrografias de superfícies paralelas ao plano ab mostram bordas mais uniformes que as do plano $a(b)c$.

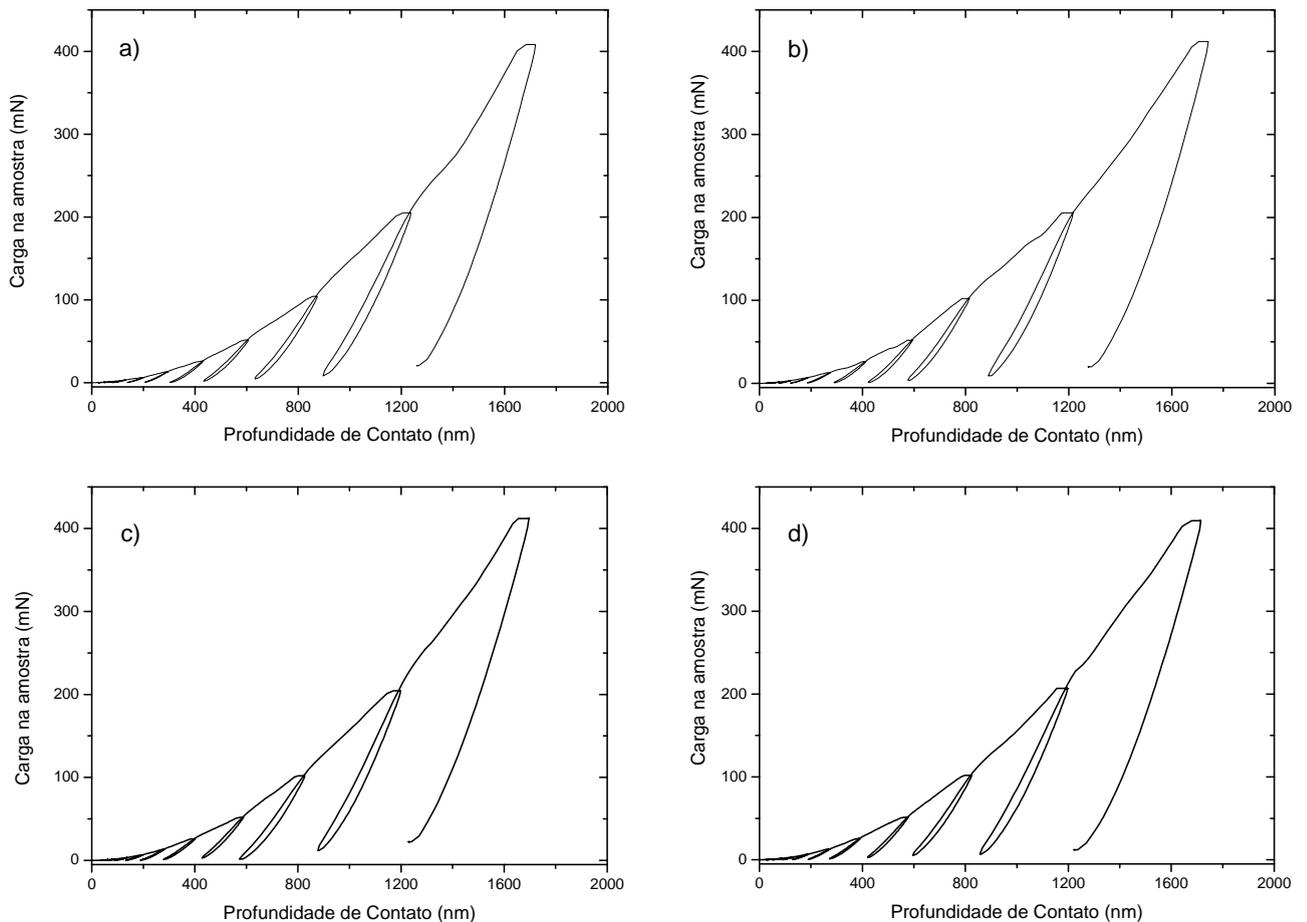


Figura 5.21: Curvas de carregamento e descarregamento para indentações realizadas no plano ab . As referidas curvas correspondem às indentações da Figura 5.19.

Em ambos os planos, ab e $a(b)c$, o caráter elastoplástico do material é evidente. O retorno elástico evidencia claramente a natureza das ligações atômicas no material. Já a deformação residual, ou plástica, observada nos gráficos e nas impressões deixadas pelo indentedor, indica tanto a movimentação de discordâncias para o reposicionamento da estrutura, quanto o efeito de poros e microtrincas presentes na estrutura.

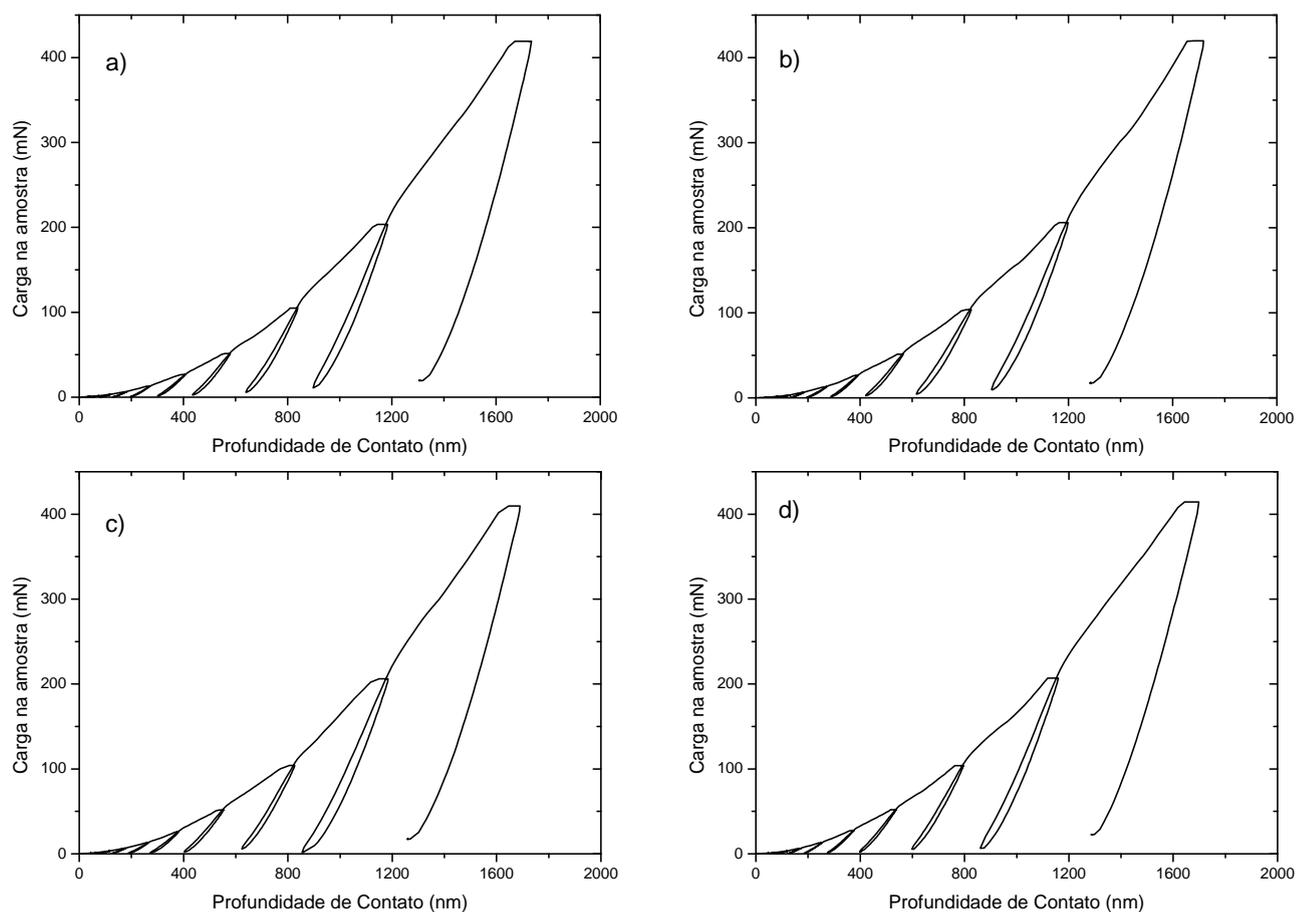


Figura 5.22: Curvas de carregamento e descarregamento para indentações realizadas no plano $a(b)c$. As referidas curvas correspondem às indentações da Figura 5.20.

A Figura 5.23 mostra os valores calculados da dureza e sua dependência com a profundidade de contato para a amostra B0T, para os planos ab e $a(b)c$. A dureza foi calculada pelo método de Oliver & Phaar, descrito amplamente na seção 2.5. Um valor elevado foi obtido para o desvio padrão, devido à inhomogeneidade da região analisada. Poros, regiões ricas em fase verde e inclusões de $BaCeO_3$, distribuídas ao longo da região indenteda, aumentam a incerteza

nos valores obtidos pelo equipamento.

Nota-se que em todos os ensaios os valores medidos de dureza decresceram com o aumento da profundidade de contato. Pode-se atribuir esse aumento na dureza superficial a: i) defeitos deixados pelo polimento da superfície, durante a fase de preparação para a indentação [35]; ii) devido ao “indentation size effect” [55], ou ainda; iii) à filmes finos de hidróxidos e carbonatos que formam-se sobre superfícies expostas dos REBCO [8, 56]. Observa-se também que a dureza não variou significativamente de valor para os planos estudados, apesar de a texturização estar evidente nas medidas de magnetização e de transporte eletrônico.

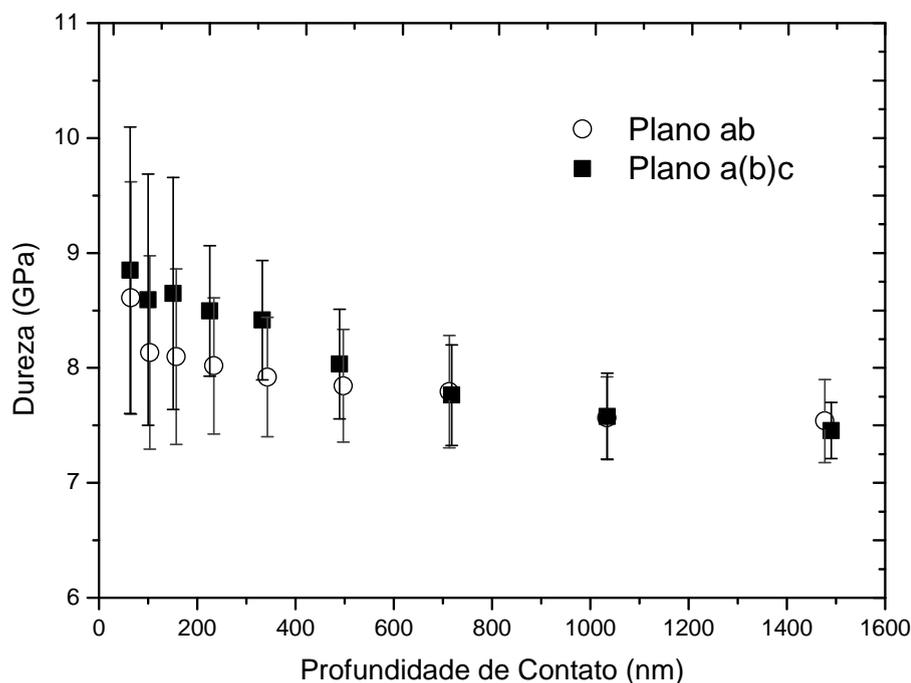


Figura 5.23: Dureza em função da profundidade de contato para os planos *ab* e *a(b)c* da amostra BOT.

