

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

SIMONE APARECIDA DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS
SUPERCONDUTORAS UTILIZANDO O CONCENTRADO DE XENOTIMA**

**Ponta Grossa - PR
2007**

SIMONE APARECIDA DA SILVA

**PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS
SUPERCONDUTORAS UTILIZANDO O CONCENTRADO DE XENOTIMA**

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

Orientador: Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior.

**Ponta Grossa - PR
2007**

S586p Silva, Simone Aparecida da
Processamento e caracterização de amostras
supercondutoras utilizando o concentrado de xenotima
/ Simone Aparecida da Silva. Ponta Grossa, 2007.
81 f.

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

Orientador: Prof^o. Dr^o. Pedro Rodrigues Junior

1. Xenotima. 2. Óxido de terras-raras. 3. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. 4.
Sistema supercondutor. I. Rodrigues Junior, Pedro.
II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Ciências.
III.T.

CDD: 537.623

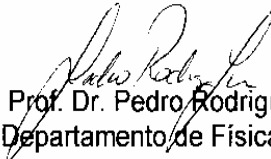
TERMO DE APROVAÇÃO

SIMONE APARECIDA DA SILVA

**"PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS SUPERCONDUTORAS
UTILIZANDO O CONCENTRADO DE XENOTIMA."**

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

Orientador:



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



Prof. Dr. Alcione Roberto Jurelo
Departamento de Física, UEPG/PR



Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade
Departamento de Física, UEPG/PR

Ponta Grossa, 02 de março de 2007.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Rodrigues Junior, pela orientação neste trabalho.

Ao Prof. Dr. André Vitor Chaves de Andrade, pelo auxílio na análise dos difratogramas de raios X.

A Prof^a Dr^a Célia Regina Carubelli, pela colaboração no processo de lixiviação da xenotima.

Aos professores e funcionários do Departamento de Física.

Aos colegas do mestrado pelo apoio incentivo na elaboração deste trabalho.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo experimental da substituição do átomo de ítrio (Y) no sistema supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, por um óxido de terras-raras (RE_2O_3), obtido a partir do minério xenotima. Quimicamente essa substituição é possível devido à igualdade do estado de oxidação entre os íons Y^{3+} e os íons de terras-raras que formam o óxido. Dessa forma, essa substituição não deve alterar de forma significativa as propriedades supercondutoras do sistema. A xenotima em sua forma natural é constituída por um fosfato de terras-raras, zirconita e outros elementos pesados. A zirconita e os elementos pesados podem ser separados por processos magnéticos ou gravimétricos. O fosfato de terras-raras é tratado quimicamente pelo processo de lixiviação ácida ou alcalina, resultando em um óxido de terras-raras (RE_2O_3). O minério xenotima utilizado neste trabalho foi extraído da mina do Pitinga (AM, Brasil). Foram processadas quatro amostras policristalinas através da reação de estado sólido, a partir dos precursores: óxido de terras raras (RE_2O_3), carbonato de bário (BaCO_3) e óxido de cobre (CuO), formando o óxido supercondutor $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. A caracterização das estruturas cristalinas das amostras foi estudada por difração de raios X. A análise da morfologia superficial das amostras foram estudadas por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As propriedades de transporte eletrônico foram analisadas através de medidas de resistividade elétrica. Das amostras processadas, uma não apresentou estado de resistência elétrica nula. As medidas de resistividade elétrica para as demais amostras revelaram comportamento supercondutor e mostraram que a temperatura crítica do sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, está em torno de 90 K, como no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Esses valores foram confirmados pelas medidas de susceptibilidade magnética. As análises dos difratogramas de raios X das amostras revelaram que os parâmetros de cela dos dois sistemas são iguais. Esses resultados indicam que substituição do Y pelo óxido de terras-raras é possível, podendo ter importantes implicações tanto do ponto de vista de pesquisa básica como da pesquisa aplicada.

Palavras-Chave: xenotima, óxido de terras-raras, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, supercondutividade.

ABSTRACT

In this work, it was accomplished an experimental study about the substitution of the yttrium atom (Y) in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor system for a rare earth oxide (RE_2O_3), gotten from the xenotime ore. Chemically, this substitution is possible due to the equality of the oxidation state between the Y^{3+} ions and the earth rare ions, which form the oxide. This way, this substitution should not modify the properties of the superconductor system significantly. The xenotime in its natural form is composed of a rare earth phosphate, zirconita and other heavy elements. The zirconita and the heavy elements can be separated by magnet or gravimetric process. The rare earth phosphate is chemically treated by the acid or the alkaline leaching process, resulting in a rare earth oxide (RE_2O_3). The xenotime ore used in this work was extracted from the Pitinga mine (AM, Brazil). Four polycrystalline samples were processed through the solid-state reaction, from the precursors: rare earth oxide (RE_2O_3), barium carbonate (BaCO_3) and copper oxide (CuO), forming the $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconducting oxide. The characterization of the samples crystalline structures was studied by x-ray diffraction. The analysis of the samples superficial morphology was studied by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The properties of electronic transportation were analyzed by measurements of electric resistivity. Among the analyzed samples, one did not present null state of electric resistance. The measurements of electric resistivity for the other samples revealed superconductor behavior and showed that the critical temperature of the $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ system is around 90 K, as in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ system. Such values were confirmed by the measurement of magnetic susceptibility. The analyses of the X-ray diffractograms of the samples revealed that the cell parameters of both systems are equal. These results indicate that the substitution of the Y for the rare earth oxide is possible, which may have important implications both from the point of view of basic research and the applied research.

Key words: xenotime, rare earth oxide, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, superconductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Resistência elétrica do mercúrio em função da temperatura	14
Figura 1.2	Efeito Meissner em um supercondutor	16
Figura 1.3	Representação para Supercondutores do tipo I: (a) Variação do fluxo magnético em função do campo aplicado (b) Magnetização em função do campo externo aplicado	17
Figura 1.4	Representação para Supercondutores do tipo II: (a) Variação do fluxo magnético em função do campo aplicado (b) Magnetização em função do campo externo aplicado	18
Figura 1.5	Evolução da temperatura crítica dos supercondutores de 1911 até 2005	22
Figura 1.6	Estrutura Perovskita	24
Figura 1.7	Estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	26
Figura 1.8	Raios X de uma amostra em pó $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	26
Figura 1.9	Variação da temperatura crítica em função da concentração de oxigênio para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	27
Figura 1.10	Resistividade elétrica ao longo das direções a , b e c em função da temperatura de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ monocristalina	29
Figura 1.11	Calor específico de um metal no estado normal (linha tracejada) e no estado supercondutor (linha cheia) em função da temperatura	31
Figura 1.12	Susceptibilidade diamagnética FC e ZFC em função da temperatura para o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	33
Figura 1.13	a) Medida típica de resistividade em função da temperatura no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ policristalino e (b) sua derivada nas proximidades de T_C	34
Figura 2.1	Raios-X do $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com a identificação dos planos cristalinos .	40
Figura 3.1	Decomposição de uma partícula esférica de BaCO_3	42
Figura 3.2	Representação da formação de camadas do produto (Y123) sobre a superfície de partículas na mistura do pó	42
Figura 3.3	Diagrama do tratamento térmico de calcinação	43
Figura 3.4	Efeito da temperatura de sinterização sobre a densidade e a J_C de uma amostra de YBaCuO	44

Figura 3.5	Diagrama do tratamento térmico de sinterização	45
Figura 3.6	Amostra preparada para medidas de resistividade elétrica	46
Figura 3.7	Equipamento para medida da resistividade elétrica	47
Figura 3.8	Esquema do criostato e porta-amostra	48
Figura 3.9	Resistômetro: Diagrama em blocos simplificado	49
Figura 4.1	Resistividade em função da temperatura das amostras Am1, Am3, Am4 e Am 4 para uma corrente de 10 mA durante o resfriamento	56
Figura 4.2	Difratograma de raio X das amostras de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	59
Figura 4.3	Imagens de microscopia óptica das amostras de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ – Am1, Am2 e Am3 com aumento de 400 vezes	62
Figura 4.4	Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ – Am1, Am2 e Am3 com aumento de 1500 vezes e energia do feixe de elétrons de 15 KeV	63
Figura 4.5	Resistividade elétrica DC, das amostras Am1, Am3 e Am4, em função da temperatura para uma corrente de 10m A	64
Figura 4.6	Resistividade elétrica DC normalizada das amostras Am1, Am3 e Am4, em função da temperatura para uma corrente de 10m A	65
Figura 4.7	Resistividade elétrica DC das amostras Am1, Am3 e Am4 em função da temperatura para correntes elétricas de intensidade 5 mA, 10 mA e 15 mA	66
Figura 4.8	Derivada da Resistividade elétrica DC das amostras Am1, Am3 e Am4 em função da temperatura	68
Figura 4.9	Susceptibilidade magnética DC em função da temperatura para as amostras Am3 e Am4, com campo magnético aplicado de 10 G	71

LISTA DE TABELAS

Tabela I	Estado de oxidação dos terras-raras	36
Tabela II	Análise química do concentrado de xenotima da mina do Pitinga ...	38
Tabela III	Concentração dos óxidos de terras raras no mineral xenotima	38
Tabela IV	Dados sobre os tratamentos térmicos das amostras Am1, Am2, Am3 e Am4	55
Tabela V	Parâmetros de cela das amostras Am1 e Am3 calculados pelo método de Rietveld	60
Tabela VI	Dados obtidos dos difratogramas de raios X das amostras Am1, Am2 e Am3	60
Tabela VII	Parâmetros de cela das amostras Am1 e Am3 calculados pela lei de Bragg	61
Tabela VIII	Temperaturas críticas das amostras Am1, Am3 e Am4	69

LISTA DE SÍMBOLOS

Y123 ou YBCO	Sistema supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
RE123	Sistema supercondutor $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
HTSC	Supercondutores de alta temperatura crítica
T_C	Temperatura crítica
T_{C0}	Temperatura crítica quando a resistividade nula é atingida.
TR	Terras-raras (rare earth)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	12
1. O SISTEMA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	14
1.1 Introdução a Supercondutividade	14
1.2 O Efeito Meissner	15
1.3 Supercondutores do Tipo I	16
1.4 Supercondutores do Tipo II.....	17
1.5 Supercondutores de Alta Temperatura Crítica (HTSC)	18
1.6 O Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	22
1.6.1 Propriedades Estruturais dos HTSC	22
1.6.2 Estrutura Cristalina do Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	24
1.6.3 Propriedades Supercondutoras do Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	28
1.6.3.1 Resistividade	28
1.6.3.2 Calor Específico	30
1.6.3.3 Comprimento de penetração – Comprimento de coerência	32
1.6.3.4 Susceptibilidade Diamagnética	32
1.6.3.5 Transição Resistiva	33
2. O SISTEMA $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	35
2.1 A Substituição do Y No sistema Y123 por elementos de terras-raras	35
2.2 O Mineral Xenotima	37
2.3 Processamento do concentrado de Xenotima	38
2.4 Estrutura cristalina do sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	40
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	41
3.1 Processamento das Amostras - $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	41
3.2 Preparação das amostras para medidas de Resistividade Elétrica	46
3.3 Equipamento de medidas de Resistividade Elétrica	47
3.3.1 O Criostato	48
3.3.2 O Resistômetro Diferencial	49
3.4 Medidas de Susceptibilidade Diamagnética-Dc	50
3.5 Difratometria de raios X	51
3.5.1 O método do pó	51
3.5.2 O método de Rietveld	52
3.6 Microscopia Ótica e Eletrônica de Varredura (MEV)	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
4.1 Formação da Fase $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	55
4.2 Caracterização Estrutural	59
4.2.1 Análise dos Difratogramas de raios X	59
4.3 Análise da Morfologia Superficial	62
4.3.1 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	62
4.4 Medidas de Resistividade Elétrica-Dc	64
4.5 Susceptibilidade Magnética-Dc	71
4.6 Conclusões	73
REFERÊNCIAS	76

INTRODUÇÃO

Após a descoberta do supercondutor cerâmico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) por C. W. Chu e colaboradores [1], pesquisadores têm procurado substituir o elemento ítrio (Y) por outros elementos de terras-raras, de forma a não provocar modificações significativas nas propriedades supercondutoras. Quimicamente essa substituição é possível devido à igualdade do estado de oxidação entre os íons Y^{3+} e os íons de terras-raras que formam o óxido. Devido ao estado de oxidação $4+$, os íons dos elementos Ce, Tb e Pr, individualmente, não podem substituir o íon Y^{3+} no sistema Y123 [2, 3, 4]. Bem como, o elemento Pm não substitui o íon Y^{3+} por ser um elemento radioativo. Por outro lado, o itérbio (Yb) pode provocar instabilidades na fase supercondutora, devido ao seu pequeno raio iônico quando comparado ao raio iônico do Y^{3+} [4,5].

Durante a revisão de literatura foram encontrados diversos trabalhos científicos [4,5,6,7,8,9] que relatam a substituição do íon Y^{3+} , por íons de outros elementos de terras-raras, quer individualmente ou em grupos de dois, três ou mais elementos. Especial atenção é dada aos sistemas compostos pelos elementos Nd, Sm, Eu e Gd. Estes sistemas, individualmente, apresentam T_C 's da ordem 93 K [5].

Neste trabalho foi utilizada uma mistura natural de terras-raras, na forma de um óxido, obtida a partir do minério xenotima, extraído da mina do Pitinga (AM, Brasil). A reação química entre o óxido de terras-raras (RE_2O_3 – onde RE indica os elementos de terras-raras), o carbonato de bário (BaCO_3) e o óxido de cobre (CuO), formam o sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE123). O minério xenotima é constituído por um fosfato de terras-raras ($\text{TR}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$) e zirconita [$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$]. Dessa mistura 90,1% é composto de fosfato de terras-raras, que apresenta uma concentração variada dos óxidos de terras-raras. Em geral, a concentração de óxido de ítrio neste minério varia entre 40% e 60% [10].

Essa pesquisa teve como objetivos:

- *Processamento de amostras supercondutoras do tipo $REBa_2Cu_3O_{7-x}$ onde RE substitui o Y^{3+} no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-x}$.*
- *Caracterizar as amostras processadas através de difração de raios X e microscopias óptica e eletrônica.*
- *Caracterizar as amostras processadas através de medidas de transporte eletrônico e susceptibilidade magnética.*

Este trabalho está dividido em 4 capítulos.

No capítulo 1 é realizada uma revisão bibliográfica sobre o sistema $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, o qual foi utilizado como referência para o estudo do sistema $REBa_2Cu_3O_{7-x}$.

No capítulo 2 são discutidos os diferentes sistemas $REBa_2Cu_3O_{7-x}$, relatando a substituição do íon Y^{3+} por íons dos elementos de terras-raras. É apresentada, também uma discussão sobre o minério xenotima e as formas de processamentos para a obtenção do óxido de terras-raras a partir deste minério.

No capítulo 3 são descritos os procedimentos experimentais do trabalho; o processamento das amostras; a caracterização da estrutura cristalina, pelo método de Rietveld; a caracterização da morfologia superficial das amostras (microscopia ótica e eletrônica de varredura); as medidas de resistividade elétrica e susceptibilidade magnética.

No capítulo 4 são apresentados, analisados e discutidos os processamentos das amostras; a caracterização da estrutura cristalina; a caracterização da morfologia superficial das amostras (microscopia ótica e eletrônica de varredura); e as medidas da resistividade elétrica em função da temperatura e as medidas da susceptibilidade magnética.

Finalizando é apresentada uma síntese das principais conclusões deste trabalho e perspectivas de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 1

O SISTEMA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

1.1 - Introdução à Supercondutividade

O fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez em 1911 por Heike Kamerlingh Onnes. Isto somente foi possível devido à liquefação do gás hélio, obtida por ele em 1908, a qual ocorre a 4,2 K ($\sim -268^\circ\text{C}$). A partir deste feito, K. Onnes passou a estudar a resistência elétrica dos metais em baixa temperatura, usando o hélio líquido como refrigerante.

Ao estudar a variação da resistência elétrica em uma amostra de mercúrio, K. Onnes verificou que ao atingir a temperatura de 4,2 K, a resistência do mercúrio caía abruptamente à zero, conforme mostra a figura 1.1 [11]. Este estado de resistência elétrica nula foi denominado estado supercondutor e, a temperatura na qual este fenômeno ocorre foi chamada de temperatura de transição ou temperatura crítica (T_C).

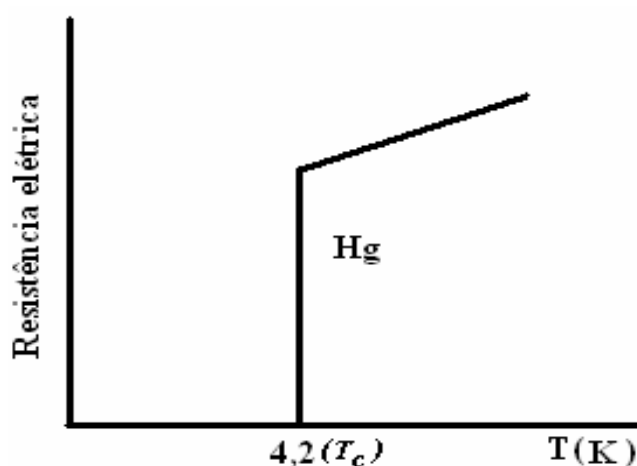


Figura 1.1 - Resistência elétrica do mercúrio em função da temperatura [11]

Além do mercúrio, foram descobertos outros elementos que se tornam supercondutores, por exemplo, estanho, chumbo e nióbio, cujas temperaturas críticas são de 3,7 K, 7,2 K e 9,2 K, respectivamente. Atualmente são conhecidos 29 elementos [12] que

apresentam supercondutividade sob condições normais de pressão, onde as temperaturas críticas variam entre 0,00033 K para o ródio e 9,25 K para o nióbio, descoberto em 1930. Alterando-se as condições, como por exemplo, a pressão, outros elementos podem apresentar o fenômeno da supercondutividade quando suas amostras são preparadas na forma de filmes finos [2]. Ligas de diversos metais também se tornam supercondutores a baixas temperaturas, como, a liga de Nb-Ti, com $T_C = 10$ K e as ligas de metais intermediários como $\text{Nb}_3\text{-Sn}$, com $T_C = 18$ K e de $\text{Nb}_3\text{-Ge}$, cujo $T_C = 23$ K.

1.2 - O Efeito Meissner

Walther Meissner, ao estudar o comportamento de amostras de estanho em função da temperatura e na presença de um campo magnético, encontrou outra importante característica do estado supercondutor. Observou que quando um campo magnético externo, de pequena intensidade, é aplicado a um material supercondutor no estado normal ($T > T_C$), o fluxo magnético penetra no interior da amostra. Resfriando este material, na presença do campo magnético externo, de forma que este atinja o estado supercondutor ($T < T_C$), ele observou a expulsão abrupta do fluxo magnético do interior do material em $T = T_C$. Este fenômeno ficou conhecido como *efeito Meissner* [11], que está representado na figura 1.2.

Portanto, quando a transição normal-supercondutora ocorre na presença de um campo magnético de baixa intensidade, o supercondutor se comporta como um diamagneto perfeito, ou seja, a aplicação do campo magnético externo induz uma corrente elétrica na superfície do material, a qual gera um campo magnético contrário ao campo externo aplicado, anulando o fluxo magnético no interior do material.

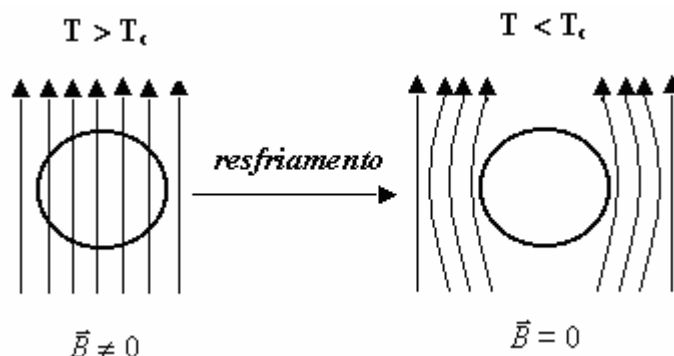


Figura 1.2 - O efeito Meissner num supercondutor. Abaixo da T_c as linhas de indução são expulsas do interior do matéria [11]

Se a intensidade do campo magnético externo sobre o material supercondutor for aumentada, excedendo um certo valor crítico (H_c), o fluxo magnético penetrará no material, passando este ao estado normal.

Na presença de campos magnéticos de quaisquer intensidade, os supercondutores apresentam dois tipos de comportamento que levam a classificação em supercondutores do tipo I e do tipo II.

1.3 - Supercondutores do Tipo I

Os supercondutores do tipo I são formados pela maioria dos elementos metálicos, exceto nióbio, germânio e ligas formadas por estes metais [2,12].

