



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Física Armando Dias Tavares

Ana Carolina de Léo Silva

**Supercondutividade de alta-T_c em cerâmicas Y/Nd-123 sintetizadas
pelo método do acetato**

Rio de Janeiro

2019

Ana Carolina de Léo Silva

**Supercondutividade de alta- T_c em cerâmicas Y/Nd-123 sintetizadas
pelo método do acetato**

Tese apresentada, como requisito parcial
para obtenção do título de Doutora, ao
Programa de Pós-Graduação em Física,
da Universidade do Estado do Rio de
Janeiro.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ada Petronila López Giménez
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Azevedo Neves

Rio de Janeiro
2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/ REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/D

S586s

Silva, Ana Carolina de Léo.
Supercondutividade de alta-Tc em cerâmicas
Y/Nd-123 sintetizadas pelo método de acetato / Ana
Carolina de Léo Silva. - 2019.
109 f.: il.

Orientadora: Ada Petronila López Giménez.
Coorientador: Marcelo Azevedo Neves.
Tese (doutorado) - Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Instituto de Física Armando Dias
Tavares.

1. Supercondutividade - Teses. 2. Supercondutores
de alta temperatura - Teses. 3. Física do estado sólido -
Teses. 4. Propriedades magnéticas - Teses. I. López
Giménez, Ada Petronila. II. Neves, Marcelo Azevedo.
III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto
de Física Armando Dias Tavares. IV. Título.

CDU 538.945

Bibliotecária: Denise da Silva Gayer CRB7/5069

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou
parcial desta tese, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Ana Carolina de Léo Silva

Supercondutividade de alta- T_c em cerâmicas Y/Nd-123 sintetizadas pelo método do acetato

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora, ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 29 de abril de 2019.

Banca Examinadora:

Prof.^a Dra. Ada Petronila López Giménez (Orientadora)
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof. Dr. Marcelo Azevedo Neves (Coorientador)
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Daniel Gustavo Barci
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof. Dr. Marcelino José dos Anjos
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof.^a Dra. Lilian Pantoja Sosman
Instituto de Física Armando Dias Tavares – UERJ

Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior
Universidade de São Paulo

Prof.^a Dra. Greice Kelly Bezerra da Costa
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Artur Jorge da Silva Lopes
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2019

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido saúde, motivação e me sustentado todos os dias.

Ao meu esposo Thiago por ter enfrentado comigo mais uma etapa acadêmica com muito amor, cuidados, respeito e companheirismo.

Ao meu gatinho Galileu por aliviar a tensão de escrever uma Tese ficando ao meu lado todo o tempo.

Meus amados pais Elen e Roberto por todo incentivo e amor, por caminharem junto a mim e por terem me permitido sonhar tão alto.

Ao meu irmão Guilherme por toda amizade e carinho.

Aos meus Dindos Léo e Darci que me incentivam aos estudos desde criança e sempre me encheram de amor e paparicos, minha vó Nida e minha tia Laci, que tanto se orgulham da neta e sobrinha e me dedicam amor.

Aos meus queridos orientadores Ada López e Marcelo Neves por toda confiança e por me permitirem trabalhar junto a eles, por todo rico aprendizado e cuidados.

A meus amigos, em especial à Su, Rod, Nati, Thiago, Raquel, Philippe, Laren, Cíntia, Marcela e Fabiano por todos os momentos de descontração, carinho e incentivo.

Ao CBPF por me permitir utilizar os laboratórios de raios X, preparo de amostras, medidas de resistividade elétrica e medidas magnéticas.

A professora Magda Fontes do CBPF pelo auxílio na obtenção de medidas elétricas de resistividade elétrica das amostras.

Aos amigos Mylena, Jaime e André por todo auxílio durante as medidas no CBPF e discussões que enriqueceram meu trabalho.

Ao Laboratório de Materiais e Dispositivos Supercondutores da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) pelas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos meus colegas de trabalho e estudantes de minhas escolas por todo suporte, vibração e carinho para eu atingir meus objetivos.

Ao apoio financeiro do projeto P&D_D712: SUPERCABO, do Programa de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico do setor de Energia Elétrica pelas empresas PeD ANEEL, CEMIG D, CEMIG GT, CTEEP, TAESA e TBE.

me levanto
sobre o sacrifício
de um milhão de mulheres que vieram antes
e penso
o que é que eu faço
para tornar essa montanha mais alta
para que as mulheres que vierem depois de mim
possam ver além
- legado

Rupi Kaur

RESUMO

SILVA, A. C. L. **Supercondutividade de Alta-Tc em cerâmicas Y/Nd-123 sintetizadas pelo Método do Acetato**. 2019. 106 f. Tese (Doutorado em Física)– Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Este estudo tem como propósito experimental a obtenção inédita não divulgada na literatura da série de compostos supercondutores $(Y_{1-x}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ tais que $x = 0; 0,1; 0,2; 0,5$ e $1,0$ através da rota úmida de acetato. As caracterizações de microestrutura foram comparadas com amostras obtidas via método convencional de estado sólido. A análise de difração de raios X, constatou que todas as amostras apresentaram a estrutura cristalina ortorrômbica da fase supercondutora, *perovskita* tripla bem formada. As amostras foram submetidas a medidas de resistividade elétrica e através de derivação foram obtidas as temperaturas críticas de transição resistiva. Caracterizações magnéticas através de histerese magnética foram feitas, extraindo-se a densidade de corrente crítica, energia dissipada no *loop* e densidade de força de *pinning*. Em seguida, medidas magnéticas em campo magnético constante permitiram identificar a temperatura de irreversibilidade magnética de cada amostra, realizadas no resfriamento sem presença de campo magnético (ZFC) e no resfriamento com campo magnético constante aplicado (FC). Desta forma este estudo comprova as propriedades supercondutoras das amostras de *cupratos* Y/Nd-123 sintetizadas pelo Método do Acetato.

Palavras-chave: Método do acetato. Y-123. Nd-123. Supercondutor de alta temperatura crítica. Propriedades elétricas. Propriedades magnéticas.

ABSTRACT

SILVA, A. C. L. **High-Tc superconductivity in Y/Nd-123 ceramics synthesized by the Acetate Method.** 2019. 106 p. Thesis (PhD in Physics) – Instituto de Física Armando Dias Tavares, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The current study has the experimental purpose of obtaining an unprecedented series of superconducting compounds $(Y_{1-x}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ such that $x = 0; 0.1; 0.2; 0.5$ and $1,0$ via the moist acetate route. The microstructure characterizations were compared with samples obtained using the conventional solid state method. Structural characterization was obtained by X-ray diffraction, stating that all the samples present the well-formed triple perovskite orthorhombic superconducting phase. The samples were subjected to electrical resistivity measurements and by means of derivation the critical temperatures of the resistive transition were obtained. Magnetic characterizations through magnetic hysteresis were made, extracting the critical current density, energy dissipated in the loop and pinning force density. Then, magnetic measurements in a constant magnetic field allowed to identify the magnetic irreversibility temperature of each sample, carried out in the cooling without presence of magnetic field (ZFC) and cooling with constant magnetic field applied (FC). Thus, this study confirms the superconducting properties of the Y/Nd-123 cuprates synthesized by the Acetate Method.

Keywords: Acetate method. Y-123. Nd-123. High-temperature superconductor. Electrical properties. Magnetic properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Supercondutor cilíndrico de tipo II em diferentes campos magnéticos.....	20
Figura 2 - Diagrama esquemático da hibridização de buracos de oxigênio (2p) e de cobre (3d).....	21
Figura 3 - Estrutura cristalina da perovskita tripla supercondutora Y-123.....	22
Figura 4 - Raio iônico dos terras-raras trivalentes.....	23
Figura 5 - Métodos de preparo de supercondutores <i>bulk</i> Y-123.....	26
Figura 6 - Supercondutor de tipo <i>cuprato</i> granular.....	27
Figura 7 - Curva de resistência elétrica em função da temperatura do composto Y-123.....	28
Figura 8 - Curva de derivada da resistividade elétrica pela temperatura versus a temperatura do composto Y-123.....	29
Figura 9 - Obtenção do primeiro campo magnético crítico H_{c1} em amostras diamagnéticas..	32
Figura 10 - Medidas experimentais de $M(H)$ de amostra de Y-123 em diferentes temperaturas.....	33
Figura 11 - Força de <i>pinning</i> em oposição à força de Lorentz.....	34
Figura 12 - Curvas de histerese magnética de compostos supercondutores em pó e bulk, puros e dopados.....	37
Figura 13 - Densidade de força de <i>pinning</i> reduzida em função de campo magnético normalizado.....	39
Figura 14 - Etapas de preparo das amostras via acetato.....	41
Figura 15 - Substrato após reação em solução de ácido acético glacial.....	42
Figura 16 - Primeiro tratamento térmico realizado nos compostos em pó precursores.....	43
Figura 17 - Esquema utilizado no forno tubular com controle de temperatura programável para tratamentos térmicos.....	44
Figura 18 - Montagem experimental para realizar medidas elétricas $R(T)$ nas amostras.....	46
Figura 19 - Equipamento da Janis utilizado para medidas de resistência elétrica.....	47
Figura 20 - Curvas de $d\rho/dT$ de composto supercondutor e pontos críticos.....	48
Figura 21 - Equipamento Versalab utilizado para as caracterizações magnéticas.....	49
Figura 22 - Porta-amostra do Versalab para medidas magnéticas.....	50

Figura 23 - MEV utilizado para caracterização microestrutural das amostras.....	51
Figura 24 - Elétrons que originam a imagem do MEV.....	52
Figura 25 - Difratoograma de raios X das amostras.....	55
Figura 26 - Imagens obtidas por MEV dos compostos YNd123, ampliação de 2500x.....	58
Figura 27 - Espectroscopia por dispersão das amostras finais.....	60
Figura 28 - MEV das amostras intermediárias YNd0 e YNd10.....	61
Figura 29 - Espectros de medidas via EDS das amostras após reação em solução de ácido acético.....	62
Figura 30 - MEV das amostras intermediárias YNd0 e YNd10, preparadas via do ES.....	63
Figura 31 - MEV das amostras intermediárias de YNd0 e YNd10 após primeiro tratamento térmico, via acetato.....	65
Figura 32 - MEV da amostra intermediárias de YNd0 após o primeiro tratamento térmico de YNd0 via estado sólido.....	66
Figura 33 - MEV das amostras finais de YNd0 e YNd10, via acetato.....	67
Figura 34 - MEV das amostras finais de YNd0 e YNd10, via estado sólido.....	68
Figura 35 - Evolução de tamanho médio de grão YNd0 e YNd10 – Estado Sólido.....	69
Figura 36 - Evolução de tamanho médio de grão YNd0 e YNd10 – Acetato.....	70
Figura 37 - Comparativo de tamanho médio de grão dos compostos YNd0 e YNd10 – Rotas de estado sólido e acetato.....	71
Figura 38 - Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura do supercondutor das do sistema $(Y_{1-x},Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	73
Figura 39 - Curva da derivada obtida de dp/dT versus T.....	74
Figura 40 - Curvas das funções de dp/dT versus T das amostras YNd-123.....	75
Figura 41 - Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura do supercondutor.....	76
Figura 42 - Efeito <i>Barkhausen</i> em medida de histerese magnética.....	79
Figura 43 - Medida de histerese magnética da haste metálica e porta amostra.....	80
Figura 44 - Curva de histerese do composto YNd0.....	81
Figura 45 - Curva de histerese do composto YNd01.....	82
Figura 46 - Curva de histerese do composto YNd02.....	83
Figura 47 - Curva de histerese do composto YNd05.....	83
Figura 48 - ZFC e FC do composto YNd0.....	85
Figura 49 - ZFC e FC do composto YNd01.....	85

Figura 50 - ZFC e FC do composto YNd02.....	86
Figura 51 - ZFC e FC do composto YNd05.....	86
Figura 52 - Curva de M(H) do composto Y123 com representação de ΔM	88
Figura 53 - Campo magnético maximizante de cada amostra.....	88
Figura 54 - Densidade de corrente crítica normalizada da amostra YNd0.....	89
Figura 55 - Densidade de corrente crítica normalizada da amostra YNd01.....	90
Figura 56 - Densidade de corrente crítica normalizada da amostra YNd02.....	91
Figura 57 - Densidade de corrente crítica normalizada da amostra YNd05.....	92
Figura 58 - Força de <i>pinning</i> normalizada em função do campo magnético reduzido da amostra YNd0.....	94
Figura 59 - Força de <i>pinning</i> normalizada em função do campo magnético reduzido da amostra YNd01.....	95
Figura 60 - Força de <i>pinning</i> normalizada em função do campo magnético reduzido da amostra YNd02.....	96
Figura 61 - Força de <i>pinning</i> normalizada em função do campo magnético reduzido da amostra YNd05.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Magnetização em estados críticos por geometrias e orientações de campo magnético aplicado.....	36
Tabela 2 - Massa (em gramas) dos reagentes utilizados em cada dopagem.....	41
Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos das amostras de $(Y_{1-x}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	56
Tabela 4 - Fatores de qualidade de refinamento dos difratogramas de raios X da série de amostras $(Y_{1-x}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	56
Tabela 5 - Resultados de temperaturas críticas das amostras YNd123.....	76
Tabela 6 - Parâmetros supercondutores de medidas magnéticas das amostras.....	87

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
H_c	Campo magnético externo crítico do supercondutor
J_c	Densidade de corrente elétrica crítica do supercondutor
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
Nd-123	Composto supercondutor $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
T_c	Temperatura crítica do supercondutor
TR-123	Sistema supercondutor $TRBa_2Cu_3O_7$, sendo TR = íon Terra-Rara
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
UFRRJ	Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Y/TR-123	Sistema supercondutor $(Y,TR)Ba_2Cu_3O_7$, sendo TR = íon Terra-Rara
Y-123	Composto supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
YNd0	Composto supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
YNd01	Composto supercondutor $Y_{0,9}Nd_{0,1}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$
YNd02	Composto supercondutor $Y_{0,8}Nd_{0,2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$
YNd05	Composto supercondutor $Y_{0,5}Nd_{0,5}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$
YNd10	Composto supercondutor $NdBa_2Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	16
1	REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA	19
1.1	Supercondutividade do sistema Y/TR-123	19
1.2	Síntese do sistema TR-123	25
1.3	Resistividade Elétrica	27
1.4	Histerese Magnética	30
1.5	Densidade de corrente crítica	34
1.6	Força de <i>Pinning</i>	38
2	EXPERIMENTAL	40
2.1	Síntese e Sinterização	40
2.2	Caracterização estrutural	45
2.3	Resistividade Elétrica	45
2.4	Medidas Magnéticas	49
2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	51
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
3.1	Caracterização estrutural	53
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)	56
3.3	Caracterização Elétrica	71
3.4	Caracterização Magnética	77
3.4.1	<u>Histerese Magnética</u>	79
3.4.2	<u>Curvas de Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC)</u>	84
3.4.3	<u>Densidade de Corrente Crítica</u>	87
3.4.4	<u>Densidade da Força de Pinning</u>	93
3.5	Discussão dos Resultados	98
	CONCLUSÕES	102
	REFERÊNCIAS	103

INTRODUÇÃO

O fenômeno centenário da supercondutividade é um dos temas ainda da atualidade na Pesquisa em Física, em especial os supercondutores de alta temperatura crítica (T_c) (ROGALLA; KESS, 2011; POOLE; FARACH; CRESWICK, 2007).

Um material no estado supercondutor apresenta características elétricas e magnéticas notáveis. São elas a resistividade elétrica nula em regime de corrente contínua e a blindagem de campo magnético, com comportamentos diferenciados, de acordo com o tipo de material (ROGALLA; KESS, 2011; POOLE; FARACH; CRESWICK, 2007) e que se manifestam quando o material se encontra em temperatura, corrente elétrica e campo magnético aplicado abaixo de certos valores ditos “críticos”.

Após serem reportados em 1987 (WU *et al*, 1987) pela primeira vez, supercondutores com temperatura crítica superior à do nitrogênio líquido em ebulição (77,4 K), foram expandidos estudos para aplicações tecnológicas em larga escala, representando um avanço gigante em ciência moderna e tecnologia, aprimorando o espírito da pesquisa em supercondutividade (ROGALLA; KESS, 2011; CHU, 2010). Estes supercondutores são os que atualmente nos referimos por supercondutores de alta temperatura crítica (HTS).

Estes materiais destacam-se quanto à expectativa de seu aprimoramento, devido às inúmeras possibilidades que já apresentaram quanto à sua aplicabilidade na solução de antigos problemas para a sociedade, tal como perdas elétricas na distribuição elétrica (KALSI, 2011; ROGALLA; KESS, 2011; WANG, 2013). Estas perdas elétricas, por exemplo, representam desperdício de recursos elétricos tanto na distribuição em larga escala e em longas distâncias, quanto em equipamentos elétricos que requerem uma grande demanda de fluxo de corrente elétrica em sistemas empresariais e industriais (KALSI, 2011; WANG, 2013). O estudo dos supercondutores de alta temperatura crítica foi motivador de novas técnicas experimentais, métodos em física teórica e responsável por fornecer novos conceitos em física geral (BENNEMANN; KETTERSON, 2008, *p.4*) e continua sendo uma das áreas de expectativas em implementação de novos dispositivos em aplicações tecnológicas.

Em pesquisas acadêmicas básicas e de pequena escala, fundamentais para o desenvolvimento posterior da tecnologia, ainda se faz uso de longo tempo de trabalho humano repetitivo na fase de preparação de amostras, em especial considerando os longos tempos de moagem e mistura (“maceração”) dos reagentes óxidos usados para produzir supercondutores

cerâmicos cupratos. Desta forma, é de grande relevância desenvolver metodologias que reduzam o tempo de moagem e mistura, e/ou de reação, dos compostos reagentes para produção de supercondutores aprimoramento tanto a produção destes em pequena escala, para pesquisa básica, como em grande escala, reduzindo custos de produção e contribuindo para disseminação de tecnologias com supercondutores. Como supercondutores tem seus parâmetros característicos fortemente dependentes de seus procedimentos de síntese, alterações nos procedimentos de síntese implicam avaliar seu efeito sobre o comportamento supercondutor.

Neste cenário, apresenta-se esta Tese de que é efetivamente promissor o uso de ácido acético glacial puro ($C_2H_4O_2$) em água destilada como solvente dos reagentes óxidos convencionais para aprimoramento da produção de compostos supercondutores da família $(Y_{x-1}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, mediante redução no tempo de mistura e moagem. Nesta Tese, os reagentes dissolvidos no ácido acético glacial são em seguida macerados e submetidos a tratamentos térmicos específicos de síntese, e os produtos finais são caracterizados quanto a parâmetros relevantes do comportamento supercondutor das amostras assim obtidas: parâmetros de estrutura cristalina, microscopia eletrônica, resistividade elétrica e suas temperaturas críticas de transição, histerese magnética, *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC), densidade de corrente crítica e densidade de força de *pinning* intrínseca.

O ácido acético glacial é um material de baixo custo laboratorial, sendo um ácido orgânico altamente volátil, com ponto de ebulição de 118,1 °C em pressão atmosférica de 1 atm e sem perspectiva de prejudicar a estrutura cristalina dos produtos (na forma de aditivos permanentes), por ser eliminado facilmente durante as etapas de tratamento térmico de síntese de supercondutores de alta T_c , que usam temperaturas da ordem de 900 °C.

Com o método apresentado nesta Tese, que chamamos por “Método do Acetato” (LÓPEZ *et al.*, 2013; DE LÉO *et al.*, 2018), contribui-se significativamente para homogeneização de seus reagentes precursores, garantindo uma boa distribuição dos mesmos no material a ser submetido às etapas de maceração e de tratamento térmico que permitem a obtenção do pó supercondutor de alta temperatura crítica.

A Pesquisa que compõe esta Tese demonstra que o uso de solução de ácido acético glacial puro ($C_2H_4O_2$) em água destilada reduz tempo de mistura mecânica em almofariz de ágata por contribuir em uma rápida homogeneização dos reagentes em pó em meio líquido.

A aplicação a ser realizada através de um método de preparo único para todas as amostras de uma série de compostos supercondutores da família (Y,Nd)123 – com aumento no percentual de substituição do ítrio por neodímio – permite avaliar o efeito de um mesmo

tratamento térmico e propor alterações, se necessário, nas temperaturas de síntese e sinterização. Sabe-se que este é um dos pontos cruciais para o preparo de supercondutores: alterações de temperatura resultam em alterações na estrutura cristalina, incorporação de oxigênio na estrutura, implicando em possíveis alterações nos comportamentos elétricos e magnéticos e ocorrência de fases secundárias não supercondutoras residuais.

É reportada com frequência na literatura (HIGUCHI; YOO; MURAKAMI, 1999; MOUSSA *et al.*, 2009; ALIKHANZADEH-ARANI; SALAVATI-NIASARI, 2012; SALAMA; PARIKH; WOOLF, 1996; MURALIDHAR *et al.*, 2003; BABU, 1997) a presença de fases secundárias não supercondutoras em amostras supercondutoras policristalinas que, apesar de indesejadas por não incrementarem a temperatura crítica, podem atuar como centros de aprisionamento de vórtices (*pinning centres*). A análise da curva de densidade de corrente crítica, a partir de medidas magnéticas de densidade de corrente crítica (LAL, 2010), presta-se a auxiliar na identificação do mecanismo responsável pelo aprisionamento de vórtices, a partir de modelos teóricos propostos por Higuchi; Yoo; Murakami (1999) que serão apresentados ao longo do estudo.

A Tese tem como objetivo geral de pesquisa avaliar se através do método de preparo via rota líquida de reação em solução de ácido acético se obtém amostras supercondutoras de alta temperatura crítica utilizando ítrio (Y) e com diferentes dopagens de neodímio (Nd), sem degradação em suas propriedades elétricas e magnéticas. Os objetivos específicos concentraram-se em obter cinco amostras com diferentes dopagens da série $(Y_{x-1}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, de forma reduzida YNd-123, sendo $x=0; 0,1; 0,2; 0,5$ e $1,0$ e através de um estudo inédito pelo uso do acetato de evolução desta série YNd-123, mediante a utilização de um tratamento térmico único (submetidas juntas no mesmo tratamento térmico), e, caracterizá-las quanto a microestrutura, resistividade elétrica e medidas magnéticas de histerese e de momento magnético com campo magnético aplicado em regime CC.

O primeiro capítulo desta Tese apresenta uma revisão da bibliografia, necessária para a compreensão dos fenômenos a serem estudados, o segundo capítulo explora as técnicas experimentais adotadas para a investigação experimental e o terceiro capítulo traz os resultados experimentais de medidas e análises obtidas e discute os resultados diante das expectativas teóricas. O capítulo de conclusões sintetiza os resultados obtidos na perspectiva de resultados obtidos por hipótese de trabalho e aponta etapas a serem exploradas em uma possível continuação desta investigação.

1 REVISÃO DA BIBLIOGRAFIA

Neste capítulo é realizada uma revisão na literatura que norteia a investigação experimental proposta.

O fenômeno da supercondutividade, para a Ciência, apresenta-se centenário, pois foi possível observar a manifestação do fenômeno em 1911 (ONNES, 1911, *p.* 820), após a obtenção de hélio líquido. A natureza da supercondutividade dos compostos de “alta temperatura crítica”, conhecidos como HTS – *High Temperature Superconductors* –, ainda não está completamente elucidada, mas isto não foi um impeditivo de serem utilizados em aplicações técnicas (KRABBES *et al.*, 2006, *p.* XI). Atualmente, a pesquisa em supercondutores de alta temperatura crítica apresenta grande aplicabilidade no desenvolvimento de fitas supercondutoras, cabos supercondutores e limitadores de corrente elétrica (NEVES *et al.*, 2016, *p.* 1), que utilizam compostos supercondutores cupratos¹ do sistema proposto por este estudo, o sistema $(Y/TR)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ – TR-123 – (TR=Terra-Rara) (KALSI, 2011; ROGALLA; KESS, 2011; WANG, 2013).

1.1 Supercondutividade do sistema Y/TR-123

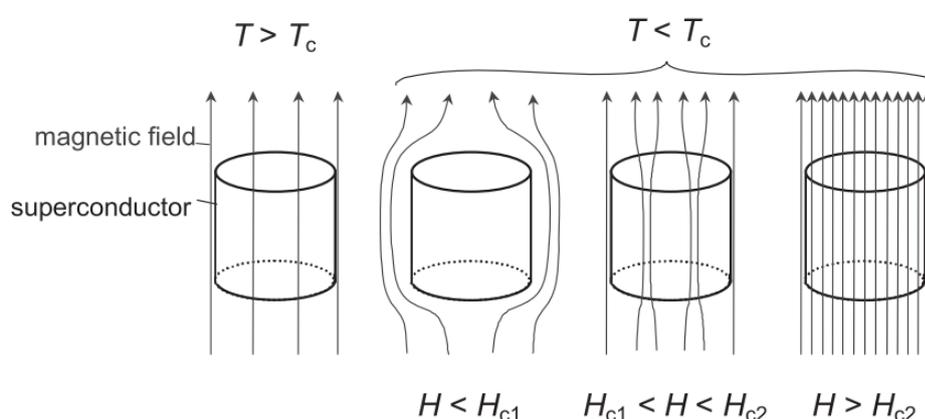
Os compostos supercondutores apresentam uma classificação – tipo I e tipo II – de acordo com sua transição na presença de campo magnético externo. Supercondutores de tipo I apresentam apenas um valor de campo magnético crítico H_c , ao aplicar um campo magnético em valor superior à H_c o supercondutor transita para seu estado não supercondutor, além de exibirem temperaturas críticas de transição supercondutoras inferiores aos supercondutores de tipo II, tendo em vista que todos HTS são de tipo II.

Os supercondutores do Y/TR-123 são classificados como supercondutores de tipo II, pois apresentam duas transições críticas magnéticas para dois valores de campos magnéticos críticos conforme mostra a Figura 1. O Efeito Meissner, um indicador de diamagnetismo perfeito,

¹ Supercondutores da família *cupratos* são os que apresentam óxido de cobre em sua estrutura formando planos cristalinos de ligantes de cobre-oxigênio.

ocorre quando o campo externo apresenta valor inferior ao primeiro campo magnético crítico H_{c1} suportado pela amostra, e resulta em blindagem magnética completa². Para valores no intervalo entre os dois campos magnéticos críticos, *i.e.*, entre H_{c1} e H_{c2} , é energeticamente mais favorável a estes compostos permitir que “vórtices eletromagnéticos”³ penetrem na amostra. Nesta configuração, a amostra é capaz de blindar parcialmente o campo magnético ao qual está submetida. Por fim, para valores de campo magnético superiores ao maior campo magnético H_{c2} , a amostra transita para seu estado normal, permitindo que o fluxo magnético externo penetre completamente na amostra.

Figura 1 - Supercondutor cilíndrico de tipo II em diferentes campos magnéticos.



Fonte: KRABBES *et al.*, 2006, p.4.

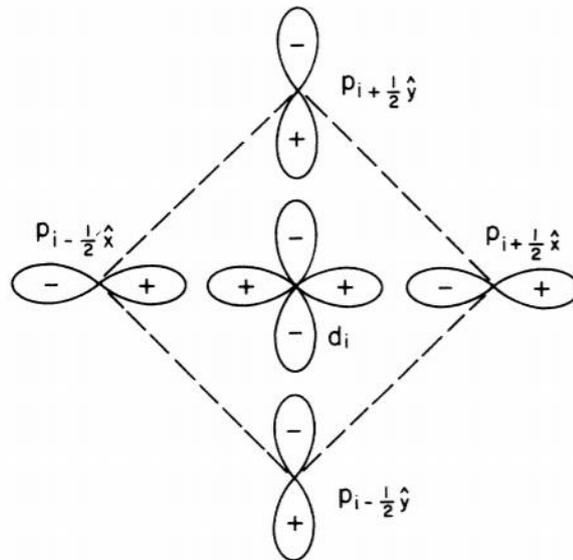
Os supercondutores de alta temperatura crítica da família dos *cupratos* são os supercondutores que apresentam em sua estrutura cristalina planos de ligação Cu-O₂, onde se propõe ocorrer essencialmente o acoplamento de Cooper (BENNEMANN; KETTERSON, 2008, p. 9). A hibridização dos planos de cobre-oxigênio é responsável por formar singletos locais de acoplamento entre os átomos de oxigênio e íons de cobre, sendo que estes singletos movem-se na rede dos íons Cu²⁺ (ZHANG; RICE, 1988, p. 3759). A Figura 2 - Diagrama esquemático da hibridização de buracos de oxigênio (2p) e de cobre (3d) mostra o acoplamento

² O campo aplicado externamente e/ou gerado por corrente de transporte interna decai exponencialmente a partir da superfície externa do material, que se for espesso o suficiente, permite uma classificação como diamagnetismo *ideal*.

³ Os *Vórtices de Abrikosov* que podem ser modelados como solenoides ideais em metais supercondutores, cujo núcleo é de material em estado normal, isolado do volume supercondutor por correntes elétricas, mas nos *cupratos* são modelados como laços de corrente nos planos de ligação Cu-O₂ com núcleo normal, correlacionados entre si plano a plano (ROGALLA; KESS, 2011; POOLE; FARACH; CRESWICK, 2007).

de átomos de íon de cobre e oxigênio, centrando a imagem no átomo de cobre e átomos de oxigênio de sua célula unitária e células vizinhas das ligações atômicas.

Figura 2 - Diagrama esquemático da hibridização de buracos de oxigênio (2p) e de cobre (3d)



Fonte: ZHANG; RICE, 1988, p. 3760.

Segundo Eremin, M.; Eremin, I.; Varlamov, S. (2001, p. 214512-1), o fenômeno da supercondutividade de alta temperatura crítica não poderia ser compreendido completamente sem que seja elucidado o aspecto de “*pseudogap*” observado no estado normal de compostos *cupratos*. Uma das interpretações possíveis acerca disto seria que o *pseudogap* na densidade de estados ocorre pela instabilidade eletrônica de carga, magnética e estrutural dos planos de cobre-oxigênio. Esta instabilidade pode ser gerada por parâmetros de ordem desconhecidos.

Nesta supercondutividade de alta temperatura crítica HTS, o fluxo de corrente elétrica supercondutora ocorre principalmente nos planos de cobre-oxigênio CuO_2 e a dopagem ocorre no bloco reservatório de carga, que transfere cargas sem introduzir defeitos nas camadas CuO_2 , num mecanismo semelhante aos semicondutores (CHU, 2010, p. 4106).

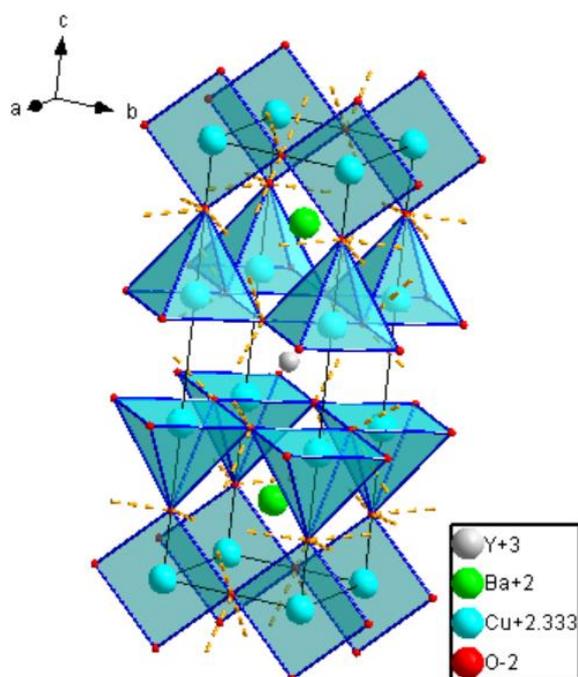
Os supercondutores *cupratos* consistem em sua maioria em estruturas cristalinas do “tipo *perovskitas*”, estruturas cristalinas com fórmula geral ABX_3 , sendo A e B cátions com raios iônicos distintos e X um ânion. A estrutura é constituída de tal forma que o ânion X é o elemento oxigênio com oxidação O^{2-} e os cátions tais que A é composto do elemento terra-rara trivalente (TR^{3+}) e bário (Ba^{2+}), o outro cátion B formado por cobre de oxidação variável acima de 2+

devido a variação $7 - \delta$ de átomos de oxigênio, sendo esta deficiência de oxigênio necessária para ocorrência da supercondutividade.

Nota-se que para $\delta = 1$, tem-se outra fase cristalina, a $(Y/TR)Ba_2Cu_3O_6$, que é semicondutora, mas que pode ser precursora da fase supercondutora por oxidação do elemento cobre nas cadeias lineares, mudando a estrutura de tetragonal para ortorrômbica, que é a supercondutora $(Y/TR)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

O sistema Y/TR-123, apresentado na Figura 3 é composto de uma estrutura mais complexa conhecida por *perovskita* tripla, com três blocos estruturados dispostos de forma a compartilharem faces dos planos de cobre-oxigênio. Dois planos de cobre-oxigênio (CuO_2) separam o átomo central de terra-rara, constituindo a camada de condução. A simetria da estrutura é ortorrômbica de corpo centrado (pro caso de $\delta=0$), os valores dos parâmetros de rede são tais que $a \neq b \neq c$ e um átomo ocupa a região central da estrutura.