Através da observação do início do descarregamento nas curvas das Figuras 5.21 e 5.22, pode-se calcular o módulo de elasticidade do material, de acordo com o método de Oliver & Pharr, exposto no capítulo 2. A Figura 5.24 mostra a variação do módulo de elasticidade (E) com o aumento da profundidade de contato, para os planos *ab* e *a(b)c*. O módulo de elasticidade mostrou-se significativamente anisotrópico, tanto para as pequenas profundidades,

quanto para a máxima profundidade de contato. As flutuações nos valores medidos próximos a superfície é característica para este tipo de ensaio em amostras supercondutoras, o que reproduz os resultados encontrados na literatura [54]. Uma vez que o módulo elástico reflete a intensidade das ligações químicas entre os átomos das fases constituintes, a observação de anisotropia é um resultado esperado, devido ao processo de texturização ao qual a amostra foi submetida. A diferença nos módulos de elasticidade é atribuída à orientação dos grãos da fase supercondutora. Essa diferença é esperada para sistemas anisotrópicos.

Os valores do módulo de elasticidade para ambos os planos estudados está dentro da faixa de valores encontrados na literatura. Contudo, nessa amostra, o plano $a(b)c$ apresentou um valor maior que o do plano ab , o que difere dos resultados obtidos por Foerster *et al.* [54]. Esse comportamento foi confirmado em uma segunda leva de indentações, que foi feita em outra região do plano $a(b)c$, para confirmar os valores dos primeiros ensaios (não presente no gráfico). Os valores obtidos foram praticamente os mesmos do presente no gráfico da Figura 5.24, de modo que, na amostra estudada, o módulo de elasticidade é maior no plano $a(b)c$.

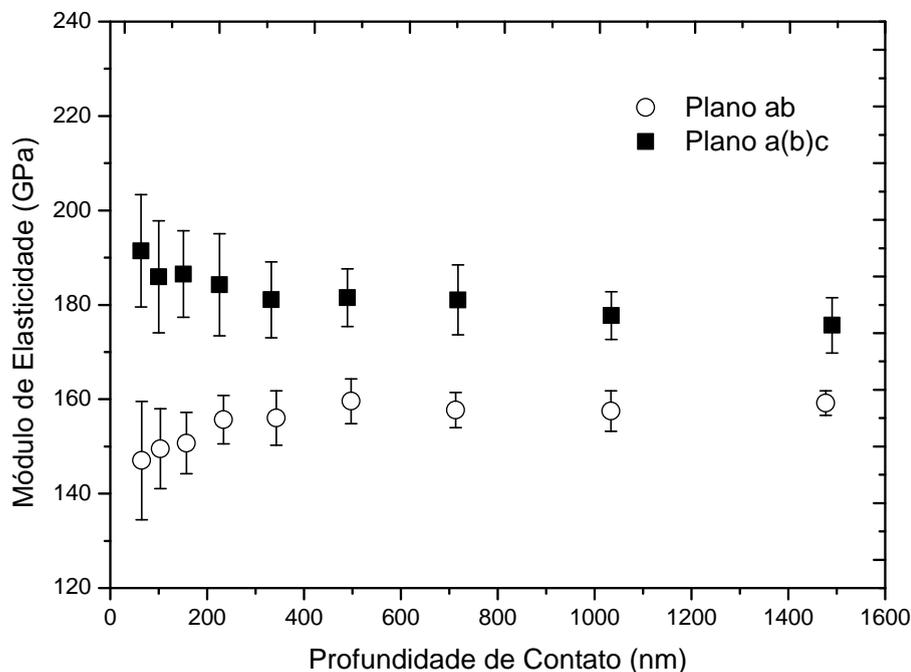


Figura 5.24: Módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para os planos ab e $a(b)c$ da amostra BOT.

5.7.2 Indentações Vickers

As Figuras 5.25 e 5.26 mostram indentações Vickers de 10 N nos planos ab e $a(b)c$, respectivamente. As trincas radiais estão visivelmente começando nas diagonais da indentação, em ambos os planos. No plano ab , as indentações estão alinhadas com as diagonais. Contudo, no plano $a(b)c$, as trincas estão levemente desviadas do alinhamento das diagonais do indentedor. Nas indentações do plano $a(b)c$ também foram observadas longas trincas, as quais fazem um ângulo de aproximadamente 30° com o plano ab . Esse tipo de trinca foi, na maioria das vezes, observada cruzando o primeiro e o terceiro quadrantes. Trincas simétricas a essa, no segundo e quarto quadrantes, foram raramente observadas. A origem desse tipo de trinca ainda não é conhecida.

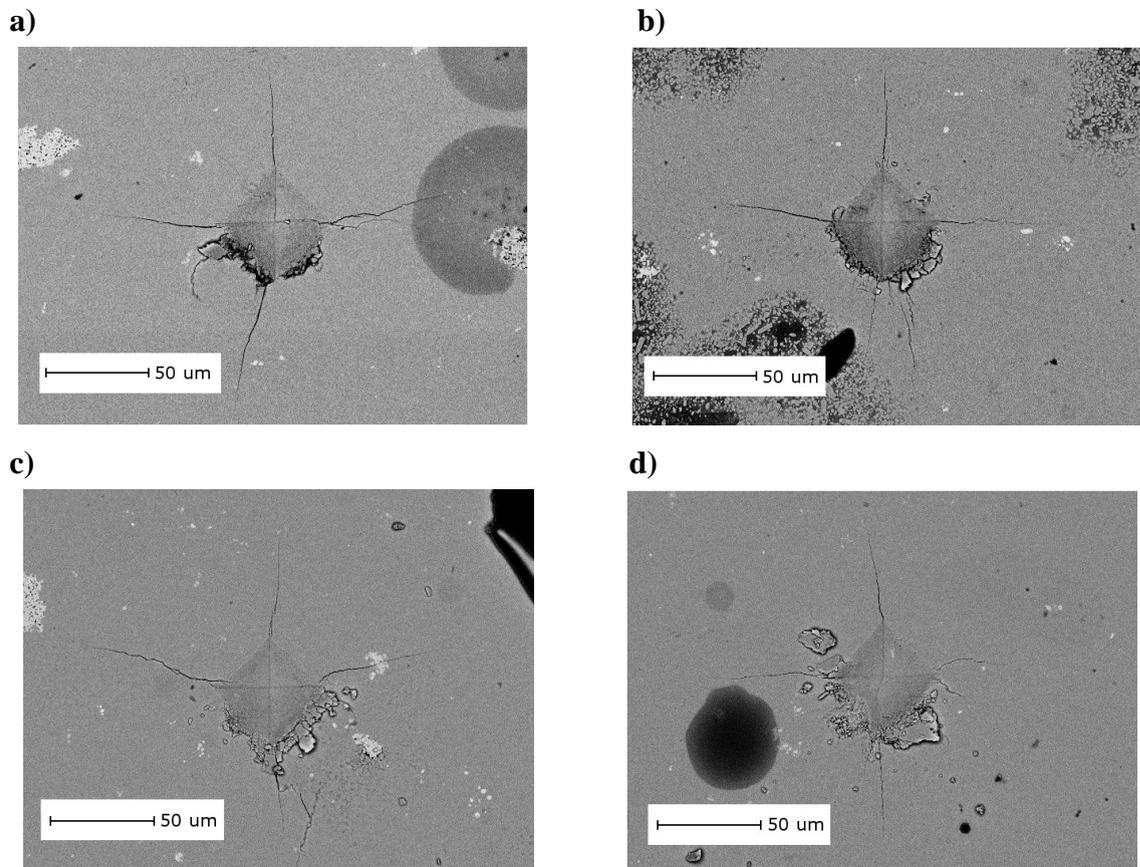


Figura 5.25: Micrografias obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de algumas indentações feitas no plano ab da amostra B0T. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados.

A Tabela 5.3 mostra uma síntese da dureza e do módulo de elasticidade obtidos pela indentação instrumentada, e a dureza e a tenacidade à fratura obtidas das indentações Vickers. Apesar da dureza medida no ensaio Vickers ser menor que a dureza obtida na indentação instrumentada, os valores ainda estão de acordo com os dados da literatura, uma vez que os valores para a dureza são apresentados em uma larga faixa que vai de 4 a 12 GPa para os REBCO [54, 57–63]. Essa variação é devido a forte ligação que a dureza tem com a microestrutura do material, no que diz respeito ao tamanho e distribuição de fases secundárias e poros. No ensaio Vickers, a dureza do plano $a(b)c$ é 33 % menor que a do plano ab . Vale ressaltar que não foi identificado nenhuma melhora na dureza pela substituição de Er, e que os valores observados para a dureza e para o módulo de elasticidade evidenciam a natureza de um material compósito,

formado por pelo menos quatro fases cerâmicas distintas.

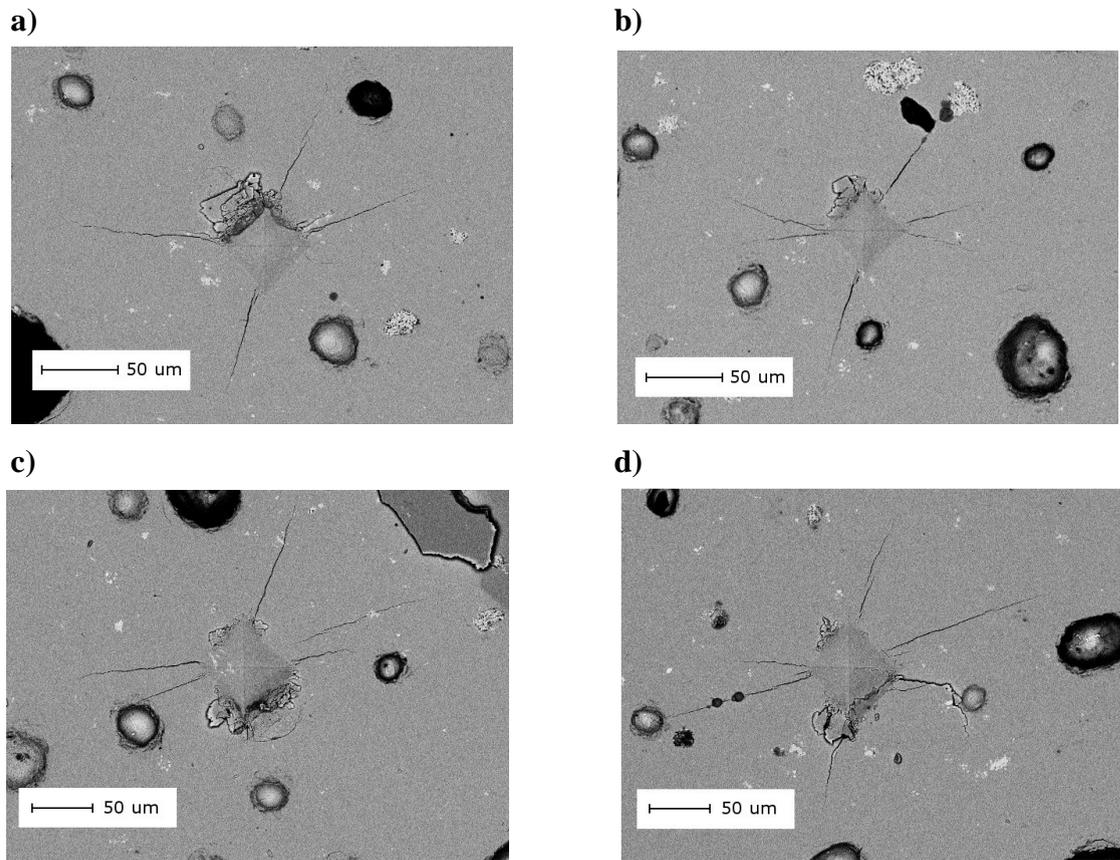


Figura 5.26: Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de algumas indentações feitas no plano $a(b)c$ da amostra BOT. A direção do eixo c é a vertical. Imagens obtidas por elétrons retroespalhados.

A tenacidade à fratura obtida por indentações (K_C) foi calculada a partir da dureza Vickers, do módulo de elasticidade e do comprimento das trincas. Os valores de K_C estão dispostos na Tabela 5.3. A anisotropia do material fica evidente com a comparação de K_C entre os planos, na qual o plano ab é mais resistente à propagação de trincas que o plano $a(b)c$. Para o cálculo de K_C foram contabilizados somente as trincas perfeitamente alinhadas com as diagonais das indentações.