Os supercondutores do tipo I apresentam somente os estados Meissner e normal. Assim, quando no estado supercondutor, se o campo magnético aplicado (H_a) for inferior ao campo crítico (H_C), não haverá penetração do fluxo magnético, e este se comporta como um diamagneto perfeito.

A magnetização nos supercondutores do tipo I é negativa, devido à expulsão do fluxo magnético ($B = 0$) no interior do material, atingindo um máximo, em valor absoluto, quando o

campo externo aplicado é igual ao campo crítico (H_C), conforme ilustra a figura 1.3 [11]. Os campos críticos nos supercondutores do tipo I são, em geral, muito fracos.

A equação 1.1 fornece a expressão para a magnetização, no estado supercondutor, para os supercondutores do tipo I.

$$\vec{B} = 0 \Rightarrow \vec{M} = -\frac{1}{4\pi} \vec{H} \quad (1.1)$$

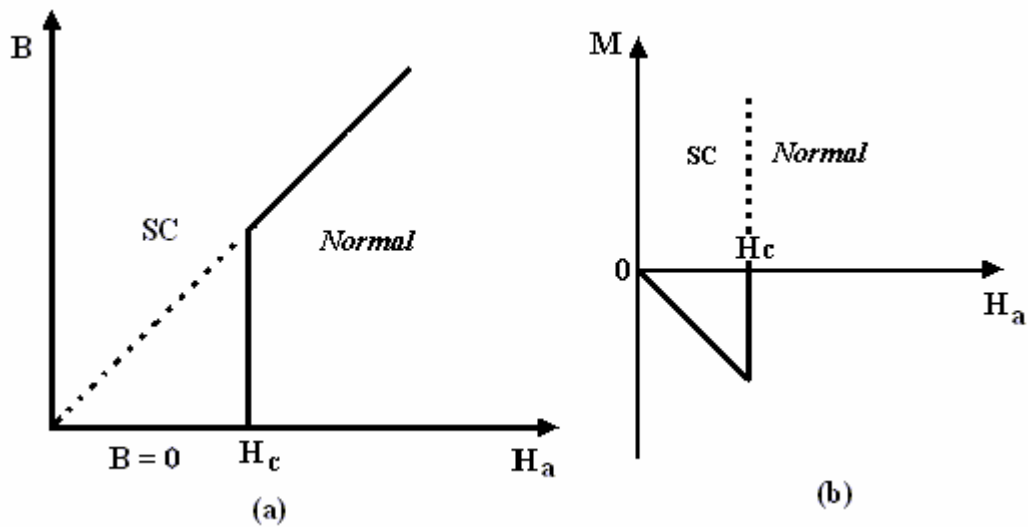


Figura 1.3 - Representação para Supercondutores do tipo I: (a) Variação do fluxo magnético em função do campo aplicado (b) Magnetização em função do campo externo aplicado [11]

1. 4 - Supercondutores do Tipo II

Os supercondutores do tipo II são formados por ligas metálicas e outros compostos, como os óxidos cerâmicos de cobre. Nos supercondutores do tipo II, há dois campos críticos, H_{c1} e H_{c2} [2,11]. Para campos magnéticos de intensidade igual ou inferior ao campo crítico H_{c1} , o material apresenta o estado Meissner. Para campos magnéticos de intensidades entre H_{c1} e H_{c2} , o efeito Meissner não é completo, ou seja, há penetração parcial do fluxo magnético no material, entretanto o estado supercondutor permanece (figura 1.4a) [11]. Para campos magnéticos acima do campo crítico H_{c2} , o estado supercondutor é suprimido. Dessa

forma, os supercondutores do tipo II apresentam dois estados: os estados Meissner e o estado misto (estado entre H_{c1} e H_{c2}). O campo crítico H_{c2} pode ser muito maior que H_{c1} e ambos dependem da temperatura [11].

A magnetização nos supercondutores do tipo II atinge um valor máximo, em valor absoluto, em H_{c1} . No estado misto, a magnetização tende a zero à medida que o campo externo aplicado aproxima-se de H_{c2} , quando então, a magnetização é nula, como mostra a figura 1.4 b [11].

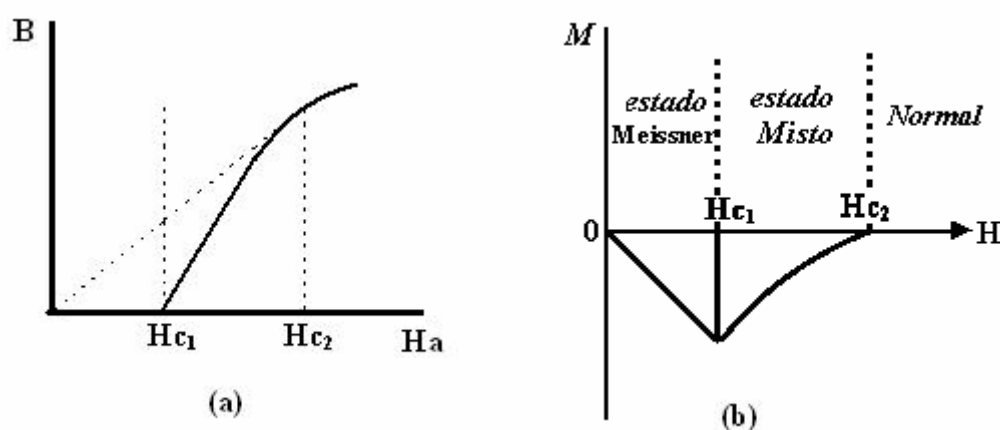


Figura 1.4 - Representação para Supercondutores do tipo II: (a) Variação do fluxo magnético em função do campo aplicado (b) Magnetização em função do campo externo aplicado [11]

1.5 - Supercondutores de Alta Temperatura Crítica (HTSC)

Na década de 80, foi observada a supercondutividade em óxidos cerâmicos, especialmente nos chamados cupratos [12]. O primeiro foi descoberto no início de 1986, por Karl Alex Muller e Georg Bednorz [13]. Este composto, formado por lantânio, bário, cobre e oxigênio, cuja fórmula química é $\text{La}_x\text{Ba}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$, apresentou T_C em torno de 30 K. Uma modificação na estequiometria, com fórmula química, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, elevou a T_C para 38 K. Em 1987 foi descoberto por C.W. Chu e colaboradores [1], um cuprato com temperatura crítica acima do ponto de liquefação do nitrogênio (77 K). Este composto constituído por

ítrio, bário, cobre e oxigênio, apresenta temperatura crítica de aproximadamente 92 K e sua fórmula química é $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

A estrutura cristalina dos cupratos supercondutores caracteriza-se pela presença de planos atômicos paralelos de Cu-O_2 , que são os responsáveis pelas propriedades eletrônicas das fases normal e supercondutora [12], os quais são separados por átomos de Y, La, Ba (ou Sr). Além dos planos de Cu-O_2 a estrutura dos óxidos supercondutores possui reservatórios de cargas constituídos de cadeias de Cu-O . Verifica-se que para os HTSC contendo bismuto (Bi), tálio (Tl) ou mercúrio (Hg), a temperatura crítica aumenta com o número de planos de CuO_2 , o que evidencia a importância desses planos para a supercondutividade dos óxidos cerâmicos [2].

Descrevemos a seguir alguns sistemas óxidos cerâmicos supercondutores de alta temperatura crítica.

1.5.1 - Sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$

O $\text{La}_x\text{Ba}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$, foi o primeiro óxido supercondutor de alta temperatura crítica descoberto, com temperatura crítica em torno de 30 K [13]. Posteriormente, obteve-se o composto de estequiometria $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, com temperatura crítica de 38K [2,14], que não é alterada quando o Ba é substituído por Sr. A estrutura desse sistema supercondutor é ortorrômbica, cujos parâmetros de cela dependem da concentração de Ba (ou Sr), podendo variar de amostra para amostra de acordo com a concentração de oxigênio [2,14].

Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

O $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ foi o primeiro supercondutor com T_C acima do ponto do nitrogênio líquido (77 K). Este sistema apresenta uma estrutura cristalina ortorrômbica, comumente

denotada por 1-2-3 [14]. A cela unitária é formada por duas camadas ou planos de Cu-O_2 . Entre os planos de Cu-O_2 há um átomo de ítrio. Além dos planos de Cu-O_2 , há um reservatório de cargas formadas pelas cadeias de Cu-O as quais são intercaladas por átomos de Ba.

1.5.3 - Sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$

Diferentemente do $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ e do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, o óxido $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (BISCC-2223) não apresenta elementos de terras-raras em sua composição. Do ponto de vista estrutural, a única semelhança com os outros óxidos de alta temperatura crítica é a presença de três planos de CuO_2 [2]. Além composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, outras composições são possíveis para amostras contendo bismuto, estrôncio, cálcio, cobre e oxigênio, tais como $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, $\text{Bi}_4(\text{SrCa})_6\text{Cu}_4\text{O}_{(16+x)}$, o que produz uma alteração na temperatura crítica destes últimos.

1.5.4 - Sistema $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$

A família do tálio ($\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$) semelhante aos outros HTSC apresenta uma série de planos de CuO_2 em sua estrutura, sendo neste caso três planos de CuO_2 . O valor da T_C depende do valor de n . O composto $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$, para $n = 2$, apresenta $T_C = 105 \text{ K}$. Para $n = 3$, temos o composto $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ com $T_C = 125 \text{ K}$ [2,14]. Verifica-se que para $n = 4$, o valor da T_C não é alterado, se comparado a $n = 3$ [2,14].

1.5.5 - Sistema HgBaCaCuO

Os óxidos da família do mercúrio apresentam temperatura crítica que varia entre 130 K e 140 K [15]. Para compostos com estequiometria $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (Hg 1223) e $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+n}$ (Hg 1212), a T_C é de 133 K. Análises com difração de elétrons e microscopia eletrônica revelam que essa estrutura é granular, com grãos constituídos pela fase Hg1223, e grãos constituídos por uma mistura das fases Hg1223 e Hg1212, com empilhamento periódico de celas unitárias de Hg-1223 e Hg-1212 [15].

Por analogia com os HTSC¹, compostos por Bi ou Tl nos quais a T_C aumenta com o número de planos de CuO_2 por cela unitária, sugere-se que o composto Hg 1223 é o possível responsável pela supercondutividade em 133 K da família HgBaCaCuO .

Outro óxido de mercúrio, com $T_C = 138$ K, foi obtido com a seguinte estequiometria $\text{Hg}_{0,8}\text{Tl}_{0,2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,33}$, ou seja, com a substituição parcial de átomos de Hg por átomos de Tl, em pressão ambiente [15].

Em setembro de 2005 foi observada a supercondutividade no composto, constituído de índio, estanho, bário, túlio, cobre e oxigênio, de fórmula química $\text{InSnBa}_4\text{Tm}_4\text{Cu}_6\text{O}_{18}$, no qual a temperatura crítica é de aproximadamente 150 K [15].

¹ High Temperature Superconductors – Supercondutores de alta temperatura crítica.

A figura 1.5 mostra a evolução temporal da temperatura crítica dos supercondutores desde a sua descoberta.

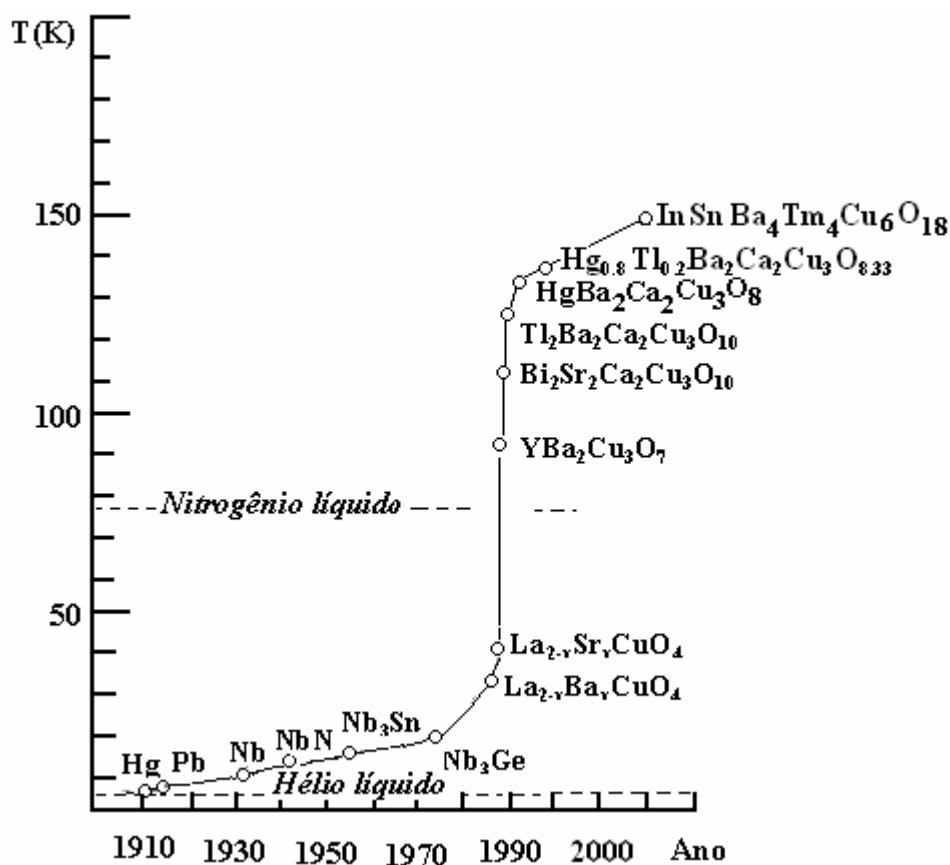


Figura 1.5 - Evolução da temperatura crítica dos supercondutores de 1911 até 2005 (figura adaptada de P. Pureur) [11]

1.6 – O SISTEMA $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

1.6.1. Propriedades Estruturais dos HTSC

O conhecimento da estrutura e da localização dos átomos no interior da estrutura cristalina é importante para a compreensão das propriedades dos supercondutores de alta temperatura crítica.

O sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ apresenta estrutura cristalina ortorrômbica, com forte anisotropia em suas propriedades, tanto na fase normal como na fase supercondutora. Desta forma a compreensão das propriedades físicas e mecânicas destes materiais é fortemente dependente do conhecimento detalhado destas estruturas. Entretanto, conhecer a estrutura ideal não é suficiente. Defeitos, tais como, falhas de empilhamento, discordâncias, ocupação de sítios da rede por elementos estranhos, podem ocorrer, provocando alterações na estrutura cristalina e conseqüentemente variações nas propriedades físicas e mecânicas destes materiais [14].

Os defeitos na estrutura cristalina podem ser classificados em dois tipos: defeitos químicos e defeitos estruturais. Um defeito químico ocorre quando alguns sítios da rede cristalina são ocupados por elementos estranhos. No caso dos defeitos estruturais, átomos podem ocupar sítios não permitidos ou o sítio de um átomo pode não estar ocupado. Nestas situações têm origem as vacâncias ou as distorções da rede cristalina, tais como discordâncias, falhas de empilhamento, etc. Também podem ocorrer combinações desses defeitos, como por exemplo, quando uma impureza (átomos de um elemento químico) é introduzida propositalmente no material, provocando distorções em sua estrutura cristalina.

Os HTSC são variações de um tipo de estrutura conhecida como *perovskita*. As perovskitas são minerais cuja fórmula genérica é ABX_3 , [14] onde os átomos A e B são cátions metálicos e X é um ânion não metálico, usualmente o oxigênio. As perovskitas constam entre os minerais mais abundantes na superfície da Terra e suas propriedades as tornam extremamente interessantes do ponto de vista científico e tecnológico. Por exemplo, do ponto de vista das suas propriedades elétricas, existem perovskitas isolantes, semicondutoras, metálicas e supercondutoras. Dentre as supercondutoras, um exemplo conhecido há tempos é o SrTiO_3 , com $T_c = 0,28\text{K}$ [14]. As perovskitas podem apresentar

diversas estruturas cristalinas, como exemplo a estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), como mostra a figura 1.6.

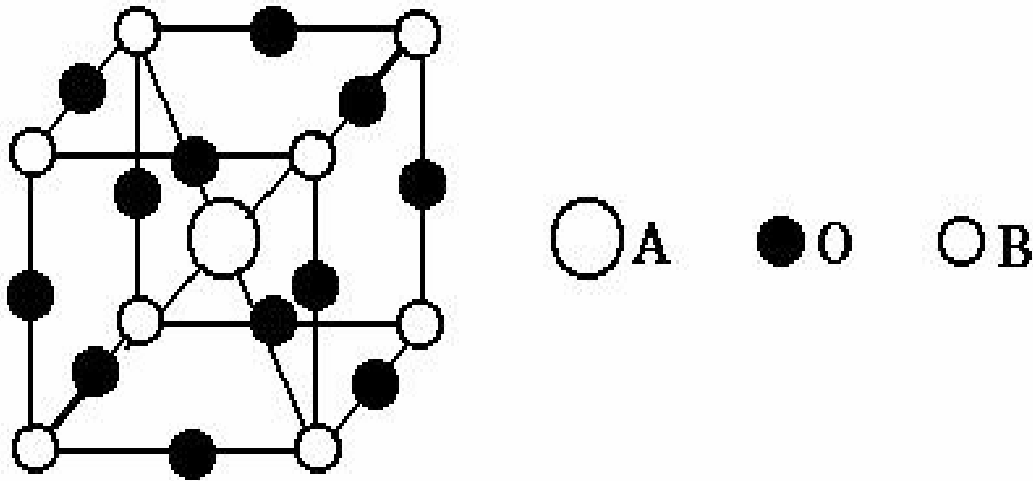


Figura 1.6 - Estrutura Perovskita

1.6.2 A Estrutura Cristalina do Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

A estrutura cristalina $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ está relacionado à estrutura perovskita da seguinte forma; triplicando a cela unitária da perovskita (BaCuO_3), e substituindo um átomo de bário por um átomo de ítrio, obtém-se $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ onde $\text{Y}_1\text{Ba}_2 \Rightarrow \text{A}$, $\text{Cu}_3 \Rightarrow \text{B}$ e $\text{O}_9 \Rightarrow \text{X}_3$. Entretanto é necessário pouco mais que duas vacâncias de oxigênio para que o composto seja um material supercondutor. Dessa maneira, a fórmula pode ser escrita como $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_{9-2-x}$. Esta estrutura cristalina revela uma cela unitária ortorrômbica, formada pelo empilhamento de três cubos de fórmulas químicas dadas por: BaCuO_3 , YCuO_2 e BaCuO_2 [16]. Os íons de Y^{3+} e de Ba^{2+} estão ordenados ao longo do eixo c , o que origina a estrutura cristalina ortorrômbica com alta anisotropia (figura 1.7), cujos parâmetros de cela apresentam os seguintes valores: $a=3,821\text{\AA}$, $b=3,885\text{\AA}$ e $c=11,676\text{\AA}$ [17].

A principal característica desta cela unitária é a presença de dois planos de Cu-O_2 . O plano de Cu-O_2 é denominado plano de condução, no qual o estado supercondutor se estabelece. Os planos Cu-O_2 são separados por um átomo de ítrio. O plano que contém o átomo de ítrio não possui átomos de oxigênio. O papel do ítrio é secundário, ou seja, ele separa os planos de Cu-O_2 . Quando o ítrio é substituído por outros lantanídeos da série das terras-raras, não ocorrem grandes variações nas propriedades supercondutoras do material [14]. Acima e abaixo deste empilhamento, estão localizados os planos Ba-O , onde um átomo de bário é compartilhado por quatro átomos de oxigênio, localizados nos vértices do plano.

Finalmente, nos extremos superior e inferior da cela unitária, estão as cadeias Cu-O , que apresentam deficiência de oxigênio, e formam o reservatório de cargas do sistema.

A figura 1.7 ilustra uma cela unitária do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [18]. Nesta estrutura existem dois planos de Cu-O_2 separados por átomos de Y. Os planos que separam estes grupos de planos Cu-O_2 contêm átomos de Cu, Ba e O. Os átomos de cobre estão distribuídos na cela unitária de acordo com a seguinte disposição: dois átomos estão no plano de condução (Cu-O_2) e o terceiro átomo está localizado nas camadas que separam os conjuntos de planos Cu-O_2 , nos sítios denotados por Cu_1 . A coordenação dos átomos de oxigênio em torno deste átomo de cobre dá origem a cadeias lineares $\text{Cu-O-Cu-O}...$, ao longo do eixo b.

Através de um difratograma é possível identificar a estrutura cristalina, os planos cristalinos e os parâmetros de cela de uma amostra. A figura 1.8, por exemplo, representa o difratograma de raios X de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, em temperatura ambiente, onde são identificados os planos cristalinos, os quais indicam que a estrutura cristalina do óxido supercondutor é ortorrômbica [19].