Figura 3 - Estrutura cristalina da perovskita tripla supercondutora Y-123

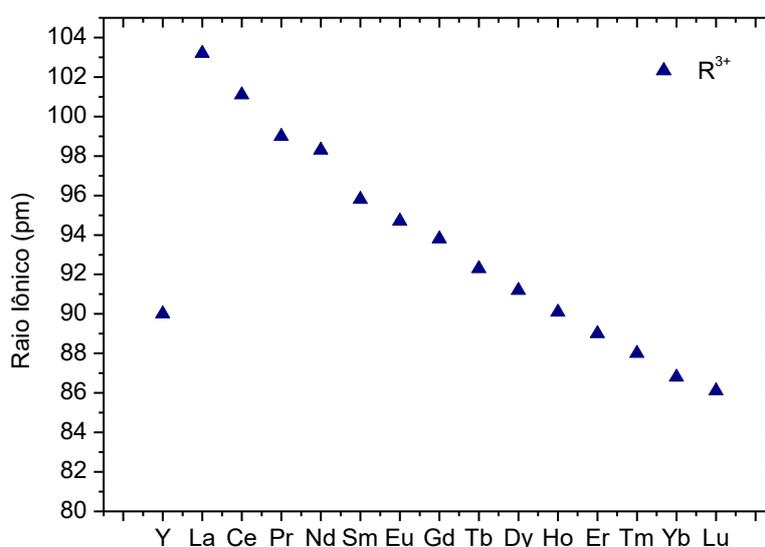


Fonte: A autora, 2019.

No sistema TR-123, o átomo de terra-rara (TR) altera as dimensões da estrutura cristalina em comparação com Y-123, bem como os parâmetros críticos, mas suas propriedades químicas são semelhantes. A alteração do raio iônico de cada elemento influencia na célula unitária, e é

possível observar alterações quanto às propriedades cristalográficas e de parâmetros críticos. Apesar dos íons terras-raras apresentarem propriedades muito semelhantes, o raio iônico destes varia consideravelmente, aumentando ou diminuindo a pressão cristalográfica que pode exercer após a síntese na estrutura cristalina. A Figura 4, a seguir, apresenta a relação entre raios iônicos dos terras-raras trivalentes extraídos de Brookins (1989, p. 202) e nota-se que, por ser uma série extensa e composta de diversos elementos, alterações cristalográficas são de fato consideráveis diante da grande variação de raios iônicos dos elementos da série.

Figura 4 - Raio iônico dos terras-raras trivalentes.



Legenda: Medidas em picômetros (pm) dos raios iônicos dos elementos terras-raras trivalentes.
Fonte: A autora, 2019.

Os elementos terras-raras são encontrados naturalmente com vários elementos juntos, sendo a separação muito difícil de ser realizada. O elemento ítrio (Y) é um metal de transição da família IIIB, que apresenta propriedades químicas semelhantes aos lantanídeos, dissolve-se bem em pó, tanto em sistemas ácidos quanto alcalinos, enquanto o Neodímio (Nd), o mais abundante terra-rara, reage com ácidos e água liberando gás hidrogênio.

Apesar da rota de síntese ser similar para todo o sistema Y/TR-123, adequações no tratamento térmico para o crescimento de cristais supercondutores são esperadas para cada elemento terra-rara com a finalidade de aprimorar as propriedades elétricas e magnéticas com a otimização da dopagem de oxigênio na estrutura e adequação percentual de fases secundárias

não supercondutoras presentes, sendo este um dos pontos de investigação que requer ainda uma abrangência e formalismo para a área experimental.

Após síntese e sinterização, as amostras obtidas deste sistema Y/TR-123 geralmente apresentam fases secundárias não supercondutoras residuais (HIGUCHI; YOO; MURAKAMI, 1999; MOUSSA *et al.*, 2009; ALIKHANZADEH-ARANI; SALAVATI-NIASARI, 2012; SALAMA; PARIKH; WOOLF, 1996; MURALIDHAR *et al.*, 2003; BABU, 1997). Estas fases secundárias são detectáveis em técnicas de difração de raios X principalmente as fases presentes na fusão peritética desta família, $(Y/TR)_2BaCuO_5$ (Y/TR-211). Uma exceção é a do terra-rara neodímio, que dentro desta estrutura apresenta tendência de formar preferencialmente a fase $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$ (Nd-422). Outra presença é a da fase tetragonal semicondutora, precursora da fase supercondutora, que se mantém na amostra por uma oxigenação deficiente após a síntese, que fora insuficiente para transformá-la na fase ortorrômbica, que é a supercondutora desejada na estequiometria Y/TR-123.

As fases Y/TR-211 são reportadas com muita frequência como “fase verde”, macroscopicamente apresenta cor esverdeada na amostra, enquanto a fase Nd-422 é considerada uma “fase marron” também tetragonal com deficiência de oxigênio, evitando a formação da estrutura supercondutora desejada.

Como estes compostos do sistema Y/TR-123 manifestam a fase supercondutora em cerca de 90 K, a corrente elétrica presente em regime alternado (AC) com baixas perdas⁴ na potência despachada permite aplicabilidade com baixo custo ao utilizar como líquido refrigerante do sistema supercondutor o nitrogênio líquido (ponto de ebulição de 77,4 K). A liquefação de nitrogênio já é facilmente obtida através de equipamentos comerciais – liquefatores – sendo que o nitrogênio é abundante na atmosfera terrestre e pode ser extraído através destes equipamentos sem prejuízo ambiental.

⁴ Visto que é regime alternado, o campo magnético alterna, e com ele as correntes que formam os vórtices de Abrikosov, e tal fenômeno ocorre consumindo parte da potência despachada e provocando perdas ôhmicas dentro do núcleo normal dos vórtices, mas as perdas são inferiores a 100 W/km.

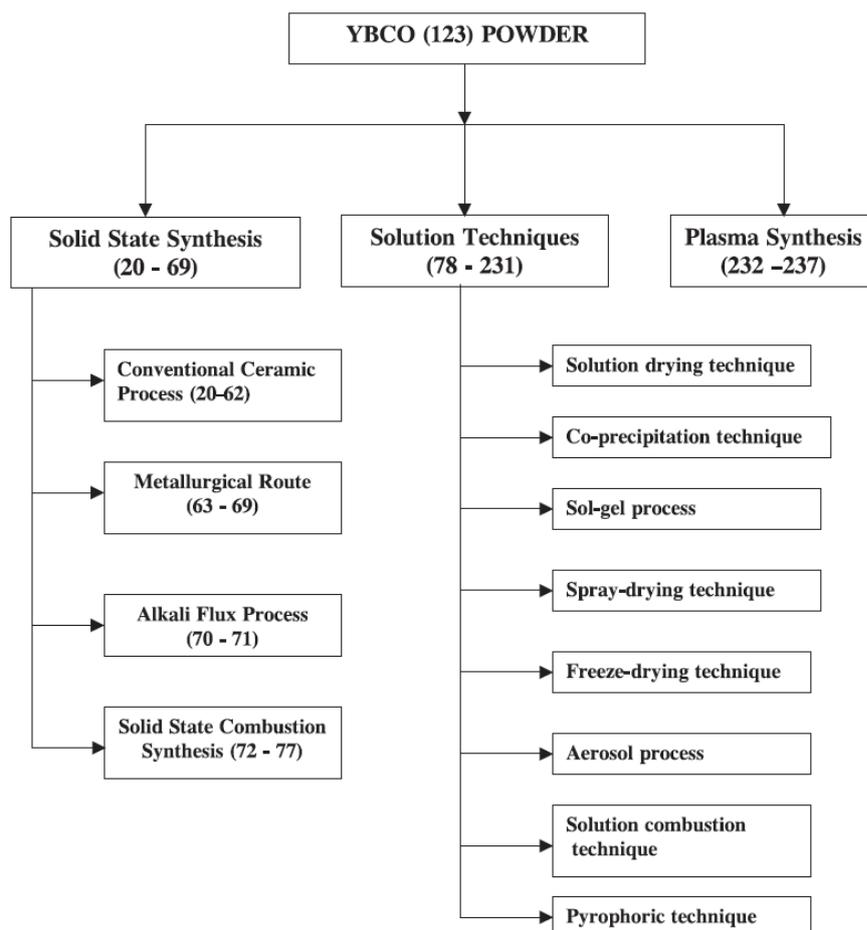
1.2 Síntese do sistema TR-123

A rota de síntese de compostos supercondutores de alta temperatura pode aplicar diversas técnicas distintas com a finalidade de se obter amostras em diversos formatos. Amostras maciças, ou em “*bulk*” – pastilhas compactadas – podem ser pulverizadas posteriormente e depositadas utilizando como alvo no equipamento de *sputtering* a fim de se formar um filme fino ou fita com aplicações em transporte elétrico, por exemplo.

O trabalho de Pathak; Mishra (2005) apresenta métodos de síntese das amostras de Y-123, que podem ser estendidas para o sistema TR-123. A Figura 5, extraída deste trabalho, esquematiza os principais métodos de síntese para o sistema Y-123, dividido em três principais grupos: Síntese por Estado Sólido, Síntese por Plasma e Técnicas de Soluções.

A técnica por Estado Sólido representa o conjunto de técnicas mais tradicionais encontrado na literatura, com reações mecânicas dos reagentes em pó e tratamentos térmicos. Na literatura são relatados diversos tipos de tratamentos térmicos adotados neste processo de obtenção, variando-se tanto as temperaturas assim como o tempo em que as amostras são submetidas. Segundo o *review* de Peng *et al.* (2004), no método de preparo via reação em estado sólido a faixa de temperatura adotada pode variar entre 900 a 980 °C e o tempo de cada tratamento térmico de 20 até 50 horas. Neste processo, as etapas intermediárias de mistura dos reagentes em pó também apresentam tempo considerável. No estudo publicado por De Léo *et al.* (2018), referente a pesquisa desta Tese, a fim de obter amostras comparativas obtidas via estado sólido para utilização de rota aquosa para este trabalho, o tempo empregado em tratamentos térmicos correspondeu a cerca de 24 horas no primeiro tratamento térmico e 48 horas no segundo tratamento térmico, em isoterms, excluindo-se o tempo de subida e redução das temperaturas. O tempo utilizado para misturar mecanicamente em almofariz de ágata e pistilo os reagentes no início da síntese somado aos processos de mistura intermediários totalizou 4h para cada amostra. Esta Tese mostra que este tempo é significativamente reduzido ao se utilizar o Método do Acetato.

Figura 5 - Métodos de preparo de supercondutores *bulk* Y-123.



Fonte: PATHAK; MISHRA, 2005, p.R68.

A síntese por plasma corresponde ao método em que uma solução dos reagentes é submetida diretamente a um plasma, normalmente mediado por rádio frequência, obtendo-se um pó ultrafino cerâmico ao final do processo.

Por último, o grupo de técnicas por soluções, que utiliza meio aquoso ou soluções não aquosas para misturar os reagentes precursores do supercondutor, e em etapas posteriores após tratamentos térmicos obter amostra em pó finalizada (ou *bulk*).

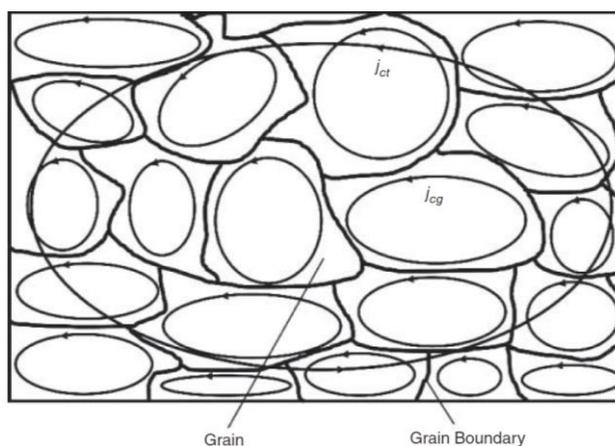
Nesta Tese será utilizada uma das técnicas de soluções via solução aquosa, que vem sendo aperfeiçoado desde o protocolo de preparo proposto por López *et al.* (2013), que baseia-se na proposta de Itoh; Uchikawa (1988) utilizando uma solução de ácido acético glacial com os íons metálicos reagentes Y^{3+} , Ba^{2+} e Cu^{2+} , junto a um pó de celulose, que formavam um substrato precursor para prosseguimento da rota de síntese. Detalhes sobre o método de preparo empregado neste estudo via solução de ácido acético será abordado no capítulo 2 acerca de técnicas experimentais.

1.3 Resistividade Elétrica

A manifestação de resistividade elétrica nula dos materiais supercondutores na fase supercondutora é o fenômeno que desencadeou inicialmente a pesquisa exploratória destes materiais. A transição resistiva de HTS é um fenômeno de transporte que ocorre em geral devido a grande contribuição das camadas intergranulares, que operam como junções de Josephson (MAZZETTI *et al.*, 2002).

Em supercondutores de tipo *bulk* policristalinos, a alta granularidade dos compostos pode reduzir o valor da densidade de corrente crítica de transporte J_c , pois as fronteiras entre os grãos (contornos de grãos) atuam como *weak links*⁵ para as supercorrentes (WESCHE, 2015, p.188). As contribuições individuais de grãos (J_c intrínseca ao grão) são muito maiores que o valor resultante, pois os contornos de grão diminuem a J_c global da amostra. A Figura 6 esquematiza um supercondutor de tipo *cuprato bulk* com as densidades de correntes críticas individuais devido aos vórtices limitados pelos grãos e a densidade de corrente crítica de transporte.

Figura 6 - Supercondutor de tipo *cuprato* granular.



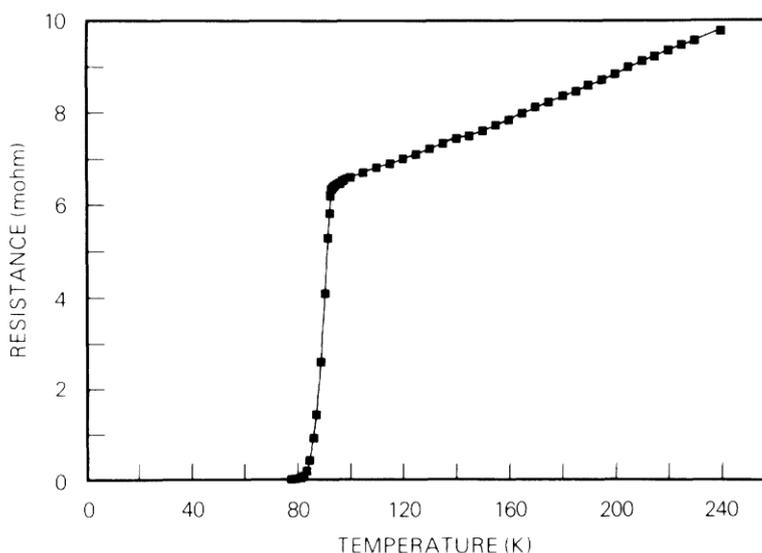
Legenda: Grãos individuais apresentam densidade de corrente crítica j_{cg} enquanto a densidade de corrente crítica de transporte j_{ct} apresenta valor inferior.

Fonte: WESCHE, 2015, p.180.

⁵ O termo “*weak link*” em supercondutividade refere-se a estrutura de fraco acoplamento entre estruturas supercondutoras, nas quais ocorre tunelamento dos elétrons ao passar de uma estrutura para outra (LIKHAREV, 1979, p. 102).

Neste fenômeno, ao se reduzir a temperatura em que se encontra submetido o HTS a partir de seu estado não-supercondutor, em dada temperatura este sofre a transição de fase e sua resistência elétrica sofre uma queda, atingindo resistência elétrica nula. A Figura 7 apresenta esta transição por ocasião da descoberta do composto Y-123 de WU *et al* (1987).

Figura 7 - Curva de resistência elétrica em função da temperatura do composto Y-123.



Legenda: Curva de dados medidos da resistência elétrica em função da temperatura do sistema, para o composto Y-123.

Fonte: WU *et al.*, 1987, p. 909.

Em medidas de resistência (ou resistividade) elétrica é observada observa-se a transição elétrica supercondutora. Constata-se nestas curvas, que a transição de fase apresenta uma largura de temperatura de transição: inicia-se a transição em uma temperatura alta, atingindo a resistência/resistividade elétrica nula em uma temperatura menor. Portanto, a partir do início da transição, o material começa a sofrer mudança local de fase normal para a fase supercondutora, finalizando a curva de transição quando, no mínimo, um caminho de resistividade nula se forma na amostra por grãos cujos contornos não desfavorecem a passagem de corrente (forma-se um “curto circuito” dentro da amostra). Logo, para se atingir uma medida de resistividade nula em uma amostra maciça não é necessário que toda a amostra tenha transitado.

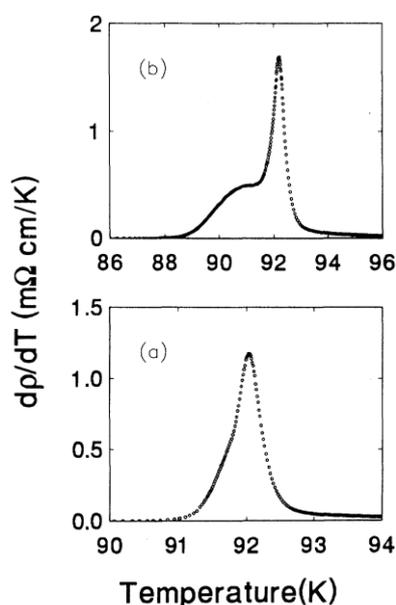
É desejável que esta largura seja a menor possível e que represente a transição de toda a amostra, e para tanto é necessário aprimorar a redução dos efeitos intergranulares e impurezas, que podem ser responsáveis por alargar a faixa de transição.

A fim de se obter os valores com maior precisão das temperaturas críticas no início da transição ($T_{c_{on}}$), no meio da transição (T_{c_M}) e ao transitar completamente, finalizando a

transição de fase (T_{cF}), traça-se a curva da derivada primeira da resistividade elétrica em função da temperatura em função da temperatura aplicada. (POOLE; FARACH; CRESWICK, 2007, p.26). O resultado desta função derivada é de um pico da largura da transição supercondutora. Segundo a literatura, como apresentado por Pureur *et al.* (1993) e Laverde; Téllez; Roa-Rojas (2010), para supercondutores de alta temperatura crítica o pico da função derivada ocorre em duas etapas, que pode ser atribuído ao tipo de processo de percolação que depende fortemente de inomogeneidades, ou “defeitos locais” tais como fases secundárias ou reagentes residuais afetando portando a condutividade elétrica do material para estes pontos de transição.

Na Figura 8 são apresentadas as curvas das funções derivadas de primeira ordem da resistividade em função da temperatura versus a temperatura de amostras de Y-123: a) amostra após sinterização e b) amostra após processo de desoxigenação.

Figura 8 - Curva de derivada da resistividade elétrica pela temperatura versus a temperatura do composto Y-123.



Legenda: Amostra a) Y123 bem oxigenada e b) após processo de desoxigenação.
 Fonte: PUREUR *et al.*, 1993, p. 42.

Com base nestas medidas pode-se observar que a transição de fase ocorre em um menor intervalo de temperatura para a amostra bem oxigenada, enquanto a amostra com oxigenação incompleta de estequiometria $YBa_2Cu_3O_{0,55}$ ($\delta \cong 0,15$) (PUREUR *et al.*, 1993) apresentou uma maior largura de transição. Este método também tornou mais visível um outro pico destacando as duas etapas de transição conforme relatadas pela literatura (PUREUR *et al.*, 1993).

Os supercondutores de tipo *cuprato* também podem apresentar um comportamento anômalo deflagrado principalmente pela série de compostos do tipo $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, para $x=1/8$, no qual ocorrem fenômenos anômalos de transporte elétrico, também ocorrendo nos sistemas *cupratos* HTS que apresentam planos de cobre-oxigênio em sua estrutura, tais como aumentos na resistividade elétrica e supressão da supercondutividade nesta estequiometria (ADACHI; NOJI; KOIKE, 2001, p. 144524-1), tal como no sistema Y-123 (AKOSHIMA; KOIKE, 1998, p. 3654).

1.4 Histerese Magnética

Os materiais supercondutores de alta temperatura crítica (HTS) dada sua granularidade microestrutural, manifestam fracas ligações intergranulares do tipo Josephson, resultando em limitação da densidade de corrente crítica intergranular e redução da densidade de corrente crítica intragranular devido ao escoamento de fluxo de vórtices ativado termicamente (AL-MOHSIN *et al.*, 2018, p. 101). A microestrutura pode ser aperfeiçoada através de alterações nas rotas de sínteses dos compostos, tratamentos térmicos adotados em síntese e sinterização e introdução de *pinnings* (centros de “ancoramento”) artificiais, conforme reportado amplamente na literatura.

A medida de histerese magnética supercondutora consiste em manter o sistema na fase supercondutora, em uma temperatura constante inferior à temperatura crítica de transição supercondutora do composto e medir a resposta do momento magnético da amostra em função do campo magnético externo aplicado H de forma cíclica: H é aplicado a partir de valor zero até um valor máximo positivo $+H_{máx}$, que em seguida é reduzido na mesma taxa de variação até o valor $-H_{máx}$, que então inverte novamente o campo aplicado em uma taxa de variação positiva até o valor $+H_{máx}$ novamente, o que fecha o ciclo de medidas.

O “laço da histerese” corresponde a um efeito de supercondutores de tipo II que apresentam defeitos ou *pinnings* em sua estrutura. Este efeito deve-se ao fato que a resposta de momento magnético da amostra é diferente nos intervalos de magnetização em que H varia de 0 até $+H_{máx}$ em comparação ao mesmo intervalo medido ao reduzir o campo aplicado no mesmo passo, em que H é reduzido de $+H_{máx}$ até 0. Ou seja, as curvas de $M(H)$ não se sobrepõem com

o aumento e decréscimo do campo magnético H aplicado, apresentando uma largura vertical com dois valores $+M$ e $-M$ para dado valor de H .

A curva completa do laço de histerese magnética apresenta uma área interna cujo valor equivale à medida de dissipação de energia magnética na forma de calor devido ao movimento dos fluxos magnéticos (devido ao movimento e reorientação dos vórtices de Abrikosov) no supercondutor (SHARMA, 2015, p.60) e seu valor pode ser estimado a partir de uma curva de histerese magnética através da circulação (integral de linha fechada) do momento magnético em função do campo magnético externo que a amostra é submetida, dada por:

$$Q_{hys} = \oint M_{(H)} dH \quad (1)$$

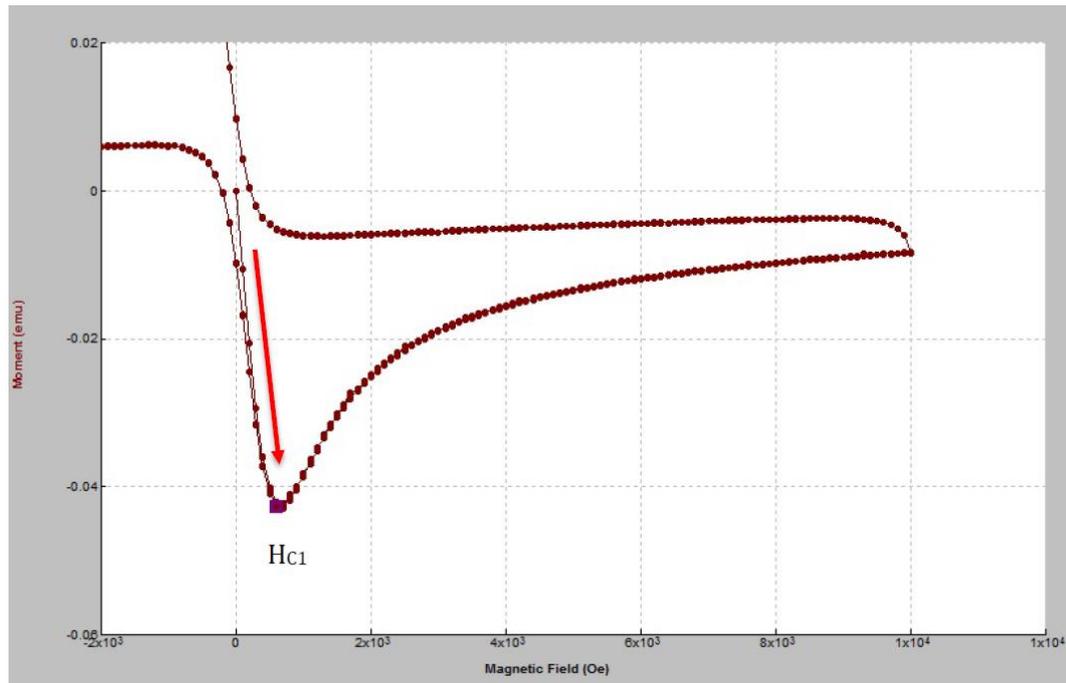
Em (1), Q_{hys} é o valor da energia dissipada, $M_{(H)}$ é o momento magnético em função do campo magnético aplicado e H é o campo magnético aplicado.

Em compostos supercondutores policristalinos, baixos valores de campo magnético “penetram” a amostra na forma de vórtices de Josephson, sendo o movimento destes a origem da perda de energia intergranular (ZIQ; HAMDAN; HARTHI, 1988. *In*: OSANURA; HIRABAYASHI, 1998, p.585).

Em amostras supercondutoras de tipo II, a curva de histerese magnética medida fornece o valor do primeiro campo magnético crítico H_{C_1} (Figura 9), valor este máximo de campo magnético externo aplicado em que o supercondutor apresenta comportamento diamagnético perfeito.

Neste ponto o momento magnético da amostra atinge seu valor mais negativo, blindando o campo magnético externo. Para um campo magnético externo aplicado maior que H_{C_1} , parte do fluxo magnético externo penetra na amostra, que se encontra em seu estado misto. A obtenção do primeiro campo magnético crítico propicia a escolha adequada do campo magnético a ser aplicado nas medidas das curvas de ZFC e FC, de acordo com a característica de cada amostra.

Figura 9 - Obtenção do primeiro campo magnético crítico H_{c1} em amostras diamagnéticas.



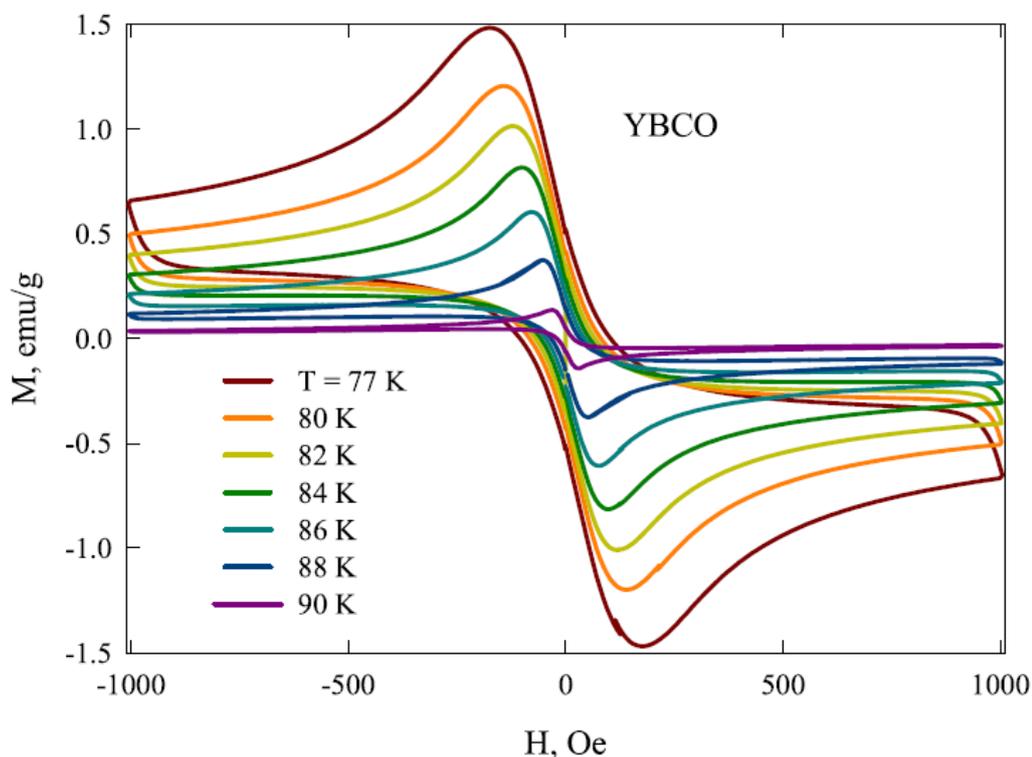
Ponto crítico H_{c1} de aproximadamente 600 Oe de amostra supercondutora.
 Fonte: TSUI; DILLEY, 2018.

Segundo Bean (1962, p. 250), são supercondutores do tipo “*hard*” os que apresentam geralmente a curva de histerese magnética, assim como propriedades supercondutoras em campos magnéticos de maior intensidade que os supercondutores de tipo “*soft*”, tendo diferenças em suas microestruturas também entre os dois tipos de supercondutores.

Em materiais supercondutores de tipo II, a curva de histerese reduz sua área com aumento de temperatura, quando realizada em um mesmo intervalo de campo magnético externo aplicado, até temperaturas menores que a temperatura crítica da amostra.

A Figura 10 apresenta curvas de histerese para uma amostra de Y-123 e claramente se observa que o material apresenta resposta magnética com maior intensidade nas a medidas em temperatura mais baixas.

Figura 10 - Medidas experimentais de $M(H)$ de amostra de Y-123 em diferentes temperaturas



Fonte: SEMENOV; BALAEV, 2018, p. 22.

Os *cupratos* supercondutores, por serem de tipo II, apresentam dois pontos críticos de campo magnético, e durante sua magnetização em temperatura constante exibem comportamento de histerese magnética devido à ação dos centros de *pinning*, que impedem ou minimizam o movimento dos vórtices que atravessam a amostra (BONURA, AGLIOLO GALLITTO; LI VIGNI, 2006, p.315). *Pinnings* decorrentes do processamento da amostra, sem aditivos aos compostos, podem ser defeitos estruturais como deslocamentos, truncamento no crescimento dos cristais, deficiência de oxigênio na estrutura ou defeitos relacionados a fases extras. Como as amostras dos compostos do sistema Y/TR-123 podem apresentar uma fase extra, a “fase verde” Y/TR_2BaCuO_5 , ou Y/TR-211, com exceção, vale ressaltar, do terra-rara neodímio, que apresenta a “fase marrom”⁶ $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$, Nd-422, os contornos de grão com estas fases secundárias melhoram o aprisionamento de vórtices (WESCHE, 2015, p.182).

⁶ A ficha catalográfica de difração de raios X desta fase até o fechamento deste estudo não se encontrava nos bancos de dados usuais, dado este relevante que será discutido mais adiante em resultados de refinamento Rietveld.

1.5 Densidade de corrente crítica

A densidade de corrente crítica J_c para um determinado valor de indução magnética H é tal que equilibra a força de Lorentz através da força de *pinning* F_p , dada na equação 2 (DEW-HUGHES, 1974, p. 293).

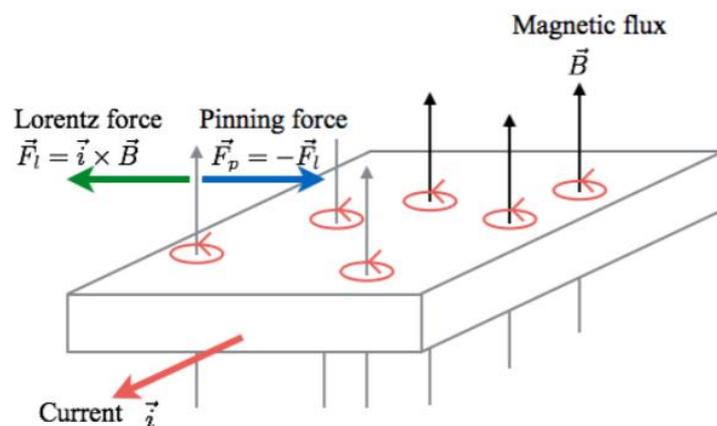
$$\vec{F}_p(B) = \vec{J}_c(B) \times \vec{B} \quad (2)$$

Sendo $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ e $\vec{B} \perp \vec{J}_c$, o módulo da densidade de pinning é dada por:

$$F_p(B) = J_c \cdot \mu_0 H \quad (3)$$

Se a força de Lorentz apresentar valor inferior à força de *pinning*, os vórtices ficam aprisionados na posição sem deslocamento, e caso apresente valor superior, para determinado campo aplicado, os vórtices poderão mover-se na estrutura. A Figura 11 esquematiza a atuação das duas forças em um composto supercondutor de tipo II submetido ao estado misto, no qual o campo magnético apresenta valor intermediário entre os valores de campo magnético críticos da amostra supercondutora de tipo II.

Figura 11 - Força de *pinning* em oposição à força de Lorentz



Fonte: SHIBATA; SAKAI, 2016, p. 3.

Nos compostos supercondutores reais, os centros de *pinning* adequados impedem ou minimizam o movimento dos vórtices, de acordo com a quantidade destes centros de

aprisionamento, assim como sua distribuição na estrutura sólida formada e o módulo da força destes centros para suportar o aprisionamento.

Os diferentes mecanismos de força de *pinning* podem ser organizados em modelos teóricos que explicam seu funcionamento, partindo do fato que em supercondutores de tipo II no estado misto – quando submetidos a um campo magnético externo de módulo compreendido entre os seus valores críticos – presume-se que as linhas de fluxo magnético dos vórtices sejam fixadas por interação com os centros de aprisionamento de vórtices, característicos da microestrutura do supercondutor (DEW-HUGHES, 1974, p. 293).

Assim, dada a diversidade de centros de *pinning*, mais de um mecanismo pode ser operante ao mesmo tempo em um tipo de material, tendo seus efeitos somados e produzindo assim, uma nova função de *pinning* (DEW-HUGHES, 1974, p. 302). Esta nova função será, portanto, única para cada amostra supercondutora obtida, dada sua microestrutura e método de medida.