Tabela 5.3: Dureza, tenacidade à fratura e módulo de elasticidade para os planos ab e $a(b)c$ da amostra B0T.

Plano	Ensaio	Dureza (GPa)	K_C (MPa.m ^{1/2})	E (GPa)
Plano	Berkovich 400 mN	7,4 ± 0,6	-	158 ± 3,9
ab	Vickers 10 N	6,6 ± 0,5	1,2 ± 0,2	-
Plano	Berkovich 400 mN	7,4 ± 0,3	-	175 ± 5,8
$a(b)c$	Vickers 10 N	5,9 ± 0,6	0,8 ± 0,2	-

Capítulo 6

Flutuações Térmicas na Condutividade Elétrica em Amostras Texturizadas de $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

6.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os efeitos das flutuações termodinâmicas na condutividade elétrica do sistema supercondutor $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Primeiramente, serão abordados os dados referentes à transição resistiva das amostras B1T e B2T. Em seguida, será apresentado o método numérico utilizado para o tratamento dos dados experimentais. Após, serão mostrados e discutidos os dados referentes às análises das flutuações no plano ab para as amostras B1T e B2T. Posteriormente, serão apresentados os dados que se referem ao plano $a(b)c$ para amostra B2T.

6.2 A Transição Resistiva

As medidas de resistividade elétrica foram realizadas com quatro correntes elétricas distintas: 5, 10, 15 e 50 mA . Isso resultou em densidades de corrente diferentes para cada orientação de corrente estudada (i paralela ao plano ab ou ao eixo c). A Tabela 6.1 mostra as densidades usadas nas amostras, para cada orientação de corrente. Considerando que a tempe-

ratura de nitrogênio líquido é de 77 K , não foi possível estudar a transição resistiva da amostra B2T com correntes da ordem ou superiores a 50 mA , aplicadas paralelas ao plano ab .

Tabela 6.1: Densidades de corrente utilizadas nas medidas de transporte eletrônico.

Corrente de excitação i (mA)	5	10	15	50
$J//ab$ em B1T ($A.cm^{-2}$)	0,03	0,05	0,08	0,3
$J//ab$ em B2T ($A.cm^{-2}$)	0,06	0,13	0,19	0,64
$J//c$ em B2T ($A.cm^{-2}$)	-	0,35	0,53	1,75

Os resultados serão apresentados separadamente para cada amostra, B1T e B2T, para que os efeitos das diferentes densidades de corrente possam ser melhores observados. Primeiramente, serão apresentados os dados referentes ao plano ab , e posteriormente, ao plano $a(b)c$. As Figuras 6.1 (a) e 6.2 (a) mostram a resistividade em função da temperatura para o plano ab (ρ_{ab}), nas amostras B1T e B2T, respectivamente. Em 6.1 (b) e 6.2 (b) são apresentados suas correspondentes derivadas.

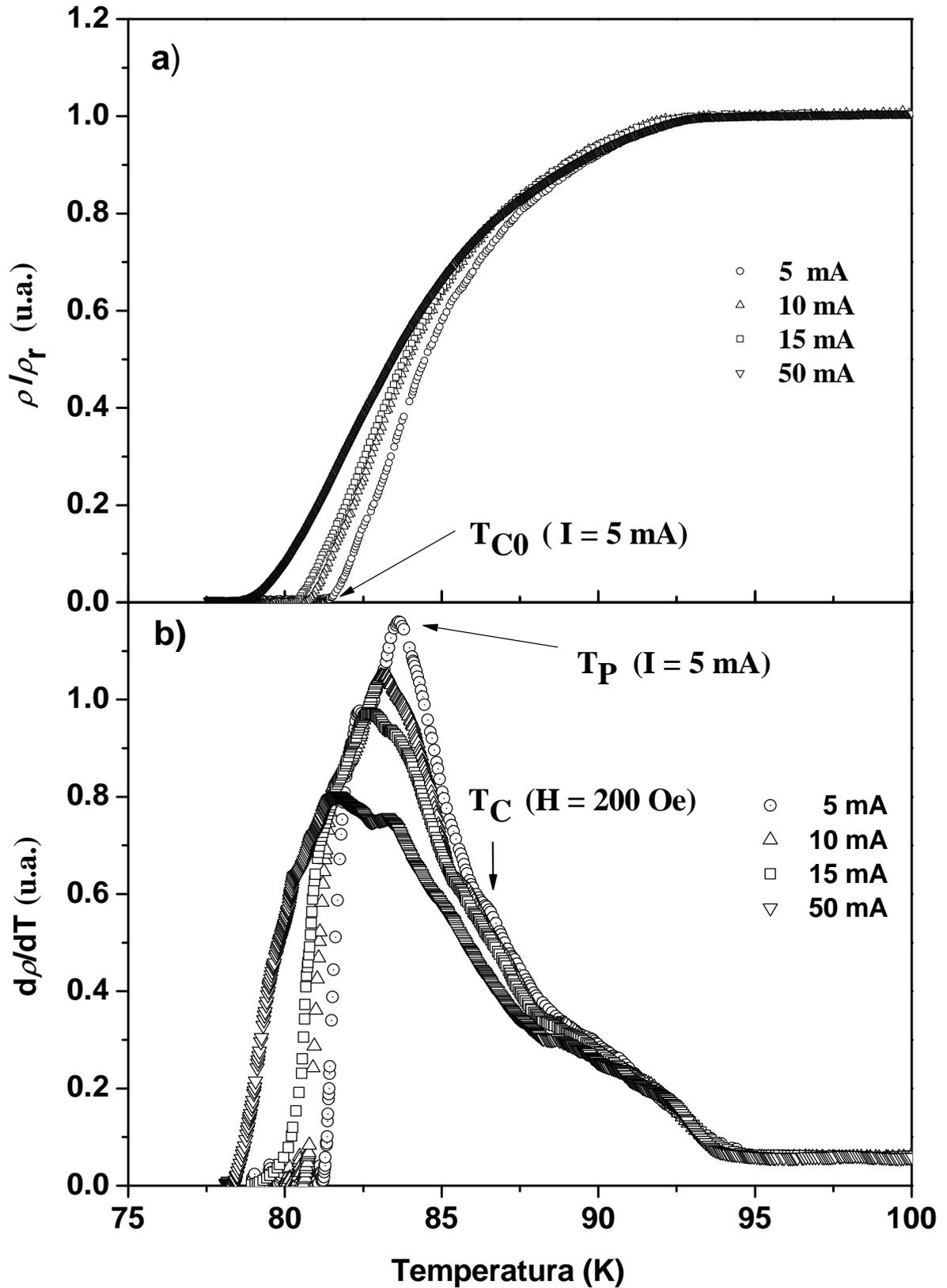


Figura 6.1: a) Resistividade em função da temperatura para a amostra B1T, para correntes de 5, 10, 15 e 50 mA aplicadas paralelamente ao plano ab , na ausência de campo magnético aplicado. b) Derivada da resistividade em relação à temperatura para as respectivas correntes. O valor de $T_C \approx 86,2 \text{ K}$ obtido através de medidas magnéticas ($H = 200 \text{ Oe}$) encontra-se indicado.

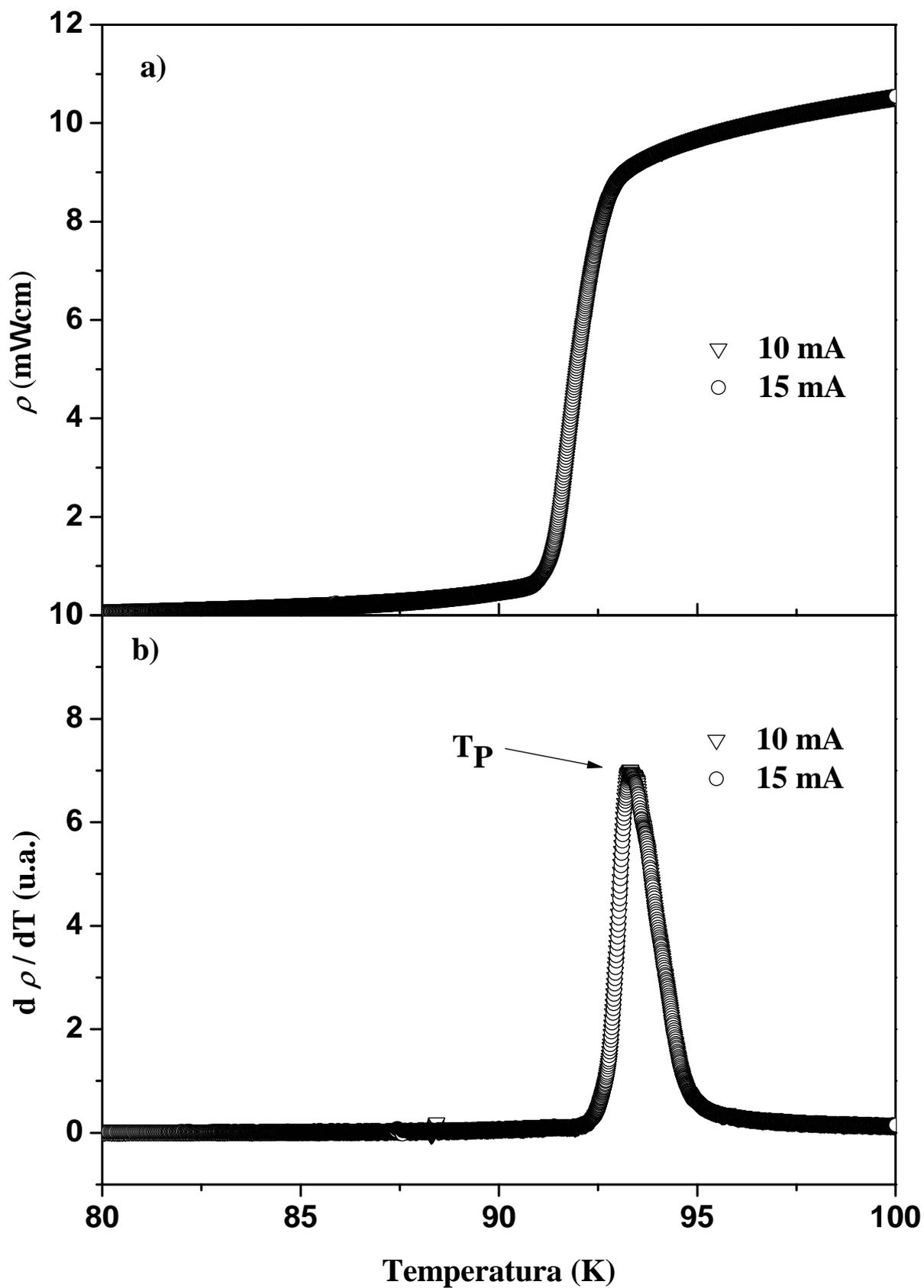


Figura 6.2: a) Resistividade em função da temperatura para correntes de 10 e 15 mA aplicadas paralelamente ao plano *ab*. b) Derivada da resistividade em relação à temperatura para a amostra B2T.

As Figuras 6.1 (b) e 6.2 (b) mostram as derivadas das curvas 6.1 (a) e 6.2 (a) nas vizinhanças da temperatura crítica. A derivada da resistividade em função da temperatura, $d\rho/dT$, mostra que durante a transição ocorrem muitos fenômenos resistivos, que se mostram numa curva formada por múltiplos picos. Esse comportamento é tipicamente observado em amostras cuja granularidade é acentuada. Também, destas figuras pode-se observar que a temperatura correspondente ao máximo da derivada, denotado na figura por T_P , varia significativamente de amostra para amostra. Encontra-se também indicado na Figura 6.1 (b) o valor de $T_C \approx 86,2 K$ obtido através de medida magnética realizada com um campo magnético igual a $H = 200 Oe$. Pode-se observar claramente que T_C e T_P apresentam valores diferentes. A temperatura T_P , que corresponde aproximadamente a temperatura crítica intragranular para sistemas homogêneos, não pode ser associada a esta neste caso, uma vez que T_P não coincide com o T_C obtido por medidas de magnetização. Para amostras extremamente granulares, como as estudadas neste trabalho, será mostrado que esta temperatura não corresponde à temperatura crítica de pareamento. Também, as curvas acima mostram claramente que o tratamento térmico realizado nestas amostras modificou sensivelmente as propriedades de transporte tanto intragrãos quanto intergrãos. Isso pode ser observado comparando a largura da transição e a forma das curvas $d\rho/dT$ nas Figuras 6.1 (b) e 6.2 (b).