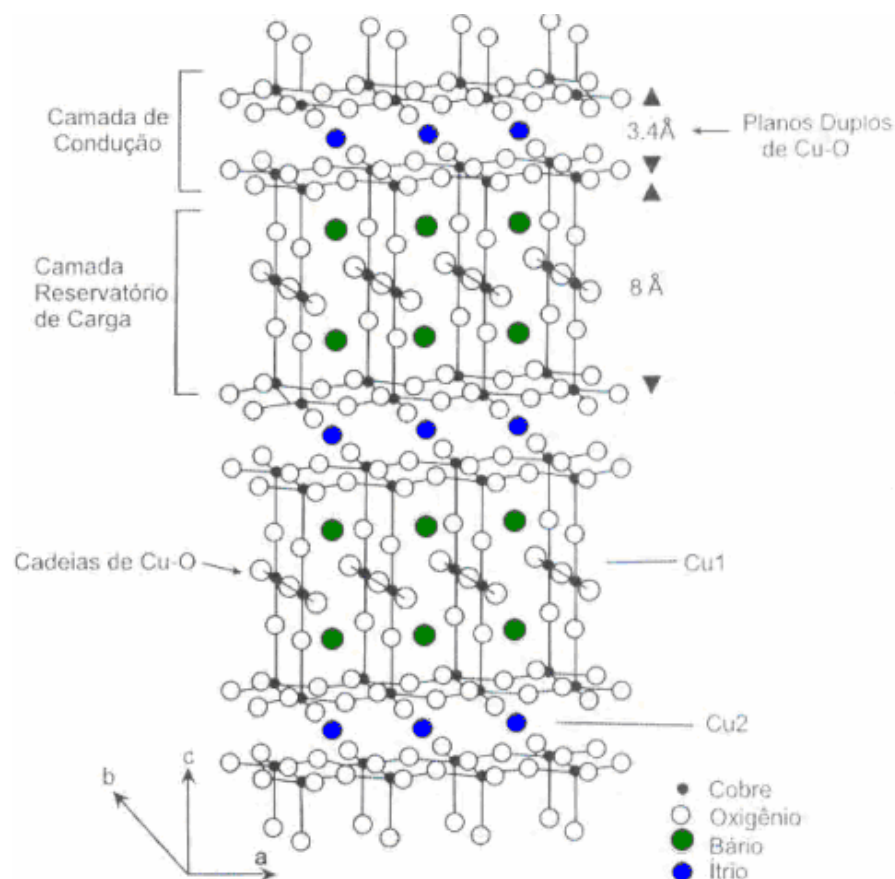


Figura 1.7 - Estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [18]

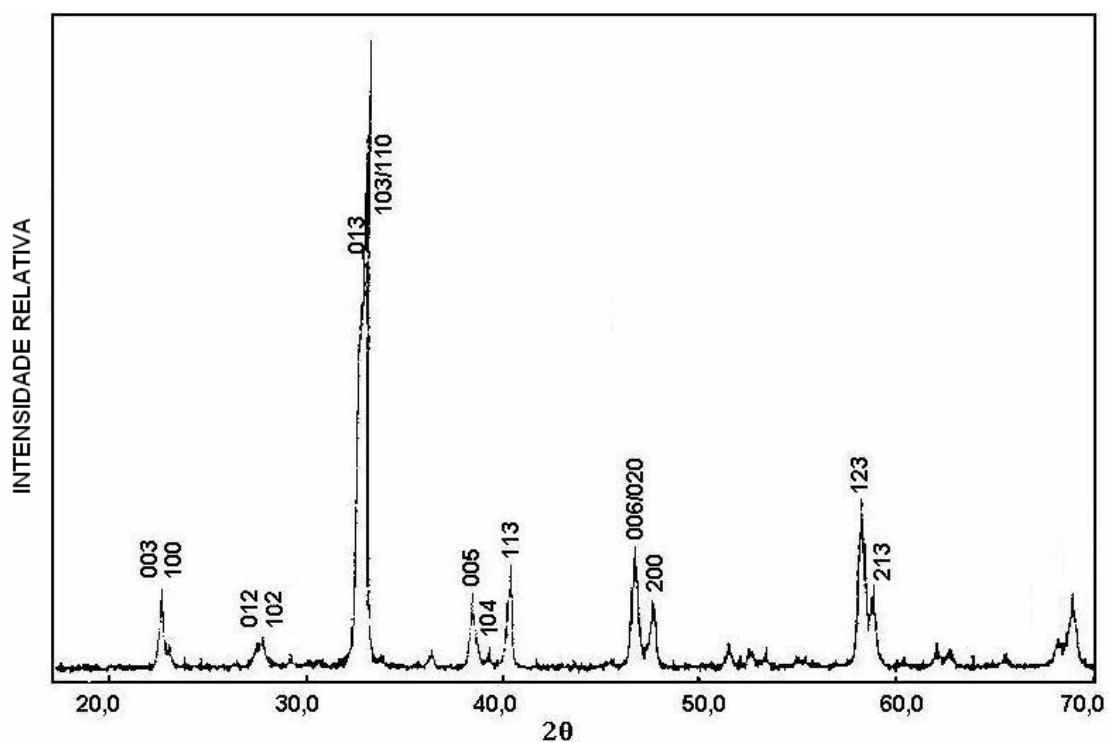


Figura 1.8 - Difratograma de raios X de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [19]

Os defeitos existentes na estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ influenciam as suas propriedades supercondutoras. Estes defeitos são inerentes à própria estrutura e, portanto inevitáveis. Os defeitos são classificados em três escalas, a microscópica, a mesoscópica e a macroscópica [18,20]. Na escala microscópica, os defeitos presentes são as vacâncias de oxigênio. Na escala mesoscópica, as maclas, as deslocções e as falhas de empilhamento constituem os principais defeitos estruturais. As maclas, que consistem na inversão dos eixos a e b , têm sua origem na transição estrutural tetragonal-ortorrômbica que ocorre em aproximadamente 700°C [20]. Na escala macroscópica, os defeitos característicos são as fronteiras de grãos, precipitados e poros. Nas amostras policristalinas os grãos possuem tipicamente dimensões variando entre $1\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$ [21].

As vacâncias de oxigênio, na estrutura, são importantes para o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, como mostra a figura 1.9 [2]. O subscrito x na fórmula química indica a fração de oxigênio faltante. A temperatura crítica é máxima quando $x = 0.15$ ($T_c \approx 92\text{K}$) e para $x = 0.50$ a supercondutividade é suprimida [14].

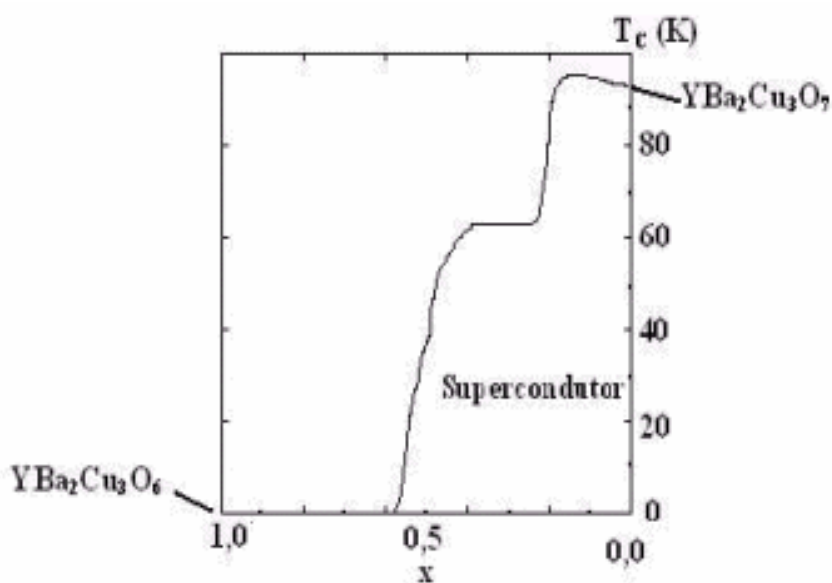


Figura 1.9 - Variação da temperatura crítica em função da concentração de oxigênio para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [2]

A falta de oxigênio resulta em $a \neq b$ e, conseqüentemente a estrutura é ortorrômbica. Quando x cresce, as vacâncias de oxigênio surgem nas cadeias Cu_1 (notação usada para identificar o elemento cobre nas cadeias de Cu-O , diferenciando dos planos de Cu-O_2 , onde o elemento cobre é identificado por Cu_2 , como mostrado na figura 1.7). Quando $x = 0.50$, existe igual probabilidade da ocorrência de vacâncias ao longo de a e b , provocando assim uma situação de simetria, a qual leva a condição de $a = b$ e conseqüentemente uma estrutura tetragonal, a qual não é supercondutora.

Este tipo de estrutura confere ao sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, um caráter fortemente anisotrópico em suas propriedades, tanto na fase normal como na fase supercondutora.

1.6.3 Propriedades Supercondutoras do Sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

1.6.3.1 Resistividade

O sistema Y123 apresenta propriedades fortemente anisotrópicas, as quais têm origem em sua estrutura cristalina. Em geral, nos óxidos supercondutores, a resistividade no plano ab tem um comportamento metálico, enquanto na direção c seu comportamento é do tipo semicondutor. Possivelmente a única exceção seja o Y123 no qual amostras de boa qualidade apresentam uma resistividade ao longo do eixo c com caráter metálico, embora ela seja até 10 vezes maior que a resistividade paralela ao plano ab [2].

A dependência da resistividade elétrica, para uma amostra de $\text{YBaCu}_2\text{O}_{7-x}$ monocristalina, em função da temperatura, para as direções cristalinas a , b e c é mostrada na figura 1.10 [2], evidenciando o caráter anisotrópico do sistema Y123. A corrente elétrica é aplicada ao longo das direções cristalográficas a , b e c .

A resistividade elétrica nas direções a , b e c varia linearmente com a temperatura, de acordo com a equação 1.2. Em regiões próximas a transição normal-supercondutora há um

pequeno desvio na curva de resistividade devido às flutuações termodinâmicas [22]. No gráfico da figura 1.10 também é mostrada a resistividade ao longo do eixo c , $\rho_c^*(T)$, para uma amostra com deficiência de oxigênio. Observa-se que, na região normal, a resistividade $\rho_c^*(T)$ aumenta com a diminuição da temperatura até atingir T_c , quando então, a resistividade cai à zero. Este comportamento, na região normal, é característico de um material semiconductor [2].

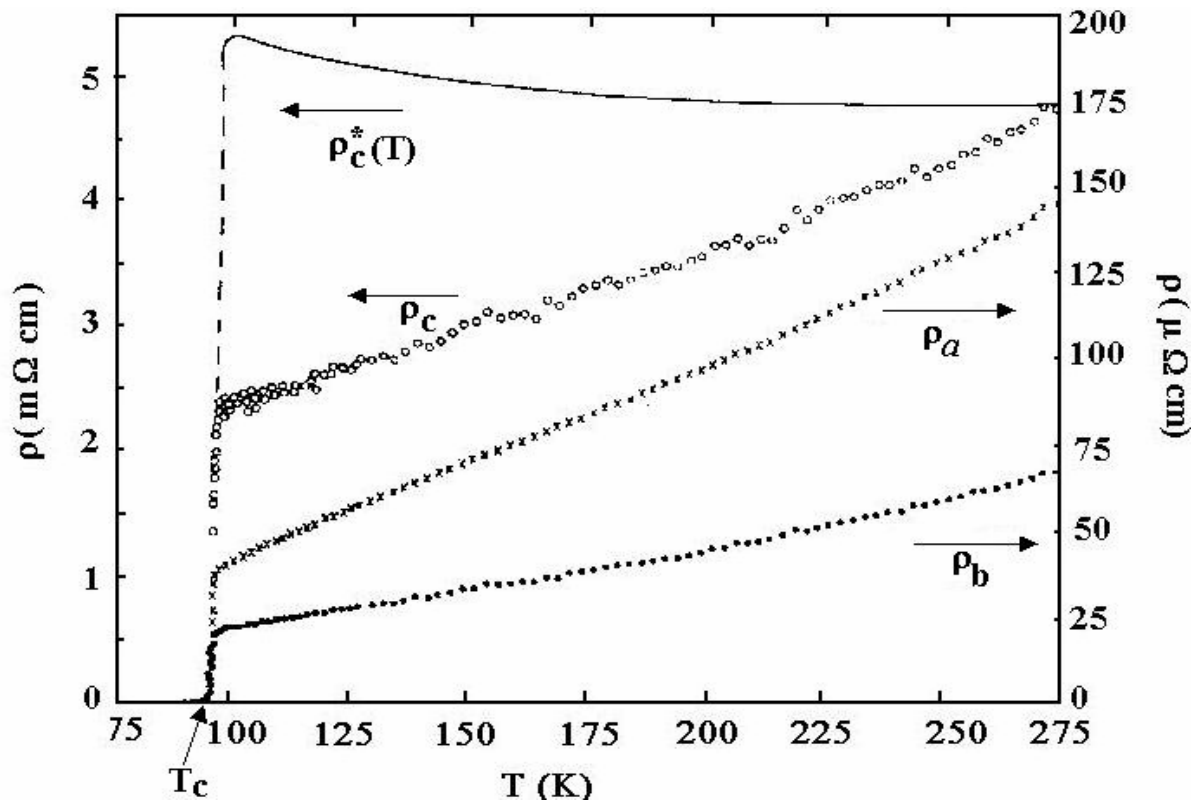


Figura 1.10 - Resistividade ao longo das direções a , b e c em função da temperatura de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ monocristalina [2]

A resistividade elétrica, na fase normal, em amostras policristalinas de Y123 comporta-se de acordo com a equação:

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

sendo ρ_0 obtido da extrapolação à temperatura nula e a um coeficiente constante independente da temperatura. A equação 1.2 representa o comportamento da resistividade

elétrica em amostras policristalinas até temperaturas acima de 600 K, onde ocorre a transição estrutural tetragonal - ortorrômbica. O comportamento linear com a temperatura pode indicar longos livres caminhos médios eletrônicos. Os parâmetros ρ_0 e a variam de amostra para amostra sem, no entanto, haver variações consideráveis em T_C . Estas diferenças quantitativas têm suas origens na granularidade e porosidade destas amostras [6].

1.6.3.2 Calor Específico

O comportamento do calor específico do sistema Y123 em função da temperatura está representado na figura 1.11 [11].

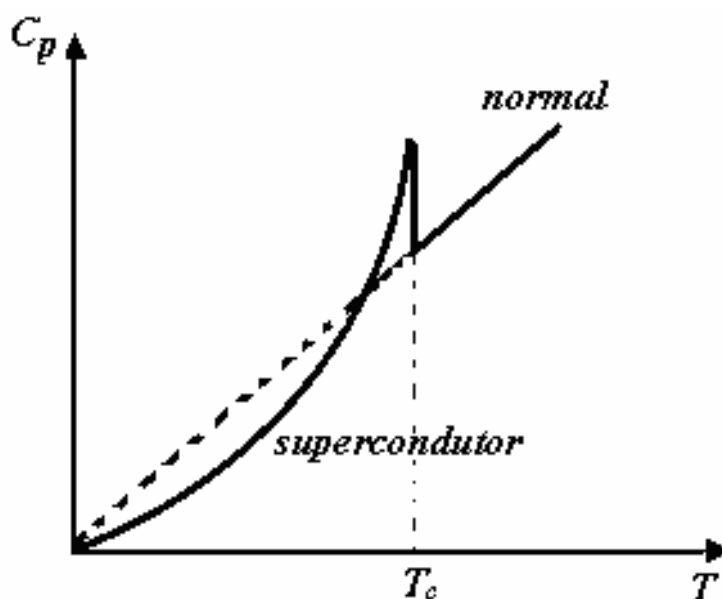


Figura 1.11 - Calor específico de um metal no estado normal (linha tracejada) e no estado supercondutor (linha cheia) em função da temperatura [11]

Observa-se uma descontinuidade no valor do c_p (calor específico à pressão constante) quando a temperatura do material atinge T_c , decaindo, então, exponencialmente, no intervalo de temperaturas inferiores a T_c . Este comportamento, do calor específico, difere dos metais normais para os quais c_p decresce linearmente [2,11]. Isto comprova que sendo o calor

específico uma propriedade de equilíbrio termodinâmico, o seu comportamento ao atingir T_c , demonstra que a passagem do estado normal para o estado supercondutor é uma transição de fase de segunda ordem [11]. Esta anomalia observada em T_c é conhecida como efeito “lambda” e, seu comportamento nas vizinhanças de T_c , é apresentado no gráfico da figura 1.11. A equação 1.3, a seguir, fornece a intensidade do calor específico no estado supercondutor.

$$C = C_s + A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 + \gamma T n_s(T) \quad (1.3)$$

Onde, C_s é a contribuição do calor específico devido aos superelétrons (portadores de carga no estado supercondutor), o termo cúbico é devido às vibrações da rede cristalina, e o termo linear é devido à contribuição dos elétrons de condução, sendo γ e A constantes características do material, θ_D é a temperatura de Debye do metal normal com densidade de elétrons, n_n , variando em função da temperatura T [3].

No estado supercondutor em temperaturas bem inferiores a T_c a contribuição eletrônica, C_s , em campo magnético nulo, tem a forma [3].

$$C_s = \gamma T_c 1,34 \left(\frac{\Delta(0)}{T} \right) e^{\left(\frac{-\Delta(0)}{k_B T} \right)} \quad (1.4)$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann e Δ é o “gape” de energia, o qual se anula em $T = T_c$.

1.6.3.3 Comprimento de Penetração – Comprimento de Coerência

O comprimento de penetração de London (λ_L) informa o quanto o campo magnético penetra no interior do volume de um supercondutor. O comprimento de coerência (ξ) está associado a variações espaciais no parâmetro de ordem do estado supercondutor. Os óxidos supercondutores têm longo λ_L , e um curto ξ , o que permite a classificá-los em supercondutores do tipo II [2,11].

A medida dos comprimentos de penetração e coerência do Y123 confirma a natureza anisotrópica deste sistema. No limite de baixas temperaturas têm-se: $\xi_{ab} = 14 \pm 2 \text{ \AA}$; $\xi_c = 1.5-3 \text{ \AA}$; $\lambda_{ab} = 1440 \text{ \AA}$ e $\lambda_c \cong 7000 \text{ \AA}$ [23].

1.6.3.4 Susceptibilidade Diamagnética-DC

Medidas de susceptibilidade diamagnética no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ revelam propriedades características de sistemas inomogêneos. A susceptibilidade diamagnética é obtida resfriando-se a amostra através de T_C com um campo magnético aplicado (efeito Meissner ou curva FC – “field cooling”) é diferente, abaixo de certa temperatura, denominada temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), da susceptibilidade obtida após resfriamento da amostra em campo nulo até uma temperatura bem abaixo de T_c (efeito blindagem ou curva ZFC – “zero field cooling”). Abaixo de $T_{irr}(H)$, as curvas de susceptibilidade (ZFC e FC) dividem-se em dois ramos, caracterizando um comportamento de irreversibilidade, como mostra o diagrama de fase H–T na figura 1.12 para uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ policristalina. Acima de $T_{irr}(H)$, o supercondutor apresenta um comportamento magnético reversível [11].

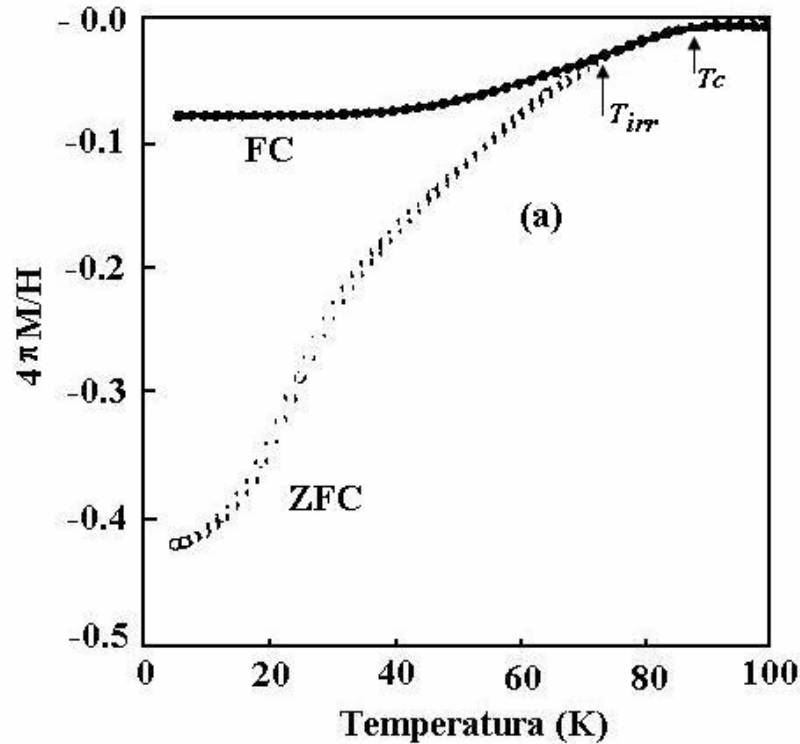


Figura 1.12 – Susceptibilidade diamagnética FC e ZFC em função da temperatura para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [11]

1.3.3.5 Transição Resistiva

A figura 1.13 mostra uma medida de resistividade em função da temperatura e sua derivada em relação à temperatura ($d\rho/dT$) para uma amostra policristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [24].