Os centros de *pinning* podem ter como mecanismos que o originam flutuações de composição supercondutora, vacâncias, partículas não supercondutoras – inclusive isolantes elétricas (DEW-HUGHES, 1974). No sistema TR-123 partículas de fases secundárias deficientes de oxigênio tais como Y-211 e Nd-422 não supercondutoras também podem atuar como centros de *pinning* (HIGUCHI; YOO; MURAKAMI, 1999, p. 1522).

Bean (1962) propôs o cálculo da densidade de corrente crítica a partir dos dados de histerese magnética de uma amostra supercondutora em *bulk* cilíndrico, e este método posteriormente foi estendido para outros modelos geométricos, de acordo com a Tabela 1. Nesta tabela, são apresentadas as relações entre a largura de magnetização ΔM – extraída da curva de histerese magnética – e a densidade de corrente crítica J_c de amostras supercondutoras em função da forma geométrica da amostra e da direção do campo magnético externo que ela se encontra submetida.

Tabela 1 - Magnetização em estados críticos por geometrias e orientações de campo magnético aplicado.

Forma da amostra e direção do campo	$\Delta M (A \cdot m^{-1})$
Cilindro com diâmetro $2a$ com $B \parallel$ eixo	$J_c a/3$
Cilindro com diâmetro $2a$ com $B \perp$ eixo	$4J_c a/3 \pi$
Placa infinita com espessura d , $B \parallel$ face	$J_c d/2$
Barra quadrada ($d \times d$), $B \parallel$ eixo	$J_c d/6$
Barra quadrada ($d \times d$), $B \perp$ face	J_c^4
Esfera com raio a	$3\pi J_c a/32$
Disco, diâmetro $2a$, espessura d , $B \perp$ face	$J_c a/3$
Barra retangular de seção ($b \times d$ com $b > d$)	$(3b - d/12b) J_c d$

Legenda: Os resultados de magnetização são dados em $A \cdot m^{-1}$ e a densidade de corrente crítica, J_c , é dada em $A \cdot m^{-2}$, sendo as dimensões das amostras em metros.

Fonte: EVETTS, 1992, *apud* CURSINO, 2010, p. 189.

Através dos dados fornecidos por cada geometria de amostra na tabela acima, pode-se exprimir a relação entre ΔM e J_c em função deste fator geométrico de conversão, tendo em vista que ΔM é diretamente proporcional a J_c , e o fator geométrico G atua como constante de proporcionalidade de acordo com a geometria da amostra, tal que:

$$J_c = G \cdot \Delta M \quad (4)$$

As curvas de histerese permitem extrair o valor de ΔM pela diferença entre as medidas verticais de magnetização para determinado valor de campo magnético aplicado, conforme (5).

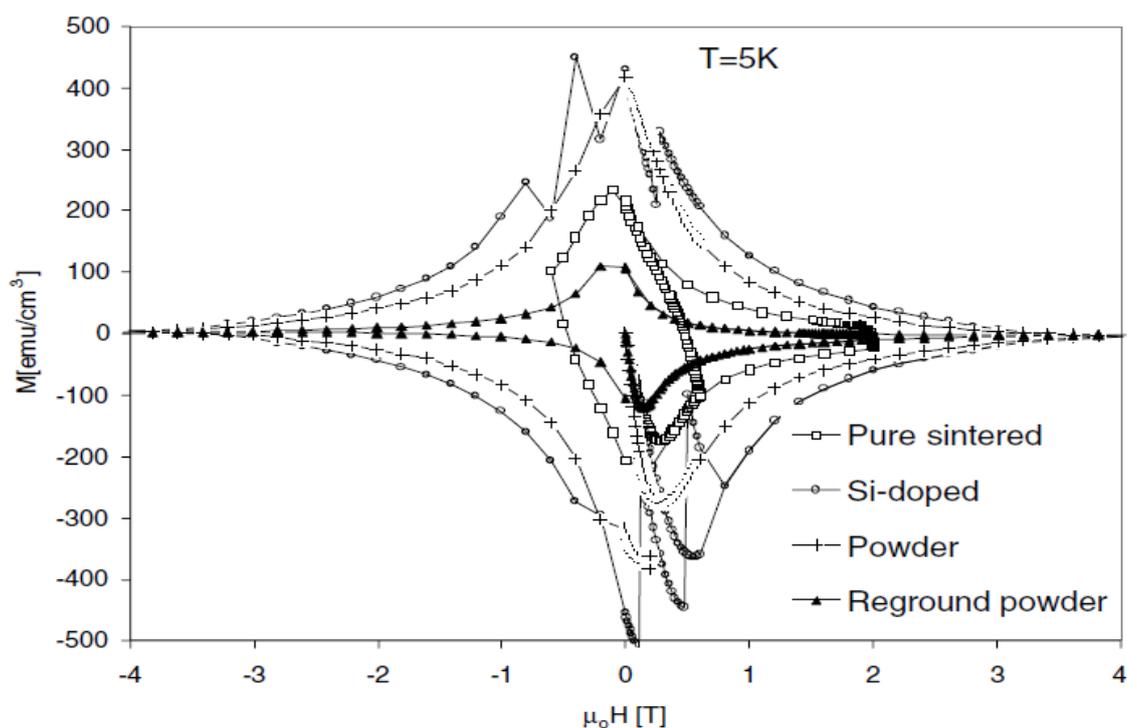
$$\Delta M = M^+ - M^-|_H \quad (5)$$

Sendo M^- e M^+ são os valores obtidos dos momentos magnéticos de resposta da amostra, medidos em mesmo valor de campo magnético externo H , ao aumentar o campo magnético externo e no retorno após atingir o campo magnético máximo limitado definido para a medida, respectivamente.

Estes modelos apresentados são aplicáveis em amostras maciças (“*bulk*”) sintetizadas. Não foi encontrado, durante a revisão bibliográfica realizada para esta Pesquisa de Tese, um fator G para uso em amostras no sistema TR-123 na forma de pó.

No estudo de Cimberle *et al.* (2001), foram realizadas medidas magnéticas de amostras supercondutoras do tipo II do sistema MgB_2 em pó. A Figura 12 apresenta os resultados deste estudo em temperatura de 5 K. Pode-se destacar as amostras puras sintetizadas, representadas na imagem por retângulos e amostras em pó após sintetização representadas por triângulos preenchidos. Nota-se que as curvas de histerese das amostras em pó após síntese identificadas pelos autores Cimberle *et al.* (2001) de *Reground Powder*, apresentam uma curva de histerese de menor amplitude, resultando em redução da densidade de corrente crítica, comparativamente às amostras em *bulk* sinterizadas (“*Pure Sintered*”). O estudo atribui a redução da J_c obtida pela curva de histerese magnética à variação de propriedades intrínsecas dos grãos por terem sido submetidos ao processamento para retomar ao estado de pó. A moagem dos *bulks* sinterizados de fato reduz as conexões intergranulares, além de favorecer múltiplas orientações cristalográficas dos grãos que passam a apresentar resposta magnética multidirecionais.

Figura 12 - Curvas de histerese magnética de compostos supercondutores em pó e bulk, puros e dopados.



Fonte: CIMBERLE *et al.*, 2001, p.45.

1.6 Força de *Pinning*

Para medidas de amostras supercondutoras em pó, se propõe o uso de uma grandeza reduzida adimensional de *densidade de força de pinning* f_p dada pela equação 6:

$$f_p = \frac{F_p}{F_{p\text{máx}}} \therefore f_p = \frac{\Delta M \cdot H}{(\Delta M \cdot H)_{\text{máx}}} \quad (6)$$

Sendo F_p a força de *pinning* (Eq. 3) dividida pelo seu valor máximo $F_{p\text{máx}}$, a fim de eliminar o fator geométrico G do cálculo da densidade de corrente crítica. O termo normalizante $F_{p\text{máx}}$ em cada medida é dado pelo ponto em que a força de *pinning* deverá ter como máximo o produto $(\Delta M \cdot H)_{\text{máx}}$.

Para o campo magnético externo, a normalização será feita com o valor do campo magnético externo $H_{\text{máx}}$ que maximiza da Força de *Pinning* $F_{p\text{máx}}$, de tal forma que se obtenha os pontos de $h = H/H_{\text{máx}}$.

$$h = \frac{H}{H_{\text{máx}}} \quad (7)$$

Estas funções dadas pelas equações 6 e 7 são amplamente utilizadas mesmo em materiais do tipo *bulk* (HIGUCHI; YOO; MURAKAMI, 1999, p. 1521). Para os supercondutores de alta temperatura crítica, os modelos teóricos frequentemente utilizados para analisar os gráficos das medidas de f_p versus h são dados pelas seguintes funções, dadas nas equações (8) a (10) (AL-MOHSIN *et al.*, 2018):

$$\Delta\kappa \text{ pinning: } f_p = 3h^2(1 - 2h/3) \quad (8)$$

$$\text{Normal point pinning: } f_p = 9/4 h(1 - h/3)^2 \quad (9)$$

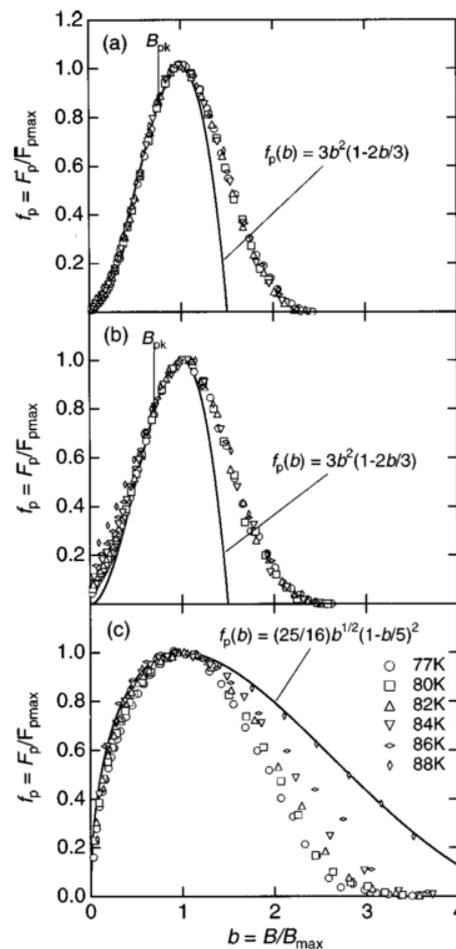
$$\text{Surface pinning: } f_p = 25/16 h^{1/2}(1 - h/5)^2 \quad (10)$$

A função de $\Delta\kappa$ *pinning* dada pela equação 8 é decorrente de flutuações de composição, deslocamentos não uniformes da estrutura do composto supercondutor formado (DEW-

HUGHES, 1974, p. 295), a função 9 que apresenta *Normal point pinning* relata os centros de *pinning* devido a partículas não supercondutoras no local, assim como metais, isolantes e ausência de matéria (vacâncias na estrutura) (DEW-HUGHES, 1974, p. 295). Por fim, a função de *Surface pinning* indica a presença de partículas de fases secundárias, tais como Y-211 e Nd-422 (HIGUCHI; YOO; MURAKAMI, 1999, p. 1522) sendo estas fases residuais deficientes de oxigênio não supercondutoras.

A Figura 13 a seguir apresenta medidas no plano $h \times f_p$ conforme as modelagens dadas de (8) a (10), mas para amostras de Nd-123 obtidas por métodos de preparo diferentes e em temperaturas diferentes, podendo-se notar a dependência da temperatura para os valores obtidos e o comparativamente a modelos teóricos de ajustes da força de *pinning*.

Figura 13 - Densidade de força de *pinning* reduzida em função de campo magnético normalizado



Fonte: HIGUCHI; YOO; MURAKAMI, 1999, p.1523.

2 EXPERIMENTAL

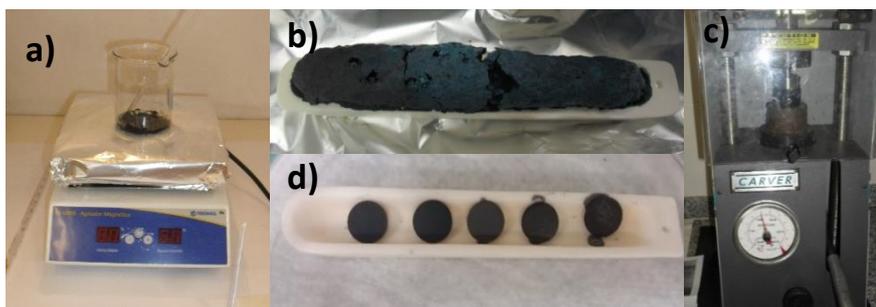
A proposta deste estudo, conforme definida no capítulo de revisão teórica, é o aprimoramento da obtenção do sistema Y/TR-123 através da rota úmida do método acetato. Este capítulo apresentará os procedimentos experimentais empregados na obtenção e caracterização microestruturais, elétricas e magnéticas dos compostos supercondutores processados através desta rota de preparo. As etapas experimentais foram realizadas nos laboratórios da Uerj e do CBPF.

2.1 Síntese e Sinterização

O procedimento experimental de obtenção das amostras supercondutoras desejadas do sistema Y/TR-123 usando o Método do Acetato, utilizando os reagentes em pó, compreende as seguintes etapas enumeradas pela ordem de sua realização e ilustrado nas fotos apresentadas na Figura 14:

- 1) Separação das quantidades estequiométricas dos reagentes em pó;
- 2) Moagem em gral de ágata com pistilo para misturar os reagentes;
- 3) Reação com solução de ácido acético glacial dos reagentes;
- 4) Secagem em estufa;
- 5) Resfriamento em refrigerador;
- 6) Maceração do composto precursor;
- 7) 1º tratamento térmico (síntese) em forno tubular em pó;
- 8) Maceração e pastilhamento do composto em prensa hidráulica;
- 9) 2º tratamento térmico (sinterização) em forno tubular na forma de pastilha.

Figura 14 - Etapas de preparo das amostras via acetato.



Legenda: Etapas de preparo das amostras via acetato: a) reação em solução de ácido acético dos reagentes em pó na placa aquecedora b) substrato obtido após primeiro tratamento térmico em pó no forno c) prensa dos substratos obtidos em pó após etapa de moagem manual em gral de ágata e d) pastilhas das amostras cerâmicas obtidas após segundo tratamento térmico em fluxo de oxigênio.

Fonte: A autora, 2019.

Para analisar a contribuição da introdução de átomos de neodímio no sítio do átomo de ítrio na estrutura cristalina, foram obtidas 5 amostras com diferentes dopagens de neodímio do sistema $(Y_{1-x},Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, sendo $x = 0; 0,1; 0,2; 0,5; e 1,0$.

Na primeira etapa, de separação das quantidades estequiométricas dos reagentes em pó, são pesadas as quantidades obtidas por cálculos estequiométricos para obtenção de um grama de cada composto final (1 g) em balança de alta precisão da quarta casa decimal dos reagentes, conforme a Tabela 2 apresenta. Os reagentes utilizados foram: óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de neodímio (Nd_2O_3), carbonato de bário ($BaCO_3$) e óxido de cobre (CuO). Os reagentes encontravam-se previamente armazenados em estufa, a fim de evitar umidade e possível alteração da quantidade de massa.

Tabela 2 - Massa (em gramas) dos reagentes utilizados em cada dopagem.

	Y_2O_3	Nd_2O_3	$BaCO_3$	CuO
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	0,1695	0	0,5924	0,3582
$(Y_{0,9}Nd_{0,1})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	0,1513	0,0250	0,5875	0,3553
$(Y_{0,8}Nd_{0,2})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	0,1334	0,0497	0,5828	0,3524
$(Y_{0,5}Nd_{0,5})Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	0,0814	0,1212	0,5688	0,3439
$NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	0	0,2332	0,5469	0,3307

Fonte: A autora, 2019.

Os reagentes são, em seguida, macerados (moídos e misturados) por cerca de 10 minutos apenas para obter um pó precursor da reação em ácido acético, de forma a contribuir para garantir a homogeneidade na reação. Iniciando a etapa de solução dos reagentes em uma solução de ácido acético glacial, o pó macerado nesta etapa é adicionado a um béquer contendo solução de ácido acético glacial (99,995% de pureza) em água destilada. Foi utilizada a solução de 2,5 ml de água destilada e 2,5 ml de ácido acético glacial.

Este conjunto é então aquecido através de uma manta de aquecimento, na temperatura de 70 °C, utilizando uma haste de vidro para misturar o conteúdo e garantir a homogeneidade da reação. O composto evolui para uma pasta viscosa de cor azul petróleo e então a reação se encerra, conforme apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Substrato após reação em solução de ácido acético glacial



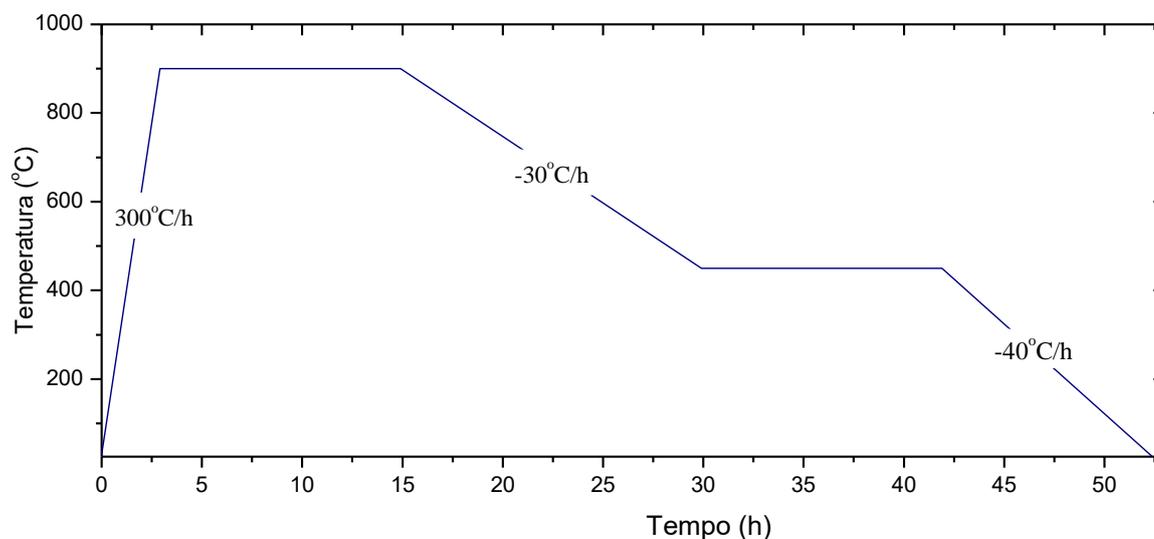
Fonte: A autora, 2019.

O conjunto béquer com a haste de vidro e os precursores em forma de pasta viscosa é levado para a estufa por 24h à temperatura de 100 °C (etapa de secagem em estufa), a fim de evaporar todo líquido do composto. A haste é mantida junto ao béquer por conter parte do substrato aderido em sua extremidade utilizada na mistura, conforme pode ser observado na Figura 15 acima.

Na quinta etapa, de maceração do composto precursor, é feito um choque térmico do composto, que é levado ao refrigerador por 10 minutos após ser retirado da estufa, facilitando sua retirada do béquer.

Utilizando o almofariz e pistilo de ágata, o composto é macerado até um pó bem fino por cerca de 30 minutos apenas (a reação em ácido acético viabilizou a homogeneidade dos reagentes previamente). O pó obtido nesta etapa de maceração é acomodado em cadinhos de alumina e então é realizada a etapa de síntese no primeiro tratamento térmico em ar atmosférico, em um forno tubular da marca Lenton com controlador de temperatura programável disponível no laboratório do CBPF. O primeiro tratamento térmico adotado está representado na Figura 16. A temperatura de síntese que as amostras foram submetidas foi de 900 °C por 12 horas, sendo resfriadas até atingir 450 °C, mantidas por 12 horas novamente. Após estes dois patamares, as amostras são resfriadas até a temperatura ambiente em uma taxa de -40 °C/h.

Figura 16 - Primeiro tratamento térmico realizado nos compostos em pó precursores.



Fonte: A autora, 2019.

Após o primeiro tratamento térmico, foi iniciada a etapa de maceração e pastilhamento do composto em prensa hidráulica da marca Carver e os pós foram retirados dos cadinhos e macerados por uma hora, obtendo-se um pó fino. Este pó foi prensado em um pastilhador de 13,00 mm de diâmetro utilizando uma prensa hidráulica, com a força aplicada de 5,0 toneladas-força. Foi realizada uma pausa de 20 minutos para garantir a acomodação dos grãos na pastilha e a pastilha obtida foi em seguida direcionada para a etapa de sinterização.

A etapa final de sinterização constitui-se de um segundo tratamento térmico em forno tubular, com sistema acoplado de fornecimento de oxigênio gasoso, com fluxo controlado por um borbulhador. Este sistema está esquematizado na Figura 17 e se mostrou necessário para que o composto, ainda deficiente de oxigênio, incorporasse este elemento em sua composição

para se obter a estrutura do tipo de rede ortorrômbica supercondutora e não a tetragonal semicondutora (deficiente em oxigênio).

A temperatura de sinterização do segundo tratamento térmico foi de 950 °C, mantido nesta temperatura por um tempo superior ao primeiro tratamento térmico, por 24 horas. Após esta etapa, as amostras são resfriadas à -30 °C/h até a temperatura de seu próximo patamar a 445 °C, sendo mantidas nesta temperatura novamente por 24 horas. Finalizando o tratamento térmico, à taxa de -100 °C/h as amostras são resfriadas até a temperatura ambiente.

Figura 17 - Esquema utilizado no forno tubular com controle de temperatura programável para tratamentos térmicos.



Legenda: Forno tubular da marca Lenton conectado a um sistema de fornecimento de oxigênio a um fluxo constante em: a) Regulador conectado ao cilindro de oxigênio; b) Controlador do fluxo de oxigênio que faz ajuste mais preciso do fluxo; c) Borbulhador que mostra o fluxo de oxigênio e d) Local onde se conecta a via de oxigênio ao tubo de quartzo dentro do forno tubular.

Fonte: A autora, 2019.

Cada pastilha retirada do forno após este tratamento térmico é o produto final cerâmico supercondutor, sendo submetidas às etapas de caracterização apresentadas a seguir.

2.2 Caracterização estrutural

A caracterização microestrutural foi realizada através do procedimento de difração de raios X do pó dos compostos, utilizando o difratômetro PANalytical modelo X'Pert PRO do laboratório multiusuário de raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), utilizando feixe de radiação de CuK_{α} ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), operando com tensão de 40 kV e corrente elétrica de excitação de 40 mA.

Uma parte de cada amostra foi pulverizada e colocada no porta amostra do difratômetro e foi obtida a difração em função da variação do ângulo 2θ . As medidas de difração foram obtidas na faixa de $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$, a temperatura ambiente com passo de $2\theta = 0,02^{\circ}$. Após obter o difratograma de raios X, o resultado foi comparado ao padrão de fichas cristalográficas da “*Inorganic Crystal Structure Database*” (ICSD) disponível através do Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Após identificar as fases presentes, os difratogramas foram submetidos ao refinamento das estruturas cristalinas utilizando método de Rietveld. Detalhes deste refinamento serão apresentados no capítulo 3, de resultados.

Através do refinamento da estrutura cristalina obtida utilizando o método de Rietveld será possível extrair as informações estruturais de fases cristalinas presentes na amostra, como parâmetros de rede cristalográficos e grupo espacial de cada amostra com diferentes dopagens de Neodímio na estrutura.

2.3 Resistividade Elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram executadas através do método das 4 pontas (GIROTTO; SANTOS, 2002). Este método consiste em utilização de quatro contatos elétricos paralelos ao longo de uma barra do material, sendo medida a diferença de potencial elétrico entre os dois pontos internos V^+ e V^- , para um valor determinado de corrente elétrica (i) que atravessa o material nos contatos elétricos mais externos I^+ e I^- . A Figura 18 apresenta esta montagem para um dos materiais medidos e identifica os contatos elétricos no porta amostra do

equipamento. As amostras foram cortadas em paralelepípedos conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Montagem experimental para realizar medidas elétricas R(T) nas amostras.



Legenda: Esquema experimental de contatos elétricos em uma amostra do sistema RE-123, utilizando fio de platina e tinta prata.

Fonte: A autora, 2019.

O procedimento de preparo da amostra para esta medida é feito com auxílio de microscópio óptico, tendo em vista que os contatos elétricos e o material são de tamanho reduzido. Os contatos elétricos são realizados utilizando fio de platina com 99,95% de pureza, 25,00 μm de espessura da marca Alfa Aesar, soldados com pasta de prata da Alfa Aesar com 99,99% de pureza.

Para se obter um bom contato elétrico, foi necessário o procedimento de desbastar a superfície das amostras utilizando-se uma lâmina de bisturi no local do contato elétrico, visto que a camada externa do composto supercondutor pode sofrer uma oxidação em contato com o ar e não apresentar um bom contato elétrico, conforme desejado. Após este polimento com a lâmina de bisturi, aplicou-se uma pequena camada de pasta de prata no local do fio, então é realizado o contato elétrico com o fio de platina na superfície da amostra.

Os contatos são verificados após a secagem da pasta de prata utilizando-se um ohmímetro, em temperatura ambiente, antes de ser instalado no equipamento de medida. Caso a resistência elétrica entre os contatos apresentasse um valor superior à resistência elétrica entre as extremidades da barra do material, seria indicativo de que o contato elétrico não é de boa qualidade, sendo necessário refazê-lo.

O porta amostra é instalado em um sistema de *Cryocooler* da Janis, no CBPF, apresentado na Figura 19 que permite medidas em até quatro canais em uma mesma taxa de variação (“rampa”) de temperatura. Este sistema funciona com ciclo de refrigeração fechado, modelo SHI-950T-5, com controlador de temperatura Lakeshore 336 mediado por um *software* controlador de temperatura desenvolvido por pesquisadores do CBPF, sendo feita pressão de alto vácuo, com mínimo de 10^{-5} Torr (Janis Research Company, p.2).

Para a realização das medidas devem ser realizadas soldas elétricas de boa qualidade entre os contatos elétricos de cada medidor (tensão elétrica, corrente elétrica) com o sistema de medida. Esta etapa apresenta elevado grau de dificuldade e precisou ser refeito diversas vezes para se obter uma medida de qualidade. Muitas vezes a solda rompeu em baixa temperatura em um (ou alguns) dos contatos elétricos e até mesmo nos contatos elétricos das amostras. As medidas foram realizadas a partir de baixa temperatura, de 4,5 K até temperatura ambiente em torno de 300 K.

Figura 19 – Equipamento da Janis utilizado para medidas de resistência elétrica.



Fonte: A autora, 2019.

Após a obtenção da curva de resistência elétrica, foram medidas as dimensões geométricas das amostras, previamente lapidadas para formatos de paralelepípedos a fim de

facilitar a medida da área da seção transversal. Suas medidas foram obtidas utilizando microscópio óptico garantindo assim boa precisão das medidas. Através da segunda lei de Ohm (equação 11), estimaram-se as medidas de resistividade elétrica de cada amostra.

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (11)$$

Onde: R : resistência elétrica da amostra entre os terminais da corrente elétrica;

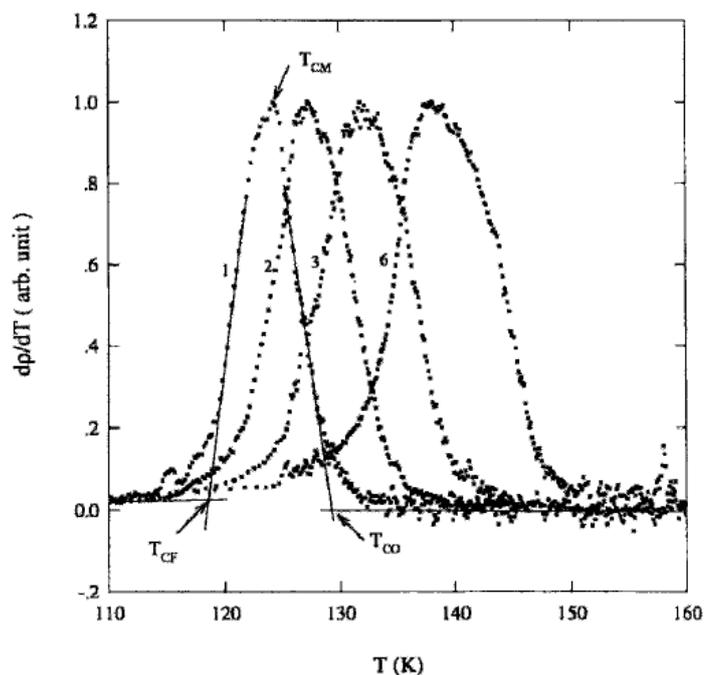
ρ : resistividade elétrica da amostra;

L : distância entre os contatos elétricos de tensão elétrica;

A : área da seção transversal percorrida pela corrente elétrica.

Uma vez obtidas as curvas de resistividade elétrica em função da temperatura, a curva foi derivada em primeira ordem e obtida, portanto, a curva no plano $T \times d\rho/dT$, sendo T a temperatura da amostra e ρ a resistividade elétrica da amostra associada a temperatura em cada ponto. Esta curva possibilita obter os valores com maior precisão das temperaturas críticas ao iniciar a transição (T_{con}), no meio da transição supercondutora (T_{CM}) e ao completar a transição (T_{CF}), como apresentada pela Figura 20.

Figura 20 - Curvas de $d\rho/dT$ de composto supercondutor e pontos críticos.



É interessante distinguir estes valores críticos para possibilitar adequações de aplicações práticas destes materiais, tendo em vista que suas propriedades elétricas e magnéticas se alteram criticamente com pequenas oscilações em torno destes pontos críticos.

2.4 Medidas Magnéticas

Para realização das medidas magnéticas, um pedaço de massa entre 20 e 25 mg do *bulk* de cada amostra foi cortado e macerado. Na forma de pó, permite que orientações dos domínios magnéticos dos grãos sejam dispostas de forma aleatória, melhorando a resposta magnética detectável do material.

As medidas magnéticas foram realizadas no equipamento Versalab da *Quantum Design*, no CBPF (Figura 21), que permite medidas desde temperaturas de 50 K até 400 K.

Figura 21 – Equipamento Versalab utilizado para as caracterizações magnéticas.



Fonte: A autora, 2019.

Uma pequena quantidade de amostra em pó (aproximadamente 20 mg em cada material) foi inserida no porta-amostra conforme a Figura 22 em que o porta-amostra cilíndrico confina a amostra em pó prensado. O porta-amostra é fixado a uma haste metálica que, então, é inserida na câmara do equipamento. São realizados os procedimentos para obter alto vácuo na câmara em temperatura ambiente, para em seguida prosseguir com o resfriamento da amostra.

Figura 22 – Porta-amostra do Versalab para medidas magnéticas.



Fonte: A autora, 2019.

A caracterização magnética das amostras foi feita a partir de duas medidas: uma é a de curva de histerese magnética, $M(H)$; e a outra é a de variação da magnetização com a temperatura, $M(T)$, iniciando tanto com campo aplicado nulo, ou *Zero Field Cooling* (ZFC) como com campo aplicado, ou *Field Cooling* (FC).

A medida de histerese, conforme discutido na revisão bibliográfica, consiste em manter o sistema em uma temperatura constante abaixo da temperatura de transição supercondutora e medir a resposta do momento magnético M da amostra em função do campo magnético externo aplicado, sendo este variado a partir de zero, realizando o “laço da histerese” entre um campo magnético determinado positivo $+H_{máx}$ e negativo $-H_{máx}$. Com esta medida se determinam o H_{c1} e, de maneira indireta, a densidade de corrente crítica média intragranular J_c . As medidas foram realizadas à temperatura de 50 K para todas as amostras, sendo esta temperatura adotada por ser a mais baixa disponível pelo equipamento na qual as amostras deste estudo se encontram na fase supercondutora.

As medidas de $M(T)$ em ZFC e FC consistem em medidas de momento magnético da amostra em função de sua temperatura variável, para determinado valor aplicado de campo magnético fixo inferior ao segundo campo magnético crítico em toda medida, para se obter a temperatura de irreversibilidade magnética.

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) tem seu funcionamento baseado em um feixe de elétrons que incide sobre uma pequena superfície da amostra em análise, permitindo analisar a aparência tridimensional da imagem rapidamente. As amostras foram submetidas à análise em um MEV a fim de se acompanhar a estrutura de formação de grãos e contorno de grãos em suas etapas de síntese e resultado final.

Foi utilizado o equipamento de microscopia eletrônica de varredura da marca HITACHI modelo TM3000 (Figura 23), disponibilizado no Laboratório de Materiais e Dispositivos Supercondutores (LMDS) da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ)⁷.

Figura 23 - MEV utilizado para caracterização microestrutural das amostras.



Fonte: A autora, 2019.

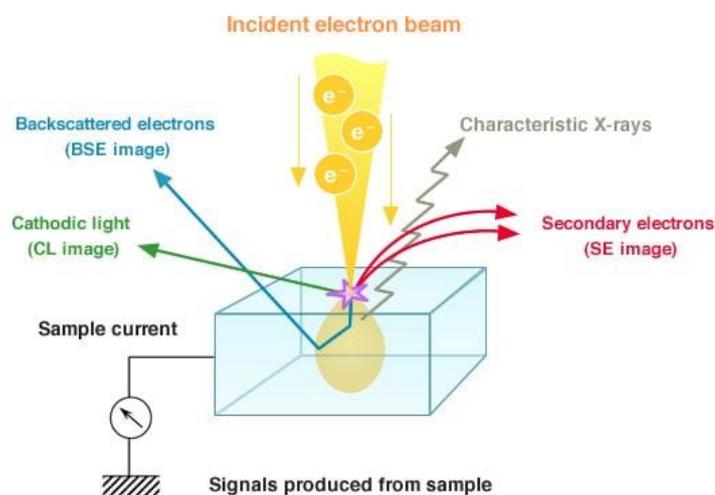
O funcionamento do MEV baseia-se em uma fonte de canhão de elétrons, um fio que possui uma ponta afiada com um raio de cerca de 100 nm, suportada por um grampo de tungstênio emitindo elétrons de um potencial elétrico negativo enquanto a amostra encontra-se em um potencial elétrico positivo. Neste equipamento o emissor de elétrons é composto de um

⁷ Financiado através do projeto SUPERCABOS pelas empresas PeD ANEEL, CEMIG D, CEMIG GT, CTEEP, TAESA e TBE.

filamento de tungstênio, que apresenta uma resistência mecânica superior ao filamento mais convencional de LaB₆. Quando um potencial negativo é aplicado ao catodo, o campo elétrico é concentrado pela ponta. A barreira de potencial é reduzida em altura e fica estreita de forma que os elétrons são tunelados através desta porta e saem do catodo. O sistema funciona em ambiente de baixa pressão de vácuo de 10^{-8} Pa.