Em sistemas extremamente desordenados, a presença da desordem afeta as propriedades supercondutoras abaixo e acima de T_C [39]. A própria temperatura crítica pode tornar-se uma função da posição, $T_C(\vec{r})$, e isto se refletirá em muitas de suas propriedades. Quando a dispersão espacial da temperatura crítica é fraca, as inhomogeneidades produzem efeitos não-críticos, levando ao arredondamento da variação com a temperatura de algumas propriedades, como a condutividade elétrica, nas vizinhanças de T_C [39]. Porém, quando o sistema é muito desordenado, a criticalidade parece ser mantida, apesar dos expoentes críticos relevantes a esta

transição serem bem maiores que os conhecidos para materiais puros e homogêneos [14]. Por exemplo, bem acima de T_C a presença da desordem estática afeta os expoentes correspondentes as flutuações Gaussianas na condutividade elétrica, como será discutido na próxima seção, fazendo com que o espaço em que estas flutuações são definidas assumam uma dimensão fractal [64].

Em materiais policristalinos e texturizados, a desordem estática ocorre em todas as escalas de tamanho, e seus efeitos são facilmente identificáveis [14]. A presença de grãos da fase 211 e o fraco acoplamento entre os grãos supercondutores, leva o sistema a apresentar propriedades, a nível intergrão, bastantes características. Medidas de transporte eletrônico demonstram claramente a presença dos efeitos da desordem tal como ilustram, principalmente, as Figuras 6.1 (b) e 6.2 (b). As mesmas mostram as derivadas das resistividades em função da temperatura nas vizinhanças da temperatura crítica para várias densidades de correntes. Observa-se claramente das figuras que com o aumento da corrente elétrica, o valor da temperatura de resistência zero, T_{C0} , decresce significativamente. Da Figura 6.1 pode ser ainda observado que apesar dos valores das densidade de correntes serem pequenas, o decréscimo produzido pela variação da corrente é de aproximadamente 4 K, o que confirma o caráter granular da amostra B1T. O aumento da corrente (ou campo magnético) provoca a quebra de ligações fracas entre os grãos, e há um decréscimo na temperatura em que um agregado infinito com resistência nula pode ser estabilizado. Observa-se, nas figuras, que a região de aproximação ao estado de resistência nula, que é dominada pela granularidade, é muito sensível à variações na densidade de corrente. Também, pode ser observado que a temperatura em $d\rho/dT$ que denota a posição de T_P é afetada pela aplicação de corrente, mostrando que a própria fase supercondutora é extremamente granular.

A presença da granularidade e do acoplamento fraco entre os grãos introduz uma nova criticalidade no sistema, cuja temperatura característica é T_{C0} , que é a temperatura abaixo da

qual o material tem resistência nula. Em temperaturas inferiores a T_{C0} ocorre um estado coerente de longo alcance, em que as todas as fases do parâmetro de ordem, em cada grão, possuem o mesmo valor. Acima de T_{C0} , tem-se um estado paracoerente. Embora o parâmetro de ordem seja bem desenvolvido em cada grão, a fase do parâmetro de ordem flutua de grão para grão e não há ordem de longo alcance. Assim a transição de coerência assemelha-se a uma transição para-ferromagnética [39]. Expoentes críticos com valores elevados, característicos de sistemas desordenados, caracterizam a fase paracoerente, como serão demonstrados na próxima seção.

Na Figura 6.1 (b) é possível observar que o pico de maior amplitude da curva, próximo dos 83 K ($I = 5\text{ mA}$), alarga-se com o aumento da densidade de corrente. Com o aumento da corrente de excitação, há também um deslocamento desse pico para o lado de baixas temperaturas. Ao mesmo tempo, um pequeno pico em $82,3\text{ K}$ (curva de 5 mA), desloca-se para a esquerda e desaparece com o aumento da densidade de corrente. Com uma corrente de excitação de 50 mA , nota-se o surgimento de um novo pico a direita do pico mais alto, distantes cerca de $2,2\text{ K}$. Vale ressaltar que a amostra B1T se caracteriza pela deficiência de oxigênio, e que a diminuição no número de portadores de carga torna o sistema mais sensível à granularidade [39], conforme evidenciam as medidas de magnetização realizadas nas amostras B1T e B2T (discutidas no capítulo 5).

Nas medidas do plano ab da amostra B2T, cujas curvas estão na figura 6.2, nota-se uma transição menos susceptível aos efeitos da granularidade, conforme esperado para uma amostra melhor oxigenada. O formato da curva da derivada é um exemplo de como a oxigenação altera o estado superconductor nos cupratos. O pico da derivada da amostra B2T é significativamente mais estreito que o da primeira oxigenação (amostra B1T). Entretanto, foi observado que a resistividade, ainda que muito pequena, persistia no sistema até temperaturas muito próximas de 77 K , conforme já fora observado em outras amostras texturizadas e em filmes finos de YBCO

[65, 66].

A Figura 6.3 (a) mostra a resistividade (ρ_c) em função da temperatura para a amostra B2T, com correntes aplicadas paralelamente ao eixo c (plano $a(b)c$), enquanto, que em (b), é apresentada a sua respectiva derivada. Quando se observam os dados obtidos para o plano $a(b)c$ da amostra B2T, nota-se que a transição é mais estreita que a do plano ab . Tal comportamento foi também observado em outros trabalhos com amostras texturizadas [65]. Vale a pena ressaltar que as densidades de correntes utilizadas nas amostras B1T e B2T são diferentes, devido ao tamanho das amostras.

Em ambos os estágios de oxigenação é possível identificar semelhanças no formato das curvas das derivadas. O pico correspondente à temperatura de pareamento é acompanhado por outros picos, em temperaturas mais baixas e mais altas, atribuídos à granularidade do sistema. A superposição desses picos gera uma estrutura complexa de picos, que resulta no formato observado [67]. Desse modo, a reoxigenação da amostra, apesar de ter diminuído a faixa de temperatura em que a transição ocorre, e a distância entre os picos, não suprimiu completamente a granularidade do sistema.

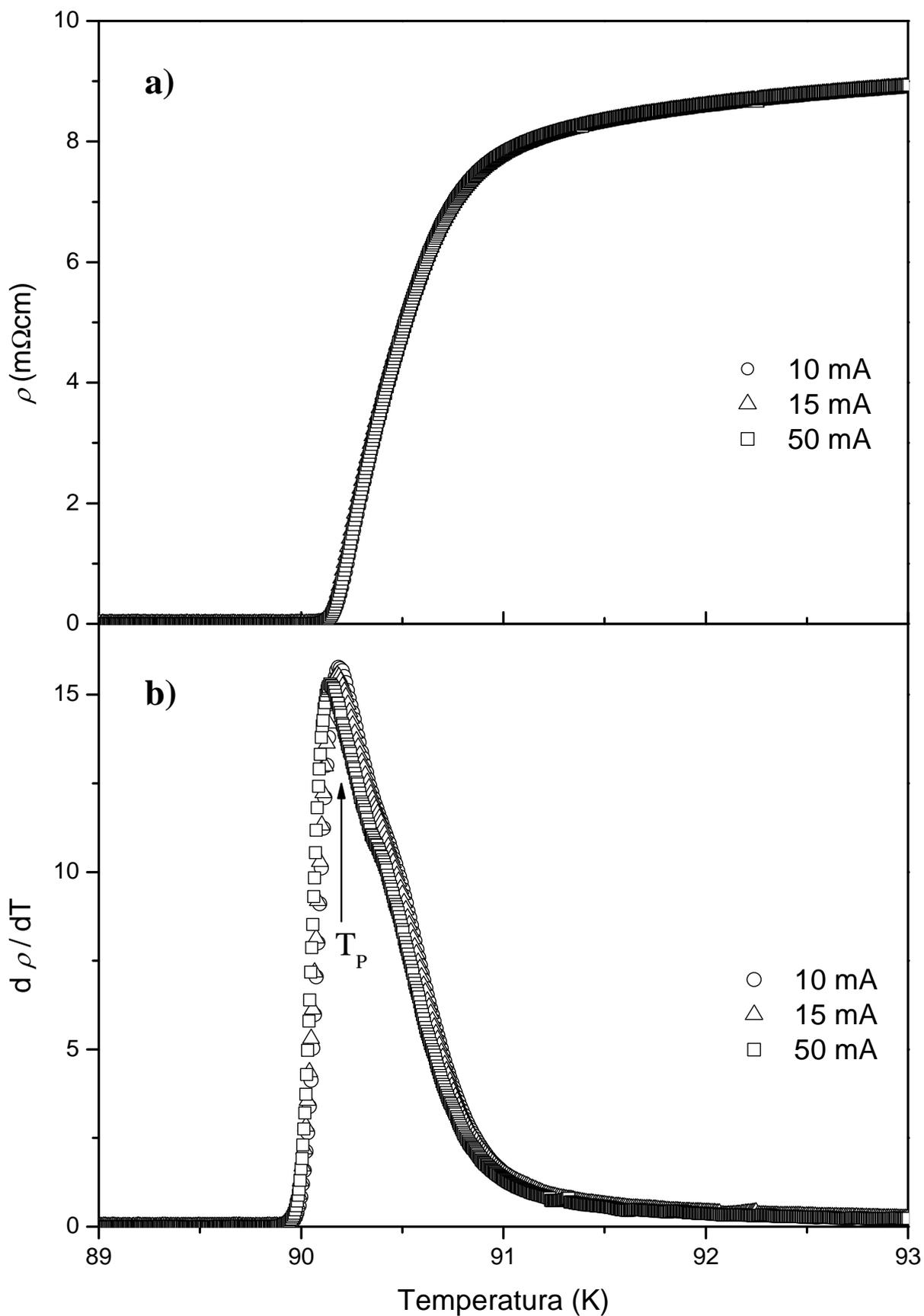


Figura 6.3: a) Resistividade em função da temperatura para correntes de 10, 15 e 50 mA aplicadas paralelamente ao plano $a(b)c$. b) Derivada da resistividade em relação à temperatura para a amostra B2T.

6.3 Método de Análise das Flutuações

A presença de regiões supercondutoras, devido às flutuações térmicas, em temperaturas abaixo dos 100 K afeta fortemente as propriedades de transporte de materiais como os REBCO [38]. Nas medidas de resistividade, conforme mostra a Figura 6.4, observa-se um desvio do comportamento linear quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica. Esse aumento da condutividade, também chamado de paracondutividade, é um efeito das flutuações supercondutoras na fase normal, que gera canais adicionais para o transporte de corrente. A contribuição destas flutuações à condutividade é definida como

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_R, \quad (6.1)$$

em que σ é o inverso da resistividade observada ($\sigma = 1/\rho$) e σ_R é a condutividade regular, extrapolada do comportamento linear em altas temperaturas ($\sigma_R = 1/\rho_R$). A Figura 6.4 ilustra a extrapolação da resistividade regular em função da temperatura para a amostra B2T. A corrente de excitação utilizada para esta medida foi de 10 mA.

Uma vez que a resistividade varia linearmente com a temperatura, pode-se extrapolar a resistividade regular como uma função de T ,

$$\rho_R = \rho_0 + \frac{d\rho_R}{dT}T. \quad (6.2)$$

A inclinação da reta é dada pela derivada da resistividade em relação à temperatura e, desde que o regime linear seja extrapolado até zero Kelvin, é possível obter ρ_0 , o coeficiente linear da curva.