Verifica-se que a transição normal-supercondutora ocorre em duas etapas, o que caracteriza o caráter inhomogêneo do sistema. Na curva $d\rho/dT$ em função da temperatura, próximo da transição, são observados dois picos. O primeiro pico, de temperatura mais elevada corresponde à transição normal-supercondutora dentro dos grãos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, e o segundo pico representa o estabelecimento de um estado supercondutor com coerência de longo alcance obtido através da ativação das junções fracas entre grãos. Este comportamento da transição resistiva é também observado em amostras monocristalinas e texturizada [25] o

que corrobora com a idéia de que o caráter inhomogêneo é uma característica intrínseca do sistema YBaCuO .

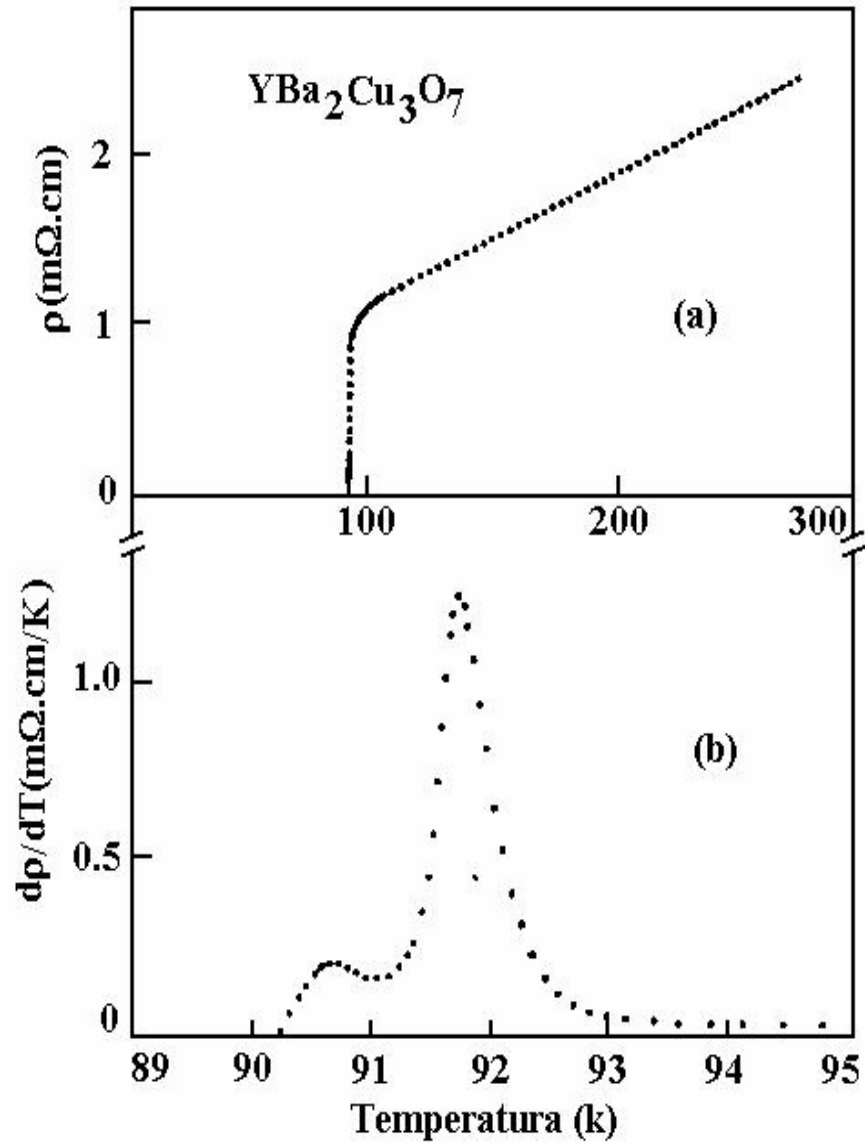


Figura 1.13 – (a) Medida típica de resistividade em função da temperatura no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ policristalino e (b) sua derivada nas proximidades de T_C [24]

CAPÍTULO 2

O SISTEMA $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

2.1. A Substituição do Y no Sistema Y123 por Elementos de Terras-Raras

Os elementos terras-raras (TR) pertencem ao grupo III-B da tabela periódica, abrangendo os elementos químicos de números atômicos situados entre 57 e 71. Estes elementos são classificados em dois grupos, o primeiro, denominado elementos leves, é constituído pelos seguintes elementos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm) e európio (Eu) e, o segundo, denominado elementos pesados, é constituído pelos elementos: gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). O ítrio (Y) apesar do número atômico 39 é considerado como um elemento terra-rara pesado em virtude de possuir propriedades químicas semelhantes aos outros elementos do grupo, e também por ocorrer, na natureza, associado às terras-raras [10].

Na literatura são encontrados diversos trabalhos [4,5,7,8], relatando a substituição do elemento Y no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ por elementos de terras-raras, sem provocar mudanças significativas nas propriedades supercondutoras.

Quimicamente, a substituição do elemento Y no sistema Y123 é possível devido à igualdade do estado de oxidação entre os íons Y^{3+} e os íons de terras-raras que formam o óxido de terras-raras. O estado de oxidação, ou número de oxidação, corresponde à carga de um elemento numa molécula ou num íon. Individualmente o Y não pode ser substituído por Ce, Tb e Pr devido à diferença no estado de oxidação, cujo valor é 4+ (ver tabela I). O elemento Pm também não substitui o Y no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ pelo fato de ser um elemento radioativo [2,26].

Outro fator que possibilita a substituição do Y por elementos de terras-raras é a proximidade dos raios iônicos [4,5]. Um raio iônico menor que o raio do íon Y³⁺ impossibilita a estabilização da ligação química [4].

Tabela I - Estado de oxidação dos elementos de terras-raras

Elemento	Estado de oxidação	Elemento	Estado de oxidação
Yb	3 +	Nd	3+
Y	3 +	Eu	2+
Tb	4+	Gd	3+
Ce	4+	Ho	3+
Er	3+	Dy	3+
Pr	4+	Tm	3+
Sm	2+	Lu	3+

Substituindo o Y, individualmente por RE, (RE = Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Rr, Tm, Yb, Lu), observa-se a formação da fase supercondutora RE123 (REBa₂Cu₃O_{7-x}) a qual apresenta temperatura crítica variando de 87, 0 K para Lu123 até 95, 3 K para Nd123 [3].

Outra possibilidade é a substituição do elemento Y no sistema YBa₂Cu₃O_{7-x} por uma composição de dois ou três elementos de terras-raras escolhidos entre os elementos Nd, Sm, Eu e Gd [5]. Nestes compostos a fase RE123 apresenta T_Cs com valores entre 93K-95K. A densidade de corrente crítica, J_C, apresenta valores da ordem de 5.10⁴ A /cm² em 77 K com H = 2 T para o óxido supercondutor REBa₂Cu₃O_{7-x}, onde Re = Nd, Eu e Gd [5].

Recentemente o elemento Y do sistema Y123 foi substituído por uma mistura natural composta por elementos de terras-raras - a xenotima - [9,27], na forma de óxido de terras-raras RE₂O₃.

2.2 O Mineral Xenotima

Os elementos terras-raras podem ser encontrados formando mais de 250 diferentes espécies minerais. Deste total, 55 minerais são mais ou menos comuns, enquanto que a maioria das espécies é muito escassa. Dentre os minerais de terras-raras que apresentam interesse econômico destacam-se: monazita, bastnaesita, xenotímio, gadolinita, allanita, loparita, euxenita e apatita. Aproximadamente 95% dos óxidos de terras-raras são obtidos a partir de três minerais: monazita, bastnaesita e xenotímio. Os dois primeiros são os principais portadores dos elementos leves de terras-raras, e o xenotímio (ou xenotima), é a principal fonte de ítrio e de outros elementos que compõe a fração pesada de terras-raras [10,28]. Recentemente estes três minerais são os mais utilizados para a extração de elementos de terras-raras.

O Brasil possui reservas de minérios de terras-raras distribuídas em diferentes regiões, destacando-se a reserva de Xenotímio (TRPO_4), da mina do Pitinga localizada no estado do Amazonas [10]. Estas reservas de minérios de terras-raras apresentam potencial que justificam o interesse de pesquisas acadêmicas nas diversas áreas do conhecimento com o objetivo de viabilizar o seu aproveitamento econômico.

A xenotima é um mineral constituído por um fosfato de terras raras ($\text{TR}_2\text{O}_3 \text{ P}_2\text{O}_5$), zirconita [$\text{Zr}(\text{SiO}_4)$] e outros elementos pesados. Neste mineral, 90,1% é formado por fosfato de terras raras, o qual apresenta uma variada proporção dos óxidos de terras raras, sendo a maior quantidade, entre 40% e 60%, formada pelo óxido de ítrio (Y_2O_3) [28]. A xenotima “in natura” apresenta um caráter magnético muito intenso, fato que permite separar o fosfato de terras-raras dos demais constituintes por métodos magnéticos [10]. A composição do concentrado de xenotima “in natura” é apresentada na tabela II.

Tabela II – Análise química do concentrado de xenotima da mina do Pitinga [10]

Composição	Percentagem (% em peso)
TR ₂ O ₃	* 61,60
ZrO ₂	6,20
SiO ₂	3,70
ThO ₂	0,59
U ₃ O ₈	0,07
P ₂ O ₅	27,60
Outros (Fe ₂ O ₃ ; Al ₂ O ₃ , Nb ₂ O ₅ , SnO ₂)	0,24

*Total de óxidos de terras-raras

A composição do óxido de terras-raras, obtidos da xenotima, utilizado neste trabalho é apresentada na tabela III.

Tabela III - Concentração dos óxidos de terras raras (OTR) no mineral xenotima [10]

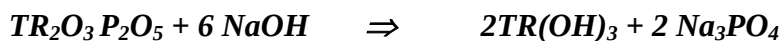
OTR	Concentração (%)	OTR	Concentração (%)
La ₂ O ₃	0 %	Dy ₂ O ₃	10,20 %
CeO ₂	0,07 %	Ho ₂ O ₃	3,13 %
Pr ₆ O ₁₁	0,01 %	Er ₂ O ₃	13,64 %
Nb ₂ O ₃	0,03 %	Tm ₂ O ₃	2,84 %
Sm ₂ O ₃	0,24 %	Yb ₂ O ₃	19,98 %
Eu ₂ O ₃	0,03 %	Lu ₂ O ₃	2,59 %
Gd ₂ O ₃	1,14 %	Y ₂ O ₃	44,71 %

2.3. Processamento do Concentrado de Xenotima

A xenotima na sua forma natural é constituída por fosfato de terras-raras, zirconita, e outros elementos pesados. Para obter os elementos de terras-raras, na forma de óxido, o mineral é tratado quimicamente com uma solução básica ou solução ácida. Tais processos são denominados de lixiviação alcalina e lixiviação ácida, respectivamente [28].

Na lixiviação alcalina, o concentrado de xenotima, finamente moído (abaixo de 0,053 mm), é adicionado a uma solução de hidróxido de sódio- NaOH- (40-70% em peso), em uma relação peso de NaOH para concentrado de 1,5 a 2:1 (equivalente a 3 a 4 vezes maior que o valor estequiométrico), sendo que a temperatura da reação é mantida entre 200-250 °C e se

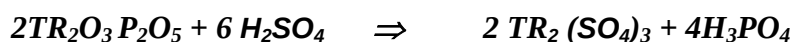
completa entre 3 e 9 horas [28]. Nesse processo, o fósforo é solubilizado na forma de fosfato trissódico (Na₃PO₄), enquanto que o hidróxido de terras-raras permanece como resíduo insolúvel, conforme representa a seguinte equação:



A base de terras-raras obtida é calcinada na temperatura aproximada de 400 °C, dando origem ao óxido de terras-raras (RE₂O₃).

Na lixiviação ácida é realizada a digestão sulfúrica, seguida de dissolução da massa reacional com água. Inicialmente, o concentrado de xenotima é finamente moído. Em seguida, adiciona-se uma solução de concentração 93-98%, de ácido sulfúrico (H₂SO₄) ao concentrado de xenotima. A relação em peso do ácido para o concentrado é de 2:1, com excesso estequiométrico do ácido de aproximadamente 200% [29].

O processo é exotérmico e a temperatura da reação é mantida entre 200 °C e 230 °C, por um período que pode variar entre 2 h e 24 h [29]. Dessa forma, a xenotima é convertida em um sulfato anidro de terras-raras e em ácido fosfórico, de acordo com a reação:



O sulfato e o ácido resultantes da reação acima, são lixiviados com água, em temperatura inferior a 30 °C na proporção de 10 litros de água para 1 kg do concentrado processado. Assim, o sulfato de terras-raras é solubilizado e separado, por filtração, do resíduo insolúvel [29].

2.4. A Estrutura Cristalina do Sistema REBa₂Cu₃O_{7-x}

O sistema REBa₂Cu₃O_{7-x}, onde RE corresponde ao óxido de terras-raras na composição em % mols: Y₂O₃ = 54 %; Yb₂O₃ = 14 %; Lu₂O₃ = 11%; Er₂O₃ = 10 %; Dy₂O₃ = 7%; Tm₂O₃ = 2% e Ho₂O₃ = 2%, apresenta estrutura cristalina ortorrômbica. O difratograma de raios X desta amostra de REBa₂Cu₃O_{7-x}, cuja medida utilizou a radiação Cu-K_α com $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, é apresentado na figura 2.1. Os parâmetros de cela são iguais a: $a = 3,821 \text{ \AA}$, $b = 3,896 \text{ \AA}$ e $c = 11,686 \text{ \AA}$ [9], valores estes muito próximos aos valores do composto YBa₂Cu₃O_{7-x} [17]. Neste difratograma estão indicados os planos atômicos correspondentes a cada pico, que quando comparado ao difratograma de raios X do YBa₂Cu₃O_{7-x}, (figura 1.5) mostra a coincidência nos principais planos nos dois compostos evidenciando a acentuada semelhança entre as suas estruturas cristalinas.

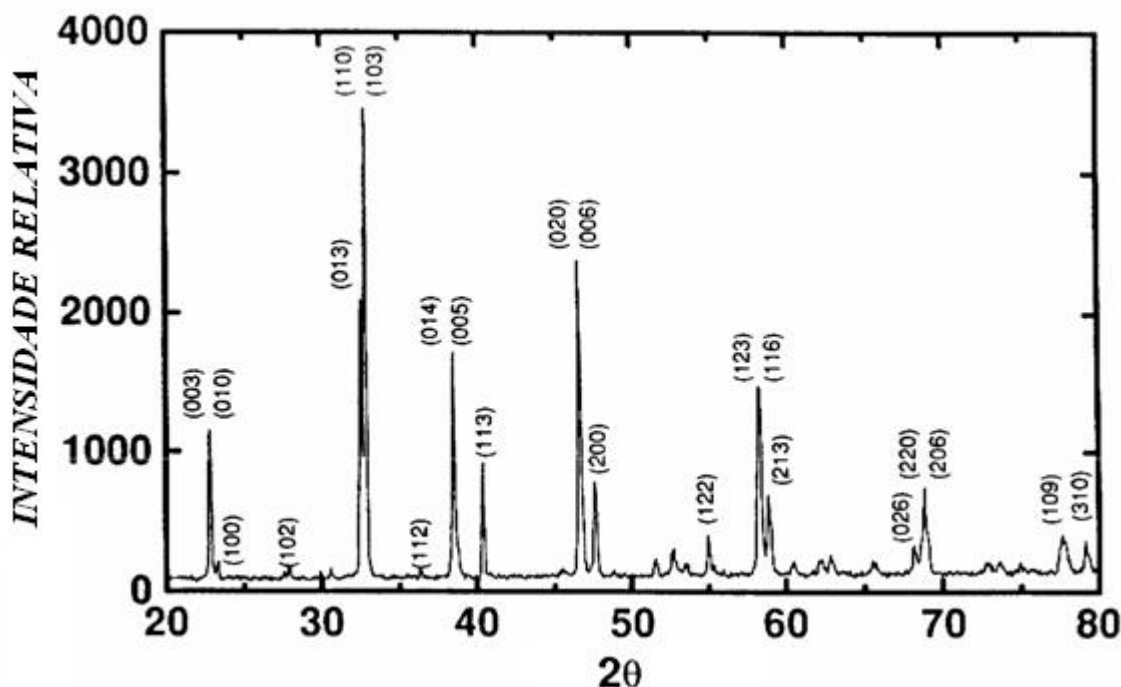


Figura 2.1 - Difratograma de raios X do REBa₂Cu₃O_{7-x} com a identificação dos planos cristalinos [9]

CAPÍTULO 3

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

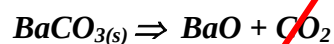
3.1 – Processamento das Amostras

Neste trabalho foram processadas e caracterizadas amostras de materiais supercondutores, utilizando o óxido de terras-raras (RE_2O_3), obtido do mineral “xenotima” originário da Mina do Pitinga (AM-Brasil), cuja composição é apresentada na tabela III do capítulo anterior.

As amostras policristalinas $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, onde RE indica o óxido de terras-raras, foram processadas pela técnica da reação de estado sólido. Este processo consiste, basicamente, de duas etapas: a calcinação e a sinterização.

No processamento das amostras de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, inicialmente, são misturados os óxidos precursores, RE_2O_3 , CuO e BaCO_3 na estequiometria exigida para a formação da fase $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE123). Em seguida, os mesmos são macerados até que constituam uma mistura homogênea, a qual conseqüentemente implicará na redução do tamanho dos grãos. Uma vez homogeneizada a mistura é calcinada. É durante o processo de calcinação que ocorre a reação química entre os óxidos precursores dando origem à fase RE123 e também a outras fases indesejáveis, porém inevitáveis.

Na calcinação ocorre a decomposição do carbonato de bário em óxido de bário e dióxido de carbono, de acordo com a equação química abaixo.



Este processo é esquematizado na figura 3.1. Enquanto os gases (CO_2) liberados na superfície dos grãos se movem facilmente para atmosfera, os gases liberados no interior dos grãos pode se desprender para a atmosfera somente através da difusão entre os grãos, que constitui um processo lento [3,30,31].

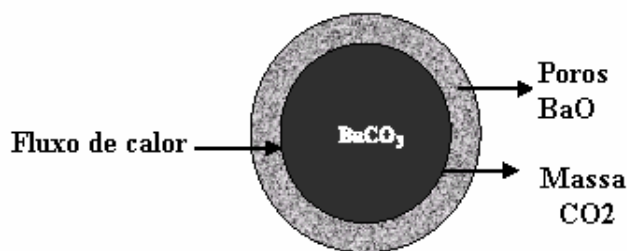


Figura 3.1 – Decomposição de uma partícula esférica de BaCO_3 [30]

Formados os óxidos, seus íons constituintes, RE^{3+} , Ba^{2+} e Cu^{2+} e O^{2-} , se difundem através das fronteiras de grãos dos óxidos RE_2O_3 , BaO e CuO , para formar o óxido de terras-raras $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Esse processo ocorre primeiramente nas fronteiras dos grãos dos óxidos e depois dentro dos grãos por difusão, durante o crescimento das camadas de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ formado na superfície dos grãos de óxido [30,31], esquematizado na figura 3.2, para a fase Y123.

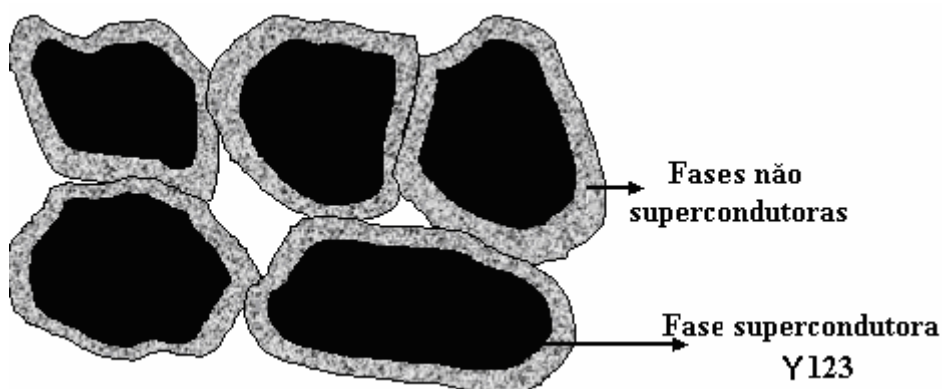


Figura 3.2 – Representação da formação de camadas do produto (Y123) sobre a superfície de partículas na mistura do pó [30]

O processo de calcinação deve ser repetido outras vezes para que a formação da fase RE123 seja completa. Numa primeira calcinação há a presença da fase BaCuO_2 , a qual é mais estável que a fase RE123 e também as presenças de BaCO_3 e CuO que, ainda não tenham reagido totalmente [28]. Portanto, para assegurar uma boa qualidade da amostra minimizando presença as fases espúrias e do dióxido de carbono, o processo de calcinação é repetido por mais vezes intercaladas por macerações [30,31].