Os elétrons tunelados pelo sistema deste equipamento atingem a superfície da amostra e realizam colisões inelásticas e elásticas, sendo que a primeira resulta em espalhamento de elétrons secundários em até cerca de 5 nm de profundidade da amostra, que interagem principalmente com os núcleos dos átomos da amostra em análise, enquanto os choques elásticos resultam em elétrons retroespalhados. (Figura 24). Para formação das imagens pelo MEV, os elétrons secundários detectados são os principais responsáveis pela formação da topografia da amostra.

Figura 24 - Elétrons que originam a imagem do MEV.



Fonte: HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORPORATION.

As amostras deste estudo foram analisadas à temperatura ambiente, fora da fase supercondutora. Nesta situação, conforme medidas de resistividade elétrica apresentadas anteriormente, as amostras não se apresentam como bons condutores elétricos. Entretanto, a qualidade das imagens obtidas não foi prejudicada, mesmo as amostras não tendo sido submetidas à deposição de filmes condutores tendo em vista que o escoamento de elétrons ainda foi mantido através da amostra.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. As amostras foram investigadas e caracterizadas em suas propriedades estruturais (cristalográficas), microscópicas, espectroscópicas, elétricas e magnéticas em diversas etapas de preparo e da obtenção final. Para melhor organização, os resultados serão apresentados em subtítulos referentes à cada técnica de caracterização e de preparo (método de estado sólido e de acetato).

3.1 Caracterização estrutural

A caracterização estrutural dos compostos foi realizada através de difração de raios X dos compostos. Para isso, uma pequena porção de cada amostra de cerca de 50 mg foi macerado em almofariz de ágata, obtendo-se um pó fino. Os dados foram coletados no modo *spin*, no qual o porta-amostra era mantido em rotação com velocidade angular constante durante a coleta de dados, com a finalidade de reduzir orientação preferencial dos grãos que pode ocorrer com o porta amostra fixo. Também foram tomadas precauções para realização das medidas ao dispor o conteúdo em pó da amostra para minimizar as orientações preferenciais.

Foi realizado um refinamento da estrutura cristalina do composto através do Método de Rietveld (RIETVELD, 1969) utilizando o *software* livre *FullProf* permitindo obter uma curva de ajuste com base em uma ou mais fases de estruturas cristalinas armazenadas no banco de dados *International Centre for Diffraction Data* (ICDD), com alto grau de confiabilidade.

O resultado encontra-se apresentado na Figura 25 a seguir para os compostos estudados $(Y_{1-x}, Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, sendo (a) $x=0$; (b) $x=0,1$; (c) $x=0,2$; (d) $x=0,5$ e (e) $x=1,0$. Os pontos circulares em preto são as medidas observadas, a linha vermelha é o ajuste dos valores teóricos, a linha azul é a diferença entre os valores observados e ajustados, os planos indicados na cor rosa são referentes aos planos de Bragg *hkl* de Y/TR-123. As setas indicam a posição das fases secundárias na Figura 25e) e os planos *hkl* referentes à fase supercondutora são indicados na Figura 25 a), sendo estes muito pequenos em comparação aos picos da estrutura cristalina supercondutora formada.

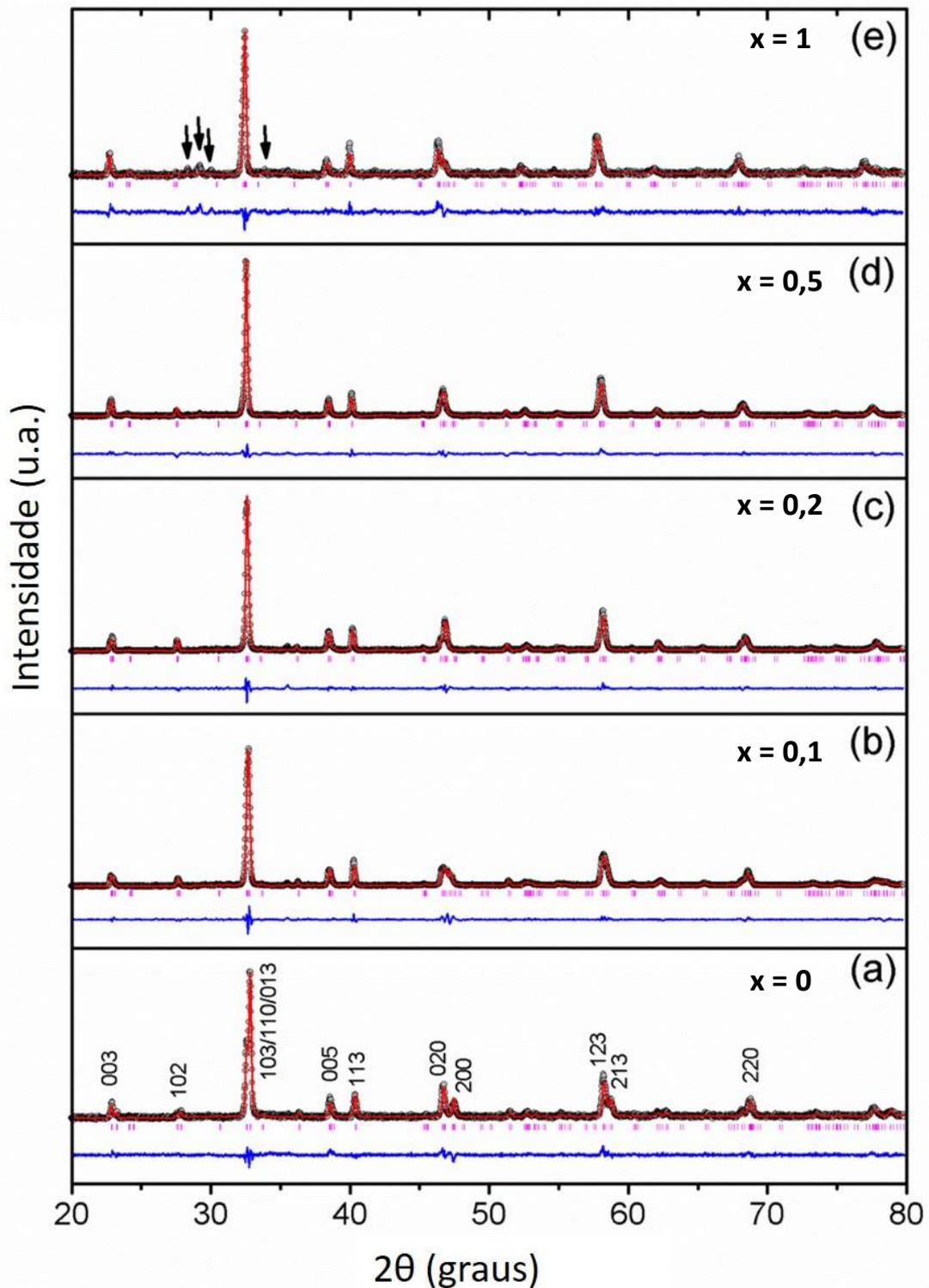
O refino da fase principal foi comparado com a ficha cristalográfica ICDD número 081175 do banco de dados do Centro Internacional de Difração (JCPDS). A análise dos dados de difração de raios X revelou também pequenos picos indicando a presença de fases secundárias não supercondutoras em quantidades desprezíveis em relação à fase principal dos compostos. Sendo assim, estas fases secundárias não foram refinadas. Para a amostra YNd0 (que não contém neodímio na composição), apenas a fase secundária verde tetragonal secundária Y_2BaCuO_5 , foi observada com picos de baixa intensidade. As amostras de composições intermediárias de neodímio no sítio de ítrio, YNd01, YNd02 e YNd05 apresentaram as fases secundárias Y_2BaCuO_5 e $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$, também em pequena quantidade. A amostra YNd10 apresentou somente a fase marrom $Nd_4Ba_2Cu_2O_{10}$.

O refinamento dos dados de difração de raios X fornece os parâmetros de rede das células unitárias das amostras, resultando num aumento de volume unitário com a dopagem de neodímio, conforme Tabela 3. Este é um resultado esperado, pois a substituição gradual de neodímio, que apresenta maior volume atômico, na composição implica em aumento real da célula unitária.

Os resultados de refinamentos obtidos apresentam bom acordo com a literatura, sendo os parâmetros de rede reportados para $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: $a = 3,856(2) \text{ \AA}$, $b = 3,870(2) \text{ \AA}$, $c = 11,666(3) \text{ \AA}$ e grupo espacial $Pmmm$ (SCHNEEMEYER *et al.*, 1987). Para o composto $NdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$: $a = 3,9112(2) \text{ \AA}$, $b = 3,8590(1) \text{ \AA}$, $c = 11,7412(6) \text{ \AA}$ e grupo espacial $Pmmm$ (TAKITA *et al.*, 1988).

Os parâmetros de rede resultantes (Tabela 3) do refinamento de Rietveld aumentam conforme a dopagem de neodímio é incrementada na estrutura, aumentando o volume da célula unitária conforme reportado pela literatura, pois o átomo de neodímio apresenta raio iônico ($r_{Nd}=98,3 \text{ pm}$) superior ao do átomo de ítrio ($r_Y=90,0 \text{ pm}$).

Figura 25 - Difratoograma de raios X das amostras.



Legenda: Difratoograma após refinamento Rietveld do sistema $(Y_{1-x},Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, sendo (a) $x=0$; (b) $x=0,1$; (c) $x=0,2$ (d) $x=0,5$ e (e) $x=1,0$. Os pontos circulares em preto são os valores experimentais, a linha vermelha indica o ajuste de valores teóricos esperados, a linha azul é a diferença entre os valores observados e ajustados, as linhas verticais (abaixo do difratograma) na cor rosa formam o padrão de Bragg referente a à fase Y/TR-123. As setas indicam a posição das fases secundárias e os planos hkl referentes à fase supercondutora são indicados.

Fonte: A autora, 2019.

Tabela 3 - Parâmetros cristalográficos das amostras de $(Y_{1-x}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

x	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
0	3,830(6)	3,886(1)	11,668(1)	173,697
0,1	3,852(4)	3,879(4)	11,687(9)	174,682
0,2	3,872(1)	3,879(5)	11,705(2)	175,830
0,5	3,880(5)	3,891(8)	11,705(5)	176,786
1,0	3,883(4)	3,914(1)	11,757(1)	178,683

Resultados dos refinamentos de difração de raios X das amostras.

Fonte: A autora, 2019.

A Tabela 4 apresenta os fatores de qualidade de refinamento. Nota-se que o resultado do fator de qualidade χ^2 apresentou bom ajuste e qualidade das amostras, em especial para as amostras YNd0 e YNd10

Tabela 4 – Fatores de qualidade de refinamento dos difratogramas de raios X da série das amostras $(Y_{1-x}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

x	$R_p(\%)$	$R_{wp}(\%)$	$R_e(\%)$	χ^2
0	31,9	24,2	19,4	1,548
0,1	18,6	16,4	8,83	3,438
0,2	17,5	14,9	8,78	2,860
0,5	18,0	16,4	8,49	3,746
1,0	43,5	33,3	23,7	1,978

Resultados dos refinamentos de difração de raios X das amostras. R_p , R_{wp} , R_e e χ^2 são fatores de qualidade do ajuste Rietveld.

Fonte: A autora, 2019.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

A análise microscópica realizada tem como objetivo analisar a evolução do tamanho médio de grão formado em função da quantidade de neodímio na estrutura, sua disposição pela estrutura analisada, formação e distribuição de poros ao longo da amostra e a morfologia do crescimento de planos cristalinos.

Sendo assim, foi possível comparar os efeitos do uso do método de preparo via ácido acético e o método convencional por reação de estado sólido e alterações para diferentes dopagens de neodímio em substituição ao ítrio.

Estimou-se o tamanho médio de grão em cada etapa através das imagens obtidas no MEV utilizando o *software* gratuito ImageJ Ops (RUEDEN *et al.*, 2016), que foi desenvolvido para atuar em imagens de microscopia eletrônica de varredura e permite calibrar a escala da imagem e realizar medidas e fazer correções nas imagens para uma melhor visualização dentre outras atribuições.

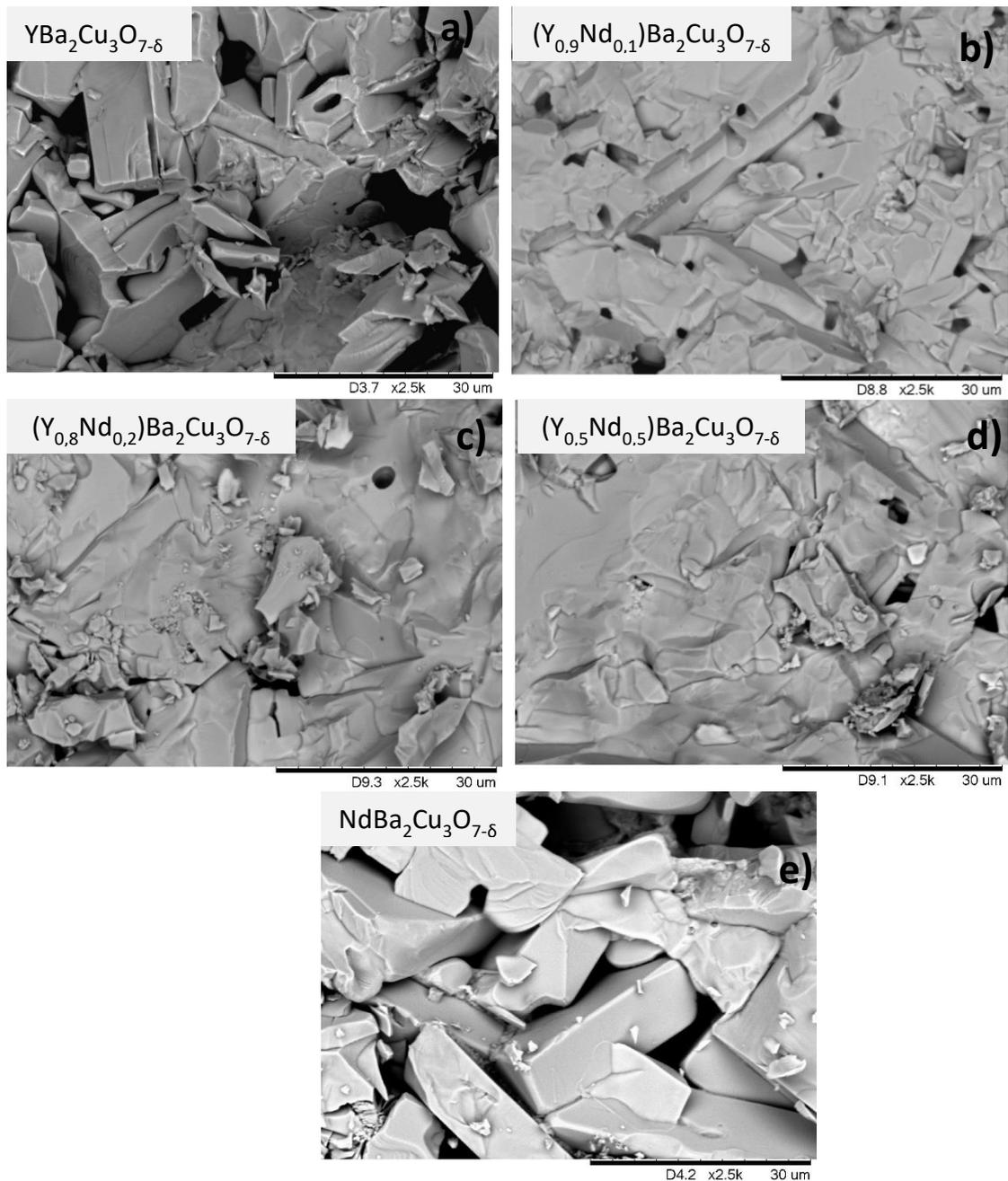
Para a estimativa de tamanho médio de grão, após a calibração de cada imagem, foram realizadas medidas dos grãos e tabulação dos resultados, numa amostragem de cerca de 100 medidas para cada amostra analisada. Os resultados serão apresentados neste tópico em um gráfico evolutivo para cada amostra ao final do tópico.

Em sequência às análises microscópicas no MEV, foi realizada análise semiquantitativa através de espectroscopia por energia dispersiva (EDS), sendo possível identificar a composição atômica nas amostras em grãos finais e etapas intermediárias.

Foram observadas as áreas das secções transversais de duas categorias de compostos, sendo eles: I) compostos obtidos pela rota *acetato*, YNd0, YNd01, YNd02, Ynd05 e YNd10 após etapas de síntese e sinterização e II) substratos de YNd0 e YNd10 intermediários via estado sólido e acetato e amostras finais após síntese e sinterização.

Para compostos da categoria I, foram seccionadas perpendicularmente as amostras após o segundo tratamento térmico de sinterização. Na Figura 26 são apresentadas as micrografias obtidas em uma ampliação de 2.500 vezes da área da seção transversal das amostras, sendo selecionadas áreas das amostras com maior padrão de repetição, que identificam como padrão da amostra, podendo ser observado que os compostos com dopagens de neodímio apresentaram maior contorno de grão e menor porosidade, enquanto os compostos apenas com um dos terras-raras apresentaram maior porosidade. Portanto, a introdução de neodímio enquanto dopante do composto contribuiu para aumento das superfícies de contato intergranulares (maior densidade).

Figura 26 - Imagens obtidas por MEV dos compostos YNd123, ampliação de 2500x.



Legenda: Imagem obtida por MEV das amostras $(\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sendo $x =$ (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,2 (d) 0,5 e (e) 1,0.

Fonte: A autora, 2019.

Não se pode concluir diretamente que as amostras que apresentam menor porosidade e, portanto, maior conexão entre os grãos, apresentará melhores respostas elétricas e magnéticas diretamente, tendo em vista que a resistividade elétrica de cada composto depende da estrutura cristalina formada.

A Figura 27 apresenta o resultado da análise semiquantitativa das amostras obtidas via acetato por EDS. Esta etapa de caracterização foi considerada apenas como método qualitativo, devido a não precisão na quantificação das amostras através deste método.

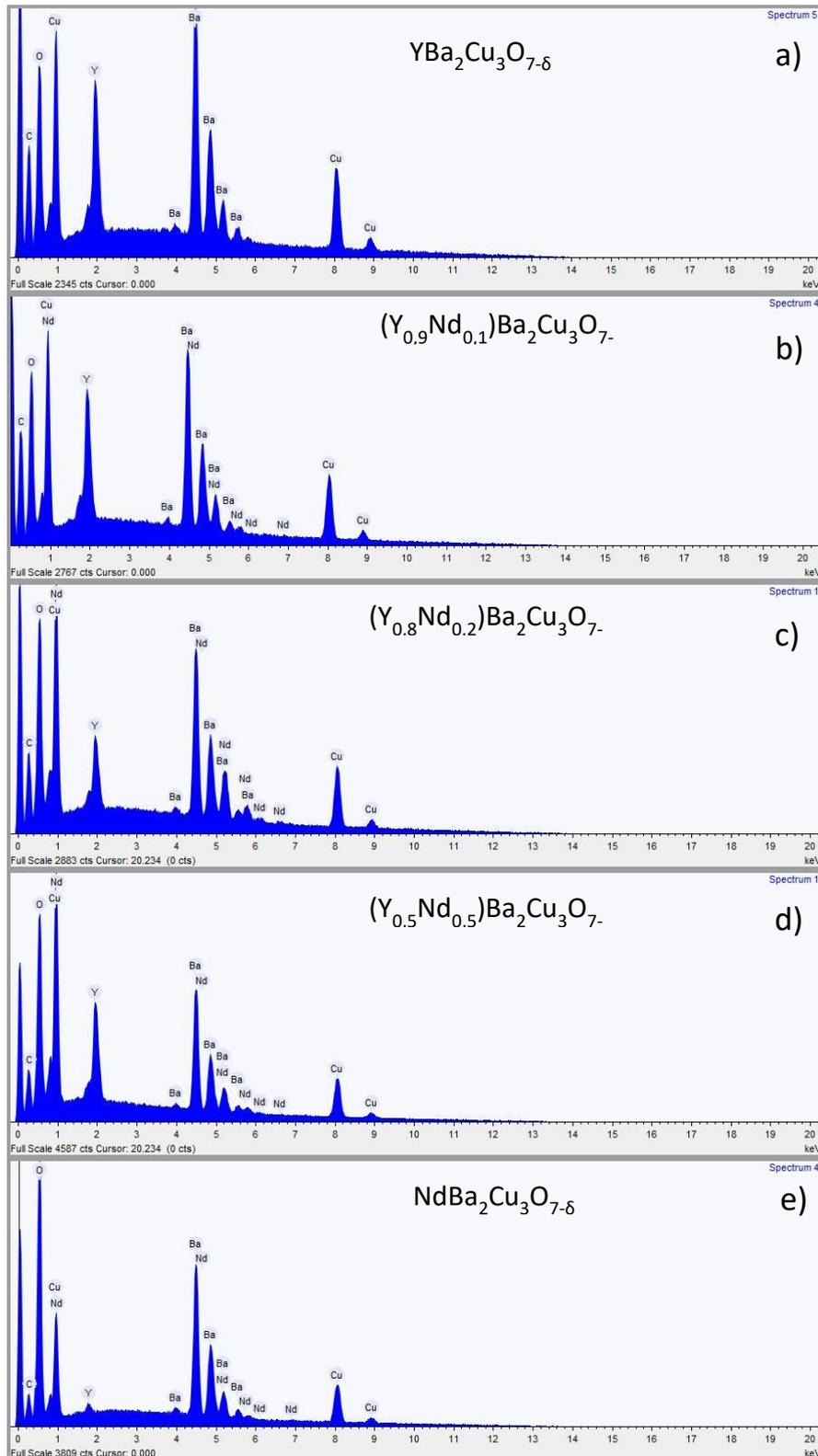
Pode-se observar nas imagens da Figura 27 uma gradual redução da presença de ítrio conforme aumenta a dopagem de neodímio que o substitui em seu sítio. O ítrio também está presente de forma residual na amostra YNd10, sendo uma contaminação provavelmente do compartilhamento do pastilhador, sendo este de uso exclusivo das amostras deste sistema TR-123. Desta forma, não interfere significativamente no desempenho da amostra YNd10 inclusive por pertencer ao mesmo sistema em permutação com neodímio.

É possível notar a presença do átomo de carbono em todas amostras. Apesar de sua presença na composição ser reportada como um aspecto que interfere na supercondutividade dos materiais cerâmicos, não foi em quantidade suficiente detectável através da caracterização por difração de raios X apresentada no tópico 3.1. Carbono é frequentemente reportado em outras análises por EDS por não ser de precisa detecção.

Conforme descrito no capítulo 2, no tópico de síntese dos compostos deste estudo, os reagentes precursores da cerâmica supercondutora foram submetidos a uma reação em solução de ácido acético glacial, que atuou como catalisador do processo da reação entre os reagentes, tornando mais rápida a homogeneização do substrato. Este substrato foi colocado em estufa para secagem por um dia (24 horas). A fim de observar a estrutura cristalina deste substrato intermediário, foram obtidas duas amostras adicionais do sistema YNd123 para os dois extremos de dopagem, sendo YNd0 (apenas ítrio no sítio do terra-rara) e YNd10 (apenas neodímio no sítio do terra-rara), que foram prensados a 2 toneladas-força e analisadas no MEV.

A Figura 28 apresenta as imagens microscópicas em ampliação de 500 vezes destes substratos intermediários dos compostos YNd0 e YNd10, sendo possível notar que as imagens apresentam um brilho maior que as imagens das amostras analisadas após o primeiro e segundo tratamentos térmicos – que serão apresentadas na sequência – tendo em vista que estas amostras não são boas condutoras elétricas.

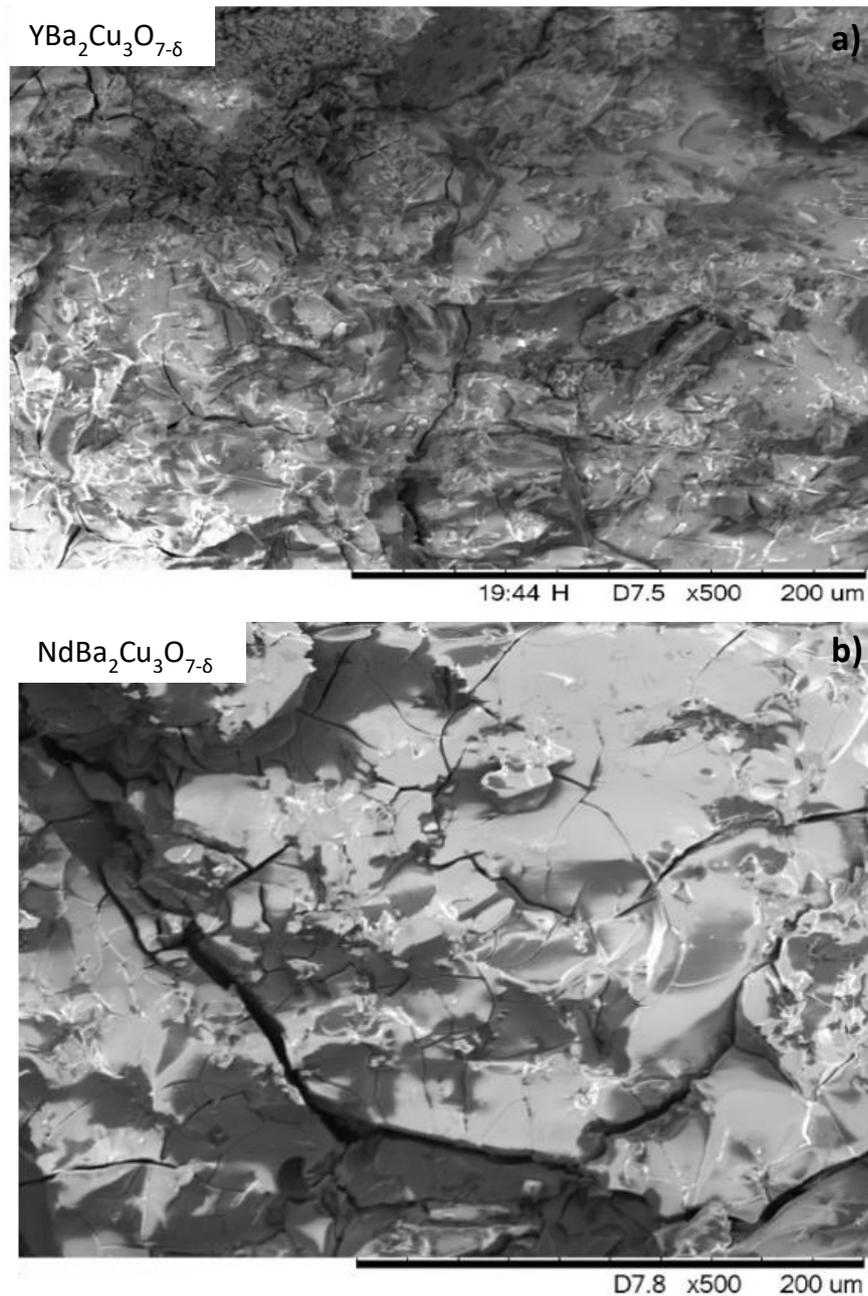
Figura 27 - Espectroscopia por dispersão das amostras finais



Legenda: Análise qualitativa via EDS das amostras obtidas via acetato finais de $(Y_{1-x}, Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, sendo $x = (a) 0; (b) 0,1; (c) 0,2 (d) 0,5$ e $(e) 1$.

Fonte: A autora, 2019.

Figura 28 - MEV das amostras intermediárias YNd0 e YNd10

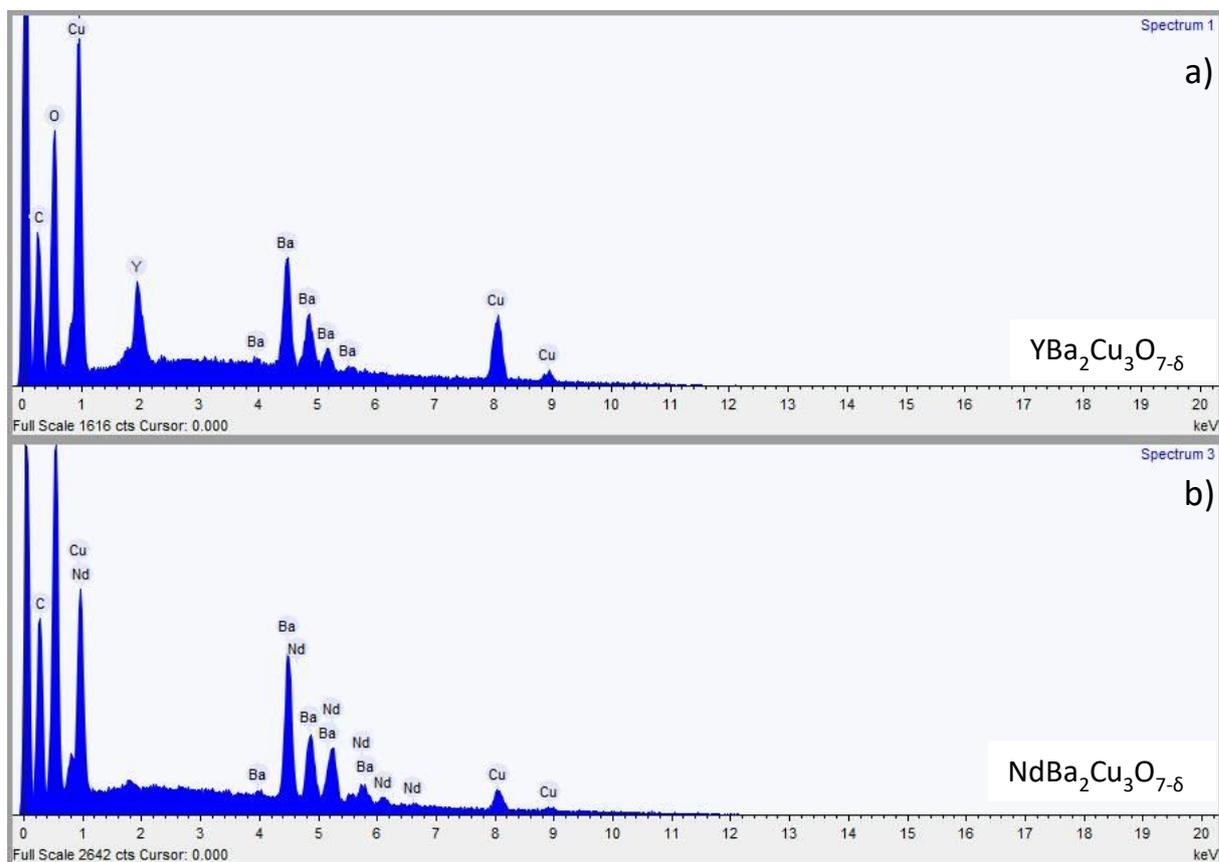


Legenda: Imagem obtida por MEV das amostras intermediárias de $(\text{Y}_{1-x},\text{Nd}_x)\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sendo $x =$ (a) 0 e (b) 1, após reação química em solução de ácido acético, secagem e prensa.

Fonte: A autora, 2019.

Nesta etapa intermediária após a reação em solução de ácido acético, as amostras YNd0 e YNd10 também foram analisadas semiquantitativamente no EDS a fim de observar a evolução química conforme a Figura 29.

Figura 29 - Espectros de medidas via EDS das amostras após reação em solução de ácido acético.