Uma vez que o excesso de condutividade é atribuído às flutuações termodinâmicas, pode-se representar sua divergência com um expoente dado pela relação

$$\Delta\sigma = A(T - T_C)^{-\lambda}, \quad (6.3)$$

em que A é uma constante. Para encontrar o valor de λ , define-se a grandeza χ_σ como a derivada logarítmica da paracondutividade, ou seja,

$$\chi_\sigma \equiv -\frac{d}{dT} \ln \Delta\sigma. \quad (6.4)$$

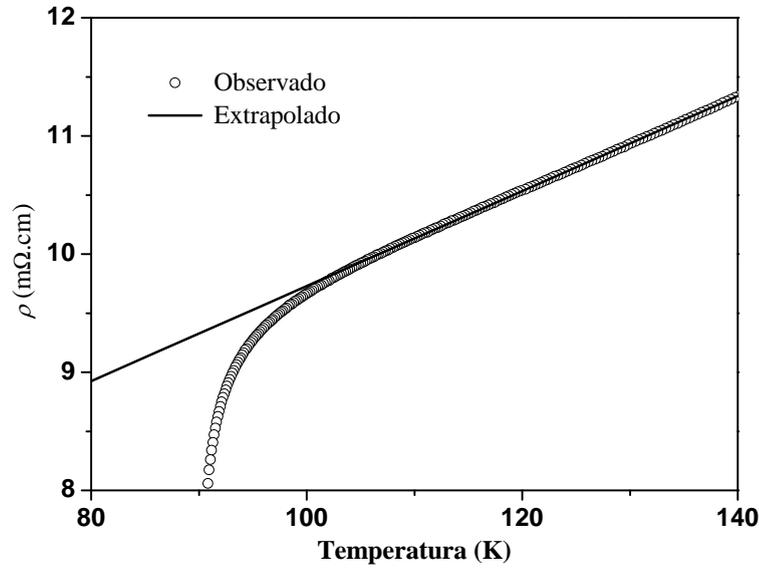


Figura 6.4: Extrapolação da resistividade regular em função da temperatura para o plano $a(b)c$ da amostra B2T.

Efetuada-se a derivada da equação (6.4), obtém-se

$$\chi_\sigma = -\frac{1}{\Delta\sigma} \frac{d\Delta\sigma}{dT}. \quad (6.5)$$

Substituindo-se a equação (6.3) na (6.5), obtém-se

$$\begin{aligned} \chi_\sigma &= -\frac{1}{A(T - T_C)^\lambda} \frac{dA(T - T_C)^\lambda}{dT} \\ \chi_\sigma &= \lambda A(T - T_C)^{-\lambda-1} (T - T_C)^\lambda \frac{1}{A} \\ \frac{1}{\chi_\sigma} &= \frac{1}{\lambda} (T - T_C). \end{aligned} \quad (6.6)$$

Então, a simples identificação do comportamento linear em temperatura em gráficos de χ_σ^{-1} em função de T nos permite a determinação simultânea do expoente crítico λ e da

temperatura crítica T_C .

Uma das vantagens desse método, e conseqüentemente para a observação dos expoentes críticos, é que ele independe do valor exato da resistividade em temperatura ambiente. No entanto, a principal fonte de incerteza de nosso método é proveniente do procedimento de extrapolação para estimar σ_R nas proximidades de T_C . O cálculo numérico de $d\rho/dT$ também introduz erros, mas estes tendem a serem menos significativos próximos a T_C , situação em que $d\rho/dT$ é grande.

Para melhorar a qualidade do método utilizado, procuramos repetir um dado experimento diversas vezes. Isto nos permite julgar melhor a qualidade de nossos ajustes e extrair os valores dos parâmetros relevantes considerando uma média do conjunto de medidas. Também, quando repetimos um experimento, algumas condições podem ser variadas, como medir com a temperatura aumentando ou decrescendo, ou ainda, mudando a intensidade da corrente de medida.

6.4 Flutuações no plano ab

6.4.1 Amostra B1T

Nas Figuras 6.5 (a) e 6.5 (b) são mostradas as quantidades χ_σ^{-1} como funções da temperatura para a amostra B1T nas proximidades da transição normal-supercondutora. As medidas foram realizadas com correntes elétricas de $I = 5 \text{ mA}$ e $I = 50 \text{ mA}$. A partir dessas figuras, pode-se observar claramente que a transição é um processo único, e dominado completamente pela granularidade.

Desta figura, pode-se também observar um regime em lei de potência, correspondente a equação (6.6). Para a amostra B1T, este regime se manifesta em um largo intervalo de temperatura, em torno de 14 K , com valores para os expoentes iguais a $\lambda \cong 1,6$ para $I = 5 \text{ mA}$ e

$\lambda \cong 2,0$ para $I = 50 \text{ mA}$.

As flutuações na condutividade elétrica para esta amostra na região $\rho \rightarrow 0^+$ são descritas por uma lei de potência dada por

$$\Delta\sigma \propto (T - T_{C0})^{-\lambda}, \quad (6.7)$$

na qual T_{C0} é uma nova temperatura crítica, cuja posição é próxima daquela em que a resistência se anula. Essa temperatura crítica é fortemente dependente da corrente e de campos magnéticos aplicados. Este regime pode ser interpretado como resultante de flutuações críticas num sistema granular [14, 68]. O expoente que o caracteriza é também observado em sistemas supercondutores granulares clássicos [41]. O intervalo de temperatura de validade deste regime genuinamente crítico é também bastante largo, bem superior ao valor observado para o YBCO policristalino bem oxigenado [14, 64]. Estas observações concordam também com os observados em outros sistemas granulares. Para sistemas policristalinos, estudados com altas densidades de correntes, foi observado um “crossover” para um segundo regime caracterizado por expoentes maiores [39].

Ainda, em sistemas granulares, como os de amostras policristalinas [38], por exemplo, a aproximação do estado de resistência nula normalmente se apresenta com expoentes entre 3 e 4, muito maiores que os observados na amostra BIT. Num sistema texturizado como o do presente trabalho, em que a fase 211 encontra-se presente, é de se esperar que a granularidade se mostre de maneira diferente de sistemas policristalinos convencionais. Além disso, texturização melhora o acoplamento entre os grãos, principalmente para correntes aplicadas paralelamente ao plano ab .

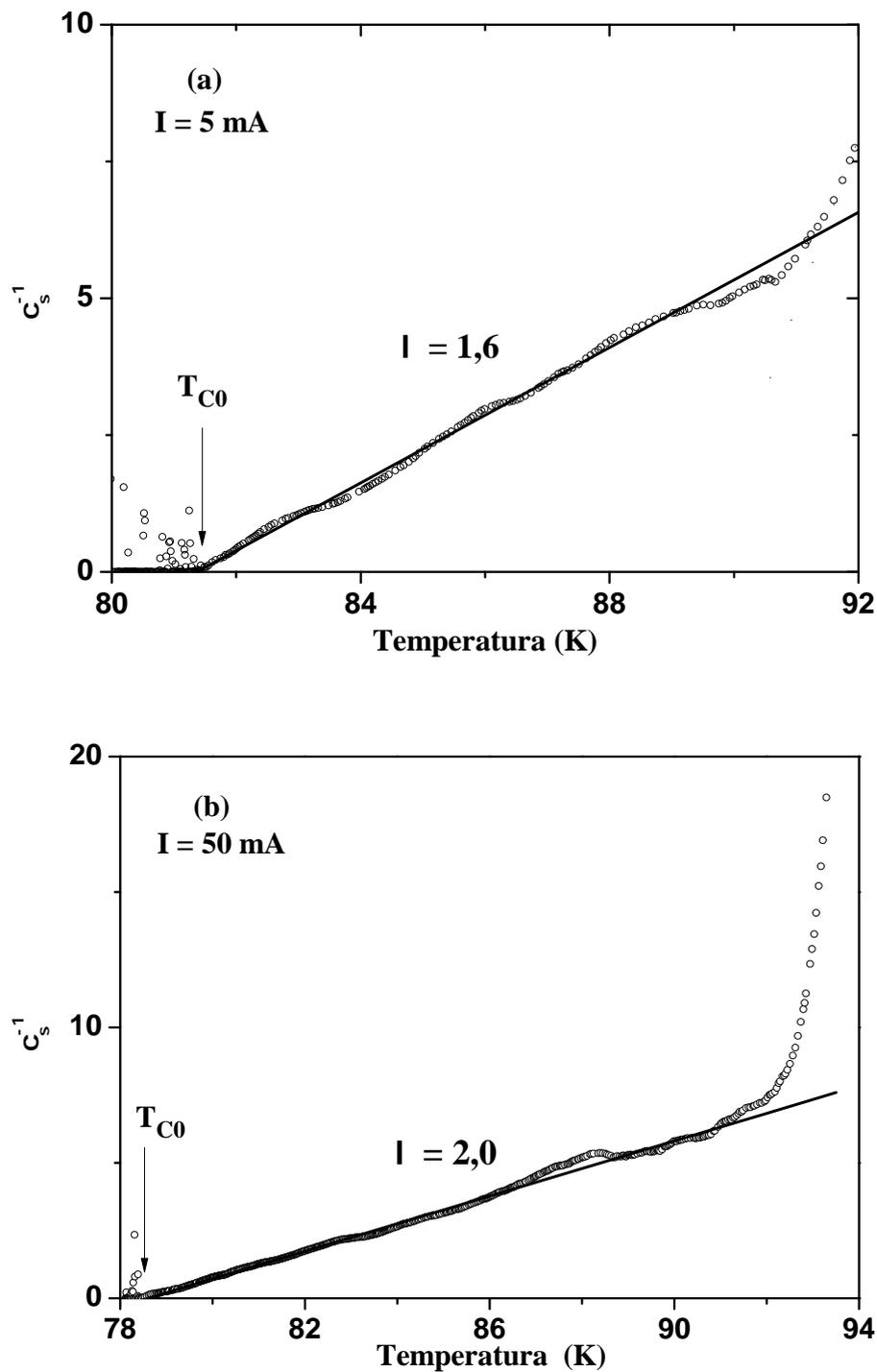


Figura 6.5: χ_{σ}^{-1} em função de T para a amostra B1T, com correntes de a) $I = 5 \text{ mA}$ e b) $I = 50 \text{ mA}$.

6.4.2 Amostra B2T

Nas Figuras 6.6 e 6.7 são mostradas as quantidades χ_σ^{-1} como funções da temperatura para a amostra B2T nas proximidades da transição normal-supercondutora. As medidas foram realizadas com correntes elétricas aplicadas paralelas ao plano ab e com valores de $I = 10 \text{ mA}$ e $I = 50 \text{ mA}$. A partir dessas figuras pode-se observar que a transição é um processo em dois estágios. Nesta análise, T_P (correspondendo ao pico máximo da derivada) é um parâmetro útil que assinala a temperatura mínima para observação de flutuações na fase normal. Abaixo de T_P , tem-se o regime de aproximação ao estado de resistência nula, em que a desordem macroscópica torna-se importante.