A reação química do processo de formação da fase do supercondutor RE123 descrito acima é representada pela seguinte equação química:



Para determinar a quantidade de amostra (em pó) a ser processada, calcula-se a massa molecular dos precursores RE_2O_3 , BaCO_3 e do CuO , através das massas atômicas dos seus elementos constituintes e da concentração dos óxidos de terras-raras (ver tabela III, no capítulo anterior). Dessa forma, foram obtidas as porcentagens de cada precursor para formar a estequiometria do composto $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

$\frac{1}{2} \text{RE}_2\text{O}_3$	$\Rightarrow$	156,8289	$\Rightarrow$	0,19848
2 BaCO_3	$\Rightarrow$	394,6736	$\Rightarrow$	0,49950
3 CuO	$\Rightarrow$	238,6368	$\Rightarrow$	0,30202
790,1393				

No processamento das amostras $(\text{RE})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ as calcinações foram realizadas em atmosfera ambiente e repetidas por diversas vezes em diferentes temperaturas (de 820 °C a 880 °C) e em diferentes intervalos de tempo. O tratamento térmico da calcinação é indicado na figura 3.3.



Figura 3.3 – Diagrama do tratamento térmico de calcinação

Concluído o processo de calcinação a fase RE123, na forma de pó, é macerada e prensada na forma de uma pastilha cilíndrica, com uma pressão cuja intensidade é da ordem

de 300 kgf/cm², para em seguida ser submetida ao processo de sinterização. Neste processo o parâmetro fundamental é a temperatura. A qualidade da amostra processada depende, em especial, da temperatura de sinterização. Estudos mostram que tanto baixas temperaturas como altas temperaturas comprometem a qualidade da amostra [4]. Um aumento na temperatura de sinterização produz um aumento na densidade da amostra supercondutora de Y123 (RE123) [32], no entanto, ocorre uma diminuição na capacidade de transporte de corrente elétrica (densidade de corrente). Isso ocorre porque a fase líquida é formada na região de contorno de grão, provocando uma redução no acoplamento entre os mesmos com a conseqüente redução no valor de densidade de corrente crítica (J_c). A presença de poros na amostra também contribui para o fraco acoplamento entre grãos, que resulta em um aumento no intervalo de temperatura no qual ocorre a transição normal-supercondutora [32].

De acordo com o diagrama de fase BaO_{1,5} – CuO [33], a reação eutética ocorre na temperatura em torno de 900 °C, indicando que a fase líquida pode ser formada acima dessa temperatura, podendo reduzir o acoplamento entre grãos. A figura 3.4 mostra as variações da densidade da amostra e da densidade de corrente crítica em função da temperatura.

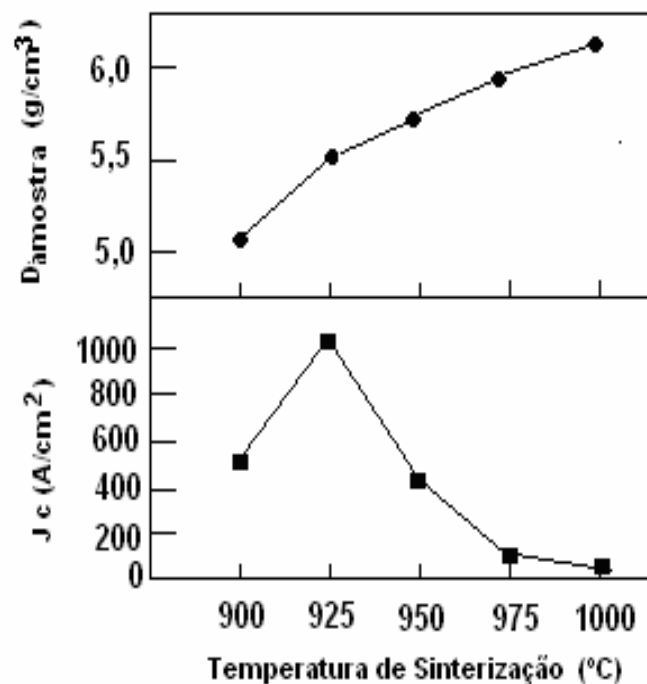


Figura 3.4 – Efeito da temperatura de sinterização sobre a densidade e a J_c de uma amostra de YBaCuO [32]

Verifica-se um aumento na densidade da amostra, em consequência do aumento da temperatura de sinterização. E ainda, verifica-se uma redução no valor de J_C para temperaturas acima de 925 °C. Dessa forma, a temperatura de sinterização de amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ é da ordem de 900 °C, devido ao máximo valor de J_C observado, temperatura na qual não há formação de fase líquida [32].

Concluída a sinterização, a amostra é lentamente resfriada, até atingir uma temperatura em torno de 750 °C, permanecendo nesta temperatura por um período de aproximadamente 4 horas.

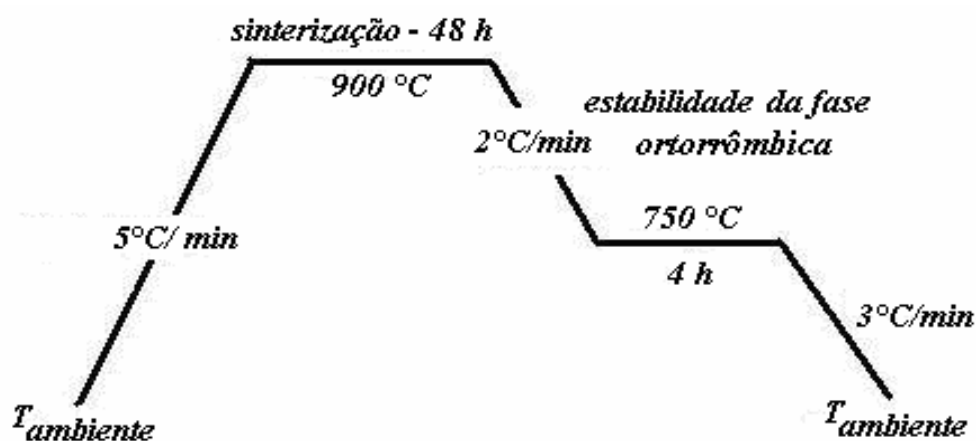


Figura 3.5– Diagrama do tratamento térmico de sinterização

Este procedimento, indicado na figura 3.5, procura assegurar que a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica ($\sim 700^{\circ}\text{C}$), seja completa, garantindo a ausência de precipitados com estrutura tetragonal a qual não é supercondutora.

Durante as etapas de calcinação e sinterização parte do oxigênio é desprendido da amostra. Sendo o sistema RE123, fortemente dependente da concentração de oxigênio, a amostra cerâmica deve ser oxigenada, em fluxo contínuo de O_2 , na temperatura de 400°C , por aproximadamente 12 horas.

Das quatro amostras processadas, as amostras 1 (Am1) e 2 (Am2) foram oxigenadas em fluxo contínuo de oxigênio. Já as amostras 3 e 4 (Am3 e Am4) não foram submetidas ao processo de oxigenação.

3.2. Preparação das Amostras Para Medidas de Resistividade Elétrica

Para a realização das medidas de resistividade elétrica as amostras são submetidas a um processo complementar de preparação. Neste processo a amostra é cortada na forma de um paralelepípedo e quatro contatos de prata são depositados sobre a sua superfície (ver figura 3.6).

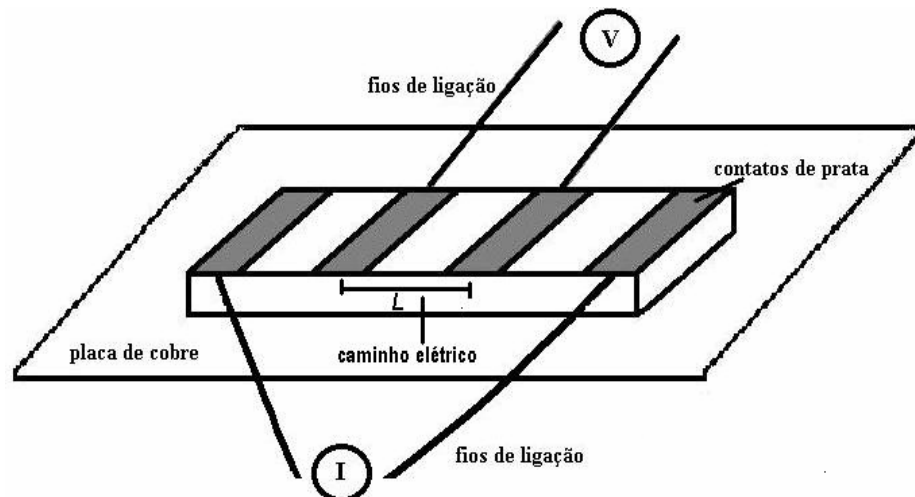


Figura 3.6 – Amostra preparada para medidas de resistividade elétrica

Em seguida a amostra é submetida a um tratamento térmico a uma temperatura de 400°C por um período de 4h, para a fixação dos contatos sobre a amostra. Sobre os contatos, são fixados, com auxílio de cola prata, quatro fios de cobre: dois para permitir a passagem de corrente elétrica e outros dois para medir a diferença de potencial. A finalidade dos contatos de prata é minimizar a resistência elétrica de contato entre a superfície da amostra e os terminais de contato, e com isto melhorar a qualidade das medidas.

3.3. Equipamento de Medidas de Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas seguindo o método convencional das quatro pontas. Este método é utilizado para a medida de resistividade em amostras cujas superfícies tenham altos valores de resistência de contato [34]. O equipamento utilizado nestas medidas é constituído, basicamente, por duas partes: o sistema de refrigeração denominado criostato e o sistema eletrônico de medidas e aquisição dos dados, como mostrado a figura 3.7. Este equipamento permite operar entre 78K e 300K.

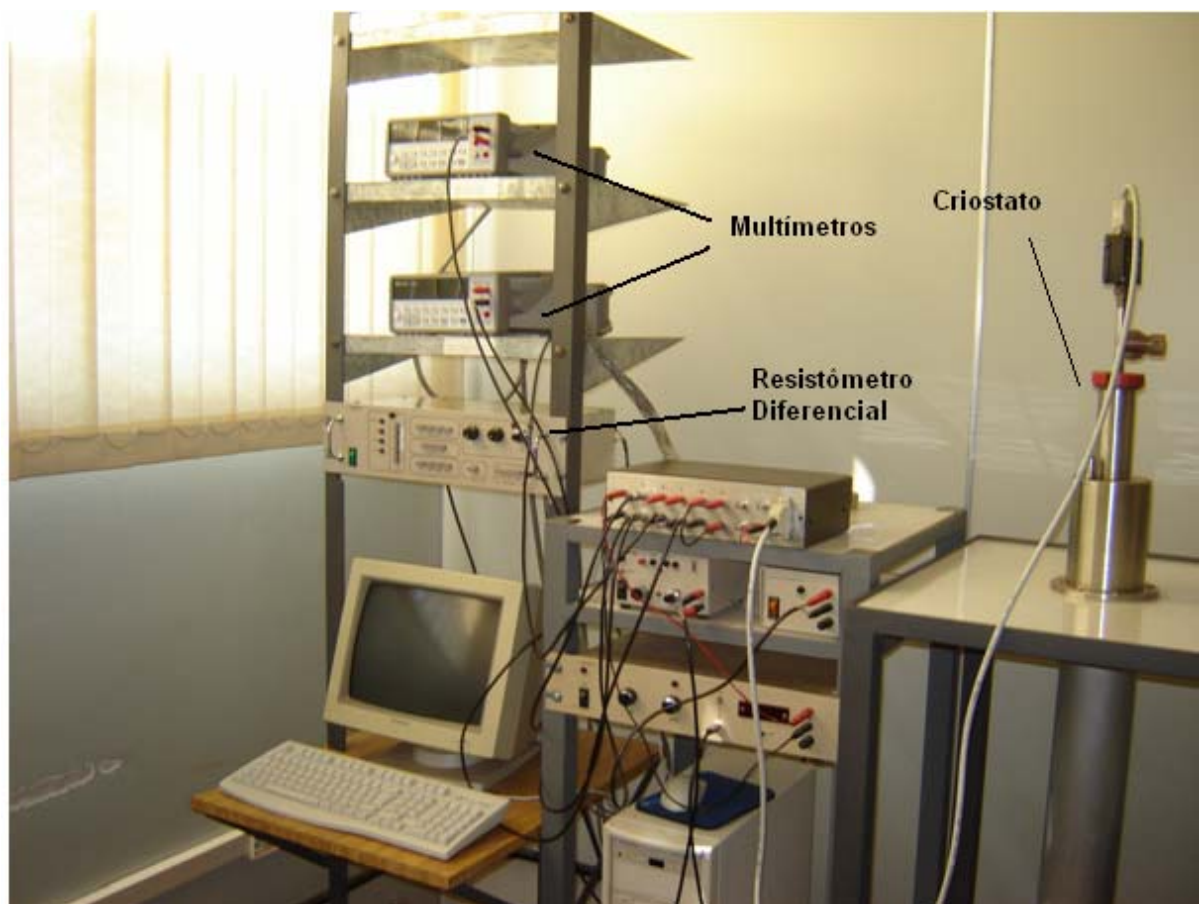


Figura 3.7 - Equipamento para medida da Resistividade elétrica.

3.3.1 – O Criostato

O criostato é constituído por um “dewar” de vidro com paredes duplas e espelhadas que serve como o reservatório de nitrogênio líquido. Dentro do “dewar” é instalada a cana de medidas contendo em sua extremidade o porta-amostra. O porta-amstras é constituído por um suporte de cobre ao qual estão acoplados, um sensor térmico, resistência de platina – Pt100, que permite medidas de temperatura com precisão relativa de 1mK e o aquecedor que consiste em um enrolamento de fio Ni-Cr que possibilita, através de uma fonte de potência, a variação controlada da temperatura na amostra.

Para a realização das medidas de resistividade elétrica a amostra é fixada sobre o suporte de cobre, com auxílio de graxa de vácuo, a fim de garantir um bom acoplamento térmico. No interior do porta-amstras é feito vácuo com o objetivo de se conseguir um bom isolamento térmico com o banho de nitrogênio líquido. A figura 3.8 mostra um esquema do criostato e porta - amostras.

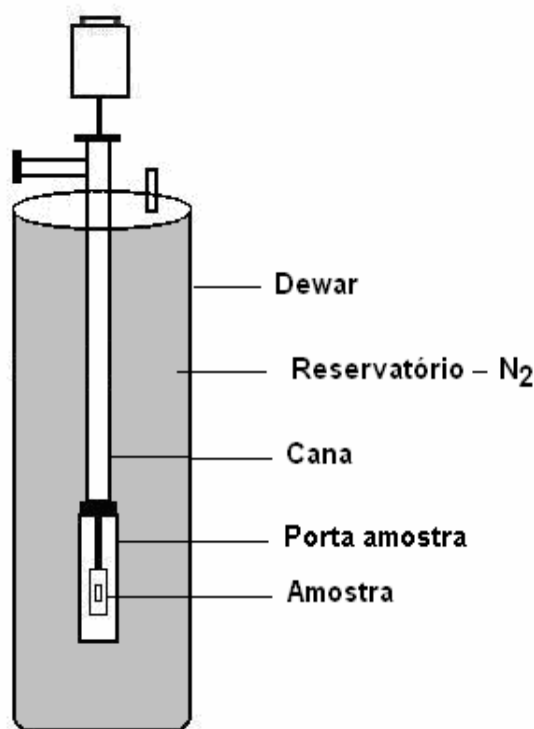


Figura 3.8 - Esquema do criostato e porta-amostra.

3.3.2. O Resistômetro Diferencial

O resistômetro diferencial é um dispositivo utilizado para medir variações de resistência elétrica entre $10\ \mu\Omega$ e 100Ω . A figura 3.9 mostra o diagrama em blocos do resistômetro diferencial.

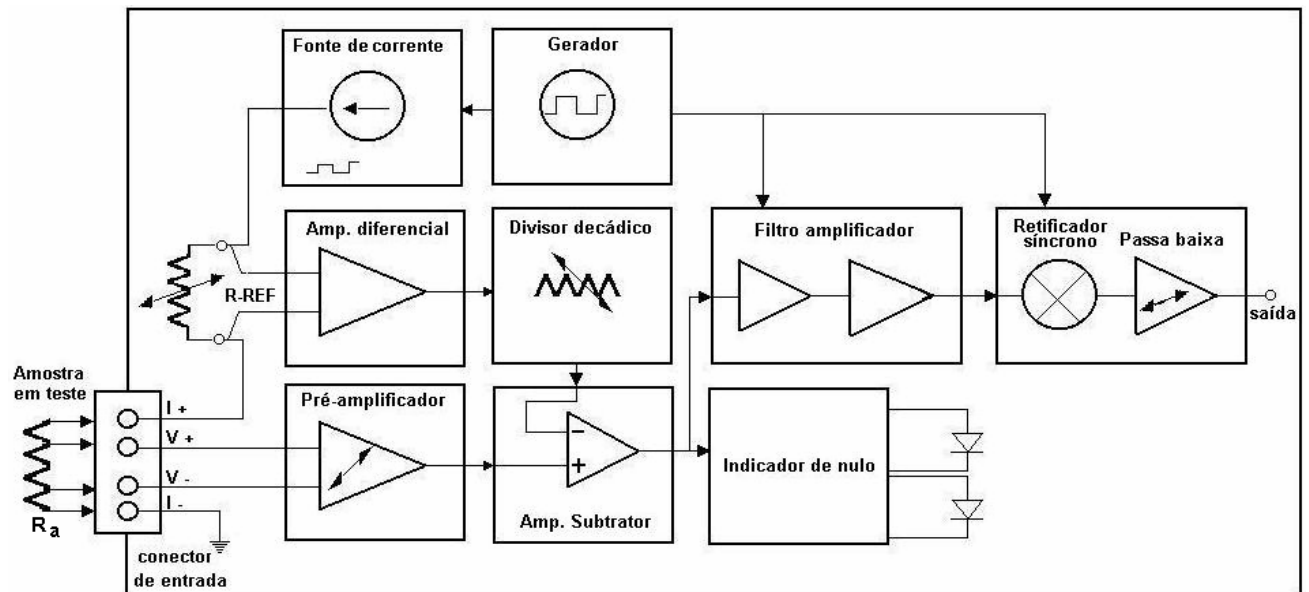


Figura 3.9- Resistômetro: Diagrama em blocos simplificado

Uma fonte de corrente alternada I , faz circular uma corrente pelo circuito série formado pelo resistor de referência R_{REF} e pela amostra R_a . Esta corrente gera dois potenciais, um produzido pela queda de tensão no resistor R_{REF} e outro pela queda de tensão na amostra. As tensões nos resistores R_{REF} e R_a são amplificadas. O sinal R_{REF} , passa por um divisor decádico (ajuste de zero), sendo levado à entrada do amplificador subtrator. O sinal da amostra R_a , depois de amplificado, é levado à outra entrada do amplificador subtrator. O sinal de saída do subtrator é a diferença entre o sinal da amostra e da resistência R_{REF} (o que explica o termo resistômetro diferencial). Ajustando-se o valor do resistor de referência, do ganho do pré-amplificador e do divisor decádico podemos anular o sinal de saída do amplificador S . Dessa forma, à medida que a resistência da amostra variar, o

único sinal de saída, será devido à variação da resistência da amostra em função da temperatura. O sinal é filtrado e amplificado, passando por um detector de fase, onde o sinal alternado AC é transformado em um sinal contínuo DC, cuja intensidade é indicada em um voltímetro.

O sinal de saída (tensão) do sensor térmico, que controla a temperatura da amostra e o sinal da saída do resistômetro, são enviados a um *software* que converte-os, respectivamente, em unidades de temperatura absoluta e em unidade de resistência elétrica.

A resistividade da amostra é calculada pela equação:

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (3.1)$$

onde: A é a área da seção transversal da amostra, L o caminho elétrico entre os contatos de tensão, conforme indica a figura 3.4 e R a resistência da amostra medida. A razão $\frac{A}{L}$ é denominada de fator geométrico (G). Assim a equação 3.1 pode ser escrita como:

$$\rho = R \cdot G \quad (3.2)$$

3.4 . Medidas de Susceptibilidade Diamagnética-DC

Foram realizadas medidas de susceptibilidade diamagnética-DC em função da temperatura com auxílio de um magnetômetro SQUID MPMS (Magnetic Properties Measurements System) fabricado pela Quantum Design. As medidas, ZFC (zero field cooling) foram realizadas em duas amostras com campo aplicado de 10 G (10^{-3} T). Nesse processo, a amostra é resfriada em campo magnético nulo. Ao atingir uma temperatura de 10 K, o sistema é estabilizado, então, um campo magnético é aplicado e o sistema é aquecido. Durante o aquecimento é realizada a medida de susceptibilidade magnética.