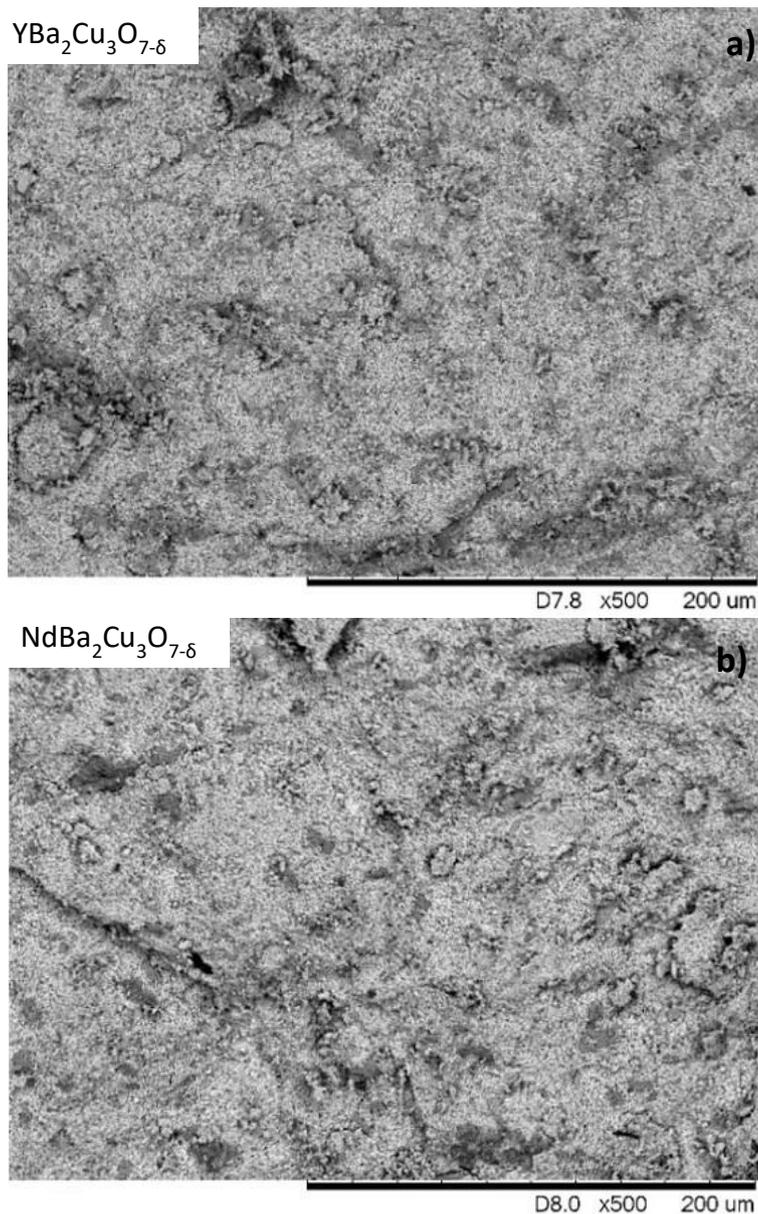
Legenda: Análise qualitativa via EDS das amostras obtidas via acetato após reação em solução de ácido acético ($\text{Y}_{1-x}\text{Nd}_x$) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, sendo $x =$ (a) 0; (b) 1.

Fonte: A autora, 2019.

Com a finalidade de um critério comparativo entre o método acetato para um método convencional obtido através de mesmos reagentes, amostras de Y123 e Nd123 foram preparadas via Estado Sólido.

A Figura 30 apresenta em ampliação também de 500 vezes a micrografia destas amostras Y123 e Nd123 em sua primeira etapa de preparo, após somente o processo de moagem dos reagentes em almofariz de ágata por uma hora, para cada composto. Para realização das medidas em MEV, estes substratos foram prensados e submetidos a análise no MEV de sua área de seção transversal.

Figura 30 - MEV das amostras intermediárias YNd0 e YNd10, preparadas via do ES



Legenda: Imagem obtida por MEV dos substratos iniciais de a) Y123 e b) Nd123 após moagem dos reagentes em pó por uma hora em almofariz de ágata e prensa.

Fonte: A autora, 2019.

Comparando os dois métodos de preparo, é possível observar que após a moagem dos reagentes via Estado Sólido os grãos são muito pequenos e, apesar da distribuição homogênea dos reagentes, ainda não ocorreu a reação química entre os grãos dos reagentes. Por outro lado, a solução em acetato contribui para homogeneização e formação de partículas compactadas e interconectadas (Figura 26). Estima-se que a reação em solução de ácido acético permite uma

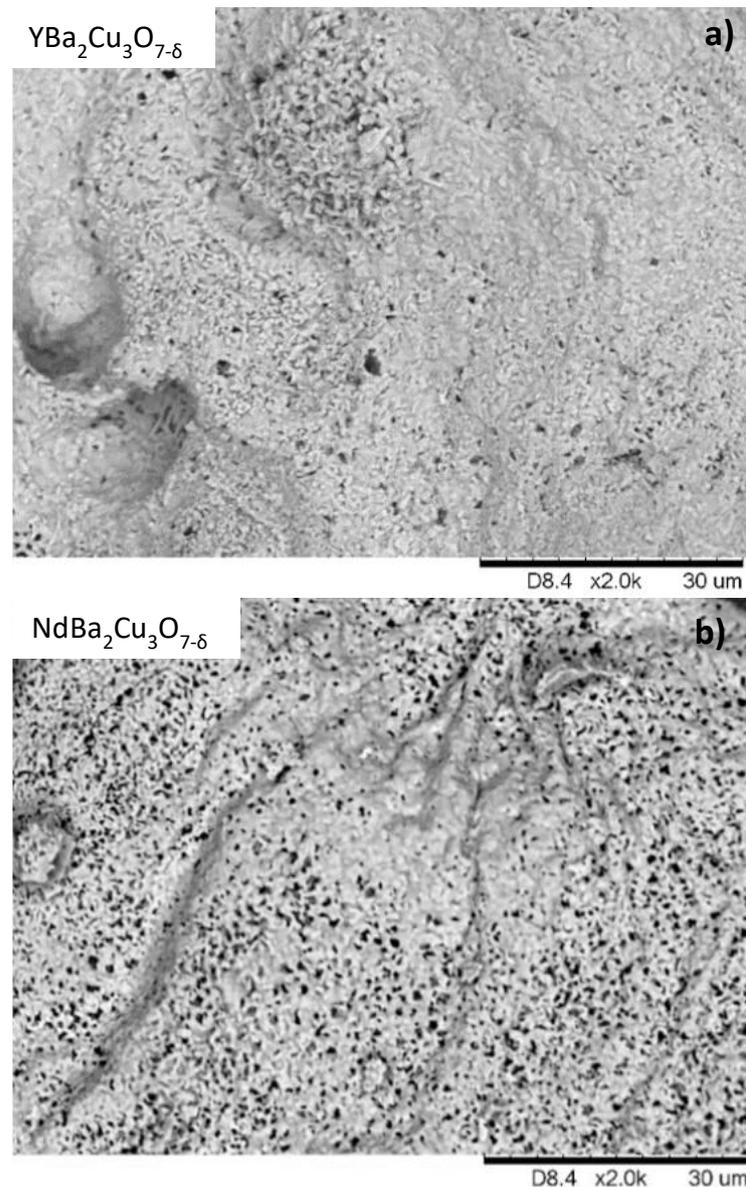
rápida distribuição homogênea dos reagentes iniciais ao evitar a moagem mecânica por reação de estado sólido, pois os reagentes em acetato são facilmente homogeneizados na solução.

Nas etapas subsequentes de síntese e sinterização, com o propósito de se comparar os dois métodos de obtenção, no método acetato foram coletadas amostras após o primeiro tratamento térmico das amostras YNd0 e YNd10 e, neste caso, as amostras analisadas foram submetidas ao procedimento de microscopia eletrônica sem serem prensadas, sendo apenas coletadas pequenas amostras.

A ampliação em 2000 vezes na Figura 31 permite observar que a amostra de YNd0 aparentou maior conexão entre os grãos e menor porosidade, além de grande homogeneização em comparação com a amostra de YNd10, que apresentou maior porosidade e, portanto, menor ligação de contato entre os grãos.

É possível notar a presença de grãos formados nas duas amostras com o padrão paralelepípedo, que se apresentará maior após segundo tratamento térmico das amostras, adiante neste tópico.

Figura 31 - MEV das amostras intermediárias de YNd0 e YNd10 após primeiro tratamento térmico, via acetato.

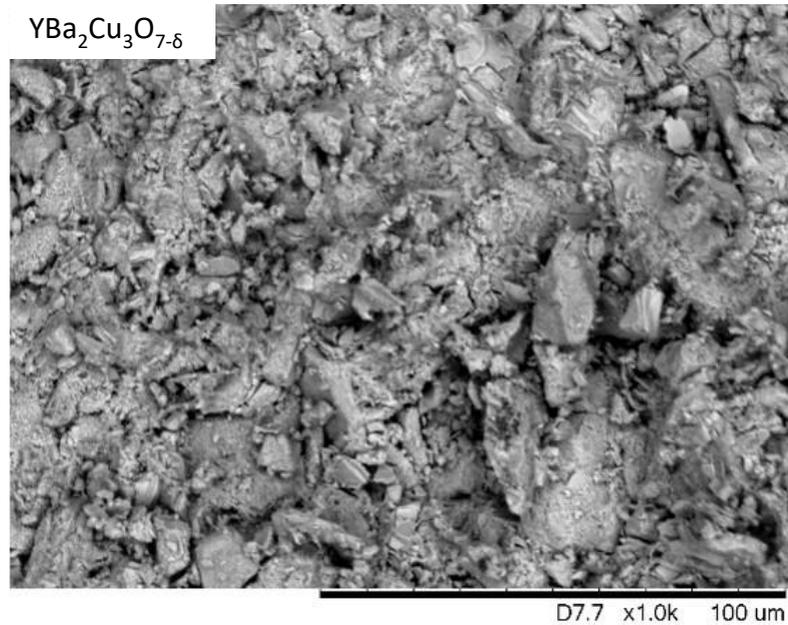


Legenda: Imagem obtida por MEV das amostras intermediárias de $(Y_{1-x},Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, sendo $x = (a) 0$ e $(b) 1$, após o primeiro tratamento térmico, via acetato.

Fonte: A autora, 2019.

A Figura 32 apresenta o resultado de microscopia para a amostra de YNd0 via estado sólido em ampliação de 1000 vezes após primeiro tratamento térmico. É possível observar que os grãos formados são maiores que os da amostra de YNd0 e YNd10 após a etapa também de síntese na rota de acetato.

Figura 32 - MEV da amostra intermediária de YNd0 após o primeiro tratamento térmico de YNd0 via estado sólido

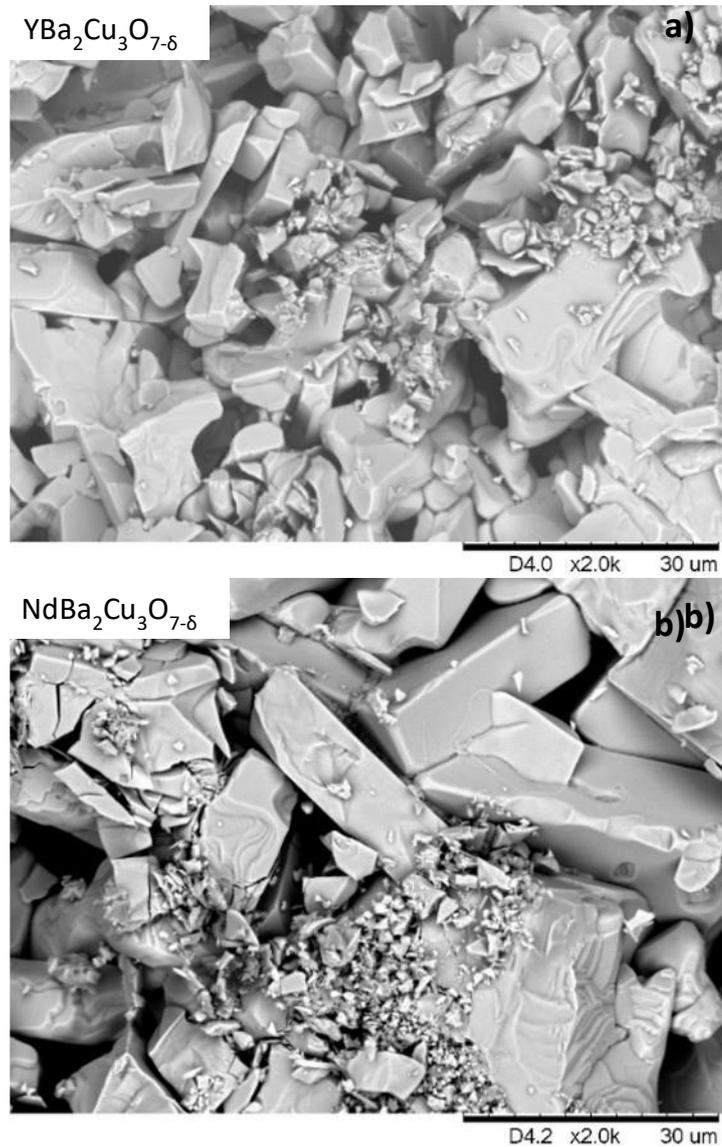


Legenda: Imagem obtida por MEV da amostra intermediária de YNd0 após o primeiro tratamento térmico, via estado sólido. Ampliação de 1000 vezes.

Fonte: A autora, 2019.

Após o segundo tratamento térmico dos compostos YNd0 e YNd10 obtidos via acetato, observa-se um grande crescimento dos tamanhos de grãos da estrutura conforme a Figura 33 a seguir, que exhibe as micrografias das amostras finais dos compostos, ampliadas em 2000 vezes, sendo estes compostos submetidos a todas as caracterizações elétricas e magnéticas deste estudo.

Figura 33 - MEV das amostras finais de YNd0 e YNd10, via acetato

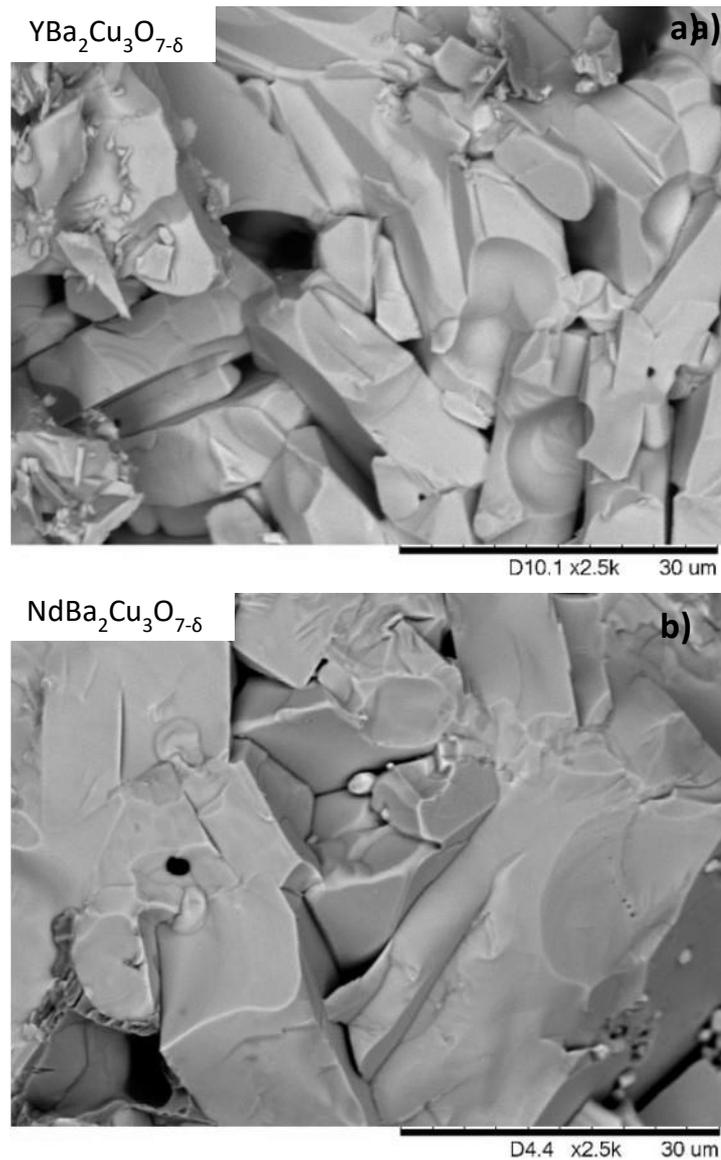


Legenda: Imagem obtida por MEV das amostras finais de YNd0 (a) e YNd10 (b) após o segundo tratamento térmico, obtidas via acetato. Ampliação de 2000 vezes.

Fonte: A autora, 2019.

Por fim, a Figura 34 apresenta as imagens obtidas dos compostos finais da rota via estado sólido de YNd0 e YNd10 após o segundo tratamento térmico em ampliação de 2500 vezes, sendo estas as amostras finais caracterizadas elétrica e magneticamente, assim como estruturalmente.

Figura 34 - MEV das amostras finais de YNd0 e YNd10, via estado sólido



Legenda: Imagem obtida por MEV das amostras finais de YNd0 (a) e YNd10 (b) após o segundo tratamento térmico, obtidas via estado sólido. Ampliação de 2500 vezes.

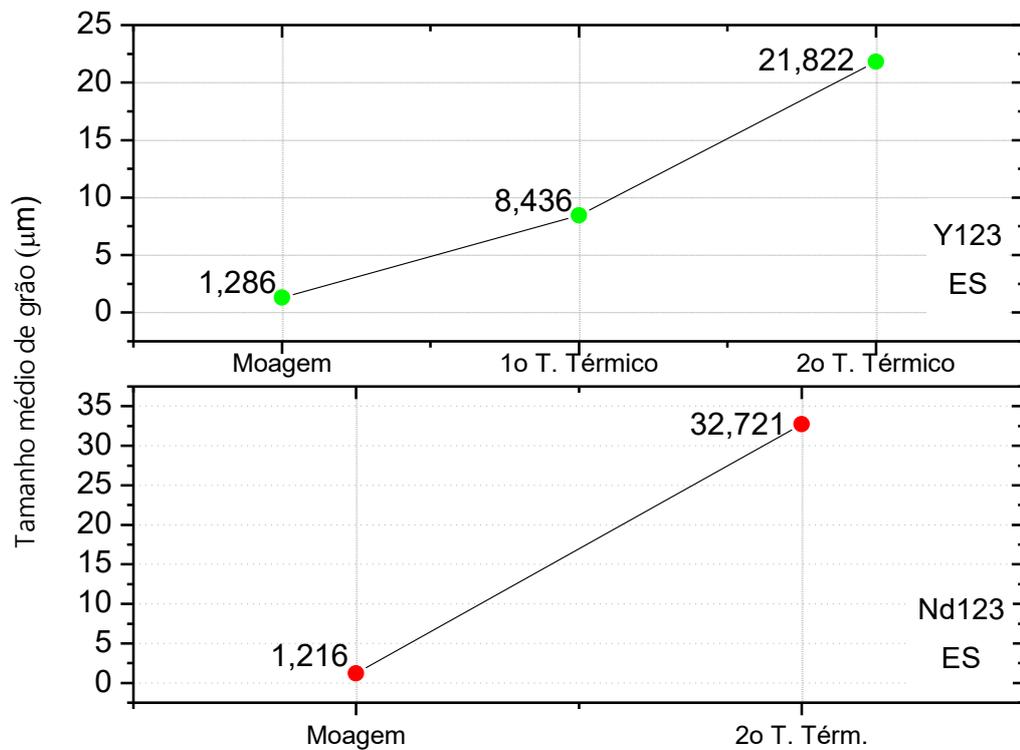
Fonte: A autora, 2019.

Os gráficos apresentados nas Figuras 35 e 36, referentes às imagens das Figuras 33 e 34, apresentam a evolução do tamanho médio de grão ao decorrer das etapas de obtenção das amostras, sendo no eixo das abcissas as etapas de análise microscópica e seus respectivos valores médios de tamanho de grão.

A rota de estado sólido apresenta um crescimento contínuo do tamanho médio de grão. Por outro lado, a reação de acetato agrega os reagentes de maneira uniforme permitindo a

formação de grãos iniciais grandes e compactos, em uma média de resultados superior aos valores do método estado sólido, mas após o primeiro tratamento térmico este valor se reduz e os grãos retomam seu crescimento após a etapa de sinterização. Entretanto, o resultado final representa grãos menores que os grãos do método estado sólido.

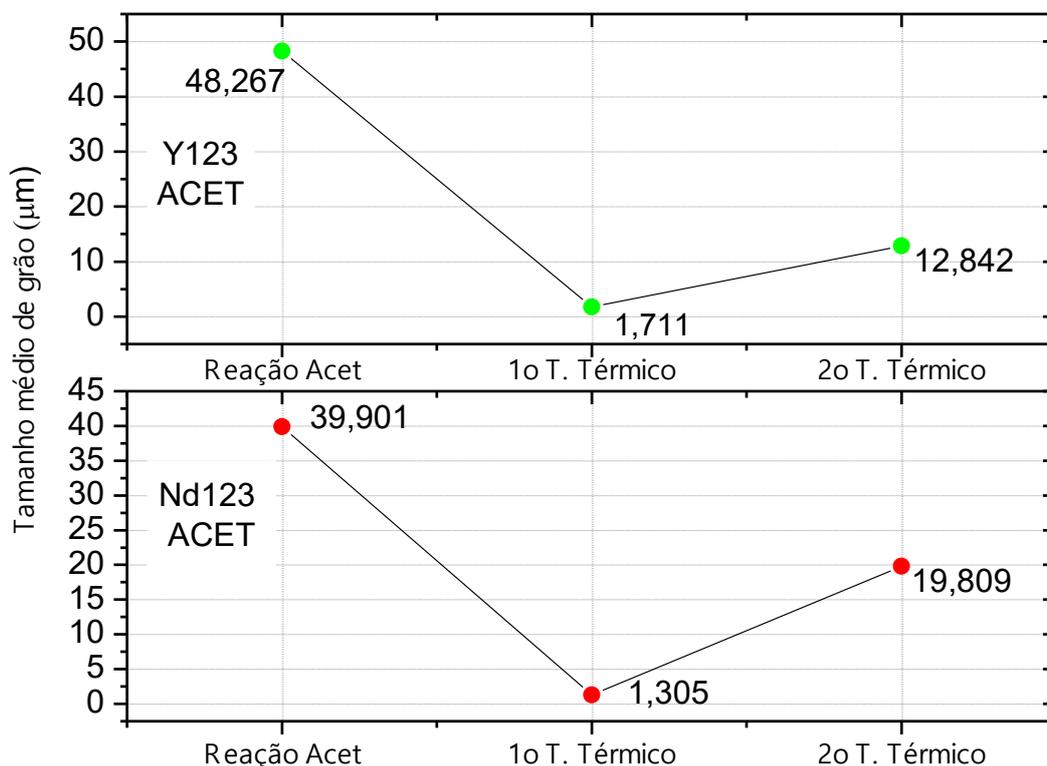
Figura 35 -Evolução de tamanho médio de grão YNd0 e YNd10 – Estado Sólido.



Legenda: Gráficos que apresentam a evolução do tamanho médio de grão estimado das etapas após moagem em gral de ágata, primeiro tratamento térmico e segundo tratamento térmico dos composto YNd0 e Ynd10 via estado sólido. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Fonte: A autora, 2019.

Figura 36 - Evolução de tamanho médio de grão YNd0 e YNd10 – Acetato



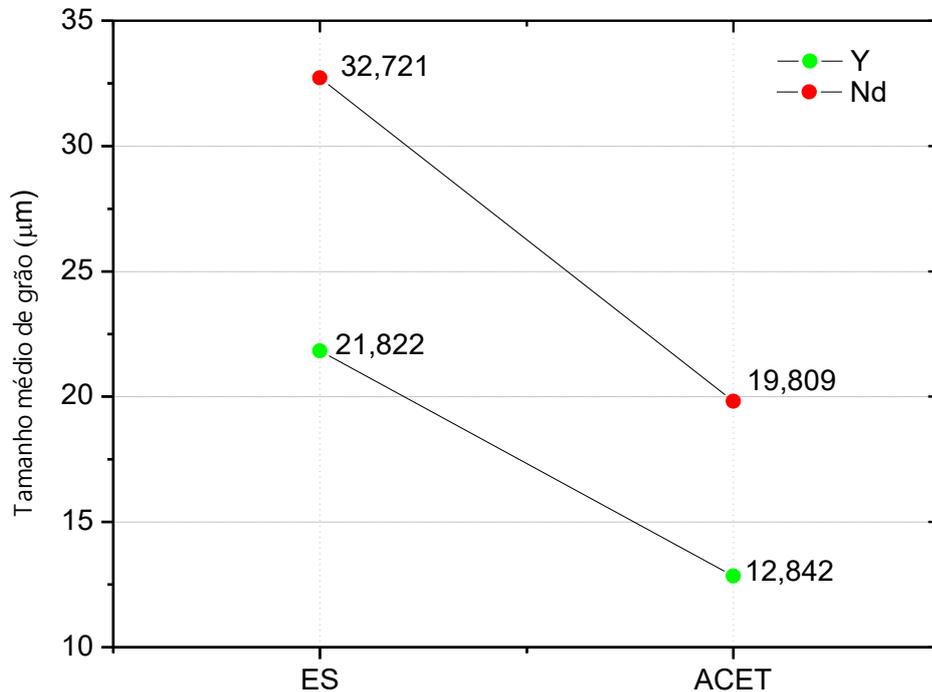
Legenda: Gráficos que apresentam a evolução do tamanho médio de grão estimado das etapas após reação em solução de ácido acético, primeiro tratamento térmico e segundo tratamento térmico dos compostos YNd0 e YNd10 via acetato. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Fonte: A autora, 2019.

A Figura 37 apresenta os resultados finais dispostos como comparativo dos dois métodos de preparo. A rota de Estado Sólido produziu amostras de YNd0 e YNd10 com tamanho médio de grão de valores superiores aos compostos obtidos via Acetato. O composto YNd10 apresentou tamanho médio de grão maior que o YNd0 para cada método em comparação. Portanto, pode-se afirmar que a substituição de neodímio no sítio de ítrio contribuiu para o aumento em média destes grãos, além de ter apresentado grãos muito maiores que os grãos do ítrio.

As amostras intermediárias YNd01, YNd02 e YNd05 apresentaram tamanho médio de grãos finais respectivamente iguais a 7,538 µm, 13,501 µm e 12,059 µm.

Figura 37 - Comparativo de tamanho médio de grão dos compostos YNd0 e YNd10 – Rotas de estado sólido e acetato.



Legenda: Gráficos que apresentam a evolução do tamanho médio de grão das amostras finalizadas obtidas via estado sólido e acetato para os compostos YNd0 e YNd10. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.

Fonte: A autora, 2019.

3.3 Caracterização Elétrica

A caracterização elétrica foi realizada nas amostras obtidas via rota de acetato. Nesta caracterização, foram realizadas as medidas de resistência elétrica em função da temperatura, para tal, as amostras foram conectadas através de quatro contatos elétricos em sua superfície, o que consistiu no método das quatro pontas, sendo as amostras polidas em blocos paralelepípedos regulares e suas dimensões medidas com auxílio de microscópio óptico para se obter suas medidas geométricas e se calcular a resistividade elétrica dos materiais.

Os materiais supercondutores iniciam a fase supercondutora ao serem resfriados abaixo de sua temperatura crítica de *onset*, apresentando clusters supercondutores, mesmo que não em

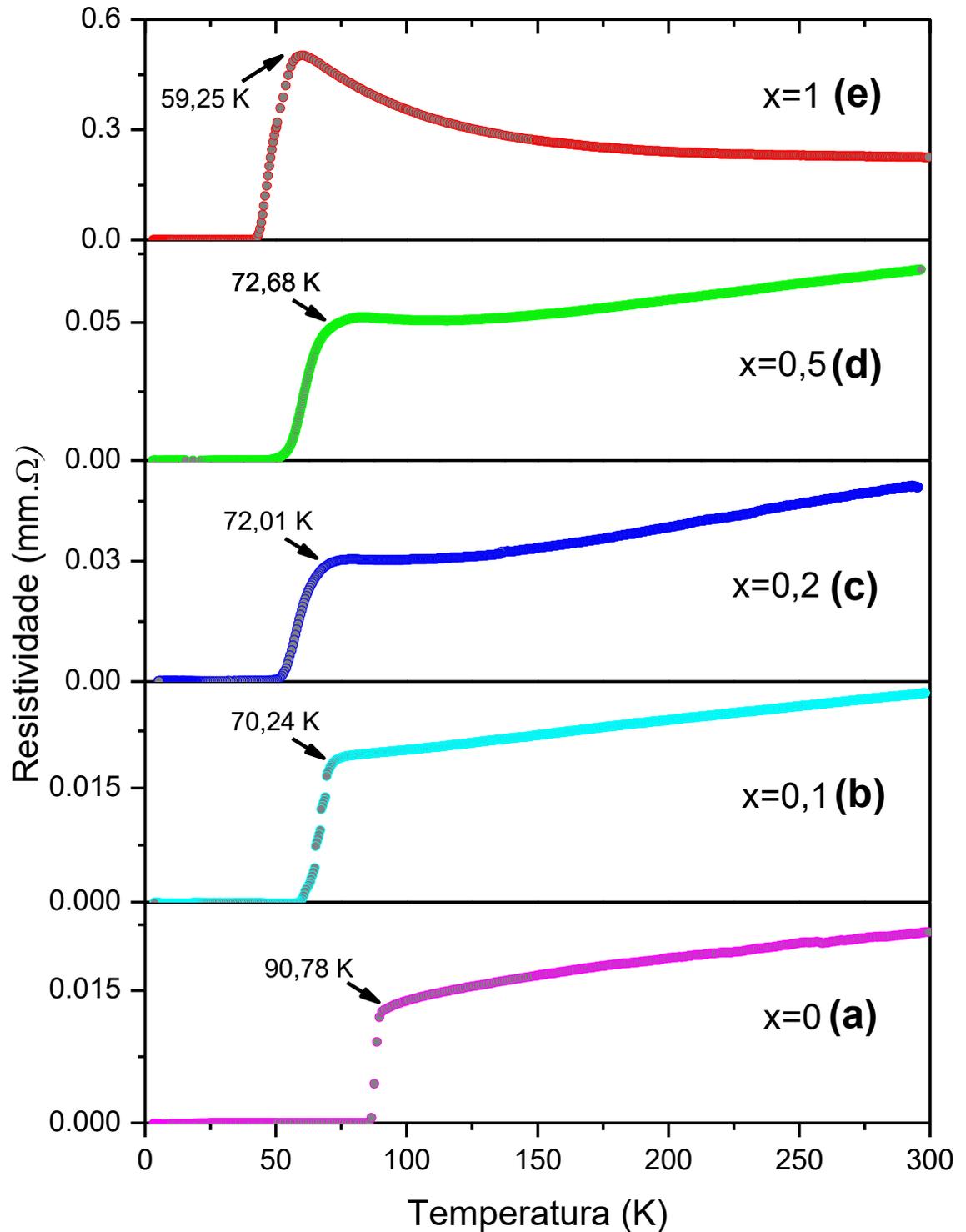
totalidade da amostra. Compostos, quando não se encontram na fase supercondutora mediante suas características, são chamados de fase não-supercondutora, preferencialmente à designação “estado normal”. As medidas de resistividade elétrica foram realizadas a partir da fase não supercondutora dos materiais, iniciando em temperatura ambiente de 300 K.

Pode-se observar nos dados medidos apresentados na Figura 36 que o valor da temperatura crítica reduz com o aumento da dopagem de neodímio na estrutura do composto supercondutor, assim como a alteração de um comportamento metálico em que a resistência elétrica decresce com a redução da temperatura até seu ponto crítico de descontinuidade, para um comportamento típico semicondutor, no qual a resistência elétrica do material aumenta com a diminuição da temperatura até o ponto crítico. Apesar desta diferença notável, todos os compostos apresentaram a transição para fase supercondutora e atingiram resistividade elétrica nula.

Os resultados na Figura 38a apresentam comportamento metálico para amostra YNd0, cuja resistividade elétrica no estado não supercondutor aumenta conforme a temperatura é reduzida a partir da temperatura de 300 K, até atingir sua temperatura crítica, quando passa a apresentar a transição para a fase supercondutora. Diferentemente, as amostras com dopagens de neodímio apresentaram gradativa alteração na curva de resistividade elétrica na fase não supercondutora a partir do comportamento metálico da amostra YNd0. Reduzindo a temperatura partindo de 300 K, a resistividade elétrica vai reduzindo gradativamente, entretanto, é mais notável nas amostras YNd01 (Figura 38b) e YNd02 (Figura 38c) um ligeiro aumento da resistividade elétrica ao se aproximar do ponto crítico de transição, enquanto as amostras YNd05 (Figura 38 d) e YNd10 (Figura 38e) apresentam uma curva de comportamento semicondutor dos materiais, sendo a resistividade reduzida praticamente de forma linear até o ponto crítico, transitando para a fase supercondutora e apresentando, desta forma, a resistividade em queda até atingir resistividade nula.

A resistividade elétrica das amostras YNd0 e YNd01 no intervalo de temperatura entre a temperatura de transição e temperatura ambiente apresentam valores muito inferiores aos resultados das outras amostras, o que indica que o aumento de dopagem de neodímio contribuiu significativamente para aumentar a resistividade elétrica do material no seu estado não supercondutor. Este valor sofre aumento com a substituição gradativa de ítrio por neodímio na estrutura.

Figura 38 - Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura do supercondutor das do sistema $(Y_{1-x},Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.



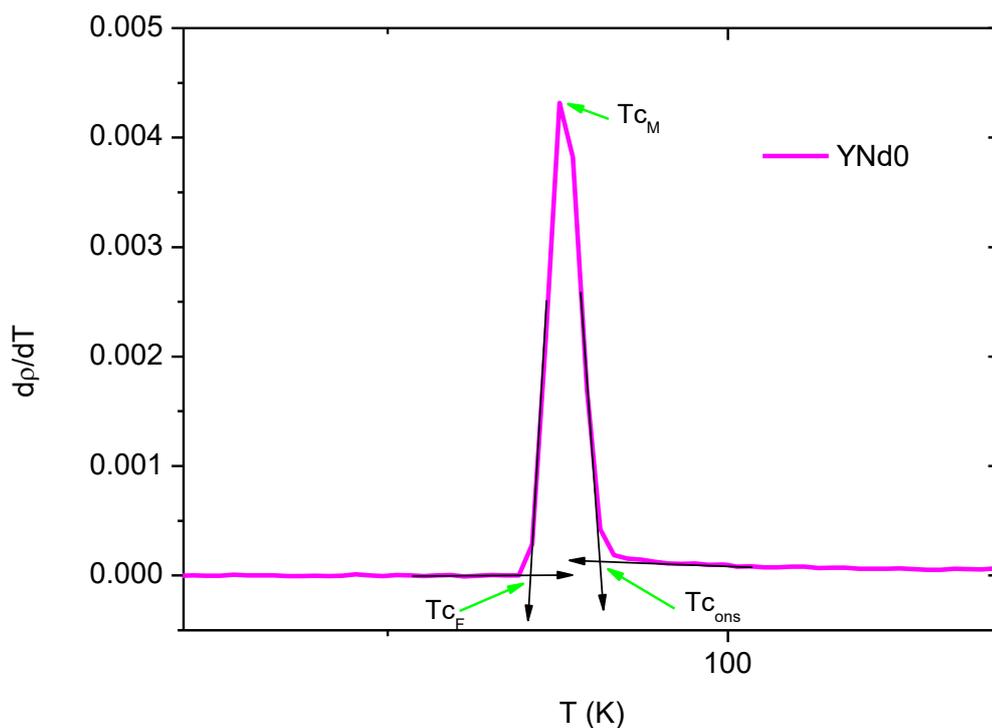
Legenda: Medidas de resistividade elétrica dos compostos supercondutores $(Y_{1-x},Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, sendo (a) $x=0$; (b) $x=0,1$; (c) $x=0,2$ (d) $x=0,5$ e (e) $x=1,0$.