Das Figuras 6.6 e 6.7 podem ser observados regimes, em lei de potência, correspondentes a equação (6.6). Acima de T_P , observa-se claramente a presença de três regimes correspondentes as retas denotadas por λ , $\lambda_{cr}^{(1)}$ e $\lambda_{cr}^{(2)}$. Bem acima de T_P , observam-se os expoentes $\lambda_{cr}^{(2)} \cong 0,34$ para $I = 10 \text{ mA}$ e $\lambda_{cr}^{(2)} \cong 0,32$ para $I = 50 \text{ mA}$. Tal regime descreve a divergência da condutividade em um intervalo de temperatura de aproximadamente de 3 K . A interpretação convencional é de que a transição de pareamento num supercondutor clássico é descrita pela classe de universalidade do modelo $3D - XY$ [45], que pressupõe que o parâmetro de ordem possui duas componentes, tal como na teoria simples de Ginzburg-Landau. A teoria de grupo de renormalização aplicada ao modelo $3D - XY$ [39] permite estimar que $\nu \cong 0,67$ e $\eta \cong 0$, conforme descrito no capítulo 3. A classe de universalidade dinâmica de transição supercondutora não é bem conhecida. Porém, segundo a teoria de scaling dinâmico de Hohenberg e Halperin [44], é válido o modelo F que prevê que $z = 3/2$. Desta forma, o modelo $3D - XY - F$ permite estimar que o expoente crítico para o excesso de condutividade no intervalo genuinamente crítico é dado por $\lambda \cong 0,33$. Este é o valor encontrado para o expoente $\lambda_{cr}^{(2)}$, em temperaturas reduzidas $\epsilon < 0,05$, na mostra B2T com a corrente paralela ao plano ab . Esta observação con-

firma os resultados anteriores obtidos em amostras policristalinas e em monocristalinas. Este regime, característico da termodinâmica $3D - XY - F$, é sempre observado num intervalo de temperaturas imediatamente inferior ao regime Gaussiano tridimensional [68–70].

Os regimes de flutuações na condutividade caracterizados pelos expoentes $\lambda_{cr}^{(1)} \cong 0,17$ para $I = 10 \text{ mA}$ e $\lambda_{cr}^{(1)} \cong 0,20$ para $I = 50 \text{ mA}$ observados na amostra B2T ocorrem em intervalos de temperaturas reduzidas menores do que aquelas que caracterizam o regime $3D - XY - F$, $\epsilon < 0,025$. Várias observações similares de regimes sub-3D-XY tem sido reportadas em amostras policristalinas, texturizadas e monocristalinas do sistema YBCO [68–70]. A interpretação para esses regimes não é clara, pois a teoria de transição de fase de segunda ordem não prevê valores tão pequenos para o expoente do excesso de condutividade. A sugestão apresentada por Rosângela Menegoto Costa e colaboradores [71] é de que estes regimes representam “crossovers” precursores de uma transição de pareamento fracamente de primeira ordem.

Próximo a T_C pode ser observado um terceiro regime em lei de potência correspondendo ao expoente $\lambda \cong 1,5 \pm 0,2$, com temperaturas reduzidas $\epsilon < 0,009$. Regime com valor semelhante foi observado para a amostra B1T, como pode ser observado na Figura 6.5. Este regime é de difícil interpretação, já que não existem interpretações teóricas para regimes com estes valores, no entanto, para amostras extremamente granulares este regime está sempre presente. Em amostras policristalinas com base Bi-2212 e Bi-2223 regimes semelhantes e com valores em torno de 3,0 foram constantemente observados [39]. Tais regimes foram interpretados como resultantes de flutuações críticas presentes em um sistema microscopicamente granular. O mesmo expoente foi também observado em sistemas supercondutores granulares clássicos [41].

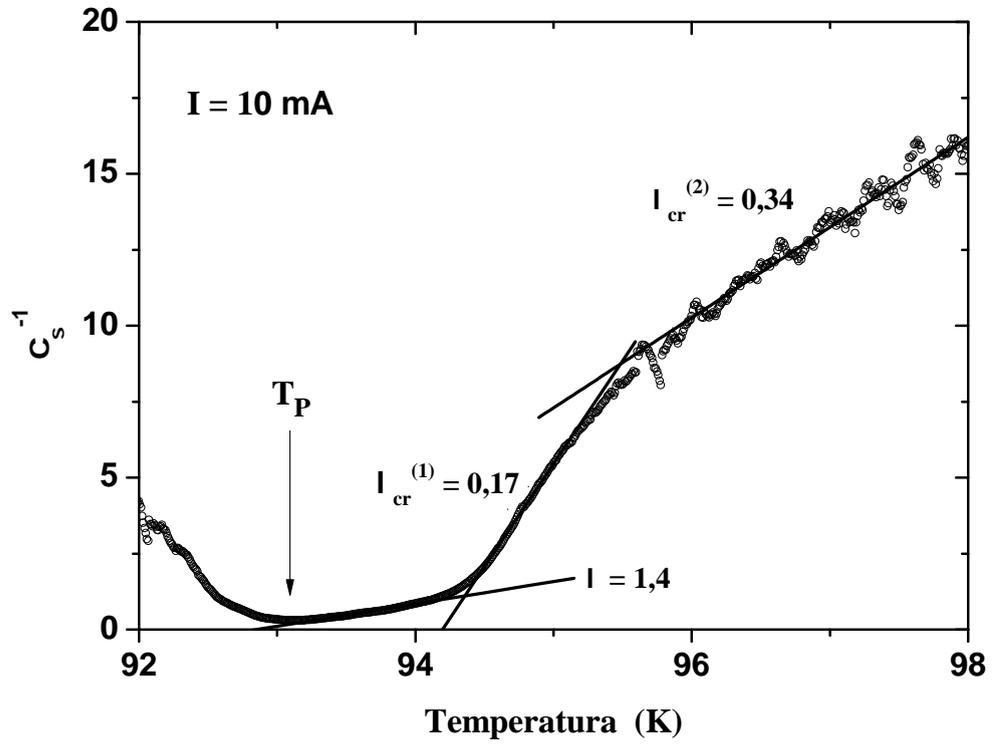


Figura 6.6: χ_σ^{-1} em função de T para a amostra B2T. Corrente elétrica de 10 mA paralela ao plano ab .

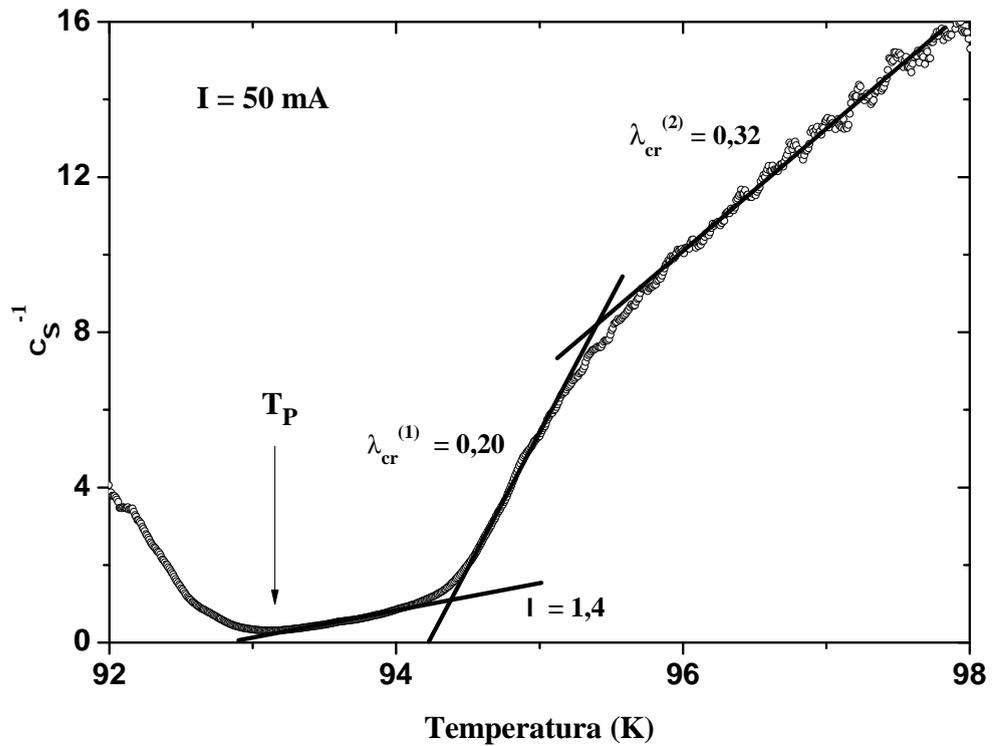


Figura 6.7: χ_σ^{-1} em função de T para a amostra B2T. Corrente elétrica de 50 mA paralela ao plano ab .

6.4.3 Flutuações no plano $a(b)c$

A amostra B1T, por ser deficiente em oxigênio, apresenta um caráter semi-condutor na resistividade de seu plano $a(b)c$, conforme ilustra a Figura 5.12. O estudo de flutuações térmicas, nesses casos, requer teorias que descrevam o comportamento semicondutor dessas amostras, para que a resistividade regular possa ser obtida e usada na determinação da paracodutividade. Muitas das teorias que abordam esse assunto tem ligação com o pseudogap [72], tema ainda controverso pela comunidade científica [73]. Desse modo, nessa seção, serão abordados apenas os estudos das flutuações no plano $a(b)c$ da amostra B2T, cuja resistividade apresentou um caráter metálico.

Na Figura 6.8 é mostrada a quantidade χ_σ^{-1} como função da temperatura para a amostra B2T nas proximidades da transição normal-supercondutora. A medida foi realizada com uma corrente elétrica aplicada paralelamente ao plano $a(b)c$ e com valor de $I = 10 \text{ mA}$. Outras correntes foram aplicadas, mas os resultados mostrados abaixo são representativos destas medidas. A partir da Figura 6.8 pode-se observar novamente que a transição é um processo em dois estágios. Nessa análise, T_P (correspondendo ao pico máximo da derivada) é um parâmetro útil que assinala a temperatura mínima para observação de flutuações na fase normal. Abaixo de T_P , tem-se o regime de aproximação ao estado de resistência nula, em que a desordem macroscópica torna-se importante.

Da Figura 6.8 é possível observar regimes em leis de potência correspondentes a equação (6.6). Acima de T_P , observa-se claramente a presença de dois regimes correspondentes as retas denotadas por $\lambda_G^{(3D)}$ e $\lambda_G^{(1D)}$. Bem acima de T_P , observa-se o expoente $\lambda_G^{(1D)} \cong 1,4$, em temperaturas reduzidas $\epsilon < 0,025$. Este regime é interpretado como resultante de flutuações Gaussianas unidimensionais. Foram aplicadas correntes elétricas de até 50 mA paralelas a direção do eixo c , porém, este regime não foi afetado.

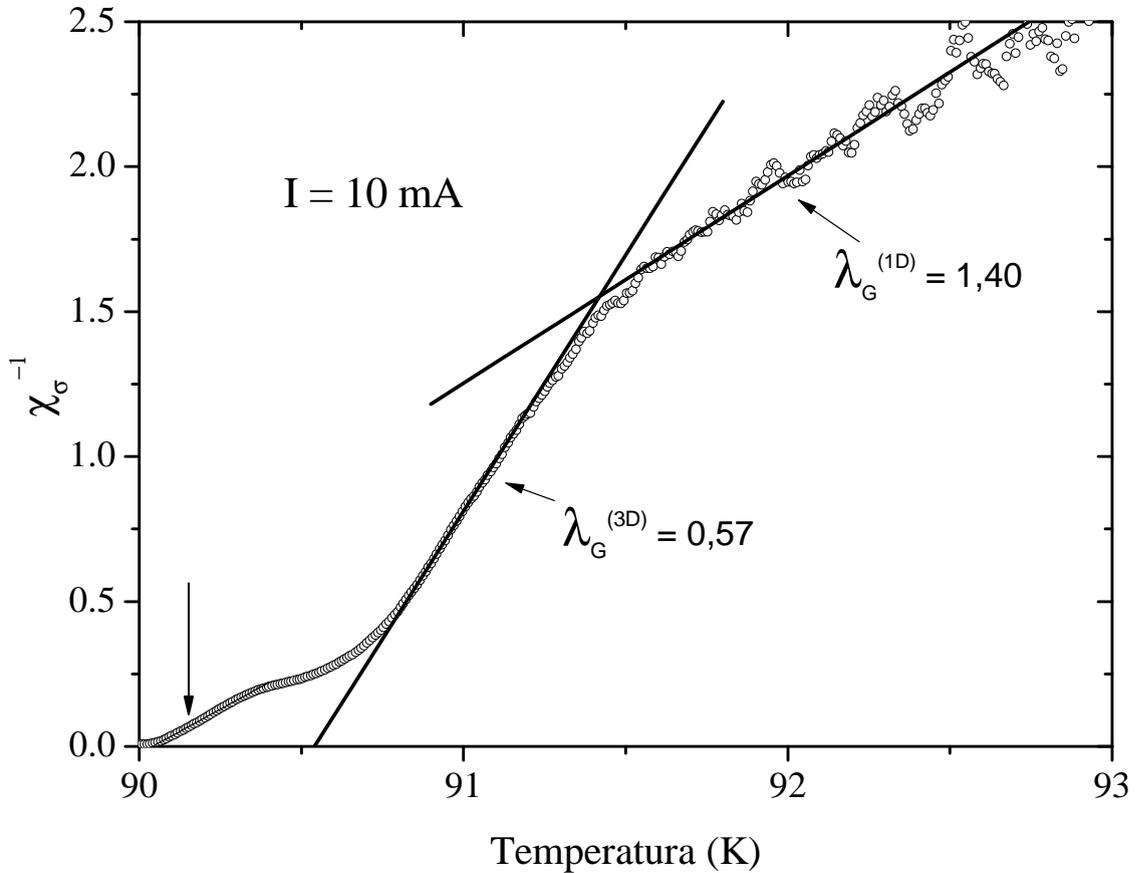


Figura 6.8: χ_{σ}^{-1} em função de T para a amostra B2T. Corrente elétrica de 10 mA aplicada paralelamente ao eixo c .