3.5. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Para a obtenção dos difratogramas, foi separada uma pequena quantidade dos pós das amostras de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Am1, Am2 e Am3 processadas. O equipamento utilizado na medida é da marca SHIMADSU-modelo XRD-6000, utilizando a radiação Cu-K_α com $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$. A técnica utilizada para obtenção dos raios X foi o método do pó e as análises dos difratogramas das amostras citadas acima, foram feitas utilizando-se o método de Rietveld.

3.5. 1. O Método do Pó

O aperfeiçoamento do método de Rietveld possibilitou um grande número de análise de amostras utilizando todo o seu padrão de difração por pó. Os cristalitos nos pós são orientados randomicamente e, ao serem submetidos a um feixe de raios X, todos os planos serão detectados pelo feixe. No entanto, a difração de cada plano somente ocorrerá no seu ângulo de difração “ θ ”, característico. Assim, mudando o ângulo experimental 2θ , serão gerados todos os picos de difração que podem ser produzidos dos cristalitos orientados de formas diferentes no pó [35].

Utilizando-se do método do pó pode-se fazer a identificação e quantificação de fases em um sistema policristalino multifásico; análise de tamanho de cristalito e microdeformação da rede cristalina; análise da ocupação de sítios cristalográficos por dopantes adicionados a materiais; análise de posições atômicas; distâncias interatômicas; ângulos de ligação e tipo de estrutura cristalina [36].

3.5. 1. O Método de Rietveld

As análises quantitativas dos raios X das amostras foram feitas utilizando o método de Rietveld. Esse método permite, simultaneamente, realizar refinamento de cela unitária e da estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa de fases e determinação de orientação preferencial, ou seja, é um método de refinamento que utiliza os dados de difração de raios X ou nêutrons, por pó. A estrutura é refinada, de forma com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina, se aproxime do difratograma observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo com incremento $\Delta 2\theta$ constante [36]. O refinamento da estrutura utiliza a aproximação dos mínimos quadrados.

O refinamento da estrutura pelo método de Rietveld utiliza os programas GSAS e o DBWS-9807a, dentre outros [36,37].

O programa DBWS-9807a, utiliza o algoritmo de Newton-Raphon para minimizar a quantidade,

$$S_y = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (3.3)$$

onde $w = 1/y_i$, y_i corresponde a intensidade observada experimentalmente no i – ésimo passo e y_{ci} é a intensidade calculada no i – ésimo passo [36,37].

As intensidades calculadas, y_{ci} , fornecidas na equação 3.4, são determinadas a partir dos $|F_K|^2$, que corresponde aos fatores de estrutura, cujos valores são calculados do modelo estrutural.

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) O_K A + y_{bi} \quad (3.4)$$

onde: s é um fator de escala que depende da quantidade da amostra irradiada, da intensidade da radiação e da eficiência do detector do equipamento, K representa o conjunto dos índices

de Miller, $h k l$, para uma reflexão de Bragg, L_K , contém os fatores de Lorentz, polarização e fatores de multiplicidade, ϕ é uma função perfil para a reflexão, entre elas podemos ter gaussianas, lorentzianas ou uma combinação destas, chamada pseudo – Voigt, entre outras [37].

$2\theta_i$ é o ângulo de difração ao redor de uma posição de Bragg teórica $2\theta_K$, O_K é um termo de orientação preferencial o qual se torna importante quando não se tem os cristais dispostos randomicamente, como desejado, A é um fator de absorção, que depende da espessura da amostra e da geometria da difração, F_K é um fator de estrutura para K -ésima reflexão de Bragg [36,37].

As intensidades dos picos de difração são influenciadas pelos seguintes fatores [36,37]:

- Fatores estruturais, como os fatores de dispersão atômica, fatores de estrutura, polarização e multiplicidade e temperatura.
- Fatores instrumentais, como a intensidade do feixe de raios X provenientes da fonte, e da eficiência do difratômetro.
- Fatores da amostra, como a absorção da radiação, o tamanho dos cristalitos, do grau de cristalização e da orientação dos cristalitos.
- Fatores na medida. São os métodos para medida da área dos picos, o método para obtenção do *background* e a consideração dos picos produzidos pela radiação $K\alpha_2$.

O método de Rietveld utiliza funções que “ajustam” os picos de difração, a largura a meia altura, a assimetria, a orientação preferencial, o *background*, etc.

Geralmente, o perfil do pico de difração é ajustado utilizando-se a função Pseudo-Voigt, a qual é uma combinação das funções gaussianas e lorentziana [36,37]. Essa combinação é utilizada porque o alargamento do pico de difração produzido pelo tamanho dos grãos dispostos aleatoriamente no pó da amostra é descrito pela função lorentziana, e as

contribuições à forma do pico, devido aos fatores instrumentais, podem ser descritas por meio de uma função Gaussiana. Diversos trabalhos mostram que o caráter lorentziano da forma dos picos de difração de raios X é aumentado com o ângulo de difração, logo as funções perfil se ajustam melhor aos picos dos difratogramas se as funções pseudo-Voigt tornam-se funções de 2θ .

A largura total da função a meia altura (FWMH) é, geralmente, ajustada através da função:

$$FWMH^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (3.5)$$

onde U , V e W são os parâmetros a refinar [37].

A intensidade do “background” para o i -ésimo passo, y_{bi} , pode ser calculada mediante uma função fenomenológica polinomial de quinta ordem [37].

3.6. MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARELURA (MEV)

As observações da morfologia superficial das amostras foram realizadas através de microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A preparação das amostras, para microscopia, consiste em um polimento, inicialmente, com lixa a base d’água e posteriormente com pasta de diamante.

A microscopia ótica foi feita com um microscópio de reflexão e luz polarizada (Olympus), com aumento de 400 vezes.

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada com uma energia do feixe de elétrons de intensidade de 15 keV e com aumento de 1500 vezes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Formação da Fase (RE)Ba₂Cu₃O_{7-x}

Como descrito no capítulo 3, as amostras foram processadas segundo o método convencional de reação de estado sólido. A formação da fase supercondutora (RE)Ba₂Cu₃O_{7-x} foi estudada a partir de diferentes tratamentos térmicos. O número de calcinações com seus respectivos tempos e temperaturas e, também, o tempo e a temperatura de sinterização para cada amostra estão relacionados na tabela IV.

Tabela I V – Dados sobre os tratamentos térmicos das amostras Am1, Am2, Am3 e Am4

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Calcinação	T (°C) -- t (h)	T (°C) -- t (h)	T (°C) -- t (h)	T (°C) -- t (h)
1 ^a	820°C - 24h	820°C - 24h	820°C - 24h	830°C - 48h
2 ^a	840°C - 24h	840°C - 24h	820°C - 36h	850°C - 48h
3 ^a	860°C - 24h	860°C - 24h	820°C - 24h	860°C - 132h
4 ^a	880°C - 48h	880°C - 48h	880°C - 48h	-
5 ^a	-	860°C - 48h	-	-
Sinterização	900°C - 48h	900°C - 48h	900°C - 48h	900°C - 48h

As amostras Am1 e Am2 foram processadas a partir de uma mesma mistura, enquanto que as amostras Am3 e Am4 foram processadas a partir de outra mistura. As duas misturas foram obtidas a partir dos mesmos óxidos precursores (RE₂O₃, BaCO₃ e CuO), porém, foram preparadas em momentos diferentes.

As amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos conforme apresentado na tabela IV. Os diferentes tratamentos térmicos tiveram como objetivo, verificar qual deles seria o mais eficiente na formação da fase RE123, a qual apresenta dificuldades na formação, provavelmente, devido à acentuada presença do Yb₂O₃ no óxido de terras-raras. Das amostras processadas, a Am2 não apresentou estado de resistência nula, como indicam as curvas da resistividade em função da temperatura para uma corrente aplicada de 10 mA mostrada na figura 4.1.

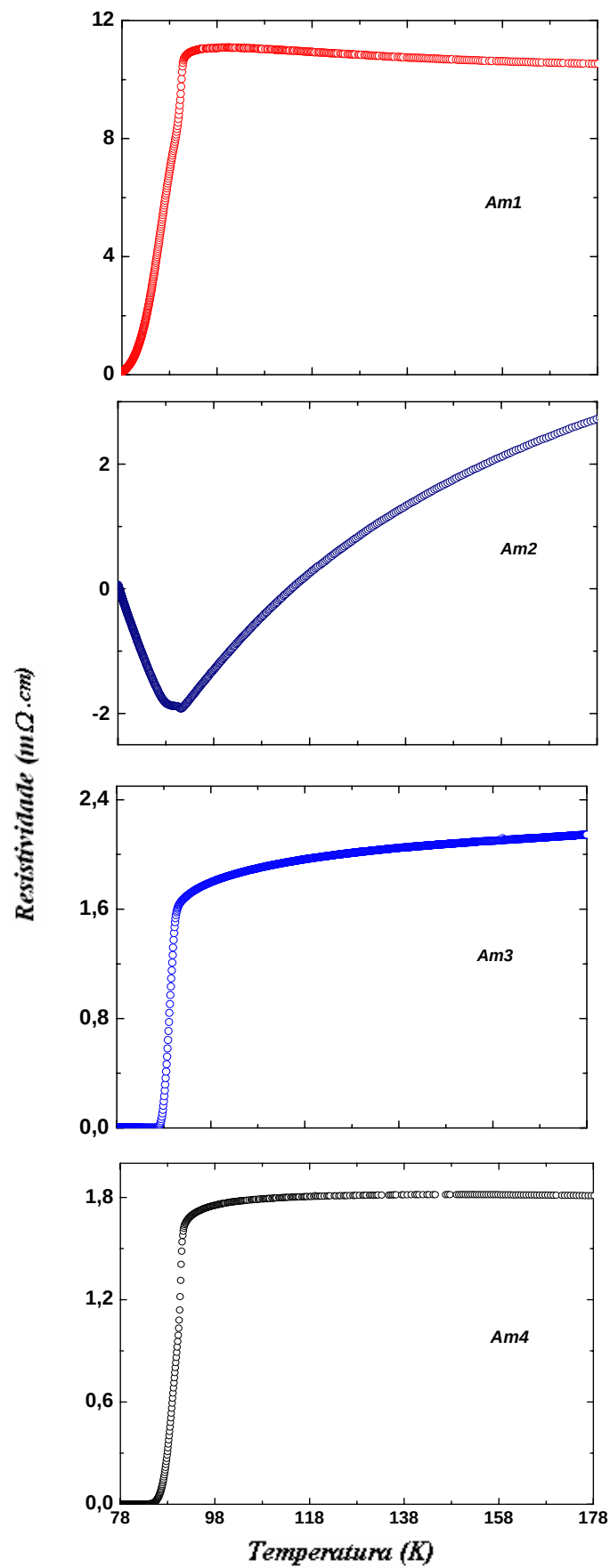


Figura 4.1 – Resistividade em função da temperatura das amostras Am 1, Am 2, Am 3 e Am 4 para uma corrente de 10 mA durante o resfriamento

Alguns fatores foram determinantes nas diferenças observadas entre as curvas da figura 4.1. Dentre eles podemos citar a dificuldade de oxigenação, a quantidade significativa do óxido de itérbio cuja concentração no precursor RE_2O_3 é $\approx 20\%$ e a provável formação de fases não supercondutoras.

Nas amostras Am1 e Am2 foi observado que, durante o processo de oxigenação, em fluxo contínuo de O_2 , ocorreu a formação de uma camada superficial com alta resistência elétrica. A resistência elétrica de contato em amostras policristalinas apresenta, logo após a sinterização, valores que variam entre 5Ω a 10Ω . As amostras Am1 e Am2 apresentaram, após a oxigenação, valores de resistência elétrica de contato acima de 80Ω . Para contornar este problema as amostras Am1 e Am2 foram submetidas a um polimento superficial, o que resultou em alterações nos valores de resistência elétrica de contato. Para a amostra Am1 o valor da resistência de contato foi da ordem de 10Ω , enquanto que para a amostra Am2 este valor foi da ordem de 90Ω , indicando uma menor qualidade em relação às demais amostras medidas. Observando a tabela IV, vemos que a única diferença entre os tratamentos térmicos das amostras Am1 e Am2, corresponde à quinta calcinação feita para a amostra Am2, a qual provavelmente desestabilizou a fase supercondutora RE123. Essa desestabilização na fase RE123 pode ter sido provocada pela perda de oxigênio. Devido às altas temperaturas e aos longos períodos de calcinação e/ou sinterização torna-se difícil o controle da concentração de oxigênio na amostra o que pode provocar a formação de ligações fracas entre os grãos [32]. Outro problema associado às altas temperaturas e longos períodos de calcinação e/ou sinterização é a formação incompleta da fase RE123 e, também, perdas por evaporação de CO_2 [30]. A desestabilização da fase RE123, na amostra Am2, pode ter ocorrido devido à reação parcial entre os precursores formando compostos como BaCu_2O , o qual é mais estável que a fase RE123 [30,38,39]. E ainda, a restituição do BaCO_3 , durante o resfriamento da

amostra é outro fator responsável pelo comportamento da amostra Am2, mostrado na figura 4.1 [39].

As amostras Am3 e Am4 não foram submetidas ao processo de oxigenação, apresentando após a sinterização valores de resistência de contato da ordem de 10Ω .

Outro fator marcante no processamento das amostras é a acentuada presença do Yb_2O_3 no óxido de terras-raras (RE_2O_3). Durante o processamento da fase supercondutora $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (RE123), através do processo de reação de estado sólido, ocorre, entre outras, a formação das fases $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Yb123) e $\text{Yb}_2\text{BaCuO}_5$ (Yb211), esta última, semelhante à fase Y_2BaCuO_5 (Y211), conhecida como fase verde, não apresenta propriedades supercondutoras. A formação desta fase não supercondutora é atribuída ao pequeno raio iônico do Yb, quando comparado aos demais íons de terras-raras que formam o óxido de terras-raras, o qual provoca instabilidades na formação da fase supercondutora Yb123 [8,38]. O concentrado de RE_2O_3 , utilizado neste trabalho, possui concentração $\approx 20\%$ de Yb_2O_3 , a qual favorece a formação da fase Yb211, no composto RE123. Em função desta característica do material, optou-se em utilizar uma faixa de temperatura, 820°C - 880°C , próxima à usada no processamento da fase Yb123, entre 800°C e 880°C [8].

Outras fases mais estáveis que RE123 podem ocorrer como a formação de BaCO_3 , BaCuO_2 , indicando que a reação entre os óxidos foi parcial [8,38,39].

Embora, em menor concentração, a fase Lu123 é, também, muito instável, originando fases espúrias [38]. Considerando que cada elemento que compõe o concentrado de xenotima, na forma do óxido de terras-raras, apresenta uma temperatura para a formação da fase supercondutora, é razoável supor que durante a formação da fase RE123, ocorra a formação de diferentes fases não supercondutoras de forma análoga ao que ocorre com o Yb e o Lu.

4.2. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

4.2.1 Análise dos Difratomogramas de raios X

Na figura 4.2 são mostradas os difratogramas de raios X das amostras Am1, Am2, e Am3, com a identificação dos planos atômicos. A amostra Am4 foi processada no final deste trabalho, sendo, portanto, realizada somente medida de resistividade elétrica.

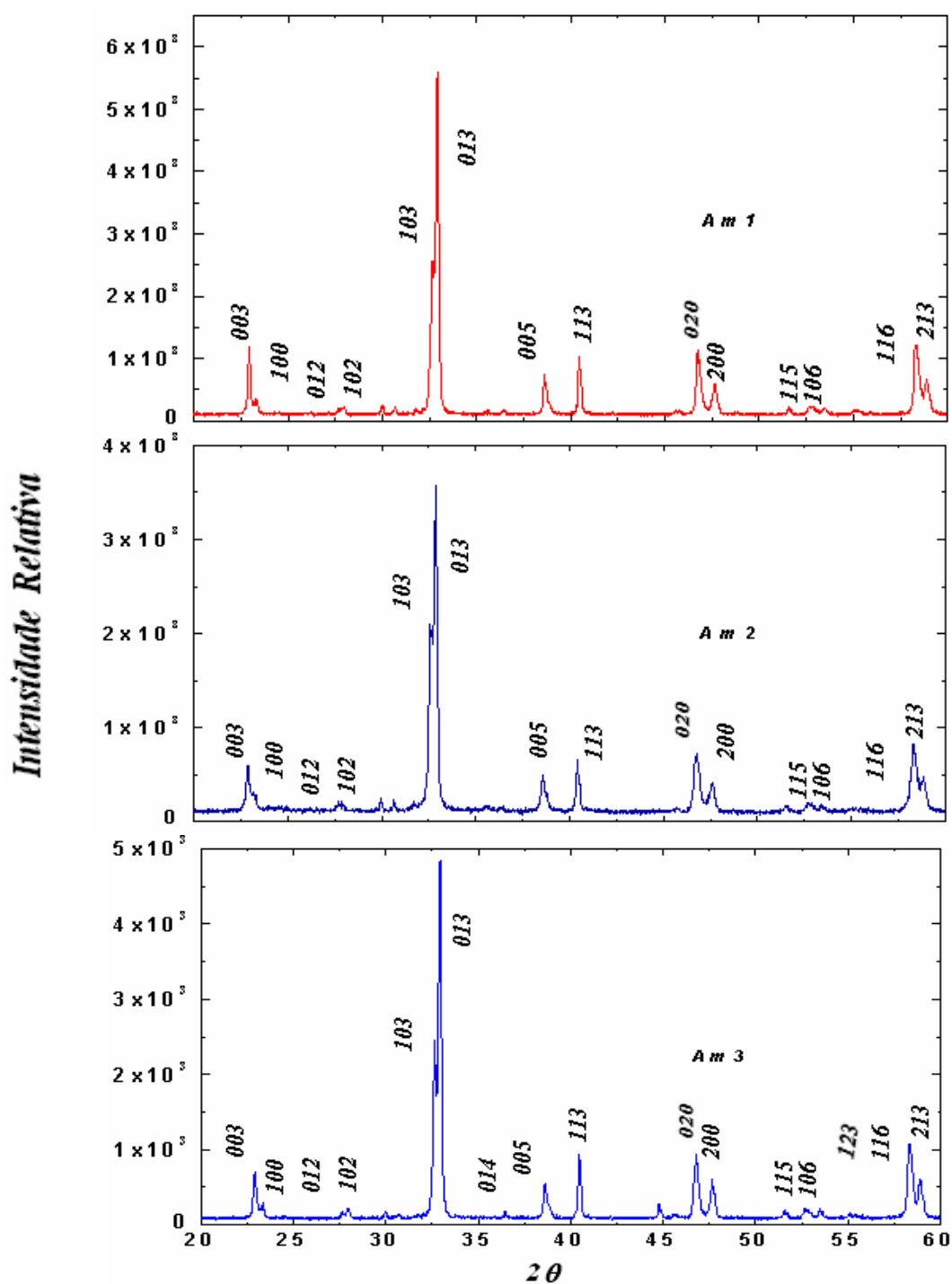


Figura 4.2 – Difratomogramas de raios X das amostras de REBa₂Cu₃O_{7-x} - Am1, Am2 e Am3

A partir dos difratogramas de raios X mostrados na figura 4.2, foram obtidos por análise quantitativa, pelo método de Rietveld [36,37], os valores dos parâmetros de cela, indicados na tabela V, e dos planos cristalinos das amostras Am1, Am2 e Am3.

Tabela V- Parâmetros de cela das amostras Am1, Am 2, Am3 calculados pelo método de Rietveld

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Am 1	3,818	3,885	11,68
Am2	3, 818	3,885	11,68
Am 3	3,825	3,886	11,660

Nesta análise utilizou-se como base as estruturas cristalinas do banco de dados do programa PDFWin, as chamadas fichas JCPDS . Tais comparações adotaram como estrutura cristalina principal difratogramas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Para a amostra Am1 e Am2 utilizou-se a ficha JCPDS nº 381433 e para a amostra Am3 utilizou-se a ficha JCPDS nº 400159.

Na tabela VI, são apresentados os principais picos dos difratogramas de raios X das amostras Am1, Am2 e Am3, os planos atômicos referentes a cada pico, bem como a variação angular (2θ).