Fonte: A autora, 2019.

A partir dos resultados das curvas de transição, derivou-se as curvas de resistividade para se obter os gráficos de $d\rho/dT$ em função da temperatura, onde é possível extrair as temperaturas críticas de início da transição para a fase supercondutora ($T_{c_{on}}$), a temperatura crítica do pico da curva da derivada (T_{c_M}), que equivale ao ponto médio da largura de transição para a fase supercondutora e a temperatura crítica ao final da transição (T_{c_F}), o ponto em que todo material transitou para fase supercondutora apresentando resistividade elétrica nula. A Figura 39 indica como exemplo a curva da primeira derivada da curva de resistividade elétrica da amostra YNd0 e com os pontos críticos de transição indicados. Os valores medidos serão apresentados na Tabela 5.

A temperatura crítica de *onset* apresenta-se como interessante pois abaixo deste valor o material encontra-se parcialmente no estado supercondutor, regiões supercondutoras estão formadas, o ponto médio de temperatura crítica indica a transição para se obter em maioria de regiões supercondutoras, enquanto a temperatura crítica ao final da transição permite que a amostra transporte supercorrentes elétricas com resistividade tendendo a zero.

Figura 39 – Curva da derivada obtida de $d\rho/dT$ versus T.

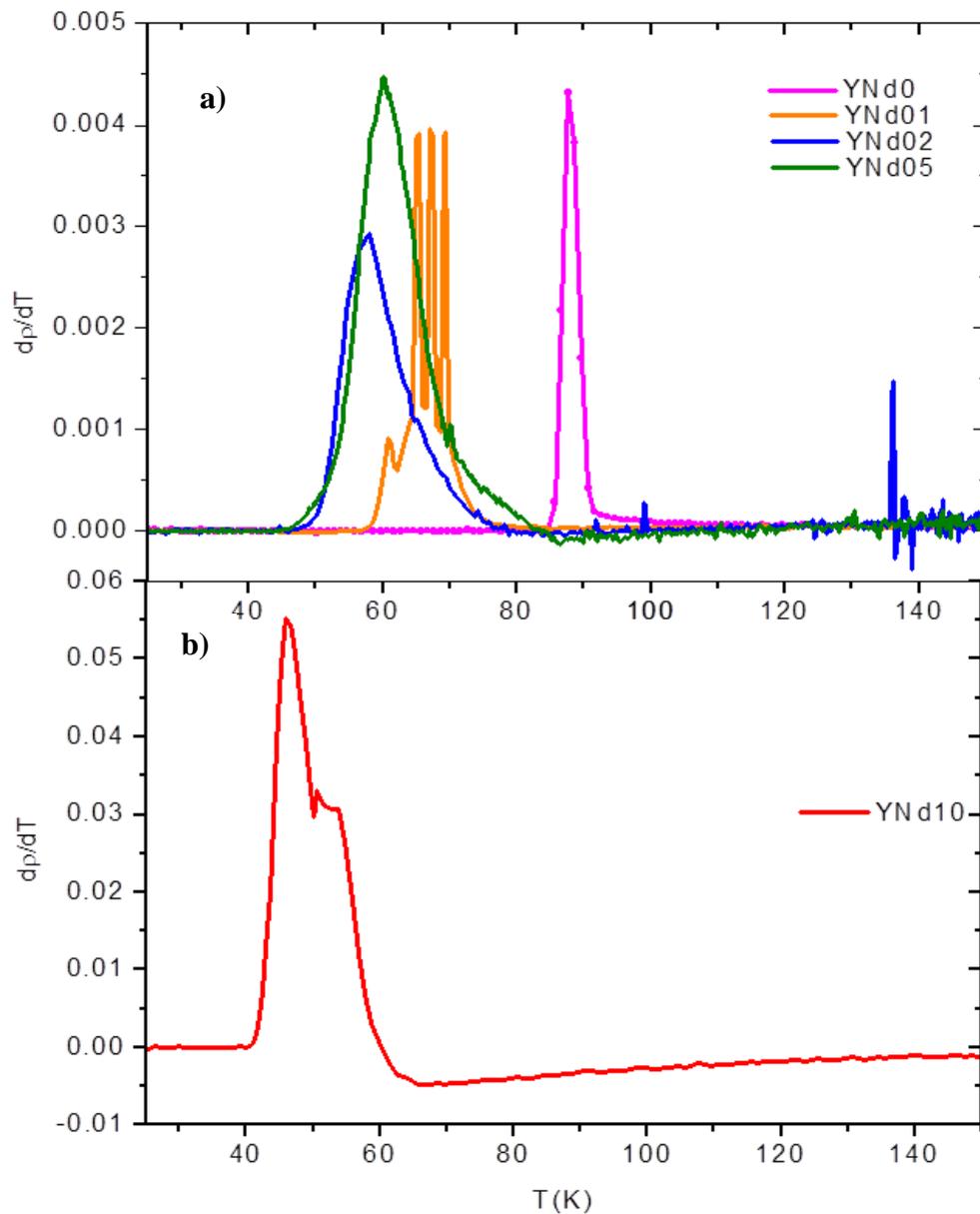


Legenda: Curva da primeira derivada de resistividade pelo valor da temperatura em função da temperatura para a amostra YNd0. As setas em cor verde indicam os pontos dos quais se extraiu os valores de temperaturas críticas.

Fonte: A autora, 2019.

A Figura 40 apresenta os resultados das curvas das funções derivadas dp/dT versus T para as amostras deste estudo, apresentando separadamente a amostra YNd10 (Figura 40b) das demais com ítrio na estrutura (Figura 40a) – YNd0, YNd01, YNd02 e YNd05 – pois as escalas de resultados destas são compatíveis, enquanto a amostra YNd10 apresentou resultados em uma ordem de grandeza superior.

Figura 40 - Curvas das funções de dp/dT versus T das amostras YNd-123



Fonte: A autora, 2019.

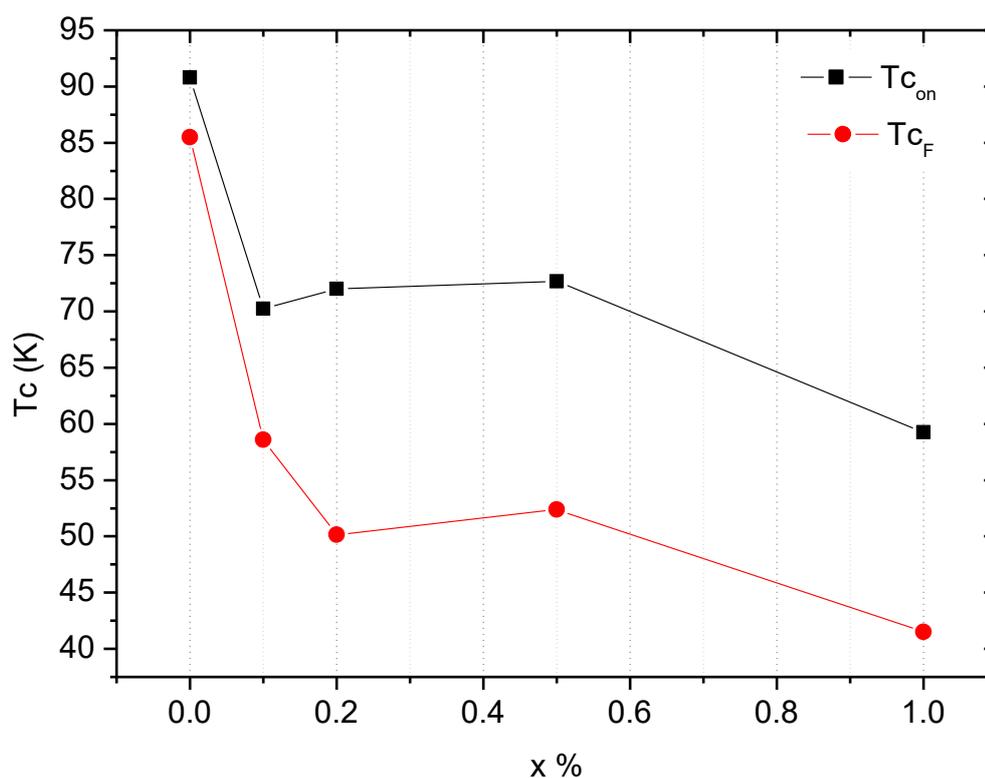
Tabela 5 - Resultados de temperaturas críticas das amostras YNd123

	YNd0	YNd01	YNd02	YNd05	YNd10
T_{con}	90,78	70,24	72,01	72,68	59,25
T_{cM}	87,64	67,03	58,01	60,13	46,01
T_{cF}	85,50	58,58	50,15	52,37	41,49

Legenda: Evolução das Temperaturas Críticas (onset, média e final) – medidas em Kelvin – em dados obtidos através da primeira derivada da curva de resistividade elétrica em função da temperatura.

Fonte: A autora, 2019.

Figura 41 - Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura do supercondutor.



Legenda: Evoluções das Temperaturas Críticas (T_c) – círculos em vermelho– e Temperaturas Críticas de onset (T_{on}) – quadrados em preto – para as amostras dopadas com neodímio em quantidades percentuais.

Fonte: A autora, 2019.

Os valores de temperaturas críticas no início da transição supercondutora, valor médio e final são apresentados na tabela 5 acima, e a Figura 41 apresenta a evolução das temperaturas críticas ao iniciar a transição supercondutora e após os compostos finalizarem a transição.

Nota-se através dos resultados que a temperatura crítica é reduzida conforme aumenta a substituição de neodímio no sítio de ítrio, com exceção do composto YNd05 que apresenta em sua composição quantidades iguais dos dois terras-raras, apresentando a segunda maior temperatura crítica desta série de amostras. A largura da transição também aumentou entre T_c

e $T_{c_{on}}$ com a progressão da dopagem, sendo a amostra com 50% de neodímio dopante a concentração que apresentou maior largura de transição. Na substituição completa do neodímio em YNd10, a largura reduz.

As amostras foram sintetizadas em processos idênticos, portanto a amostra YNd05 foi a que, dentre os compostos intermediários, apresentou resultados de caracterização elétrica mais desejáveis, com maior temperatura crítica de *onset*, mesmo apresentando uma maior largura de transição para fase supercondutora e possuir resistividade elétrica mais alta quando submetido à temperaturas superiores à temperatura de transição supercondutora, com valores próximos da resistividade da amostra YNd10 também em seu estado não-supercondutor.

3.4 Caracterização Magnética

As medidas magnéticas exigidas ao estudo foram realizadas no equipamento no CBPF de *cryocooler* da *Versalab* da *Quantum Design*, que realiza medidas com ambiente da amostra em temperatura a partir de 50 K até 400 K. Portanto, foi possível analisar transições magnéticas supercondutoras dos compostos supercondutores deste estudo. As medidas magnéticas foram realizadas com as amostras em pó, compactadas e confinadas em um porta amostra cilíndrico, tendo em vista que, ao se tratar de uma amostra policristalina, a pulverização do composto supercondutor permite randomizar orientações preferenciais crescidas nas pastilhas cerâmicas livremente. Por outro lado, ao pulverizar os compostos, reduz-se o sinal magnético obtido pelas amostras, pois domínios magnéticos são minimizados.

Por este motivo, as amostras apresentaram grande dificuldade para serem calibradas no equipamento ao apresentar resposta magnética com intensidade muito baixa. Para a calibração, a amostra é instalada na haste metálica, que é inserida na câmara do equipamento em vácuo. O *software* da *Quantum Design* fornece com grande precisão a posição da porção de amostra a ser medida no intervalo permitido do porta-amostra. Entretanto, as amostras deste estudo apresentaram dois agravantes para sua medida: 1) são policristalinas, o que reduz consideravelmente o valor de sua resposta magnética e 2) o momento magnético aproxima-se de zero fora da fase supercondutora. Portanto, para se obter uma boa calibração da posição de cada amostra mostrou-se necessário realizar o procedimento de calibração resfriando-se cada uma abaixo de sua temperatura crítica de irreversibilidade magnética e aplicando um campo magnético a partir de 100 Oe, aumentando-se este valor conforme cada amostra a ser medida.

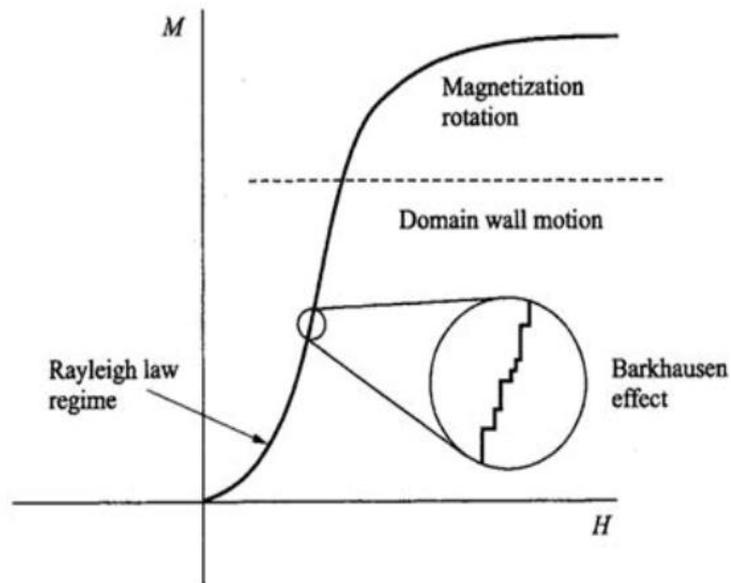
Cada amostra foi submetida à medida de *loop* de histerese magnética e, em seguida, a medidas de *Zero Field Cooling* e *Field Cooling*, sendo sempre aquecidas até temperatura ambiente e com campo magnético nulo em campo oscilante entre as medidas para não haver campo magnético remanescente na amostra e se obter medidas confiáveis. As massas das amostras em pó foram obtidas antes da instalação das amostras na haste e fornecidas ao sistema do equipamento, pois os momentos magnéticos fornecidos pelo *software* é na unidade de medida de emu por grama (emu/g), sendo necessário este dado para converter esta grandeza na unidade padrão de Ampère vezes metro ao quadrado ($A.m^2$ ou J/T)⁸, assim como o campo magnético aplicado foi convertido de Oesterd (Oe) para Tesla (T) (LAKE SHORE, 2018).

As amostras medidas exibiram um comportamento oscilatório do valor medido de momento magnético através de M(H) e M(T). Este comportamento oscilatório poderá ser observado muito claramente na amostra YNd02.

Em pesquisa na literatura especializada, identificamos este comportamento com o *efeito Barkhausen*: as discrepâncias de saturação magnética entre os domínios magnéticos criam um ruído (TOPAL, 2013, p.6), diante de diferentes domínios magnéticos, resultando em diferentes valores de permeabilidade magnética, saturação e coercividade. Este efeito é ilustrado em amplificação da Figura 42 e surge quando os limites de domínios magnéticos interagem com as inhomogeneidades microestruturais tais como as fronteiras entre os grãos da amostra (BAIG; SOLEIMANI; YAHYA, 2016). As medidas magnéticas realizadas e apresentadas neste capítulo, nas configurações dadas, podem ter contribuído para amplificar este fenômeno devido a maior mobilidade entre domínios magnéticos granulares.

⁸ $[A.m^2] = massa_{(g)} \times 10^{-3}[(emu/g)]; [T] = 10^{-4}[Oe]$
 (http://www.ieemagnetics.org/images/stories/magnetic_units.pdf *apud* Goldfarb)

Figura 42 - Efeito *Barkhausen* em medida de histerese magnética.



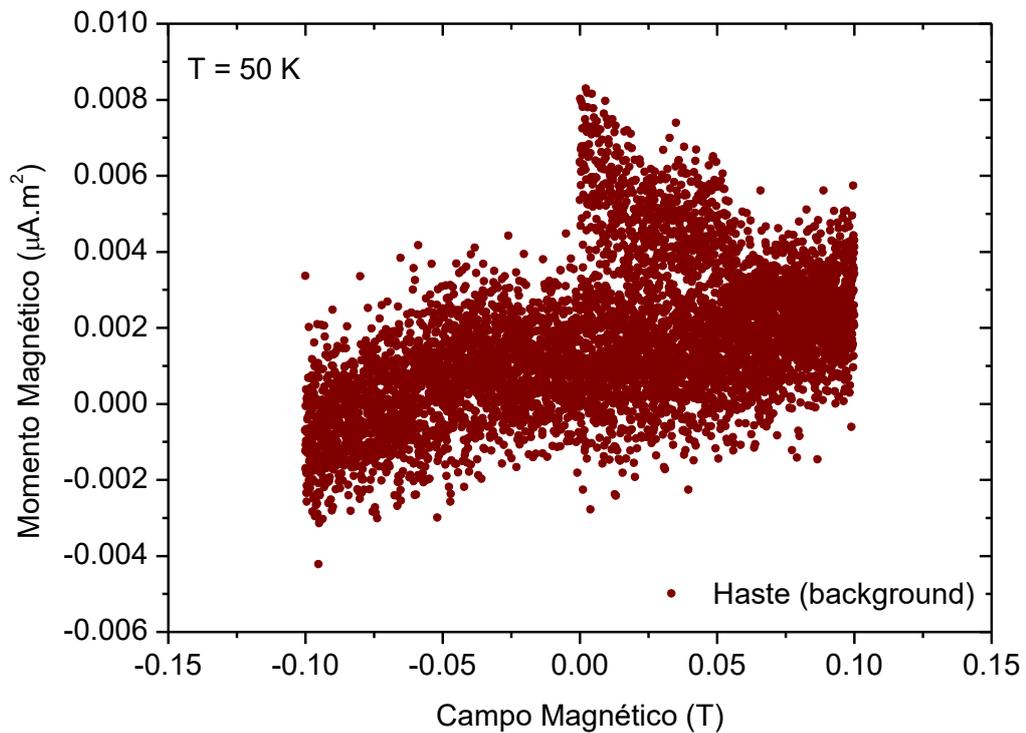
Fonte: BAIG; SOLEIMANI; YAHYA, 2016, p. 050015-2.

3.4.1 Histerese Magnética

O equipamento empregado registra a resposta magnética da amostra e de seu porta-amostra (haste metálica), em conjunto. O manual de demonstrações magnéticas da Quantum Design (TSUI; DILLEY, 2018) recomenda realizar a medida da histerese da haste metálica sem a amostra para se extrair o *background* da medida.

Para o intervalo da curva de histerese em 50 K e com campo magnético aplicado de $\pm 0,10 T$, a Figura 43, a seguir, apresenta o resultado obtido.

Figura 43 - Medida de histerese magnética da haste metálica e porta amostra.



Legenda: Medida da curva de histerese da haste metálica e porta amostra em pó ausentes de amostras, para obtenção do background das medidas de histerese.

Fonte: A autora, 2019.

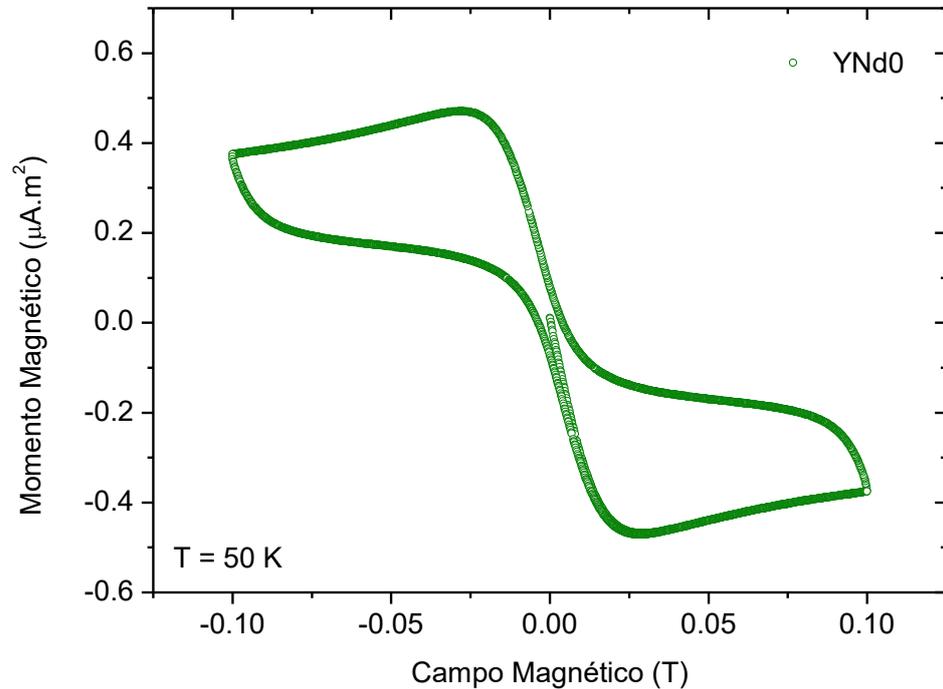
Pode-se observar que esta medida de *background* não apresenta uma curva bem definida, e sim um ruído no intervalo observado, que oscila na ordem de grandeza de cerca de 10^{-6} *emu*, enquanto a ordem de grandeza das medidas obtidas é de cerca de 10^{-4} *emu*. Os resultados de magnetização foram convertidos posteriormente para unidades de medida do Sistema Internacional e serão apresentadas para caracterização magnética como Ampère vezes metro ao quadrado ($\mu A \cdot m^2$), assim como o campo magnético externo será apresentado em Tesla (T). Todas as medidas foram realizadas em frequência de 40,03 Hz.

As medidas de histerese $M(H)$ obtidas das amostras estão representadas da Figura 44 a Figura 47 e confirmam o comportamento supercondutor.

As curvas apresentam momento magnético negativo com aplicação de campo magnético externo positivo e com o aumento do campo magnético é possível verificar o valor do primeiro campo magnético crítico inferior (H_{c1}) conforme esperado. Ao reduzir e inverter o sentido do campo magnético externo (com valores negativos) a resposta magnética das amostras inverte seu sentido.

Os resultados das integrais de linha das áreas das curvas delimitadas pela curva de histerese que apresentam a energia magnética dispersada em energia térmica serão apresentados na Tabela 6 no tópico 3.4.2, junto aos outros resultados de medidas magnéticas.

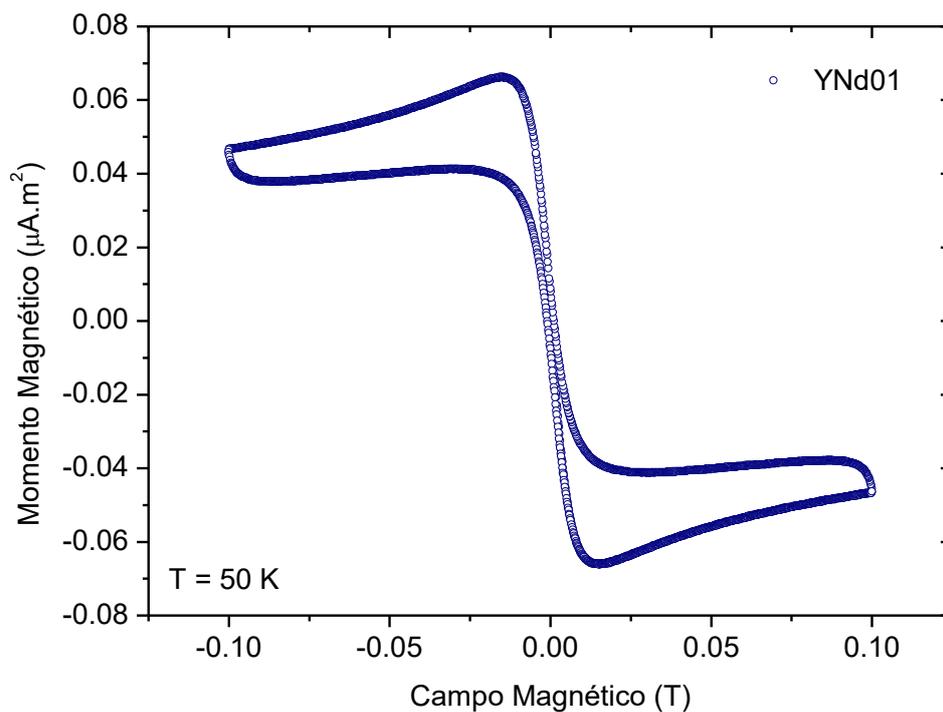
Figura 44 - Curva de histerese do composto YNd0.



Fonte: A autora, 2019.

Pode-se observar que o laço de histerese do composto sem neodímio YNd0 apresenta a maior área interna da medida dentre as obtidas, assim como o campo magnético crítico inferior de maior módulo. A área vai se estreitando conforme o aumento da dopagem de neodímio na composição.

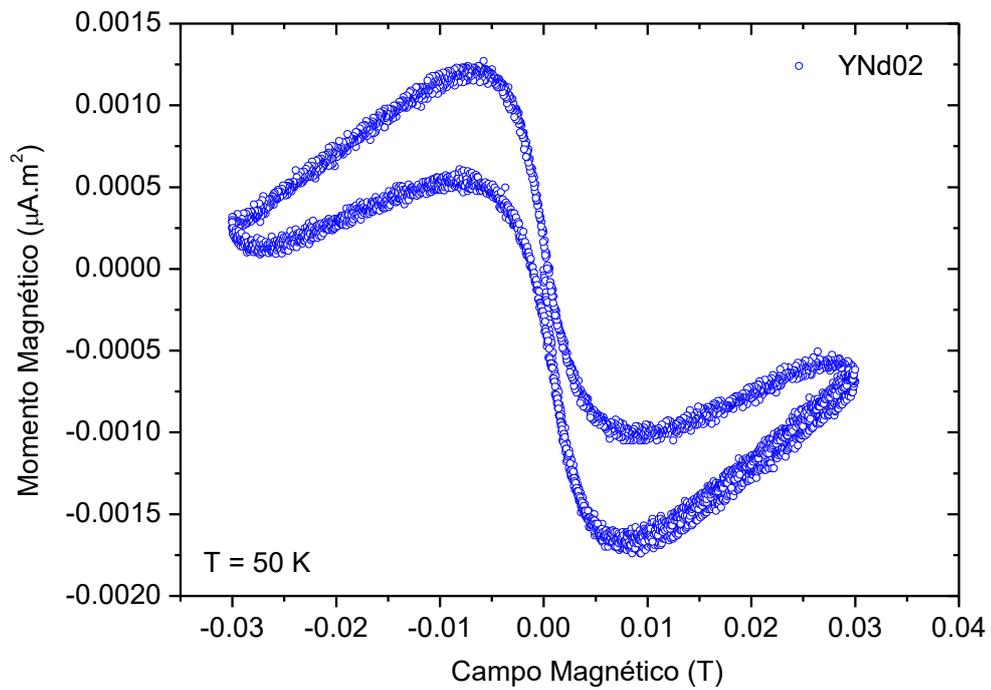
Figura 45 - Curva de histerese do composto YNd01



Fonte: A autora, 2019.

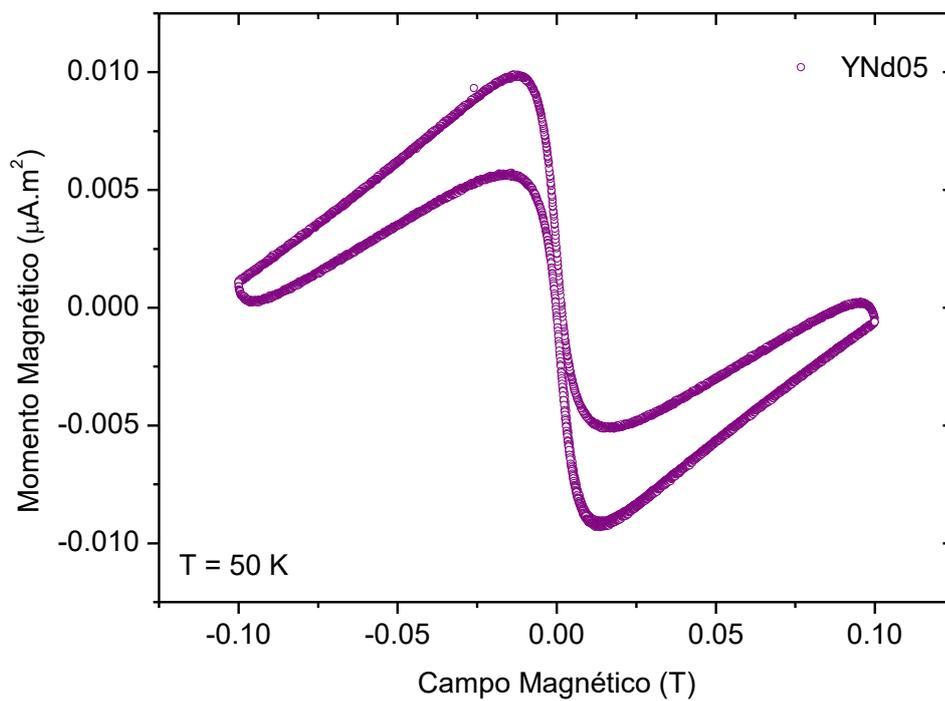
A Figura 46 do composto com dopagem de 20% de neodímio no sítio do ítrio apresentou medidas magnéticas com grande oscilação, diferentemente das outras amostras (YNd0, YNd01 e YNd05). O momento magnético medido está na ordem de grandeza de até $\pm 10^{-4} emu$, e o momento magnético de *background* da haste – sem amostra – medido anteriormente de $\pm 10^{-5} emu$ para as mesmas condições da medida desta amostra. Portanto, as oscilações devem-se ao limite do equipamento de medida que apresenta sinal de ruído para estas condições em proximidade ao sinal que deveria ser medido. Apesar da inviabilidade da medida de histerese adequada, foi possível obter o laço de histerese completo e se obter o ponto crítico de primeiro campo magnético H_{c1} , assim como nas outras amostras.

Figura 46 - Curva de histerese do composto YNd02



Fonte: A autora, 2018.

Figura 47 - Curva de histerese do composto YNd05



Fonte: A autora, 2019.

A amostra YNd10, na qual o neodímio substituiu o ítrio em sua totalidade, apresentou um resultado não satisfatório de medida magnética, com momento magnético detectável inferior ao da amostra de YNd02 e, portanto, praticamente o que se registrou na medida foi o sinal de *background* da haste metálica na curva de histerese magnética.

3.4.2 Curvas de Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC)

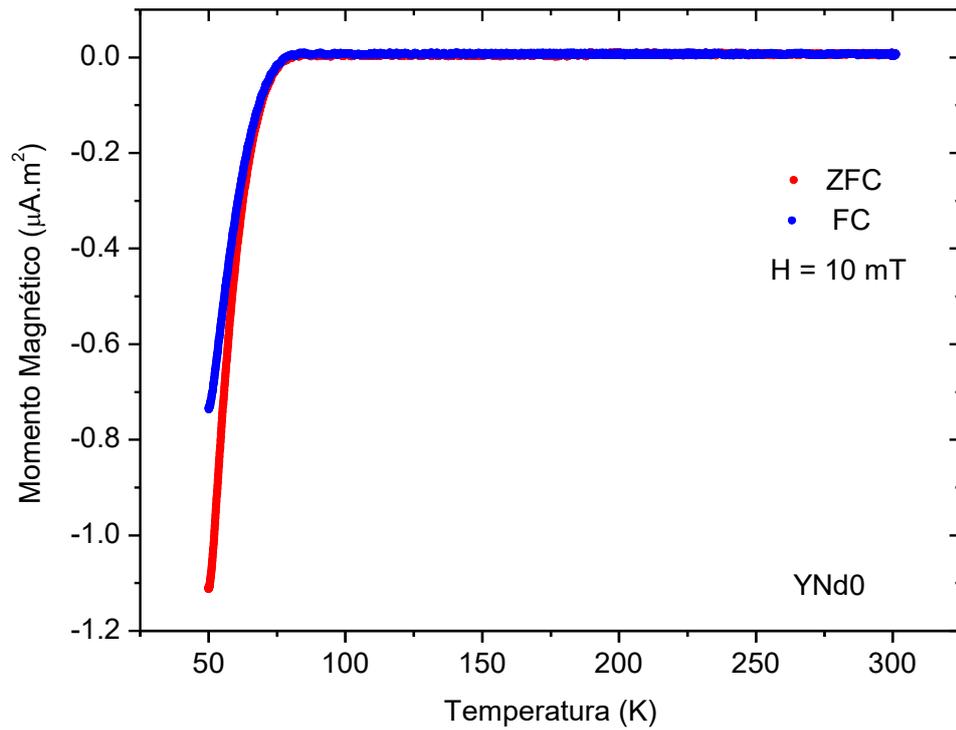
Após a obtenção da curva de histerese magnética, cada amostra foi submetida às medidas de ZFC e FC, mantendo a calibração de seu posicionamento e a câmara selada em vácuo.