Nas proximidades imediatas de T_P observa-se claramente a presença de um regime com expoente igual a $\lambda_G^{(3D)} \cong 0,57$ para $I = 10 \text{ mA}$ e $\lambda_G^{(3D)} \cong 0,56$ para $I = 50 \text{ mA}$, ambos em temperaturas reduzidas $\epsilon < 0,01$. Este expoente descreve a divergência da condutividade em um intervalo de temperatura da ordem de 1,0 K. Esse regime é interpretado como resultante de flutuações Gaussianas, seu intervalo de validade é bastante extenso e está associado a granularidade a nível microscópico [40]. Este regime se mostrou inalterado para as densidades de correntes estudadas. Não foram observados regimes genuinamente críticos com correntes paralelas ao eixo c , corroborando com trabalhos anteriores [40]. A Tabela 6.2 mostra os expoentes observados e as temperaturas reduzidas nas quais os expoentes foram observados.

E finalmente, é importante ressaltar que a presença de desordem estrutural e de inten-

Tabela 6.2: Expoentes Gaussianos, críticos, a temperatura reduzida em que foram observados e as correntes utilizadas.

Amostra	$\epsilon = \frac{T-T_C}{T_C}$	Expoente (λ)			
		5 mA	10 mA	15 mA	50 mA
B1T i // ab	$\epsilon < 0,18$	1,62	1,74	1,77	1,96
B2T i // ab	$\epsilon < 0,009$	1,71	1,36	1,43	*
B2T i // ab	$0,009 < \epsilon < 0,024$	0,14	0,15	0,17	*
B2T i // ab	$0,025 < \epsilon < 0,052$	*	0,34	0,32	*
B2T i // c	$\epsilon < 0,011$	*	0,57	0,58	0,56
B2T i // c	$0,011 < \epsilon < 0,024$	*	1,40	1,34	1,30

As flutuações térmicas nos supercondutores de alta temperatura crítica afeta drasticamente as propriedades por estes apresentadas. O inter-relacionamento entre a estrutura de desordem e as flutuações térmicas é um tópico complexo e controverso, porém fundamental para a compreensão da fenomenologia dos cupratos de alta temperatura crítica.

Conclusões

Neste trabalho foi feita a caracterização e o estudo de fenômenos críticos em amostras texturizadas de $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Podem-se resumir as principais características do sistema estudado nos itens abaixo.

Difração de Raios-X

Os ensaios com difração de raios-x revelaram o sucesso na texturização. Foram identificadas, pelos picos, as mesmas fases observadas na microscopia eletrônica de varredura, através do EDS, e da topologia das amostras. O refinamento Rietveld mostrou parâmetros de rede que confirmam as fases identificadas. O volume encontrado para a cela unitária da fase (Y-Er)-123 foi menor que o do Y-123 puro, sem adição de Érbio, o que mostra que o érbio entrou em substituição ao Ítrio na cela unitária.

Microscopias Ótica e Eletrônica

A microscopia ótica revela poros de até $300 \mu m$, além de trincas de processamento e micro trincas, características de amostras texturizadas. A microscopia eletrônica de varredura mostrou que a fase 211 está homogeneamente distribuída na matriz supercondutora. As inclusões de fase verde são pequenas, menores do que $5 \mu m$, o que mostra que a adição do Cério foi eficiente. A adição do Cério resultou também em inclusões de $BaCeO_3$, distribuídas aleatoriamente na amostra. Com a utilização de EDS, identificaram-se as mesmas fases encontradas pela análise do padrão de difração de raios-X.

Medidas de Resistividade e Magnetização

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura mostraram uma amostra anisotrópica, cujo comportamento depende fortemente do tratamento térmico utilizado. A temperatura de pareamento obtida pelas medidas de resistividade mostrou-se compatível com as observadas nas medidas de magnetização.

Propriedades Mecânicas

As medidas de indentação instrumentada revelaram que, na amostra B0T, a dureza do plano ab é igual a do plano $a(b)c$. O módulo elástico evidenciou a anisotropia do sistema, o que é esperado para amostras texturizadas, sendo o plano $a(b)c$ mais rígido que o plano ab . A microdureza Vickers também apresentou resultados compatíveis com a literatura, e a tenacidade à fratura medida pelas trincas das indentações Vickers ressaltou o caráter anisotrópico da amostra, sendo o plano $a(b)c$ mais susceptível à propagação de trincas radiais que o plano ab .

Estudo de Fenômenos Críticos

No presente trabalho é apresentado um estudo experimental dos efeitos da desordem nos regimes de flutuações térmicas na condutividade elétrica de supercondutores texturizados com base em $Y_{0,95}Er_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Foram preparadas amostras com variados graus de desordem, e procurou-se investigar a evolução das referidas propriedades em sistemas cuja desordem varia desde a granularidade extrema até amostras bem ordenadas.

Na amostra B1T, com deficiência de oxigênio, foi observado que a transição é um processo único, completamente regido pela granularidade do sistema. O expoente identificado foi observado em uma grande faixa de temperaturas e interpretado como resultante de flutuações críticas de sistemas extremamente granulares.

Na amostra B2T, foram observados regimes Gaussianos e genuinamente críticos. Para

a configuração de correntes aplicadas paralelamente ao plano ab , foram observados, em temperaturas bem afastadas de T_C , regimes descritos pelo modelo $3D - XY$. Em temperaturas mais próximas de T_C , foi identificado um regime além do $3D - XY$, possivelmente uma evidência de uma transição fracamente de primeira ordem. Por outro lado, para correntes aplicadas paralelamente ao eixo c , foram identificados apenas os regimes Gaussianos. Na aproximação ao estado de resistência nula, não foram observado regimes em lei de potência para ambas as configurações.

Sugestões para Trabalhos Futuros

Em vista dos principais resultados desse trabalho, foi feita uma lista de sugestões para futuras pesquisas, baseada nos resultados do presente trabalho:

1. Estudo sistemático dos fenômenos críticos na transição normal-supercondutora do sistema $Y_{1-x}Er_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, com x variando de 0 a 1, em amostras policristalinas;
2. Estudo sistemático dos fenômenos críticos na transição normal-supercondutora dos REBCO texturizados e monocristalinos para crescentes dopagens de oxigênio, utilizando modelos que descrevam a resistividade regular do eixo c mesmo quando este apresenta um comportamento semicondutor;
3. Estudo sobre os mecanismos de trincas induzidas por indentações existentes em amostras texturizadas de YBCO, avaliando a influência de íons em substituição parcial do Ítrio, com o intuito de identificar a causa da formação das trincas radiais inclinadas nas indentações Vickers.

Índice Remissivo

- 3D-XY, 58
- Aditivos, 37
- Azlamov e Larkin, 56
- Calor específico, 25
- Cana de medidas, 70
- Cela unitária, 19
- Conclusões, 129
- Critério de Ginzburg, 54
- Diagrama Pseudo-binário, 29
- Difração de raios-x - resultado, 84
- Dopagem, 26
- Dureza, 39
- Dureza vickers, 105
- EDS, 89
- Energia livre, 51
- Equações de Ginzburg-Landau, 53
- Expoentes Críticos, 58
- Expoentes Gaussianos, 56
- Fase verde, 36
- Fenômenos críticos, 48
- Flutuações, 48
- Flutuações Críticas, 58
- Flutuações na condutividade elétrica, 55
- Identação instrumentada, 43
- Identação instrumentada - resultado, 98
- Janela de Crescimento, 29
- Medidas de Magnetização, 93
- Medidas de resistividade, 91
- Medidas de transporte eletrônico, 65
- Método da semente, 33
- Método de análise das flutuações, 118
- Método de Bridgman, 31
- Método de Oliver & Pharr, 45
- Método do zoneamento vertical, 32
- Microscopia eletrônica - resultado, 87
- Microscopia Ótica, 86
- Modelo de transferência de carga, 21
- Módulo de elasticidade, 40
- Monodomínio, 30
- Parâmetro de Ginzbur-Landau, 19
- Parâmetros de rede, 19
- Preparação das amostras, 77
- Propriedades Magnéticas, 24
- Propriedades Mecânicas, 38
- Propriedades mecânicas - resultados, 107
- Raio iônico, 19
- Reação peritética, 29
- REBCO, 17
- Scaling, 58
- Semente
 - Monocristais, 34
- Temperatura Crítica, 20
- Tenacidade à fratura, 41
- Teoria de Ginzburg-Landau, 49
- Texturização, 27
- Texturização por fusão, 31
- Texturização sob campo magnético, 32
- Top-Seeded Melt-Textured Growth, 33
- Transição de fase, 47
- Transição resistiva, 23
- Tratamento térmico, 79
- YBCO, 16

Referências Bibliográficas

- 1 BEDNORZ, J.; MULLER, K. Possible high-Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B-Condens. Mat.*, v. 64, n. 2, p. 189–193, 1986.
- 2 BARDEEN, J.; COOPER, L.; SCHRIEFFER, J. Theory of superconductivity. *PHYSICAL REVIEW*, AMERICAN PHYSICAL SOC, v. 108, n. 5, p. 1175–1204, 1957.
- 3 CHU, C. et al. Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound. *Phys. Rev. Lett.*, v. 58, n. 4, p. 405–407, Jan 1987.
- 4 WU, M. et al. Superconductivity at 93-K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.*, v. 58, n. 9, p. 908–910, MAR 1987.
- 5 CHANG, K. Physicists remember when superconductors were hot. *The New York Times - Science*, Mar 2007.
- 6 KALSON, D. A. Highlights from the papers presented at the american physical society meeting in new york city. *News Release*, Mar 1987.
- 7 CYROT, M. *Introduction to superconductivity and high-Tc materials*. Singapore: World Scientific, 1992.
- 8 MURAKAMI, M. *Melt Processed High-Temperature Superconductors*. Singapore: World Scientific, 1992.
- 9 HU, J. et al. A transient thermogravimetric study on the oxygen permeation at high temperature of the superconducting material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Solid State Ionics*, v. 176, n. 5-6, p. 487 – 494, 2005.
- 10 MAPLE, M. B. High-temperature superconductivity in layered cuprates - overview. In: _____. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. [S.l.]: Elsevier, 2000. v. 30, cap. 187.
- 11 MURAKAMI, M. Melt processing techniques: melt processing for rebar. In: _____. *Handbook of superconducting materials*. London: IOP Publishing Ltd., 2003. (Handbook of superconducting materials, v. 1), cap. B2.3.4.
- 12 LEPAGE, Y. et al. Structural-properties of $\text{Ba}_2\text{RCu}_3\text{O}_7$ High-Tc Superconductors. *Phys. Rev. B*, v. 36, n. 7, p. 3617–3621, Sep 1987.
- 13 RAVEAU, B.; MICHEL, C.; HERVIEU, M. Crystal Chemistry Of Superconducting Rare-Earth Cuprates. In: _____. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Holland: Elsevier, 2000. v. 30, cap. 188.