Tabela VI - Dados obtidos dos difratogramas de raios X das amostras Am1. Am2 e Am3

Picos	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	2 θ	planos	2 θ	planos	2 θ	planos
1	22,92	(003)	22,9061	(003)	22,9165	(003)
2	23,32	(100)	23,32	(100)	23,3514	(100)
3	27,672	(012)	27,673	(012)	27,6750	(012)
4	27,936	(102)	27,937	(102)	27,9820	(102)
5	29,98	Não identificado	29,98	Não identificado	29,9904	Não identificado
6	30,6878	Não identificado	30,6392	Não identificado	30,6811	Não identificado
7	32,6587	(103)	32,6398	(103)	32,6894	(103)
8	32,86	(013)	32,8967	(013)	32,9197	(013)
9	36,4417	Não identificado		Não identificado	36,4330	(014)
10	38,5846	(005)	38,62	(005)	38,6120	(005)
11	40,48	(113)	40,48	(113)	40,4924	(113)
13	46,7592	(020)	46,7539	(020)	46,7604	(020)
14	47,6322	(200)	47,5896	(200)	47,6814	(200)
15	51,62	(115)	51,58	(115)	51,5957	(115)
16	52,7	(106)	52,7408	(106)	52,7598	(106)
17	53,46	Não identificado	53,4518	Não identificado	53,5017	Não identificado
18	58,3068	(116)	58,36	(116)	58,3370	(116) (123)
19	58,8624	(213)	58,86	(213)	58,8871	(213)

Utilizando-se lei de Bragg e a equação que fornece a distância interplanar para estruturas ortorrômbricas [40], foram obtidos os valores dos parâmetros de cela das amostras (tabela VII), os quais, em boa aproximação, confirmam os valores encontrados pelo método de Rietveld.

Tabela VII- Parâmetros de cela das amostras Am1, Am 2, Am3 calculados pela lei de Bragg

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Am 1	3,814	3,818	11,640
Am2	3, 814	3,821	11,647
Am 3	3,807	3,814	11,642

Verifica-se que os valores dos parâmetros de cela determinados para as amostras Am1, Am2 e Am3 correspondem, em boa aproximação, aos valores dos parâmetros de cela encontrados na literatura para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, cuja estrutura é ortorrômbrica. Comparando-se os difratogramas das amostras em estudo com os difratogramas das figuras 1.8 (capítulo 1) e 2.1 (capítulo 2), que correspondem, respectivamente, a uma amostra de Y123 e RE123, verificamos que alguns planos cristalinos presentes nos difratogramas das amostras Am1, Am2 e Am3, não aparecem nos difratogramas das figuras 1.8 e 2.1. Essa diferença ocorre devido ao maior número de fases presentes na composição das amostras em estudo (ver tabela II, do capítulo 2), quando comparado ao difratograma do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, o qual possui apenas 4 elementos químicos. Em relação a figura 2.1, quando comparada com a figura 4.2 revela planos sobrepostos, os quais não foram identificados nas amostras Am1, Am2 e Am3.

Os picos dos difratogramas das amostras Am1 e Am3, não coincidentes com os planos cristalinos da estrutura RE123 podem corresponder a fases não supercondutoras, tais como Yb-211, BaCuO_2 , BaCO_3 e CuO .

Verificou-se que os parâmetros de cela e os planos atômicos da amostra Am2 são iguais ao da amostra Am1. No entanto, a amostra Am2, não apresentou estado de resistência nula, como é possível observar na figura 4.1, em relação às medidas de resistividade elétrica.

4.3 ANÁLISE DA MORFOLOGIA SUPERFICIAL

4.3.1 Microscopia Óptica e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 4.3, mostra as imagens de microscopia óptica das amostras Am1, Am2 e Am3.

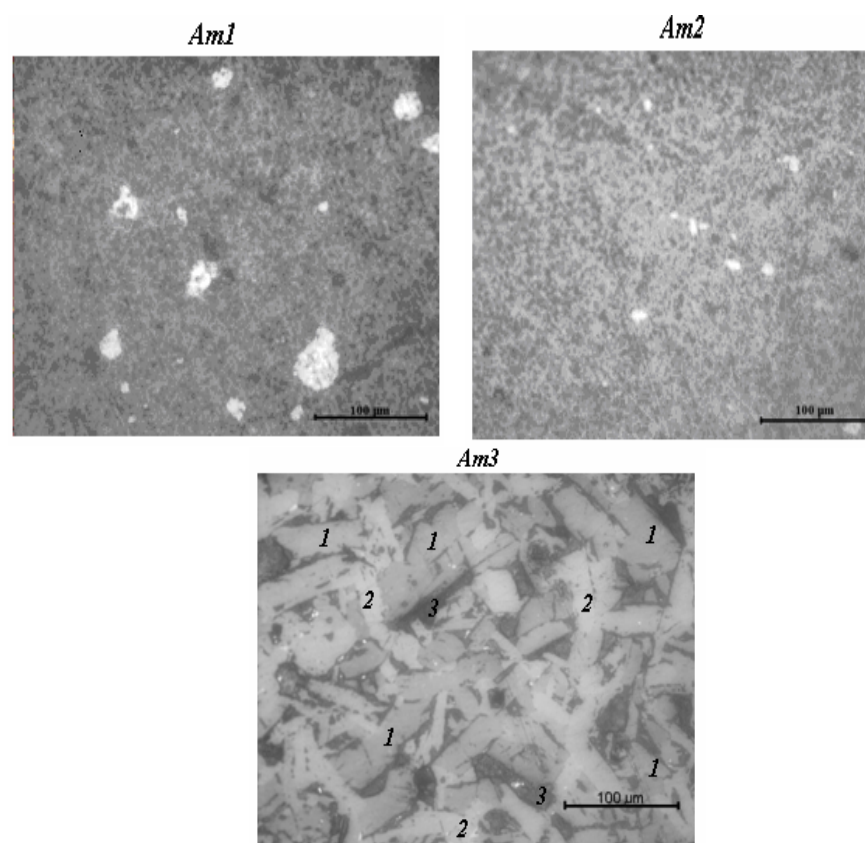


Figura 4.3 – Imagens de microscopia óptica das amostras de REBa₂Cu₃O_{7-x}: Am1, Am2 e Am3.

As diferenças morfológicas entre as amostras pode ser atribuída aos diferentes tratamentos térmicos aos quais foram submetidas. Para as amostras Am1 e Am2, processadas a partir de uma mesma mistura, essa diferença morfológica pode ter sua origem na 5ª calcinação a qual foi submetida a amostra Am2 (860°C – 48horas). As regiões 1 na imagem da amostra Am3 representam grãos de RE123 (matriz supercondutora), as regiões brancas, identificadas como 2, correspondem a fases não supercondutoras, possivelmente BaCuO₂ ou BaCO₃ [30, 32,39] e as regiões mais escuras, identificadas por 3, indicam a presença de poros

e também de agregados do óxido de cobre (CuO). A presença de regiões contendo BaCuO_2 , BaCO_3 e CuO , indica a formação de fases espúrias. A formação destas fases indesejáveis tem sua origem na utilização do BaCO_3 como precursor. Durante o processo de sinterização o carbono forma uma solução sólida o Ba-CO_3 . A retenção do carbono ocorre pelo seu aprisionamento nos poros durante a sinterização [32].

Na figura 4.4 são mostradas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), com aumento de 1500 vezes.

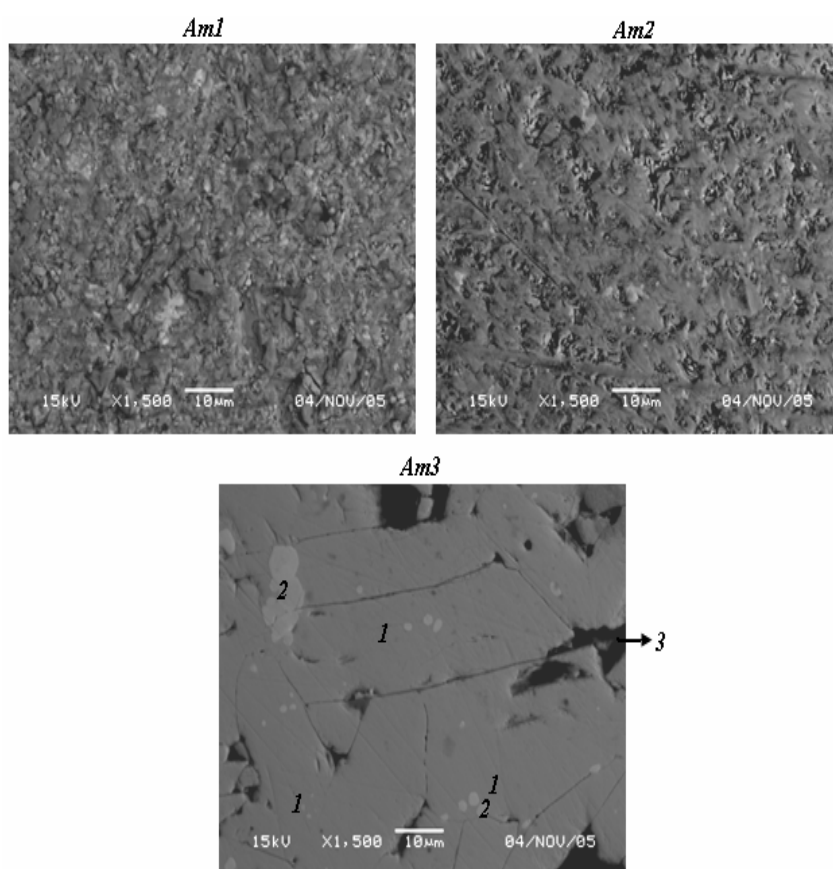


Figura 4.4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$: Am1, Am2 e Am3.

A partir destas imagens é possível confirmar as discussões já realizadas com base nas imagens da microscopia ótica. Na imagem da amostra Am3 é possível observar com maiores detalhes, a fase supercondutora (RE123) e seus contornos (região 1), os agregados de Ba-CO_3

e BaCuO₂ (região 2) e, também, os poros (região 3). Os pontos ligeiramente mais escuros nos grãos RE123, representam os agregados de CuO.

Para as amostras Am1 e Am2 embora a identificação dos grãos RE123, dos contornos de grãos e das fases espúrias não seja tão evidente é possível observar a presença dos mesmos.

4.4. MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA-DC

As medidas da resistividade elétrica DC em função da temperatura, em campo magnético nulo, das amostras Am1, Am3 e Am4, foram realizadas aplicando-se correntes elétricas de intensidades 5 mA, 10 mA e 15 mA, para cada amostra. Estas medidas revelam comportamentos distintos das amostras.

Na figura 4.5, são mostradas as variações da resistividade elétrica em função da temperatura para as amostras Am1, Am2 e Am3. A intensidade da corrente aplicada é 10mA.

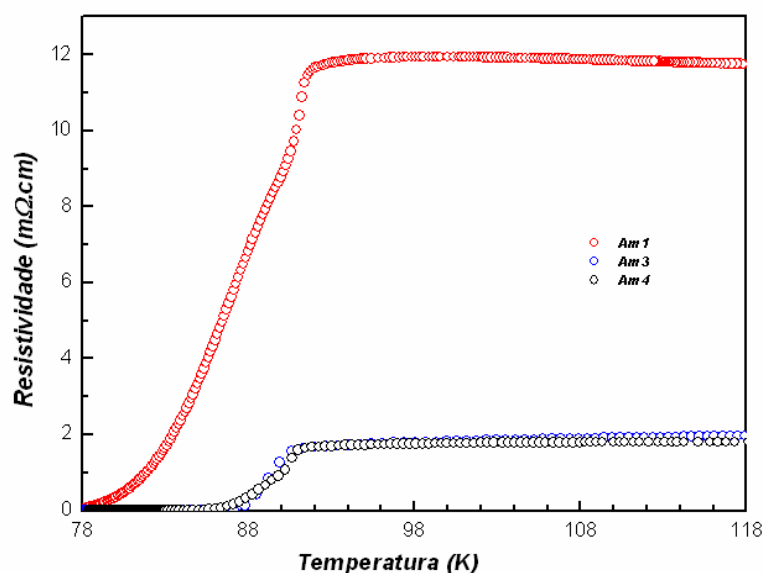


Figura 4.5 – Resistividade elétrica DC das amostras Am1, Am3 e Am4 em função da temperatura para uma corrente de 10mA

Observa-se que as amostras Am3 e Am4, apresentam menor resistividade na região normal ($T > T_c$). A amostra Am1 apresenta, na região normal, um comportamento típico de

materiais semicondutores, ou seja, a resistividade elétrica aumenta com a redução da temperatura. Este comportamento é um indicativo que esta amostra apresenta deficiência de oxigênio [2,3]. A resistividade elétrica da amostra Am1, na região normal, apresenta valores da ordem de $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ enquanto que as amostras Am3 e Am4, apresentam, na mesma região, valores de resistividade da ordem de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, ou seja, há uma diferença de uma ordem de grandeza.

Na figura 4.6, são apresentadas as curvas de resistividade elétrica das amostras Am1, Am3 e Am4, normalizadas no mesmo intervalo de temperatura.

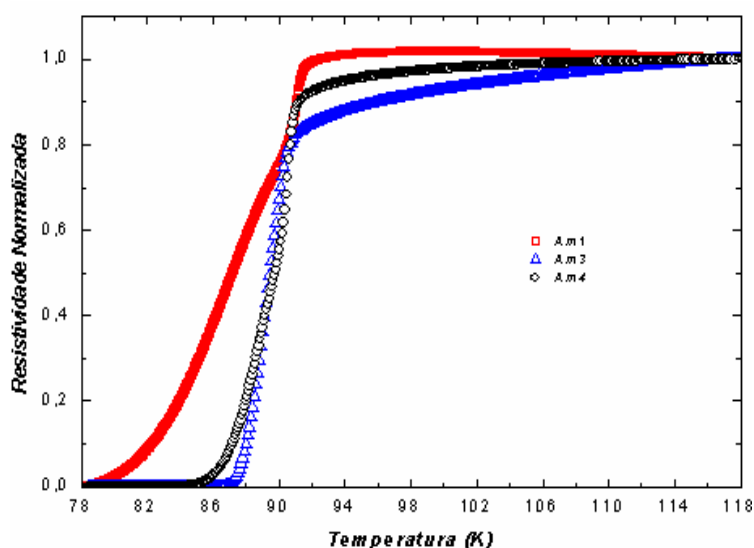


Figura 4.6 – Resistividade elétrica DC normalizada das amostras Am1, Am3 e Am4, em função da temperatura para uma corrente de 10m A

As curvas de resistividade elétrica, evidenciam as diferenças na transição normal-supercondutora entre as três amostras. A transição normal supercondutora para as amostras Am3 e Am4 é mais abrupta relativamente à amostra Am1. Comparando-se as curvas de resistividade em função da temperatura observa-se que; o intervalo de temperatura no qual ocorre a transição é mais estreito para a amostra Am3 e mais largo para a amostra Am1. Este tipo de comportamento é um indicativo da qualidade das amostras. A forma da curva da transição para a amostra Am1, é típica de amostras com deficiência de oxigênio [2,3] e com ligações fracas entre os grãos [30].

Nas figuras 4.7, são mostradas o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura das amostras Am1, Am3 e Am4, para intensidades de correntes elétricas aplicadas de 5 mA, 10 mA e 15 mA, nas amostras Am1 e Am3, e para corrente de 10 mA e 15 mA na amostra Am4.

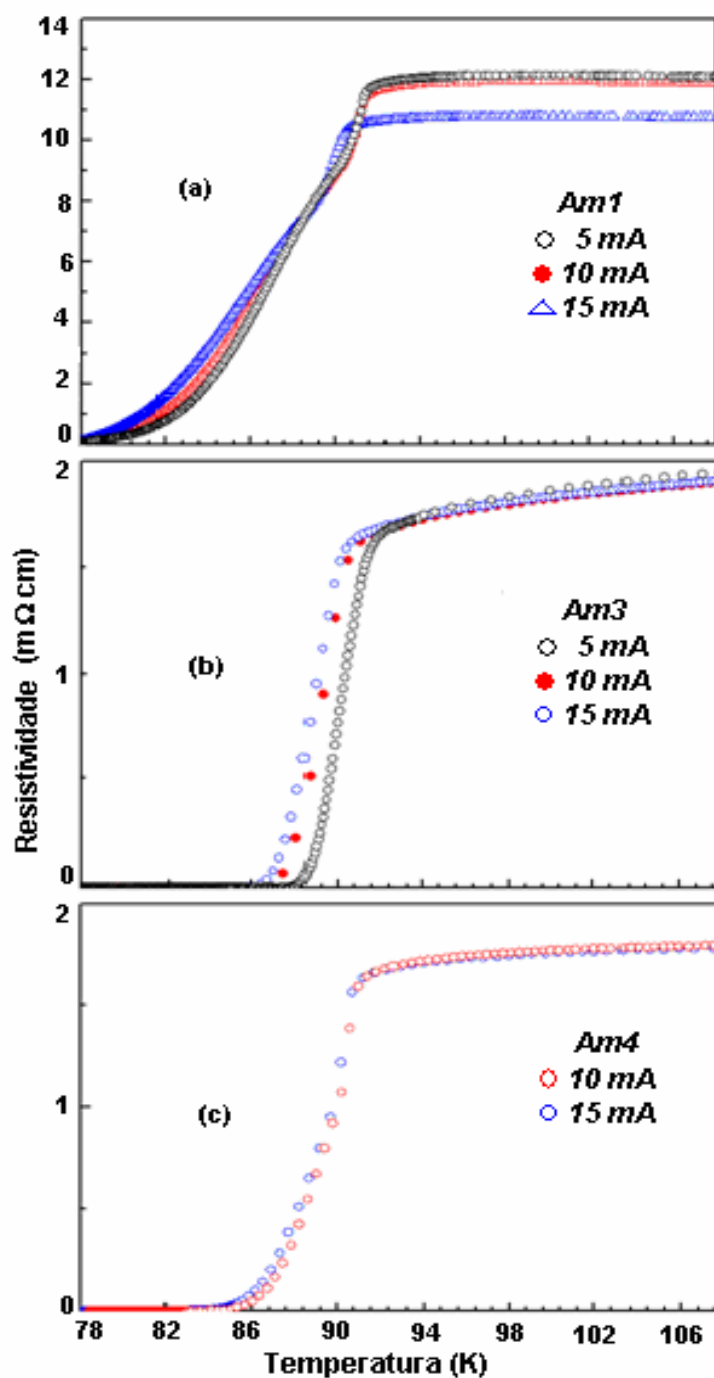


Figura 4.7 – Resistividade elétrica DC das amostras Am1, Am3 e Am4 em função da temperatura para corrente elétrica de intensidade 5 mA, 10 mA e 15 mA

Observa-se na figura 4.7(a), amostra Am1, a ocorrência de uma redução na resistividade elétrica, na região normal. Este efeito não está bem compreendido, não temos argumentos para afirmar que esta redução é provocada pelo aumento na intensidade da corrente elétrica aplicada. Uma explicação possível é que a amostra Am1 tenha problemas nos contatos elétricos e com o aumento na intensidade da corrente aplicada ocorreu esta variação na resistividade elétrica na fase normal. Este efeito, não é observado nas outras amostras.

E ainda, é possível, observar nas curvas da figura 4.7(a) que, com o aumento da corrente aplicada a temperatura de transição (T_c) é pouco alterada, entretanto, a temperatura de resistência nula (T_{c0}) é sensivelmente alterada, passando para valores mais baixos e a cauda da curva de resistividade torna-se mais longa. Este é um comportamento típico de sistemas que apresentam ligações fracas entre os grãos supercondutores.

Comparando as curvas das figuras 4.7 (a), (b) e (c), é possível observar que as amostras Am3 e Am4 são menos sensíveis aos efeitos da corrente elétrica aplicada. Este comportamento é um indicativo de que os acoplamentos entre os grãos supercondutores das amostras Am3 e Am4, são mais efetivos, bem como, apresentam um melhor estado de oxigenação. Estas amostras apresentam uma transição normal-supercondutora mais estreita, o que é, também, um indicativo que estas amostras apresentam um melhor acoplamento entre os grãos e melhor estado de oxigenação. Este comportamento é relatado por diversos autores [9, 21, 30,32].

Nas figuras 4.8, são mostradas as curvas da derivada da resistividade em função da temperatura das amostras Am1, Am2 e Am3, para intensidades de corrente elétrica aplicada de 5mA, 10 mA e 15 mA, para as amostras Am1 e Am3, e para intensidades de corrente elétrica de 10 mA e 15 mA, para a amostra Am4.