As amostras foram aquecidas até temperatura ambiente (300 K) em vácuo, ausentes de campo magnético aplicado para que as medidas fossem iniciadas em ZFC. Este procedimento elimina possíveis campos magnéticos remanescentes induzidos na amostra assim como garante que ela se encontra na fase não supercondutora, dispondo de informações sobre seu comportamento desde temperatura ambiente assim como baixas temperaturas, mesmo fora do estado supercondutor. Em aplicações práticas estas informações podem ser úteis por permitir adequação dos materiais quando expostos a situações fora de sua fase supercondutora.

A rotina de medidas foi programada para resfriar cada amostra até temperatura de 50 K e submetê-las a um campo magnético fixo, estabilizar a temperatura e campo e realizar as medidas de momento magnético da amostra em função da temperatura variável até 300 K novamente. Ao final desta medida, iniciou-se o processo de medida FC, mantendo este campo magnético e resfriando-se a amostra até 50 K novamente, realizando a medida do momento magnético da amostra.

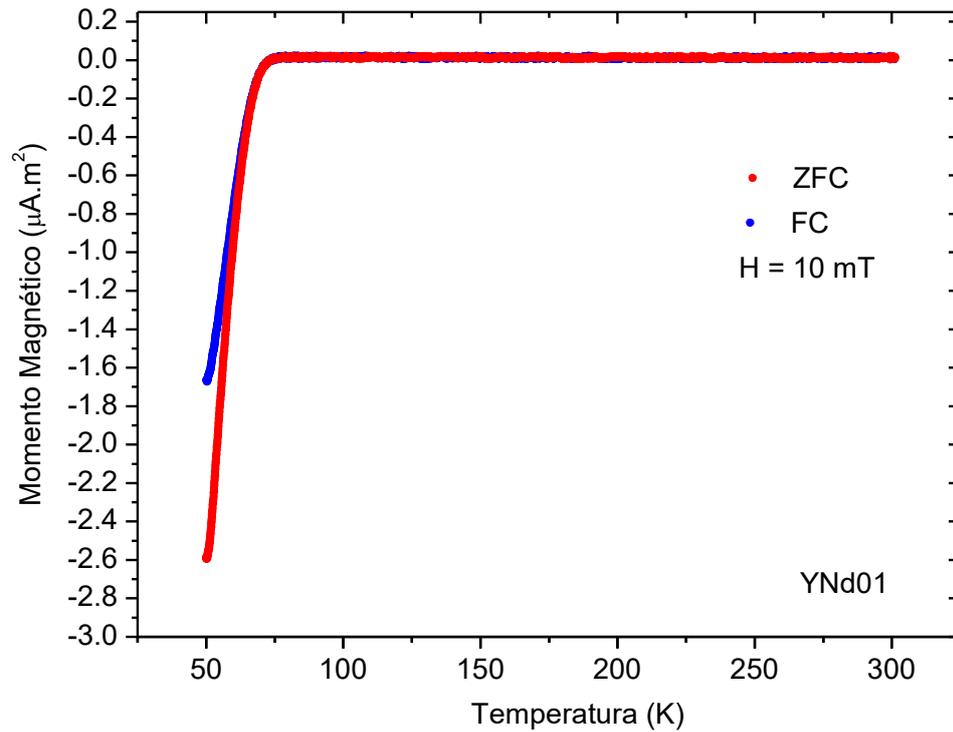
Foi possível obter a temperatura de irreversibilidade magnética das amostras (T_{irr}) YNd0, YNd01, YNd02 (com grande oscilação devido ao limite do equipamento) e YNd05. A amostra de YNd10 apresentou grande oscilação na medida e apenas o início da curva de transição para a fase supercondutora. As Figuras 48 até 51 a seguir apresentam os resultados destas medidas.

Figura 48 - ZFC e FC do composto YNd0



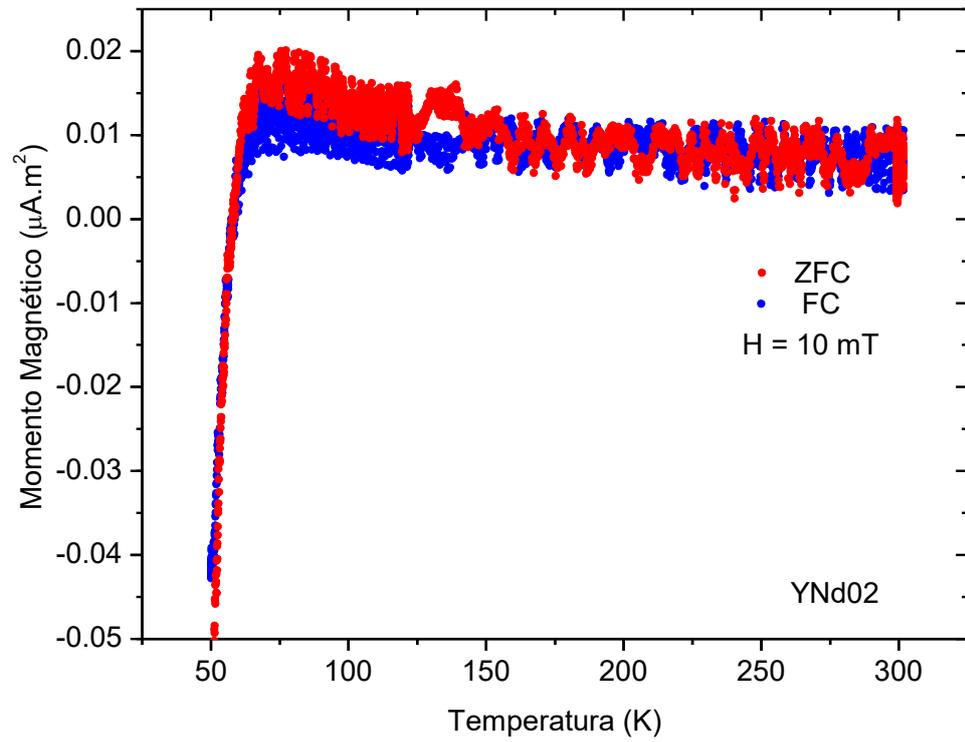
Fonte: A autora, 2019.

Figura 49 - ZFC e FC do composto YNd01



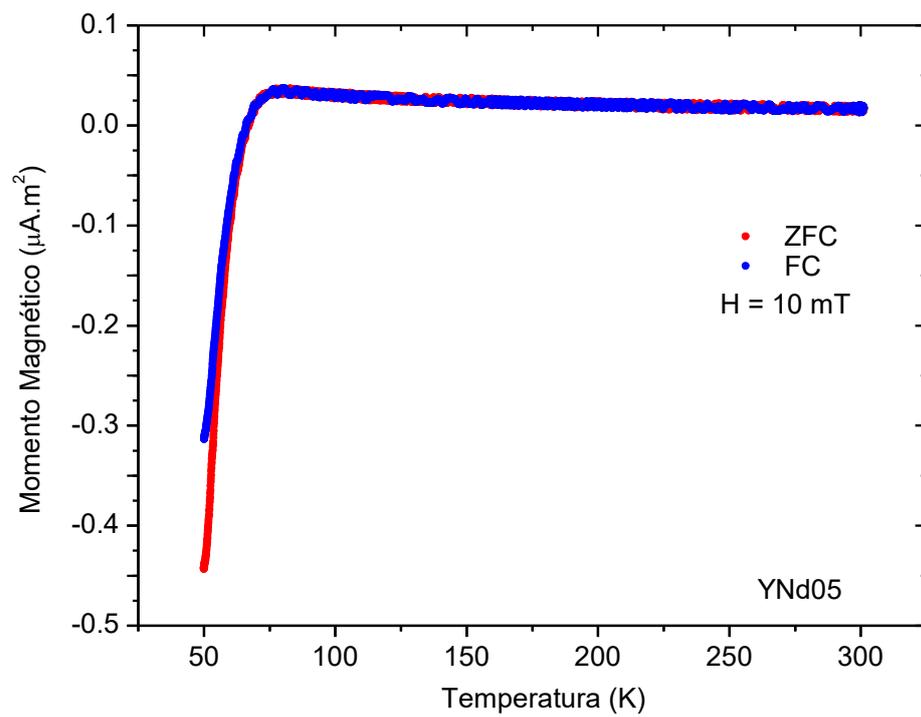
Fonte: A autora, 2019.

Figura 50 - ZFC e FC do composto YNd02



Fonte: A autora, 2019.

Figura 51- ZFC e FC do composto YNd05



Fonte: A autora, 2019.

As medidas ZFC e FC confirmam que as amostras medidas apresentam a transição magnética supercondutora para a fase Meissner, primeira transição magnética para os supercondutores de tipo II. A tabela 6 a seguir dispõe os pontos críticos magnéticos medidos de H_{c1} , T_{irr} e a energia dissipada no laço de histerese Q_{Hys} .

Tabela 6 - Parâmetros supercondutores de medidas magnéticas das amostras.

Amostra	YNd0	YNd01	YNd02	YNd05
H_{c1} (T)	0,298	0,142	0,093	0,137
T_{irr} (K)	91,04	76,38	67,26	73,98
Q_{Hys} (μ J)	$1,131 \cdot 10^{-1}$	$1,840 \cdot 10^{-2}$	$9,384 \cdot 10^{-5}$	$1,776 \cdot 10^{-3}$

Legenda: Primeiro campo magnético crítico (H_{c1}) das amostras $(Y_{1-x}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ medidas em Tesla, temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) em Kelvin com campo magnético aplicado de 0,1 T e energia magnética dissipada no *loop* de histerese magnética medida em μ J.

Fonte: A autora, 2019.

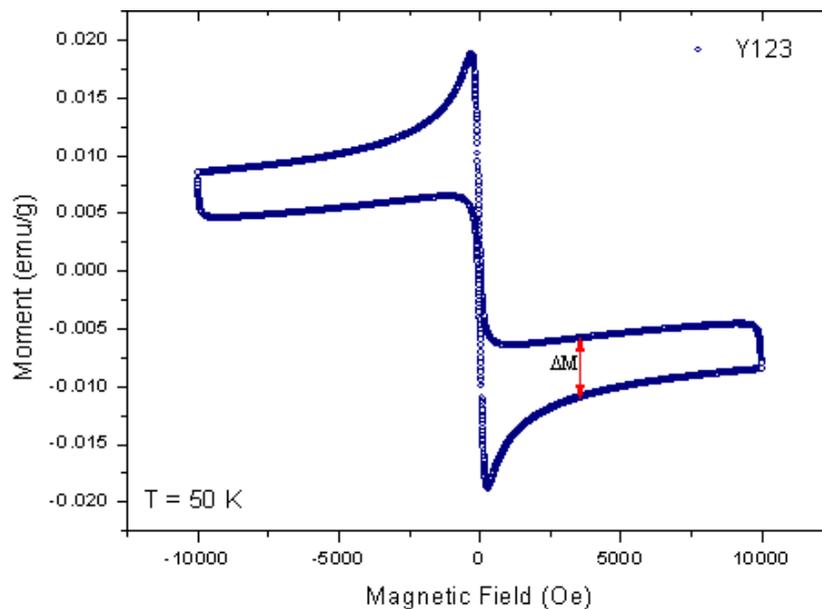
3.4.3 Densidade de Corrente Crítica

A densidade de corrente crítica J_c é um dos parâmetros de maior importância na caracterização de uma amostra supercondutora conforme abordado na pesquisa bibliográfica deste estudo.

Para supercondutores de alta T_c pode ocorrer o “efeito rabo de peixe”, ou *fishtail effect*, que consiste, a partir da situação de campo H nulo, de um crescimento da J_c com a aplicação do campo H , seguido por redução em seu valor com o crescimento do valor do campo magnético externo aplicado. Ou seja, para um dado valor de campo magnético aplicado, dito maximizante, a J_c pode ser maior que sem campo aplicado.

Conforme visto na equação 4 (p. 33), a densidade de corrente crítica pode ser obtida através de medidas magnéticas de histerese, sendo proporcional à largura de magnetização ΔM conforme a Figura 52 para determinado valor de campo magnético. O fator geométrico G em amostras em pó não apresenta boa concordância na literatura, mas por contribuir também linearmente com a densidade de corrente crítica, serão apresentados os resultados normalizados de J_c/J_{c_0} , sendo J_{c_0} a densidade de corrente crítica em campo magnético nulo $H = 0$.

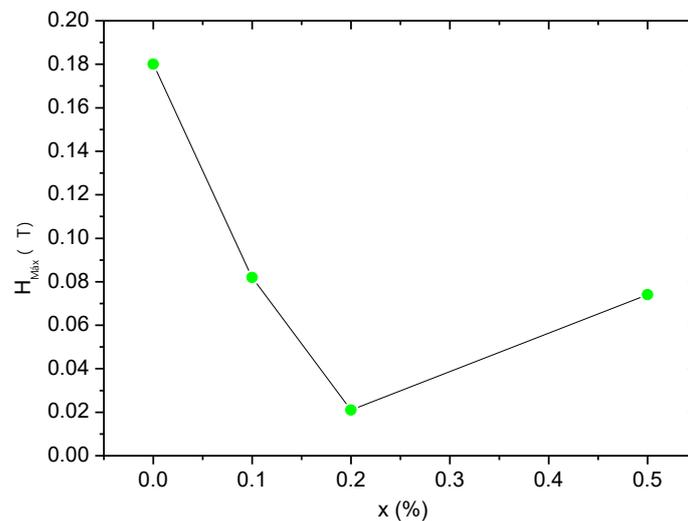
Figura 52 - Curva de $M(H)$ do composto Y123 com representação de ΔM



Fonte: A autora, 2019.

Os valores dos campos magnéticos maximizantes $H_{M\acute{a}x}$ de cada composto – utilizando os critérios descritos no tópico 1.6 – estão dispostos na Figura 53, podendo-se notar que o valor do campo magnético maximizante inicialmente para YNd0 de 0,18 T reduz com o incremento de neodímio na estrutura, sendo reduzido para 0,082 T no composto YNd01 apresentando o valor mínimo para o composto YNd02 de 0,021 T, inferior a dopagem seguinte no YNd05 com 0,074 T.

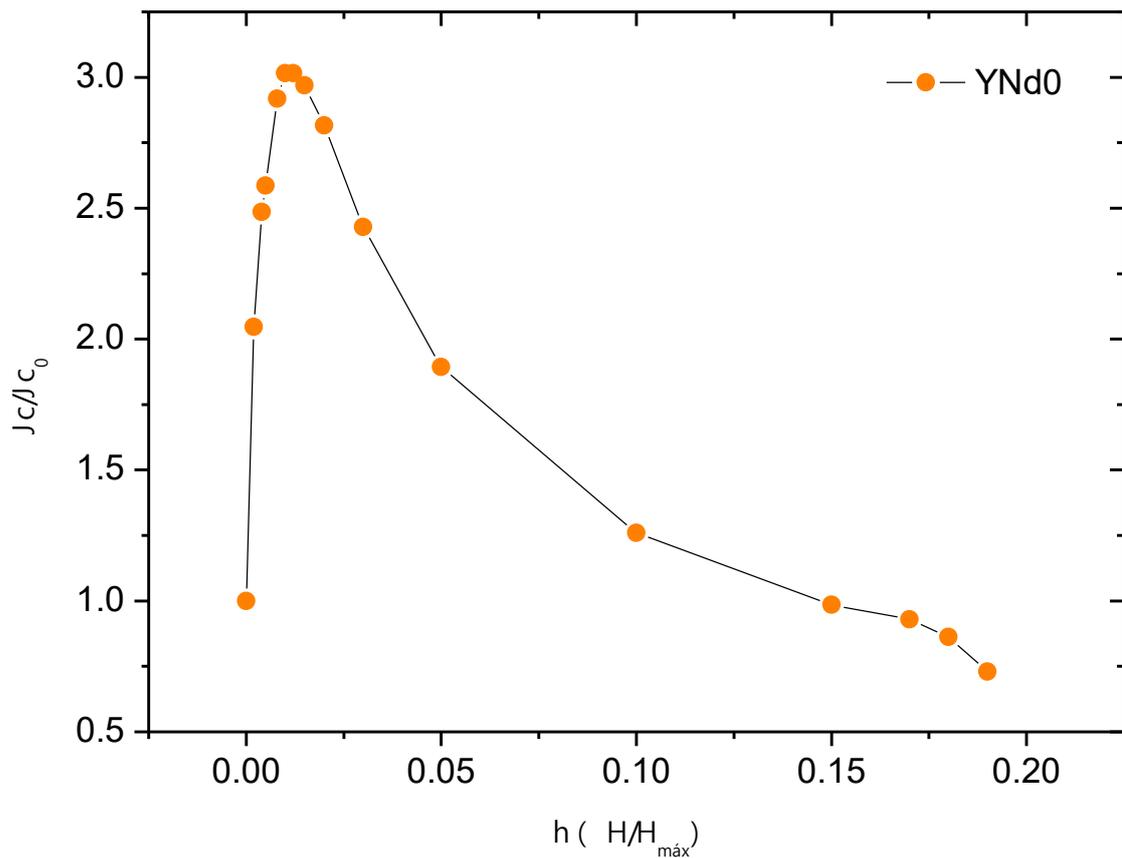
Figura 53 - Campo magnético maximizante de cada amostra.



Fonte: A autora, 2019.

A Figura 54 apresenta a curva de densidade de corrente crítica normalizada em função do campo magnético aplicado da amostra YNd0. O valor desta razão cresce de forma acentuada até o ponto máximo, de intensidade triplamente maior que o valor inicial da densidade de corrente crítica na ausência de campo magnético, J_{c_0} , no qual decresce com menor taxa, sendo suavizado no formato *fishtail* até o limite do campo magnético externo medido.

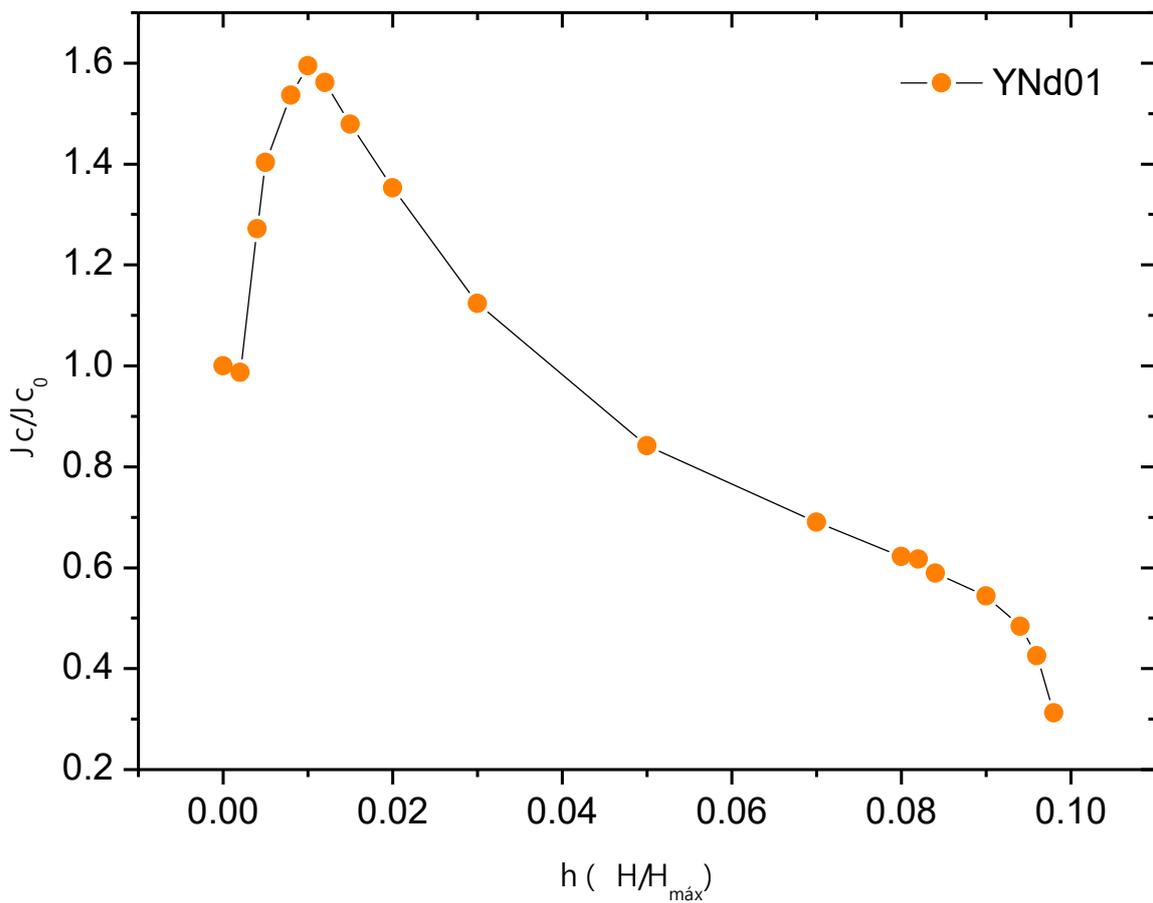
Figura 54 - Densidade de corrente crítica normalizada da amostra YNd0



Fonte: A autora, 2019.

Na Figura 55 a curva apresentada tem comportamento similar ao composto anterior de YNd0, diferindo por apresentar menor disparidade entre os valores J_{c_0} e $J_{c_{m\acute{a}x}}$, pois as medidas apresentam o valor de pico de densidade de corrente crítica 1,6 maior que a J_{c_0} . Efeito similar de *fishtail* também pode ser observado, com o aumento do campo magnético aplicado a densidade de corrente crítica reduz para valores inferiores ao J_{c_0} no intervalo considerado.

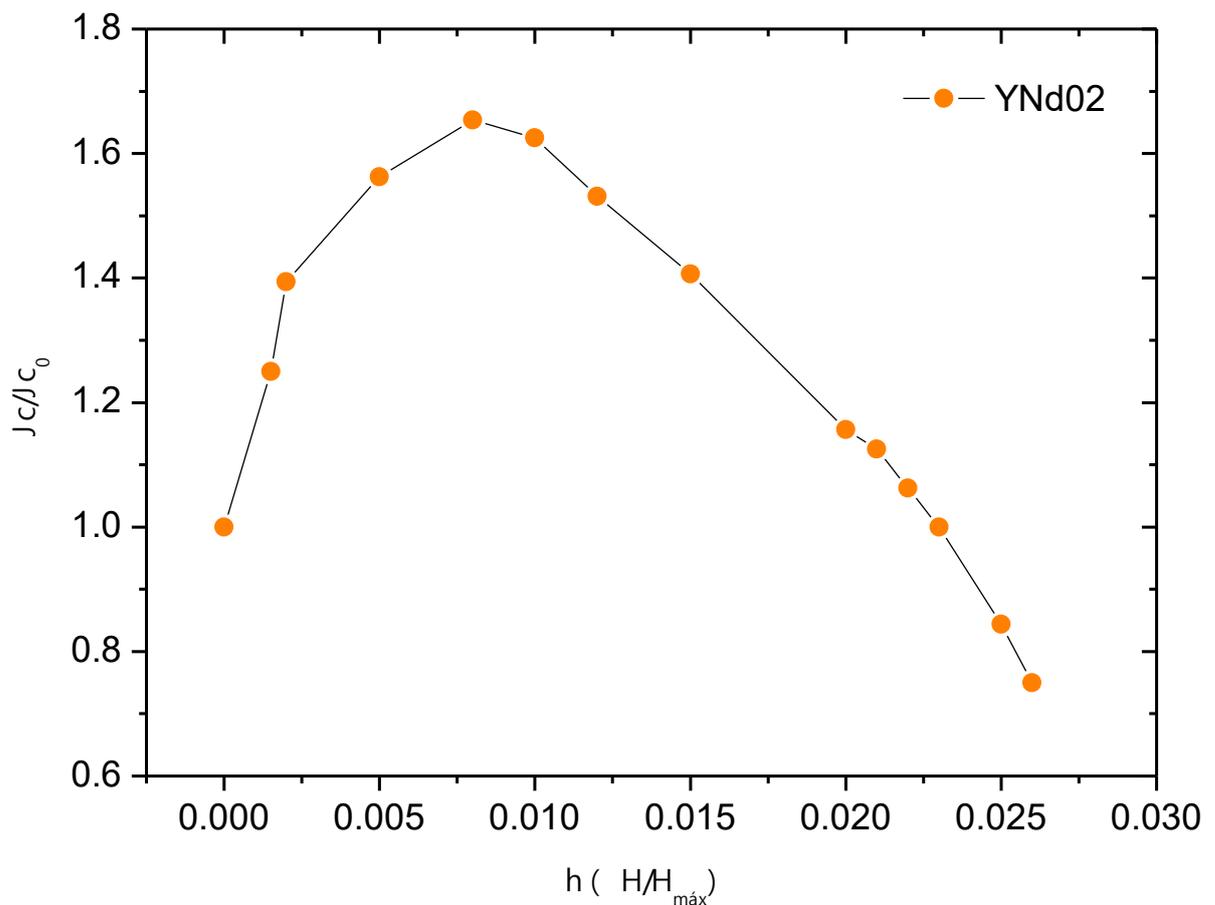
Figura 55- Densidade de corrente crítica normalizada da amostra YNd01



Fonte: A autora, 2019.

A curva para a amostra YNd02 na Figura 56 por ter sido observada em campos magnéticos externos muito baixos devido ao baixo valor de campo magnético crítico também exibiu um comportamento diferenciado nesta caracterização magnética em comparação as outras amostras. O pico do valor normalizado de J_c/J_{c_0} exibe uma largura muito maior não acentuada, com decréscimo com aumento do campo magnético externo sem seguir de forma evidente o padrão *fishtail*.

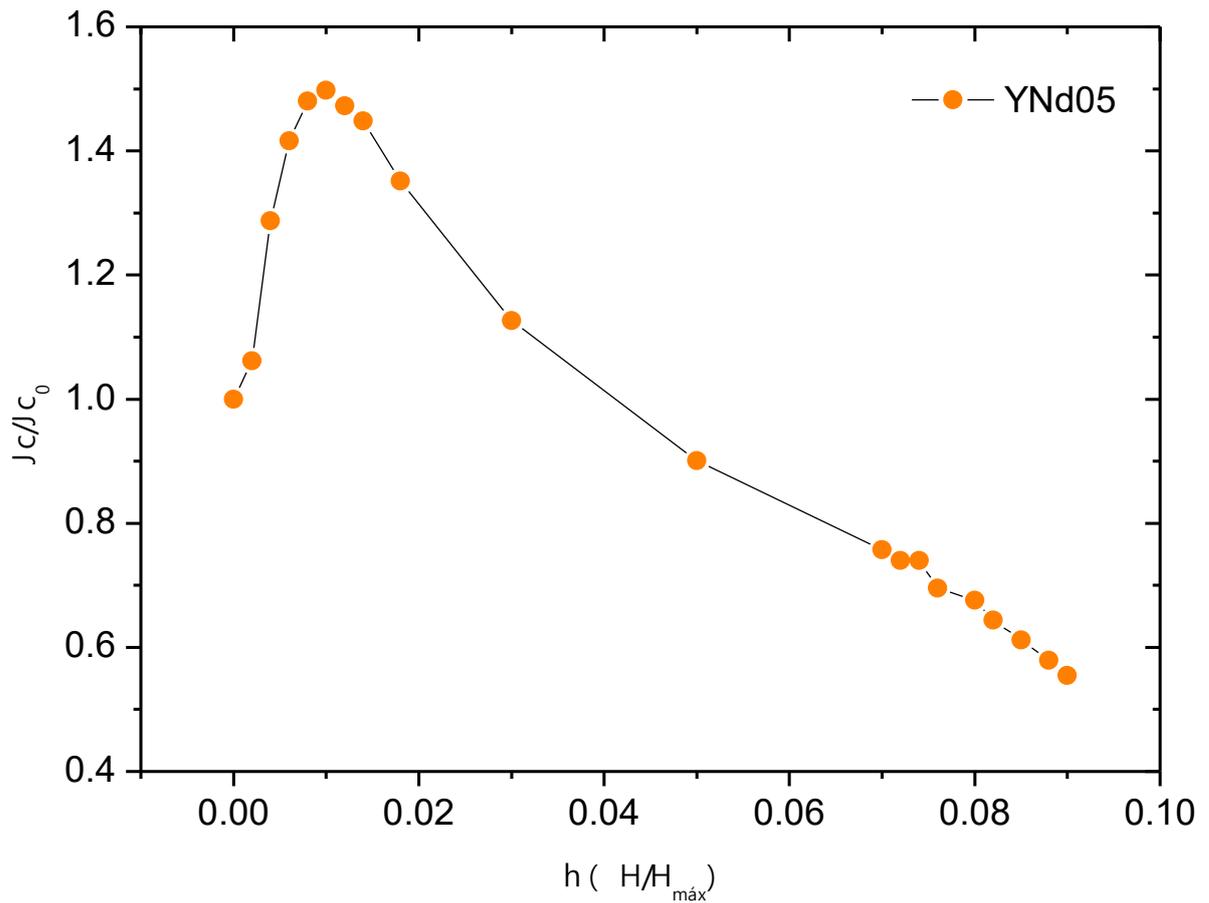
Figura 56 - Densidade de corrente crítica normalizada da amostra YNd02



Fonte: A autora, 2019.

Por último, a curva de J_c/J_{c_0} em função de seu campo magnético da amostra YNd05 na Figura 57 retoma a curva de *fish tail*, apesar de apresentar uma menor diferença entre os valores de densidade de corrente crítica na ausência de campo magnético externo e o valor máximo de densidade de corrente crítica, apresentando uma razão máxima de 1,5 vezes maior.

Figura 57 - Densidade de corrente crítica normalizada da amostra YNd05



Fonte: A autora, 2019.

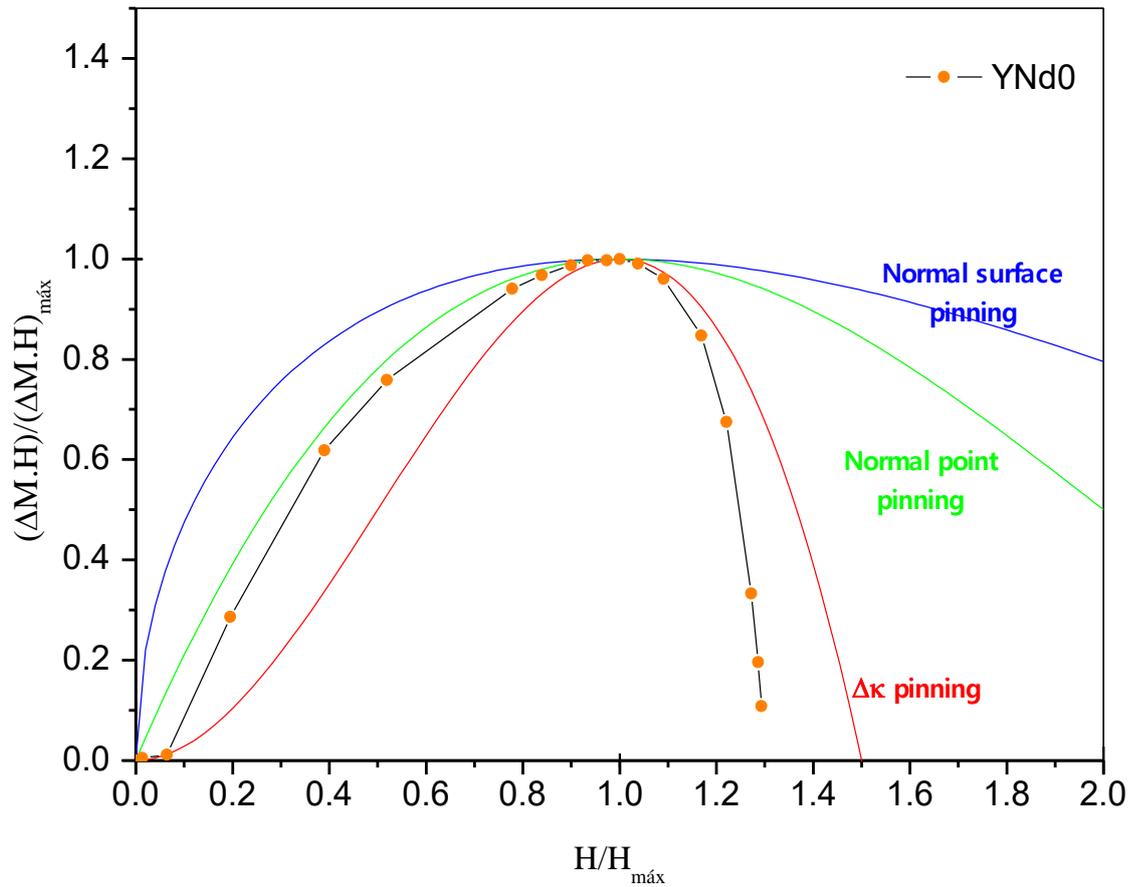
3.4.4 Densidade da Força de Pinning

A densidade da força de *pinning* reduzida foi obtida a partir das curvas de histerese apresentadas, à temperatura de 50 K para todas as amostras. As amostras de YNd0, YNd01 e YNd05 em um campo aplicado de até 1000 Oe (0,1 T) e para a amostra YNd02 até 300 Oe (0,03 T).

O equipamento utilizado foi o Versalab da *Quantum Design* em um ambiente de temperatura constante de 50 K em todas as amostras. Conforme discutido também anteriormente, a análise magnética da amostra YNd10 não apresentou a transição magnética, sendo as medidas de momento magnético na magnitude do erro do equipamento, após várias tentativas de calibração e alterações experimentais. Sendo assim, esta investigação deverá ser aprofundada em pesquisas posteriores.