- 14 JURELO, A. R. et al. Coherence transition in granular high temperature superconductors. *Physica C: Superconductivity*, v. 311, n. 1-2, p. 133 – 139, 1999.
- 15 ROULIN, M.; JUNOD, A.; WALKER, E. Observation of second-order transitions below T_c in the specific heat of YBa₂Cu₃O_x: Case for the melting of a vortex glass. *Physica C*, v. 296, n. 1-2, p. 137–152, Feb 1998.
- 16 YANG, T. et al. In-plane and out-of-plane magnetoresistivity in a MTG Er-doped YBCO crystal. *Superconductor Science and Technology*, v. 15, n. 4, p. 586, 2002.
- 17 IVANSHIN, V. et al. Electron spin-lattice relaxation of Er³⁺-ions in Y_{0.99}Er_{0.01}Ba₂Cu₃O_x. *Physica C: Superconductivity*, v. 307, n. 1-2, p. 61–66, Oct 1998.
- 18 IIDA, K. et al. Superconducting joint of Y-Ba-Cu-O superconductors using Er-Ba-Cu-O solder. *Physica C: Superconductivity*, v. 370, n. 1, p. 53 – 58, 2002.
- 19 KANEKO, T. et al. Mechanical properties of Y-Ba-Cu-O blocks welded by Er-Ba-Cu-O solder. *Physica C: Superconductivity*, v. 392, n. Part 1, p. 673–676, Oct 2003.
- 20 MONOT, I.; DESGARDIN, G. Melt processing techniques: melt processing of ybco. In: _____. *Handbook of superconducting materials*. London: IOP Publishing Ltd., 2003. v. 1, cap. B2.3.3.
- 21 G, D.; I, M.; B, R. Texturing of high-T_c superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, v. 12, n. 7, p. R115–R133, Jul 1999.
- 22 CALLISTER, W. D. J. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 7^a. ed. Danvers: John Wiley and Sons, 2007.
- 23 SHIOHARA, Y.; NEMURA, K.; T, I. Melt processing techniques: fundamentals of melt process. In: _____. *Handbook of superconducting materials*. London: IOP Publishing Ltd., 2003. v. 1, cap. B2.3.2.
- 24 CLOOTS, R. et al. From re-211 to re-123. how to control the final microstructure of superconducting single-domains. *Supercond. Sci. Technol.*, v. 18, n. 3, p. R9–R23, Mar 2005.
- 25 GARCIA, A. *Solidificação: Fundamentos e Aplicações*. Campinas: Unicamp, 2008.
- 26 SHEAHEN, T. *Introduction to high-temperature superconductivity*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- 27 DAMAGE caused by magnetic pressure at high trapped field in quasi-permanent magnets composed of melt-textured Y—Ba—Cu—O superconductor. *Physica C: Superconductivity*, v. 251, n. 1-2, p. 15 – 26, 1995.
- 28 GARCIA, A. *Ensaio dos Materiais*. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- 29 MUNRO, R. G. Mechanical properties. In: _____. *Handbook of Superconductivity*. San Diego: Academic Press, 2000. cap. 13.
- 30 ANDERSON, R. Testing advanced ceramics. *Advanced Materials & Process*, ASM INTERNATIONAL, v. 135, n. 3, p. 31–36, Mar 1989.

- 31 GOYAL, A. et al. Anisotropic Hardness and fracture-toughness of highly aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *J. Appl. Phys.*, AMER INST PHYSICS, v. 71, n. 5, p. 2363–2367, Mar 1992.
- 32 OLIVER, W.; PHARR, G. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, v. 7, n. 6, p. 1564–1583, Jun 1992.
- 33 GOYAL, A. et al. Mechanical properties of highly aligned $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ effect of Y_2BaCuO_x particles. *Physica C: Superconductivity*, v. 183, n. 4-6, p. 221 – 233, 1991.
- 34 ANSTIS, G. et al. A critical-evaluation of indentation techniques for measuring fracture-toughness .1. direct crack measurements. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 64, n. 9, p. 533–538, 1981.
- 35 DUBIEL, A. S. *Propriedades Mecânicas de Junções Supercondutoras de YBCO*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — UFPR, 2005.
- 36 RHODERICK, E. H.; ROSE-INNES, A. C. *Introduction to Superconductivity*. 2. ed. London: Butterworth-Heinemann, 1978.
- 37 STANLEY, H. *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Wotton-under-Edge: Clarendon Press, 1971.
- 38 PUREUR, P. et al. Critical and Gaussian conductivity fluctuations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B*, v. 47, n. 17, p. 11420–11425, May 1993.
- 39 JURELO, A. R. *Efeitos de Flutuações Térmicas em Supercondutores de Alta Temperatura Crítica*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1998.
- 40 DIAS, F. T. *Efeito Meissner Paramagnético e Magnetocondutividade em supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Texturizado*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.
- 41 SKOCPOL, W. J.; TINKHAM, M. Fluctuations near superconducting phase transitions. *Reports on Progress in Physics*, v. 38, n. 9, p. 1049–1097, 1975.
- 42 GINZBURG, V. Some remarks on phase transitions of the 2nd kind and the microscopic theory of ferroelectric materials. *Sov. Phys. Solid State*, v. 2, n. 9, p. 1824–1834, 1961.
- 43 ASLAMAZOV, L.; LARKIN, A. Effect of fluctuations on properties of a superconductor above critical temperature. *Sov. Phys. Solid State*, USSR, v. 10, n. 4, p. 875–&, 1968.
- 44 HOHENBERG, P.; HALPERIN, B. Theory of dynamic critical phenomena. *Rev. Mod. Phys.*, v. 49, n. 3, p. 435–479, 1977.
- 45 MA, S. K. *Modern Theory of Critical Phenomena*. New York: Perseus Books, 1976.
- 46 LOBB, C. Critical fluctuations in high- t_c superconductors. *Phys. Rev. B*, v. 36, n. 7, p. 3930–3932, Sep 1987.
- 47 CHAR, K.; KAPITULNIK, A. Fluctuation conductivity inhomogeneous superconductors. *Zeitschrift fur Physik B*, v. 72, n. 2, p. 7470–7480, Aug. 1988.

- 48 LARSON, A.; DREELE, R. V. General structure analysis system (gsas). *Los Alamos National Laboratory Report*, v. 86, 1994.
- 49 TOBY, B. Expgui, a graphical user interface for gsas. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 34, n. Part 2, p. 210–213, APR 1 2001.
- 50 SOUSA, W. T. B. de. *Processamento, Caracterização e Estudo de Fenômenos Críticos no Sistema Supercondutor HoPrBaCuO*. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) — UEPG, 2008.
- 51 DELAMARE, M. P. et al. Macroseggregation of Y_2BaCuO_5 particles in top-seeded melt textured monoliths. *Physica C: Superconductivity: Superconductivity*, v. 323, n. 3-4, p. 107 – 114, 1999.
- 52 ISFORT, D. et al. Cracking and oxygenation of YBaCuO bulk superconductors: application to c-axis elements for current limitation. *Physica C: Superconductivity: Superconductivity*, v. 390, n. 4, p. 341 – 355, 2003.
- 53 KESE, K.; LI, Z.; BERGMAN, B. Method to account for true contact area in soda-lime glass during nanoindentation with the Berkovich tip. *Mater. Sci. Eng. A*, v. 404, n. 1-2, p. 1 – 8, 2005.
- 54 FOERSTER, C. E. et al. Mechanical properties of Ag-doped top-seeded melt-grown YBCO pellets. *Braz. J. Phys.*, v. 38, n. 3A, p. 341–345, Sep 2008.
- 55 GONG, J.; WU, J.; GUAN, Z. Examination of the indentation size effect in low-load vickers hardness testing of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, n. 15, p. 2625 – 2631, 1999.
- 56 VASQUEZ, R.; HUNT, B.; FOOTE, M. Reduced reactivity to air on HF-treated $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ surfaces. *Appl. Phys. Lett.*, v. 54, n. 23, p. 2373–2375, Jun 1989.
- 57 REDDY, R. et al. Elastic behavior of a Y-Ba-Cu-O sample prepared by the MPMG method. *Physica C: Superconductivity*, v. 257, n. 1-2, p. 137–142, Jan 1996.
- 58 MIYAMOTO, T. et al. Mechanical properties of bulk superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, v. 13, n. 6, p. 816–819, Jun 2000.
- 59 SAKAI, N. et al. Mechanical properties of RE-Ba-Cu-O bulk superconductors. *Physica C: Superconductivity*, v. 335, n. 1-4, p. 107–111, Jun 2000.
- 60 TANCRET, F.; MONOT, I.; OSTERSTOCK, F. Toughness and thermal shock resistance of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ composite superconductors containing Y_2BaCuO_5 or Ag particles. *Mater. Sci. Eng. A*, v. 298, n. 1-2, p. 268–283, Jan 2001.
- 61 MATSUI, M.; SAKAI, N.; MURAKAMI, M. Effect of Ag_2O addition on the trapped fields and mechanical properties of Nd-Ba-Cu-O bulk superconductors. *Supercond. Sci. Technol.*, v. 15, n. 7, p. 1092–1098, Jul 2002.
- 62 ROA, J. J. et al. Nanohardness and Young's modulus of YBCO samples textured by the Bridgman technique. *Nanotechnology*, v. 18, n. 38, Sep 2007.

- 63 YOSHINO, Y. et al. Vickers hardness properties of YBCO bulk superconductor at cryogenic temperatures. *Physica C: Superconductivity*, v. 357-360, n. Part 1, p. 796 – 798, 2001.
- 64 COSTA, R. M. *Flutuações na Condutividade Elétrica do YBaCuO na Presença de Campo Magnético*. Dissertação (Mestrado) — UFRGS, Porto Alegre, 1993.
- 65 FELIX, J. F. *Processamento de Monodomínios Supercondutores YBa₂Cu₃O_{7-x} Utilizando a Técnica Top-Seeded Melt Growth (TSMG)*. Dissertação (Trabalho de Conclusão de Curso) — UEPG, 2006.
- 66 ROJAS, J. R. *Flutuações nas propriedades de magnetotransporte de supercondutores de alta temperatura crítica*. Tese (Doutorado) — UFRGS, Porto Alegre, 1999.
- 67 FABRIS, F. W. et al. Splitting of the resistive transition in MgB₂. *Superconductor Science and Technology*, v. 19, n. 4, p. 405–409, 2006.
- 68 JURELO, A. R. et al. Fluctuation conductivity in melt-textured REBa₂Cu₃O_{7-delta} superconductors. *Physica C: Superconductivity*, v. 399, n. 1-2, p. 87 – 92, 2003.
- 69 COSTA, R. et al. Fluctuation magnetoconductivity in YBa₂Cu₃O_{7-δ}: Gaussian, three-dimensional XY, beyond three-dimensional XY, and lowest-Landau-level scaling. *Phys. Rev. B*, v. 64, n. 21, Dec 2001.
- 70 PUREUR, P. et al. Critical and Gaussian conductivity fluctuations in YBa₂Cu₃O_{7-δ} and Bi₂Sr₂CaCu₂O₈. *Physica C: Superconductivity*, v. 235, n. Part 3, p. 1939–1940, Dec 1994.
- 71 COSTA, R. et al. Scaling beyond 3D-XY in the fluctuation conductivity of YBa₂Cu₃O_{7-δ}. *Solid State Commun.*, v. 113, n. 1, p. 23–27, 1999.
- 72 SU, Y.; LUO, H.; XIANG, T. Universal scaling behavior of the c-axis resistivity of high-temperature superconductors. *Phys. Rev. B*, v. 73, n. 13, Apr 2006.
- 73 TIMUSK, T.; STATT, B. The pseudogap in high-temperature superconductors: an experimental survey. *Reports on Progress in Physics*, v. 62, n. 1, p. 61, 1999.