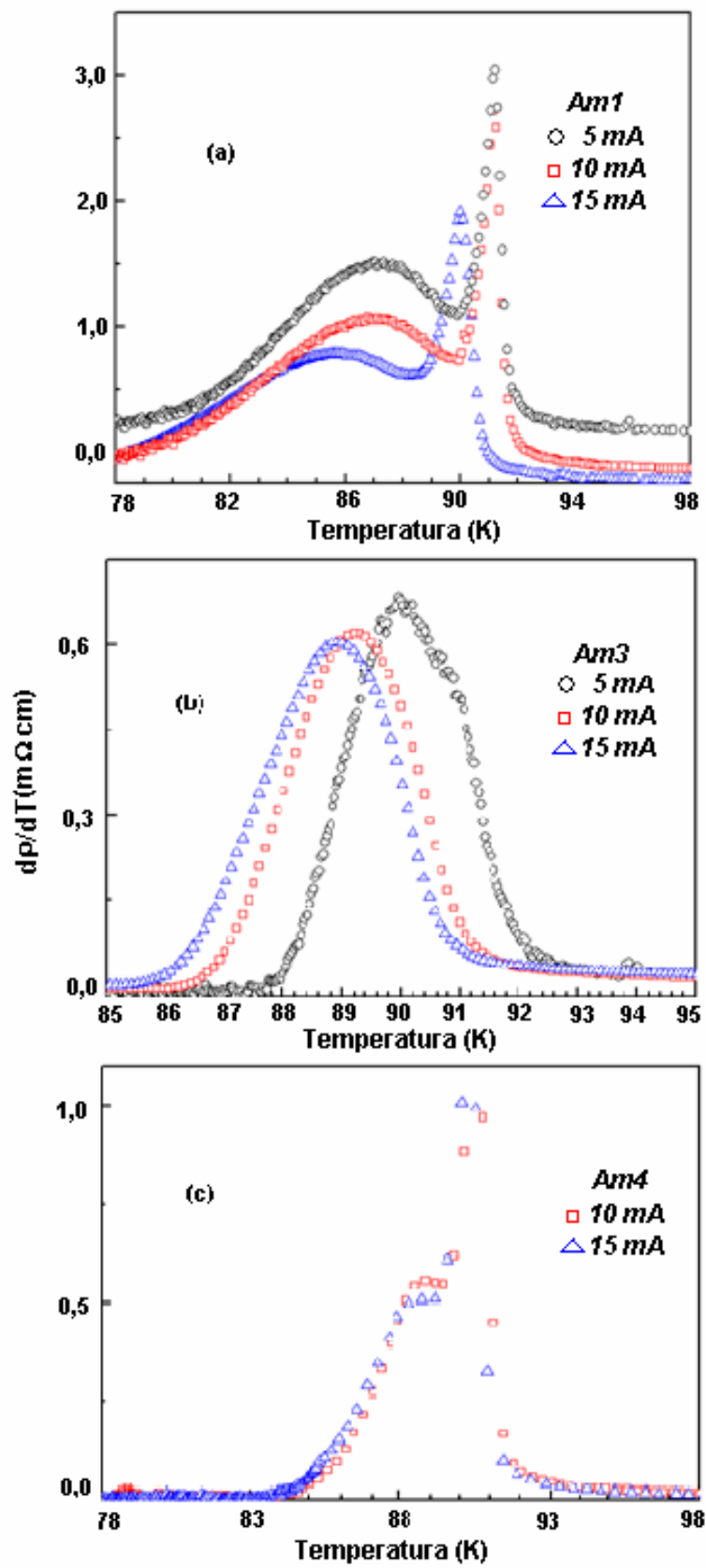


Figura 4.8 – Derivada da Resistividade elétrica DC das amostras Am1, Am3 e Am4 em função da temperatura.

Adotando como critério para a determinação da temperatura de transição, T_c , o máximo da curva da derivada em função da temperatura e T_{c0} , para a temperatura na qual a resistividade se anula, foram determinados os intervalos de temperaturas ($T_c - T_{c0}$), para as amostras Am3 e Am4, cujos valores estão indicados na tabela VIII.

Tabela VIII - Temperatura crítica das amostras Am1, Am3, Am4.

	<i>Am1</i>			<i>Am3</i>			<i>Am4</i>		
<i>I (mA)</i>	<i>T_c (K)</i>	<i>T_{c0} (K)</i>	<i>T_c - T_{c0}</i>	<i>T_c (K)</i>	<i>T_{c0} (K)</i>	<i>T_c - T_{c0}</i>	<i>T_c (K)</i>	<i>T_{c0} (K)</i>	<i>T_c - T_{c0}</i>
5	91 ± 1	< 78	-	90 ± 1	87 ± 1	3 ± 1	-	-	-
10	91 ± 1	< 78	-	89, 2 ± 1	86 ± 1	3 ± 1	90 ± 1	84 ± 1	6 ± 1
15	90 ± 1	< 78	-	88, 8 ± 1	85 ± 1	3 ± 1	90 ± 1	84 ± 1	6 ± 1

Para a amostra Am1, não foi possível determinar T_{c0} , pois esta temperatura encontra-se abaixo de 78 K. O sistema criogênico usado, não permite acesso a temperaturas inferiores a 78 K. Dessa forma, não foi possível determinar a diferença $T_c - T_{c0}$.

Verifica-se na tabela VIII, que a temperatura crítica T_c , para as três amostras de RE123, é da ordem de 90 K, como ocorre em amostras de Y123 [1,3,4,24]

Nos sistemas supercondutores cerâmicos, em especial nos policristalinos nos quais os grãos supercondutores são fracamente acoplados, a transição resistiva apresenta dependência com a intensidade da corrente aplicada [6]. O aumento da intensidade da corrente elétrica aplicada provoca um alargamento na transição resistiva acentuando o caráter de uma transição resistiva em dois estágios. Estes efeitos são maiores nas regiões de baixa temperatura onde as ligações fracas entre os grãos supercondutores são quebradas pela corrente elétrica e, desta forma baixando a temperatura necessária para o estabelecimento do estado supercondutor em todo o volume da amostra.

Estas diferenças observadas nos intervalos de temperaturas confirmam a discussão anterior sobre as curvas de resistividade. Isto é, as amostras Am3 e Am4, apresentam melhores acoplamentos entre grãos e estados de oxigenação. Amostras policristalinas com bom acoplamento entre os grãos e boa oxigenação, em geral, necessitam de estreitos intervalos de temperatura para completarem a transição normal-supercondutora ($\approx 2K$).

Observa-se na figura 4.8, que para as amostras Am1 e Am4 a transição normal-supercondutora ocorre em duas etapas.

Medidas de resistividade elétrica no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, mostram que a transição de fase normal-supercondutora ocorre em duas etapas [24,41]. Na curva $d\rho/dT$, nas proximidades da transição supercondutora, observa-se uma estrutura constituída por dois picos. Dentro deste modelo de transição supercondutora, o primeiro pico, em temperatura mais elevada, revela a transição supercondutora dentro dos grãos, e o segundo pico registra o estabelecimento de um estado supercondutor com coerência de longo alcance obtido através da ativação das ligações fracas entre os grãos supercondutores.

As curvas da derivada da resistividade em função da temperatura, da figura 4.8, mostram que esta característica da transição em duas etapas é pouco evidente na amostra Am3, o que indica um melhor acoplamento entre os grãos supercondutores e um melhor estado de oxigenação. Esta constatação vem corroborar com as observações anteriores permitem concluir que a amostra Am3, apresenta uma melhor qualidade em relação às amostras Am1 e Am4.

4.4. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA-DC

Na figura 4.9, estão representadas medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para as amostras Am1 e Am3. Estas medidas foram realizadas resfriando-se as amostras em campo nulo (curvas ZFC) e, em baixas temperaturas (10K). Um campo magnético de pequena intensidade (10G), foi aplicado e o sistema foi aquecido até $T > T_c$.

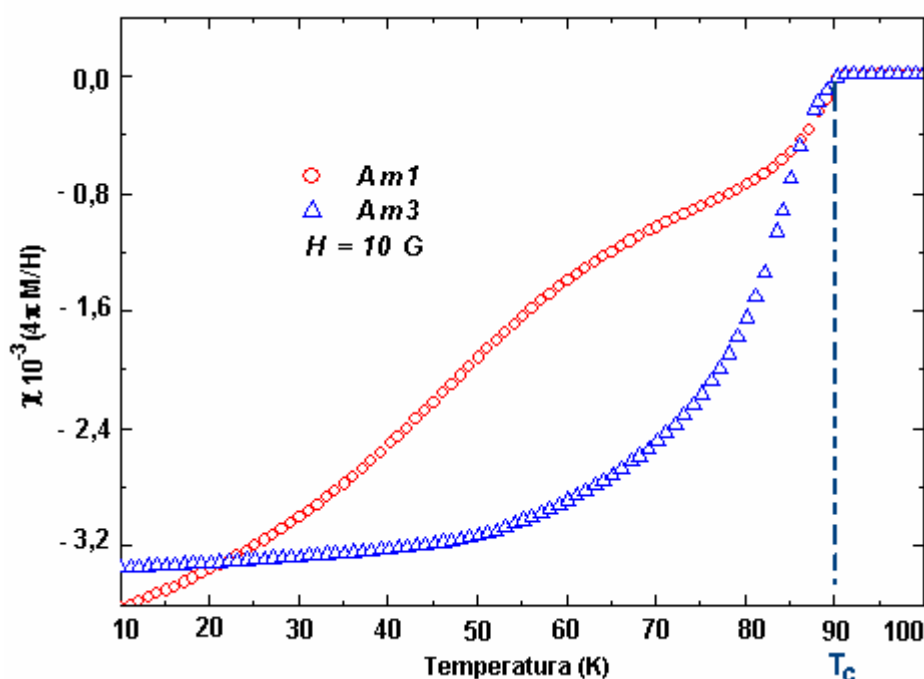


Figura 4.9 – Susceptibilidade magnética DC das amostras 1 e 3 em função da temperatura para um campo magnético aplicado de 10 G

O comportamento apresentado na figura 4.9, é coerente com os resultados de resistividade elétrica, confirmando os valores de T_c (~ 90 K) e o estado de oxigenação das amostras. Pode-se observar, na figura 4.9, que a penetração do campo magnético na amostra Am1 ocorre de forma diferente da amostra Am3. Na amostra Am1, a resposta ao campo aplicado apresenta um comportamento aproximadamente linear. Esse comportamento indica que o campo magnético penetra na amostra de forma quase linear com o aumento da

temperatura, ou seja, efeito de blindagem é muito pequeno no intervalo de temperatura considerado.

Por outro lado, a amostra Am3 apresenta um comportamento distinto. Sua resposta ao campo magnético aplicado se mantém aproximadamente constante até próximo de 40K. Isto implica que o efeito de blindagem é mais efetivo para esta amostra. Esta diferença de comportamento entre as duas amostras pode ser explicada considerando que a amostra Am3 apresenta um melhor acoplamento entre os grãos supercondutores e, também, um melhor estado de oxigenação, comparada à amostra Am1.

4.6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo sistemático sobre o processamento de amostras supercondutoras do tipo $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, onde RE corresponde ao óxido de terras-raras, obtido da do minério xenotima, o qual substituiu o elemento Y no sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Apresentam-se, a seguir, as principais conclusões obtidas neste trabalho:

- i) As diferenças observadas nas propriedades de transporte eletrônico das amostras Am1, Am2, Am3 e Am4, podem ser atribuídas aos seguintes fatores; a) os diferentes tratamentos térmicos, aos quais, as amostras foram submetidas; b) como consequência dos tratamentos térmicos, possivelmente, diferentes fases não supercondutoras foram formadas; c) a elevada concentração ($\sim 20\%$) de Yb_2O_3 , no óxido de terras-raras (RE_2O_3) pode ter provocado instabilidades na formação da fase RE123, devido ao pequeno raio Yb^{3+} , quando comparado ao raio iônico Y^{3+} e d) a problemas de difusão e também de perda de oxigênio nas amostras.
- ii) Os difratogramas de raios X das amostras processadas revelam parâmetros de cela e planos atômicos muito semelhantes aos do sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, indicando que a estrutura cristalina do sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ é ortorrômbica.
- iii) Através das imagens de microscopia óptica e eletrônica das amostras foi possível observar e identificar os grãos supercondutores (RE123), seus contornos e a presença de fases espúrias, tais como Yb_{211} , BaCO_3 , BaCuO_2 e CuO .
- iv) As medidas de resistividade elétrica mostram que as amostras Am1, Am3 e Am4, apresentam comportamento supercondutor, indicam que a amostra Am3 apresenta melhor qualidade comparativamente às amostras Am1 e Am4. As curvas dp/dT confirmam estes resultados indicando que a amostra Am3, apresenta um melhor

acoplamento entre os grãos supercondutores, bem como, um melhor estado de oxigenação relativamente as amostras Am1 e Am4.

- v) As medidas de susceptibilidade magnética confirmam os resultados obtidos com as medidas de resistividade elétrica. Estas medidas revelam que a amostra Am3, apresenta melhor qualidade, pois o efeito de blindagem é mais eficiente para esta amostra, relativamente a amostra Am1.
- vi) Finalizando, todas as observações nos levam a concluir que entre os diferentes tratamentos térmicos desenvolvidos no processamento das amostras, o tratamento o que foi submetido a amostra Am3 mostrou-se mais eficiente..

De acordo com as observações deste trabalho assim como de outros trabalhos [9,27], pode-se concluir que a substituição do elemento Y pela xenotima, na forma RE_2O_3 , é possível. Esta substituição não provoca alterações significativas nas propriedades supercondutoras do sistema.

Perspectivas Futuras

Os resultados obtidos neste trabalho podem ter conseqüências importantes tanto do ponto de vista da ciência básica como da ciência aplicada. Do ponto de vista da ciência básica o fato do concentrado de xenotima substituir o átomo de ítrio no composto Y-123, abre um amplo campo de estudos sobre as conseqüências desta substituição em todas as propriedades estruturais, físicas e mecânicas deste sistema. Do ponto de vista da ciência aplicada, esta substituição pode representar um potencial de aplicação tecnológico muito grande, pois sistema $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ poderá vir a substituir o sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nos diferentes dispositivos supercondutores baseados neste sistema. Esta possível substituição terá implicações econômicas importantes, pois irá provocar uma redução nos custos da produção

destes materiais considerando que fica eliminado o processo químico de separação dos óxidos de terras raras o qual é muito dispendioso. Para um maior aprofundamento no assunto fica a sugestão da realização destes estudos em amostras monocristalinas texturizadas.

REFERÊNCIAS

- [1] CHU, C. W. et al. **Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure.** Phys. Rev. Lett. **58**(9), 908 (1987).
- [2] CYROT, M. Pavuna, D. **Introduction to Superconductivity and High-T_c Materials.** World Scientific, 1992.
- [3] BOURDILLON, A; BOURDILLON TAN, N.X. **High Temperature Superconductors.** San Diego: California: Academic Press, 1993.
- [4] SKAKLE, J.M.S. **Crystal chemical substitutions and doping of YBa₂Cu₃O_x and related superconductors.** Material Science and engineering, R 23, n° 1, 15 June 1998.
- [5] M. MURALIDHAR, H.S. et al. **Effect of mixing three rare-earth elements on the superconducting properties of REBa₂Cu₃O_y.** Superconductor. Sci. Technol. **10** (1997) 663-670.
- [6] PUREUR, P. et al. **Resistive Transition and Fluctuations of the Conductivity in YBa₂Cu₃O₇, EuBa₂Cu₃O₇ and GdBa₂Cu₃O₇.** Superconductors: Effects of Inhomogeneities. Physica C. **176**, 357 (1991).
- [7] M. MURALIDHAR, et al. **Progress in melt-processed (Nd-Sm-Gd)Ba₂Cu₃O_y Superconductors.** Sci. Technol. **16** (2003) R1-R16.
- [8] DU, Y. K. et al. **Differences Between the Forming Process of RBa₂Cu₃O_{7-x} (R= Y, Yb) Phases and Preparation of the Single-Phase Yb-123 Superconductor.** Journal of Solid State Chemistry **112**, 406-411 (1994).
- [9] RODRIGUES JR, P; JURELO, A; FLEMING, J. **A 92,5 K REBa₂Cu₃O_{7-δ} Superconductor Starting From Natural Mixture of Earth Elements.** Modern Physics Letters B. vol.**13**. n° 14 (1999) 485-490.
- [10] VIEIRA, E. V; LINS, F. F. **Concentração de Minério de Terras-Raras: uma revisão.** Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral - CETEM, 1997.
- [11] PUREUR, P. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores.** Parte I: Supercondutividade. Porto Alegre: Instituto de Física-UFRGS, 2004.

- [12] OSTERMANN, F; PUREUR, P. Temas Atuais de Física: **Supercondutividade**. 1ª edição. São Paulo: Editora Livraria da Física: SBF, 2005.
- [13] BEDNORZ, J. G; MLLER, K. A. **Possible high Tc superconductivity in the sistema Ba-La-Cu-O** Z. Phys. B **64**, 189 (1986).
- [14] SHEAHEN, T. P. **Introduction to High- Temperature Superconductivity**. New York: Plenum Press, 1994.
- [15] Superconductors. Disponível em: <<http://www.superconductors.org>>. Acesso em: 30 ag. 2006.
- [16] POOLE Jr. C.P; DATTA, T; FARACH, H. A. **Superconductivity**. Academic Press. 1995
- [17] TARASCON, J. M. et al. **Oxigen and rare-earth doping of the 90 K superconducting perovskite YBa₂Cu₃O_{7-x}**. Phys. Rev. B, **36** (1987) 226.
- [18] JORGENSEN, J. D. **Defects and superconductivity in the copper oxides**. Physics Today, **44** (6), 34 (1991).
- [19] POOLE Jr. C.P; DATTA, T; FARACH, H. A. **Copper Oxide Superconductors**. Copyright. 1998.
- [20] PANDE, C.S et al. **Domainlike defects observed in the high-temperature superconductor Y-Ba-Cu-O**. Phys. Rev. B, **36** (1987) 5669.
- [21] RODRIGUES JR, P. **Irreversibilidades Magnéticas e Flutuações na Condutividade elétrica do YBa₂Cu₃O_{7-δ}**. 1994, 108 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1994
- [22] TONINO, S, U. **Flutuações Termodinâmicas em Supercondutores: Confronto entre o Modelo X-Y 3D e a Descrição Baseada nos Níveis de Landau**, 2000, 101 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo, 2000.
- [23] BAHOGG, B. **Physical properties of high -Tc superconductors**. Physica Today. **44**, 44 (1991).

- [24] PUREUR, P. et al, em **Progress in High Temperature Superconductivity**. World Scientific. **9**, 137 (1988).
- [25] JURELO, A. R. **Fluctuation conductivity in Melt-textured REBa₂Cu₃O_{7-δ} superconductors**. Physica C **399** (2003) 87-92.
- [26] CARDWELL, D.A. **Processing and Properties of Large Grain (RE)BCO** Mater. Sci. Eng. **B53** (1998) 1.
- [27] RODRIGUES JR, P. et al. **Melt growth and microstructure development of high critical current REBa₂Cu₃O₇ superconductors with a natural mixture of rare earths**. Supercond. Sci. Techol. **15** (2002) 60-66.
- [28] RODRIGUES, R. C; BARBOSA, J. P. **Lixiviação Alcalina do Concentrado de Xenotima**. Centro de Tecnologia Mineral -CETEM.
- [29] BARBOSA, J. P. et al. **Digestão do Concentrado de Xenotima do Pitinga**. Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM.
- [30] PATHAK, L. C. **A Review on the synthesis of Y-Ba-Cu – Óxido powder. Superconductors**. Sci. Technol. **18** (2005) R67-R89.
- [31] KINGERY, W. D. BOWEN, H. K. UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. New York. Copyright: 1976.
- [32] MURAKAMI, M. **Processing of bulk YBaCuO**. Supercond. Sci. Techol. **5** (1992) 185-203
- [33] ROTH, R S, David K L, Dennis J R. **Advance Ceramic Mater: Ceramics superconductors 2** (1987) 303.
- [34] GIROTTO, E. M. SANTOS, I. A. **Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: como efetua-las corretamente**. Quim. Nova, **4** (2002) 639.
- [35] CULLITY, B. D. **Elements of the X-Ray Diffraction**. Prentice Hall, 2001.
- [36] SANTOS, Carla O. P. **Aplicações do Método de Rietveld**. Instituto de Química. Unesp.

- [37] CASAGRANDE, S. P. BLANCO, R. C. **Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Uni.edu.pe (2004).**
- [38] SRINATH P, A. et al. **Phase Formation and Melt Processing of Yb-123.** Journal of Superconductivity. Vol 11. nº 5 (1998) 525-531..
- [39] SOH, D; FAN, Z. **Study on YbBaCuO superconductor of Yb₂O₅ – BaCO₃ – CuO system.** Physica C **337** (2002) 292-296.
- [40] BLEICHER, L. SASAKI, J. M. **Introdução a Difração de Raios-X em Cristais.** Universidade Federal do Ceará. Set:2000.
- [41] SEMBA, K., ISHII, T., MATSUDA, A. **Absence of the Zeeman effect on the Maki-Thompson fluctuation in magnetoresistance of YBaCuO single crystals.** Phys. Rev. Lett., **67**(1991)769.