As densidades de força de *pinning* normalizadas conforme as equações (6) e (7) apresentadas no item 1.6 estão dispostas nas Figuras 58, 59, 60 e 61 a seguir, em função do campo magnético normalizado, traçadas com os ajustes de modelos teóricos para compostos HTS expressos pelas equações (6), (7) e (8) correspondentes aos modelos de $\Delta\kappa$ *pinning*, *Normal point pinning* e *Surface pinning*, respectivamente.

Figura 58 - Força de *pinning* normalizada em função do campo magnético reduzido da amostra YNd0

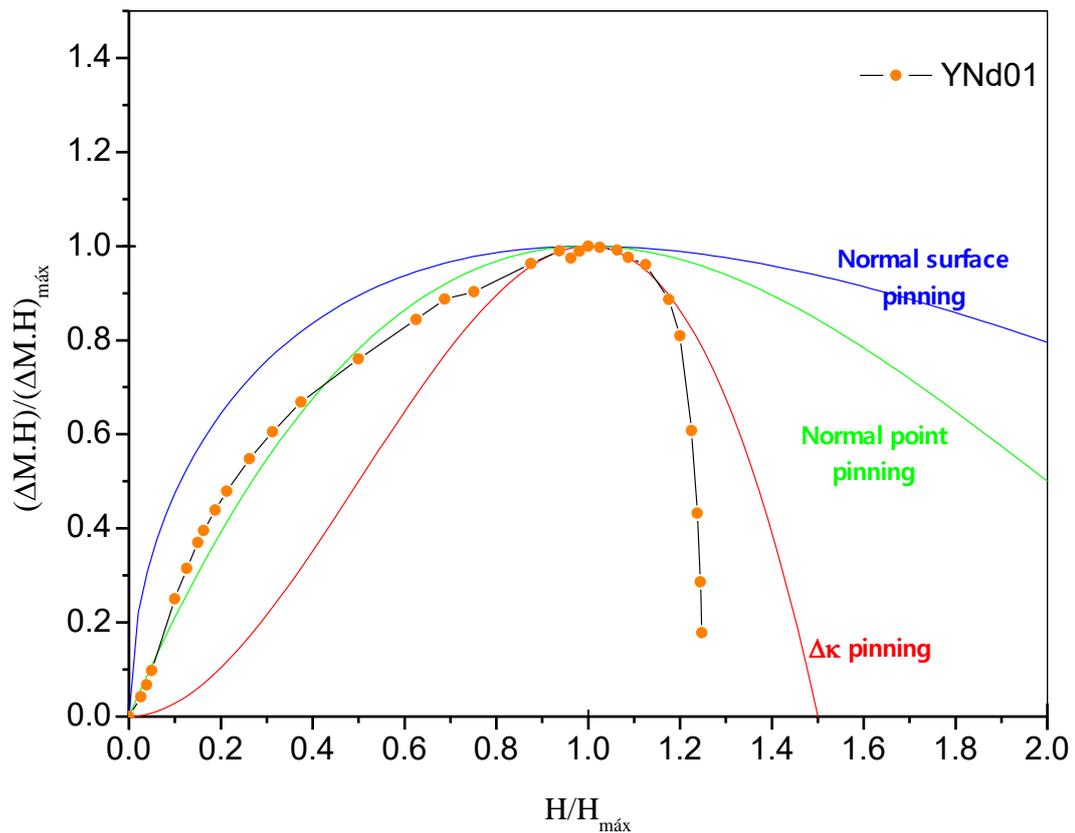


Legenda: Pontos em laranja correspondem aos dados medidos experimentalmente da amostra YNd0 e as linhas vermelha, verde e azul correspondem aos ajustes dados pelas equações 6, 7 e 8.
Fonte: A autora, 2019.

Na Figura 58, pode-se notar que na região até a f_p máxima ($f_p = 1$), a curva aproxima-se do modelo de “*normal point pinning*”, estando ligeiramente abaixo do previsto por este modelo. Após a f_p máxima a curva sofre desvio e uma concavidade menor que a curva de “ $\Delta\kappa$ *pinning*”.

A Figura 59, apresenta as medidas relativas da amostra YNd01, que apontam comportamento similar à curva YNd0. Novamente, na região até a f_P máxima, a curva aproxima-se do modelo de “*normal point pinning*”. Destaca-se que para $f_p \cong 0,7$ curva está ligeiramente acima da curva do modelo de “*normal point pinning*”, e para os valores na curva f_P seguem ligeiramente abaixo do previsto por este modelo. No intervalo $1 < h < 1,15$ o modelo “ $\Delta\kappa$ pinning” descreve bem o comportamento da amostra, mas para $h > 1,15$ a curva contrai-se abruptamente abaixo da curva deste modelo.

Figura 59 - Força de *pinning* normalizada em função do campo magnético reduzido da amostra YNd01

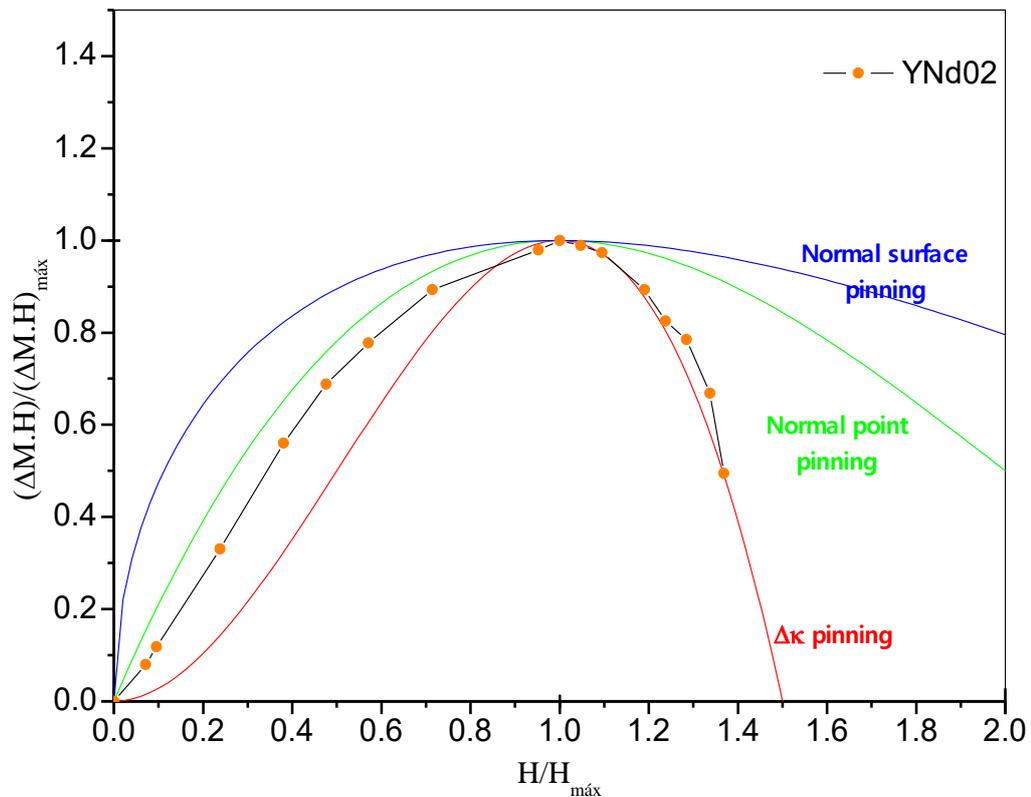


Legenda: Pontos em laranja correspondem aos dados medidos experimentalmente da amostra YNd01 e as linhas vermelha, verde e azul correspondem aos ajustes dados pelas equações 6, 7 e 8.
Fonte: A autora, 2019.

A amostra de YNd02, vale ressaltar, apresentou uma oscilação ruidosa nas medidas magnéticas, assim como o primeiro campo magnético crítico inferior que das outras amostras. Sua curva de histerese difere das demais por ter sido medida até um campo aplicado de 300 Oe (0,03 T).

Conforme a Figura 60, até $f_P = 1$ (valor máximo da F_P) a curva segue ligeiramente abaixo do ajuste pelo modelo de “*normal point pinning*”. Após atingir a força máxima, se observa um bom ajuste (no intervalo medido) para o modelo de “ $\Delta\kappa$ pinning”.

Figura 60 - Força de *pinning* normalizada em função do campo magnético reduzido da amostra YNd02

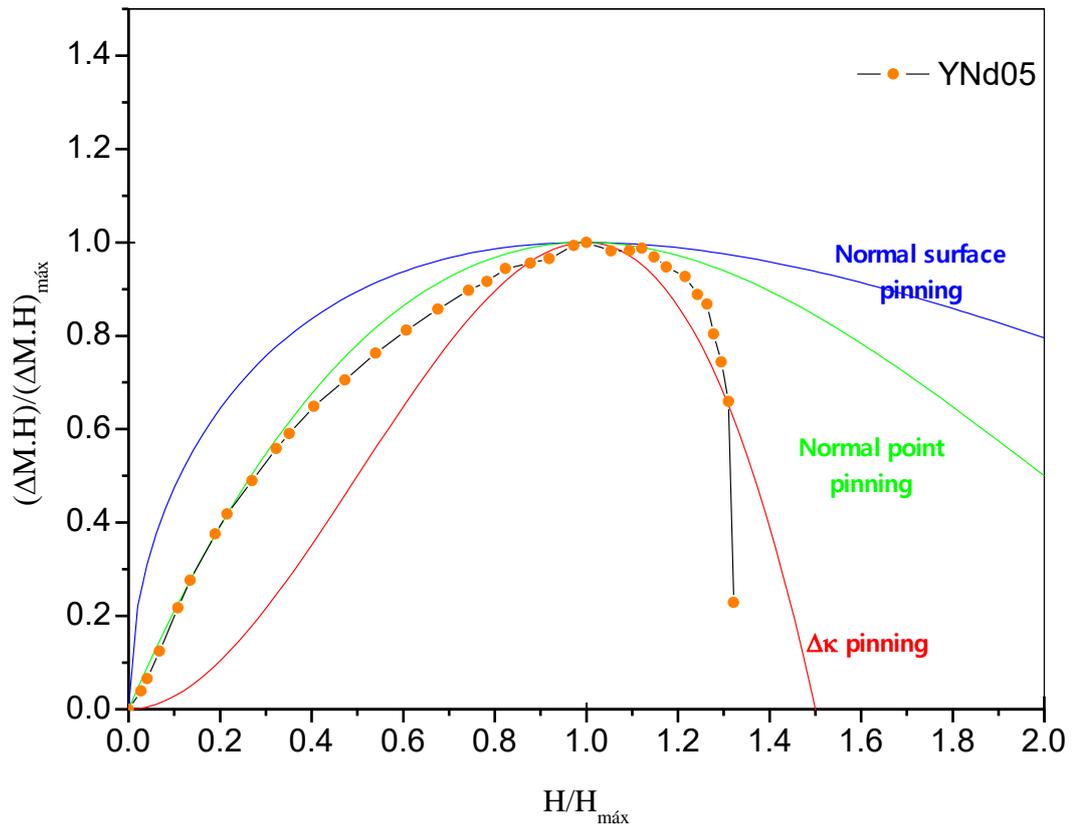


Legenda: Pontos em laranja correspondem aos dados medidos experimentalmente da amostra YNd02 e as linhas vermelha, verde e azul correspondem aos ajustes dados pelas equações 6, 7 e 8.

Fonte: A autora, 2019.

A última amostra medida, YNd05, conforme a Figura 61 apresentou resultados similares aos anteriores. O modelo “*normal point pinning*” descreve muito bem o comportamento da amostra até $f_P \cong 0,6$. Deste valor até o máximo, a curva segue intermediária entre os modelos “*normal point pinning*” e “ $\Delta\kappa$ pinning”. Após o valor máximo de f_P , a curva continua intermediária entre os modelos “*normal point pinning*” e “ $\Delta\kappa$ pinning”, caindo abruptamente após $f_P \cong 0,9$, manifestando uma concavidade menor que a da curva do modelo “ $\Delta\kappa$ pinning”.

Figura 61 - Força de *pinning* normalizada em função do campo magnético reduzido da amostra YNd05



Legenda: Pontos em laranja correspondem aos dados medidos experimentalmente da amostra YNd05 e as linhas vermelha, verde e azul correspondem aos ajustes dados pelas equações 6, 7 e 8.

Fonte: A autora, 2019.

Desta forma, pode-se relatar que todas as amostras medidas apresentam comportamento similar. O modelo teórico de “*normal point pinning*” descreve bem o comportamento nas amostras até se atingir o valor máximo da densidade de força de *pinning* reduzida. Após atingir o valor máximo da densidade de força de *pinning* reduzida, a concavidade das curvas é mais fechada, com reduções abruptas de valor, mas algumas coincidindo por um pequeno trecho com o previsto no modelo de “ $\Delta\kappa$ *pinning*”. De qualquer forma, o comportamento das amostras em algum ponto passa a divergir para valores abaixo do previsto pelo modelo de “ $\Delta\kappa$ *pinning*”.

Todas as amostras estudadas apresentaram resultados intermediários dentre os modelos teóricos de forças de *pinning*. Conforme proposto por Dew-Hughes (1974), este cenário leva a concluir que há mais de um mecanismo atuante na formação do *pinning* havendo condições com maior contribuição de um dos modelos, mas somados a outros mecanismos.

3.5 Discussão dos Resultados

Nesta pesquisa experimental foram comprovadas as propriedades supercondutoras dos cupratos de alta temperatura crítica, YNd0, YNd01, YNd02, YNd05 e YNd10. Os compostos foram sintetizados a partir dos reagentes em pó de seus óxidos e carbonatos através do método do acetato, que consiste em uma rota de preparo em solução de ácido acético que atua na homogeneização dos reagentes separados em quantidades estequiométricas precisas e, desta forma, reduzindo em 200 minutos o tempo total de moagem dos reagentes em comparação ao método convencional de Estado Sólido.

A caracterização estrutural do pó de uma parcela da amostra final foi submetida à difração de raios X e o resultado do refinamento através de método de Rietveld permitiu obter os parâmetros de rede com valores compatíveis com a literatura. A substituição do Y por Nd revelou apenas um aumento no volume da célula unitária sem afetar a estrutura ortorrômbica de todas as amostras, pertencentes ao grupo espacial *Pmmm*. Fases secundárias não supercondutoras foram identificadas através do padrão de difração de raios X em pequena quantidade, o que é usualmente reportado em amostras policristalinas da família TR-123.

Caracterizações microestruturais através de MEV permitiram identificar o formato, disposição e tamanho médio de grãos. As microscopias das amostras após a reação em ácido acético revelaram a formação de grãos grandes (48,267 μm para YNd0 e 39,901 μm para YNd10) e através de análise semiquantitativa por EDS atestou-se uma boa uniformização da distribuição de reagentes em pontos distintos. Após o primeiro tratamento térmico estes tamanhos de grãos reduziram-se para 1,711 μm (YNd0) e 1,305 μm (YNd10), inferior comparativamente à amostra YNd0 (ES) nesta primeira etapa de tratamento térmico, que apresentou valor 8,436 μm . Após o segundo tratamento térmico os grãos atingem os valores finais de 12,842 μm (YNd0), 7,538 μm (YNd01), 13,501 μm (YNd02), 12,059 μm (YNd05) e 19,809 μm (YNd10). Enquanto as amostras YNd0 (ES) e YNd10 (ES) apresentaram resultados finais de 21,822 μm e 32,721 μm , respectivamente. Em todas imagens finais foi encontrado o padrão preferencial de grãos em formato de paralelepípedos conforme relatado na literatura, e quanto à disposição espacial dos grãos, estes encontraram-se dispostos de forma anisotrópica.

Desta forma, comparando o composto YNd0 obtido via rota acetato, este apresentou tamanho médio 41,15% menor que a amostra de mesma estequiometria obtida por ES enquanto a amostra YNd10 apresentou resultado 39,46% inferior.

A caracterização elétrica através de medidas de resistência elétrica em função da temperatura e medidas da geometria da amostra em *bulk* fornecem dados para obtenção da resistividade elétrica do material em função de sua temperatura, e, todas as amostras exibiram a transição supercondutora de alta temperatura crítica. A amostra YNd0 no estado normal apresentou uma curva de comportamento metálico, com queda gradual da resistividade elétrica em função da temperatura até seu ponto crítico. A substituição do ítrio por neodímio nas amostras em sequência alterou o comportamento da curva no estado normal, passando a exibir tendência semicondutora de elevação da resistividade elétrica com a redução da temperatura, até o ponto de transição crítica em que reduz sua resistividade a zero. A amostra YNd10 apresenta esta propriedade mais visivelmente com aumento mais crítico de resistividade enquanto na fase supercondutora, imediatamente antes da transição.

As temperaturas críticas das transições reduziram com substituição de ítrio por neodímio nas estruturas, sendo as temperaturas críticas de início das transições obtidas pela derivada da curva em $T \times dp/dT$ iguais a 90,78 K (YNd0), 70,24 K (YNd01), 72,01 K (YNd02), 72,68 K (YNd05) e 59,01 K (YNd10). A amostra YNd0 apresentou a menor largura de temperatura de transição completa para a fase supercondutora, de 5,28 K, enquanto as amostras YNd01, YNd02, YNd05 e YNd10 apresentaram as larguras de transição, respectivamente iguais a 11,66 K, 21,86 K, 20,31 K e 17,76 K. A amostra com 20% de neodímio apresentou, portanto, a maior largura de transição.

Tendo em vista que a determinação da estrutura cristalina obtida por refinamento de Rietveld confirmou a formação das fases supercondutoras concordantes com a literatura, e fases secundárias em pequenas quantidades, assim como por microscopia eletrônica e distribuição homogênea dos grãos supercondutores, leva-se a propor que o tratamento térmico deva ter alterações com a inclusão de neodímio na estrutura. Em um estudo posterior poder-se-á adequar as temperaturas de síntese e sinterização para valores elevados de forma a facilitar a difusão para melhorar a conexão intergranular.

A etapa de investigação magnética foi iniciada com a curva de histerese magnética para cada amostra, sendo todas realizadas em mesma frequência de oscilação e apresentando o laço de histerese que permitiu extrair diversos dados de caracterizações. Não foi possível realizar estas medidas com a amostra YNd10, tendo em vista que esta apresentou grande oscilação de suas medidas não permitindo observar uma curva de transição. Isto pode ser atribuído à baixa temperatura de transição magnética para a fase supercondutora, tendo em vista que sua

temperatura crítica média T_{cM} de transição elétrica supercondutora foi a mais baixa de todas (46,01 K) e o limite do equipamento Versalab é de até 50 K.

Inicialmente foi possível obter o primeiro campo magnético crítico H_{c1} característico de supercondutores de tipo II e seus resultados foram de 0,298 T (YNd0), 0,142 T (YNd01), 0,093 T (YNd02) e 0,137 T (YNd05). A amostra YNd02 apresentou comportamento anômalo em todas as caracterizações magnéticas e uma das propostas de continuidade deste estudo seria investigar esta dopagem em equipamentos que permitam atingir temperaturas inferiores para se tentar minimizar o Efeito *Barkhausen* assim como verificar se este fenômeno se mantém.

A densidade de corrente crítica foi obtida a partir da largura de momento magnético para cada campo magnético aplicado, de forma normalizada J_c/J_{c0} em função de campo magnético reduzido $H/H_{Máx}$ – baseado em trabalhos anteriores referenciados no desenvolvimento do estudo – para eliminar o termo geométrico (equação 4) que seria atribuído à amostra em *bulk* submetida a medida de $M(H)$, tendo em vista que foram utilizadas amostras em pó compactado em porta amostra cilíndrico. Após vasta pesquisa bibliográfica não foi possível localizar referências de medidas assim em supercondutores desta família Y/TR-123 submetidos a medidas de $M(H)$ em pó. Em pesquisas futuras deseja-se comparar as medidas magnéticas de amostras em pó com amostras em formato *bulk* e correlacionar os resultados. As curvas de YNd0, YNd01 e YNd05 apresentaram a característica de *fish tail*, sendo a amostra YNd02 a única que não exibiu esta característica.

A densidade de força de *pinning* reduzida também extraída das medidas de $M(H)$ foram apresentadas em gráficos em mesma escala de modelos teóricos conforme apresentados, para diferentes mecanismos de forças de *pinning*. Em todas as amostras para forças de *pinning* normalizadas até o valor máximo⁹, o modelo teórico que se aproximou para todas as amostras medidas foi o *Normal Point Pinning*, e, para valor acima do máximo da curva, cada a curva convergiu se aproximando do modelo $\Delta\kappa$ *pinning*. Sumarizando, as amostras apresentaram contribuições de mecanismos de forças de *pinning* distintas resultando na soma das contribuições tanto de centros de aprisionamento de vórtices devido às fases secundárias residuais de síntese quanto de defeitos na cerâmica.

A temperatura de irreversibilidade magnética obtida em $M(T)$, com campo aplicado de 10 mT através das curvas de ZFC e FC apresentaram os seguintes valores: 91,04 K (YNd0),

⁹ $(\Delta M \cdot H) / (\Delta M \cdot H)_{máx} = 1$

76,38 K (YNd01), 67,26 K (YNd02) e 73,98 K (YNd05). Portanto, novamente a amostra YNd02 apresentou comportamento inferior às outras amostras, exibindo a menor temperatura de transição além de grande oscilação das medidas, enquanto a amostra YNd0 teve melhor desempenho com temperatura de irreversibilidade magnética mais alta.

A amostra YNd0 apresenta momento magnético nulo desde sua temperatura ambiente até atingir a temperatura de irreversibilidade magnética, devido a sua propriedade diamagnética, enquanto a substituição de neodímio na estrutura introduz a propriedade paramagnética e, com isto, ao aumentar a dopagem de neodímio o momento magnético apresenta valores positivos e crescentes até atingir a transição supercondutora, passando a assumir valores negativos da propriedade diamagnética do supercondutor com a redução da temperatura no sistema.

CONCLUSÕES

Diante do estudo exposto, pode-se concluir que o Método de Acetato é um protocolo de obtenção de amostras supercondutoras cerâmicas que contribui para reduzir significativamente o tempo de empenho humano nas etapas, garante uma boa homogeneização em etapa antes do primeiro tratamento térmico. Amostras obtidas por este método apresentaram características microestruturais similares às amostras comparativas de Estado Sólido. Todas apresentaram transição resistiva de alta temperatura crítica, assim como as curvas esperadas de histerese devido ao *Efeito Meissner* de blindagem magnética e estado misto.

Existem poucos artigos publicados com amostras do sistema TR-123 com neodímio, sendo este o primeiro e único que utiliza o Método do Acetato. Durante este período de Tese foram realizadas tentativas de obtenção por este método de amostras com outros dois terras raras: európio e gadolínio (Eu, Gd), mas foram encontradas dificuldades na síntese que ainda devem ser investigadas a fim de ajustar os tratamentos térmicos.

Como continuidade deste trabalho é imperativo realizar uma pesquisa de investigação do tratamento térmico da série, a fim de aumentar a temperatura crítica dos compostos com neodímio na composição, visto que esta série de amostras é inédita na literatura. Para medidas magnéticas, um estudo comparativo de resultados de medidas em pó e em *bulk* pode mostrar-se interessante para identificar contribuições de pó neste sentido.

REFERÊNCIAS

ADACHI, T.; NOJI, T.; KOIKE, Y. Crystal growth, transport properties, and crystal structure of the single-crystal $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ ($x=0.11$). **Physical Review B**, Nova Iorque, v. 64, n. 14, p. 144524, 2001.

AKOSHIMA, M.; KOIKE, Y. On the 60 K Plateau of T_c in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ in Relation to the 1/8 Problem. **Journal of the Physical Society of Japan**, [S.l.], v. 67, n. 10, p. 3653–3654, 1998.

ALIKHANZADEH-ARANI, S.; SALAVATI-NIASARI, M. Synthesis and characterization of high-temperature ceramic YBCO nanostructures prepared from a novel precursor. **Journal of Nanostructures**, [S.l.], v. 1, p. 62–68, 2012.

AL-MOHSIN, R. A. et al. Comparison of the Microstructure and Flux Pinning Properties of Polycrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ Containing $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$ or Al_2O_3 Nanoparticles. **Journal of Low Temperature Physics**, [S.l.], v. 192, p. 100–116, 2018.

BABU, N. H. **Study of microstructural and magnetic properties of melt textured NdBCO superconductor**. 1997. 116f. Tese (Doutorado em Filosofia) – School of Physics, University of Hyderabad, Hyderabad, 1997.

BAIG, M. K.; SOLEIMANI, H.; YAHYA, N. Domain wall motion and Barkhausen effect in magnetic nanoparticles for EOR applications. **AIP Conference Proceedings**, [S.l.], v. 1787, 050015-1–050015-8, 2016.

BEAN, C. P. Magnetization of Hard Superconductors. **Physical Review Letters**, Nova Iorque, v. 8, n. 6, p. 250–253, 1962.

BENNEMANN, K. H.; KETTERSON, J. B. **Superconductivity Conventional and Unconventional Superconductors**, Tokyo: Springer, 2008. V. 1.

BONURA, M.; AGLIOLO GALLITTO, A.; LI VIGNI, M. Magnetic hysteresis in the microwave surface resistance of Nb samples in the critical state. **The European Physical Journal B**, [S.l.], v. 53, n. 3, p. 315–322, 2006.

BROOKINS, D. G. Aqueous Geochemistry of Rare Earth Elements. In: LIPIN, B. R.; MCKAY, G. A., Eds., *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements*, **Review in Mineralogy**, [S.l.], v. 21, n. 1, p. 201-225, 1989.

CIMBERLE, M. R. et al. Magnetic characterization of sintered MgB_2 samples: effect of substitution or “doping” with Li, Al and Si. **Superconductor Science and Technology**, [S.l.], v. 15, n. 1, p. 43–47, 2002.

CHU, C. W. The Evolution of HTS: T_c -Experiment Perspectives. **International Journal of Modern Physics B**, [S.l.], v. 24, n. 20&21, p. 4102–4149, 2010.

CURSINO, E. **Obtenção e caracterização de supercondutores de Bi2212 texturizados com introdução de centros artificiais de aprisionamento**. 2010. 206f. Tese (Doutorado em Supercondutividade Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

DE LÉO, A. C. et al. High Temperature Superconductors $(Y_{1-x}Nd_x)Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Obtained by Acetate Method, **IEEE Transactions On Applied Superconductivity**, Nova Iorque, v. 28, n. 4, 2018, p.1-5.

DEW-HUGHES, D. Flux pinning mechanisms in type II superconductors. **Philosophical Magazine**, [S.l.], v. 30, n. 2, p. 293–305, 1974.

EREMIN, I.; VARLAMOV, S.; EREMIN, M. Dynamical charge susceptibility in layered cuprates: Beyond the conventional random-phase-approximation scheme. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, Nova Iorque, v. 64, n. 21, p. 1–7, 2001.

GIROTTI, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n.4, p.639-647, 2002.

HIGUCHI, T.; YOO, S. I.; MURAKAMI, M. Comparative study of critical current densities and flux pinning among a flux-grown $NdBa_2Cu_3O$ single crystal, melt-textured $Nd-Ba-Cu-O$, and $Y-Ba-Cu-O$ bulks. **Physical Review B**, Nova Iorque, v. 59, n. 2, p. 1514–1527, 1999.

HITACHI HIGH-TECHNOLOGIES CORPORATION. **Introduction to SEM**. Disponível em: <<https://www.hitachi-hightech.com/global/tm/what/intro/>> Acesso em 20 jul. 2018.

ITOH, T.; UCHIKAWA, H. Preparation of the superconductor $YBa_2Cu_3O_x$ from an aqueous solution of acetic acid containing metal ions. **Journal of Materials Science Letters**, [S.l.], v. 7, p. 693-694, 1988.

JANIS RESEARCH COMPANY. **Operating Instructions for the Janis Research SHI-950 refrigerator system**. Disponível em: <http://Imu.web.psi.ch/docu/manuals/bulk_manuals/Janis/Janis_GPS/Janis_4K_CCR.pdf> Acesso em: 12 set. 2018.

KALSI, S. **Applications of High Temperature Superconductors to Electric Power Equipment**. Singapore: Wiley, 2011.

KRABBES, G. et al. **High Temperature Superconductor Bulk Materials: Fundamentals - Processing - Properties Control - Application Aspects**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

LAKE SHORE, Inc., **Units for Magnetic Properties**. Disponível em: <<https://www.lakeshore.com/Documents/Units%20for%20Magnetic%20Properties.PDF>> Acesso em: 10 dez. 2018.

LAL, R. A new method for estimating the critical current density of a superconductor from its hysteresis loop. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 470, p. 281–284, 2010.

- LAVERDE, M. A. U.; TÉLLEZ, A. L.; ROA-ROJAS, J. Thermal fluctuations and coherence transition in superconductor-isolator composites. **Journal of Physics: Conference Series**, [S.l.], v. 200, n. Section 1, 2010.
- LIKHAREV, K. K. Superconducting weak links. **Rev. Mod. Phys.**, [S.l.], v. 51, n. 1, p. 101-159, 1979.
- LÓPEZ, A. et al. Novo método de fabricação do supercondutor de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ para aplicação na divulgação em ensino de Física. **Notas Técnicas**, Rio de Janeiro, v.3, n.3, p. 24-28, 2013.
- MAZZETTI, P. et al. Barkhausen-like conductance noise in polycrystalline high- T_c superconductors immersed in a slowly varying magnetic field. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, Nova Iorque, v. 65, n. 13, p. 1–4, 2002.
- MOUSSA, M. A. A. et al. Effect of Melt Processing Programme on Microstructure and Properties of YBCO Thick Films. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, v. 22, n. 7, p. 687–691, 2009.
- MURALIDHAR, M. et al. M. Progress in melt-processed (Nd-Sm-Gd) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors. **Superconductor Science and Technology**, [S.l.], p. R1 R16, 2003.
- NEVES, M. et al. Development of the First Brazilian Project on Superconducting Power Cable. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, Nova Iorque, v. 26, n. 3, p. 1-5, 2016.
- ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium. G. On the electrical resistance of pure metals etc. VI. On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. **Comm. Phys. Lab**, [S.l.], v. 124, p.818-821, 1911.
- PATHAK, L. C.; MISHRA, S. K. A review on the synthesis of Y-Ba-Cu-oxide powder. **Superconductor Science and Technology**, [S.l.], v. 18, n. 9, 2005.
- PENG, C. et al. Preparation and characterization of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor by means of a novel method combining sol–gel and combustion synthesis techniques. **Journal of Materials Science**, [S.l.], v. 39, n. 12, p.4057-4061, 2004.
- POOLE, C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J. **Superconductivity**, 2. ed. Londres: Elsevier, 2007.
- PUREUR, P. et al. Critical and Gaussian conductivity fluctuations in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Physical Review B**, Nova Iorque, v. 47, n. 17, p. 420–425, 1993.
- ROGALLA, HORST; KES, PETER H. (Ed.). 100 Years of Superconductivity - 1st Edition. Boca Raton: **CRC Press**, [S.l.], 2011.
- RUEDEN, C. et al. **ImageJ Ops**. Software livre, 2016. Disponível em: <http://imagej.net/Ops>. Acesso em: 10 dez. 2018.
- SALAMA, K.; PARIKH, A. S.; WOOLF, L. High rate melt texturing of $\text{Nd}_{1-x}\text{Ba}_{2+x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ type superconductors. **Applied Physics Letters**, [S.l.], v. 68, n. 14, p. 1993, 1996.

SCHNEEMEYER, L. F et al, Superconductivity in rare earth cuprate perovskites. **Materials Research Bulletin**, [S.l.], v. 22, n. 11, p. 1467–1473, 1987.

SEMENOV, S. V.; BALAEV, D. A. Temperature behavior of the magnetoresistance hysteresis in a granular high-temperature superconductor: Magnetic flux compression in the intergrain medium. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, [S.l.], v. 550, n. January, p. 19–26, 2018.

SHARMA, R.G. **Superconductivity: Basics and Applications to Magnets**. Tokyo: Springer, 2015.

SHIBATA, T.; SAKAI, S. Passive Micro Vibration Isolator Utilizing Flux Pinning Effect for Satellites. **Journal of Physics: Conference Series**, [S.l.], v. 744, p. 012009, 2016.

TAKITA, K. et al. X-Ray Diffraction Study on the Crystal Structure of $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. **Japanese Journal of Applied Physic**, [S.l.], v. 27, parte 2, n. 1, 1988.

TOPAL, U. Design and performance analysis of three superconducting magnetic sensors for the measurement of small fields. **Measurement Science and Technology**, [S.l.] v. 24, n. 10, 2013.

TSUI, S.; DILLEY, N. **Magnetic Signatures of Some Common States of Materials**. Disponível em: https://education.qdusa.com/edu_files/EM_QD_303.pdf. Acesso em: 5/5/2018.

WANG, Y. Fundamental elements of applied superconductivity in electrical engineering. Singapore: **Wiley**, 2013.

WESCHE, R. **Physical Properties of High-Temperature Superconductors**. Sussex do Oeste: Wiley, 2015.

WU, M. K. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, Nova Iorque, v. 58, n. 9, p. 908–910, 1987.

ZHANG, F. C.; RICE, T. M. Effective Hamiltonian for the superconducting Cu oxides. **Physical Review B**, Nova Iorque, v. 37n. 7, p. 3759–3761, 1988.

ZIQ, K. A.; HAMDAN, N. M.; AL-HARTHI, A. S. Temperature Dependence of The Magnetic Energy Losses in a $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-\delta}$ High T_c Superconductor. In: OSANURA, K.; HIRABAYASHI, I. (eds) **Advances in Superconductivity X**. Springer, Tokyo, p. 585–588, 1998.