



ESTUDO DE MATERIAIS SUPERCONDUTORES: CORRENTE CRÍTICA DE AMOSTRAS GRANULARES DE YBa₂Cu₃O_{7- δ} E INSTRUMENTAÇÃO ASSOCIADA

EDUARDO DE BRITO SILVA

Orientador: Prof. Dr. Wagner Assis Cangussu Passos

JUAZEIRO - BA FEVEREIRO 2014



PGCM CIÊNCIA 005 MATERIAIS

EDUARDO DE BRITO SILVA

ESTUDO DE MATERIAIS SUPERCONDUTORES: CORRENTE CRÍTICA DE AMOSTRAS GRANULARES DE YBa₂Cu₃O_{7- δ} E INSTRUMENTAÇÃO ASSOCIADA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciência dos Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Wagner Assis Cangussu Passos

JUAZEIRO - BA FEVEREIRO 2014

	Silva, Eduardo de Brito.
S586e	Estudo de materiais supercondutores: corrente crítica de amostras granulares de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} e instrumentação associada / Eduardo de Brito Silva Juazeiro, 2014.
	xii, 113f. : il. ; 29 cm.
	Dissertação (Mestrado em Ciência dos materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2014.
	Orientador: Prof.Dr. Wagner Assis Cangussu Passos.
	1. Supercondutividade. 2. Materiais. 3. Condutividade. Medidas elétricas. I. Título. II. Passos, Wagner Assis Cangussu. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco
	CDD 537.623

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF Bibliotecário: Renato Marques Alves



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA Tel/Fax: (74)21027645, www.cpgcm.univasf.edu.br COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Mestrando: Eduardo de Brito Silva

Título da dissertação

Estudo de Materiais Supercondutores: Corrente Crítica de Amostras Granulares de YBa2Cu3O7-8 e Instrumentação Associada

A banca examinadora, composta pelos professores Wagner de Assis Cangussu Passos (Presidente e Orientador), Nikifor Rakov Gomez da Universidade Federal do Vale do São Francisco e Paulo Noronha Lisboa Filho da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho",

Considera o candidato:

(A) Aprovado

()Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao vigésimo oitavo dia do mês de fevereiro de 2014.

Prof. Wagner de Assis Cangussu Passos

Prof. Nikifor Rakov Gomez

Prof. Paulo Noronha Lisboa Filho

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Francisco e Marluce que propiciaram mais essa conquista em minha vida, a minha maravilhosa Adriana e a minha filha linda, Amanda, a pessoa mais amada do mundo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela saúde recebida, pelas inúmeras bênçãos e graças concedidas

À minhas amadas Adriana e Amanda pelo apoio incondicional, a generosa compreensão nos meus momentos de solidão e pouca paciência que muitas vezes fui vitima ao longo desta jornada.

Aos meus pais e irmãos também pelo apoio incondicional em mais este desafio.

Ao Prof. Dr. Wagner Assis Cangussu Passos, orientador, pela confiança depositada para realização desde projeto, na sua ajuda e paciência constante durante toda a condução do trabalho.

A Chesf, representada pela gerência regional de Sobradinho (GRB), na pessoa dos colegas, Jorge Carneiro e Edson Gonçalves pelo apoio, torcida e facilidade na negociação de atividades e flexibilização de horários que tornaram possível cursar o Mestrado em Ciência dos Materiais.

A Chesf, representada pela Superintência de Manutenção de Subestações (SMN), nas pessoas de Nelson Acioli e Miguel Medina que concordaram com minha liberação, muitas vezes em horário de expediente para dar conta das atividades e disciplinas do curso.

Ao grande amigo, também Chesfiano, Wellington Lopes, o primeiro que incentivou, autorizou e persuadiu os demais gerentes da Chesf para que eu pudesse me inscrever e cursar o mestrado mesmo que em horário comercial.

Ao Prof. Dr. Methódio Varejão grande incentivador para que a linha de pesquisa escolhida fosse por mim abraçada.

Ao amigo Engenheiro, então bolsista do laboratório, Vital Pereira que em muitos finais de semana, e horários noturnos nos acompanhou, sempre somando esforços com grande capacidade técnica e bom humor em todas as oportunidades que estivemos juntos. Ao amigo e Estagiário do Laboratório Ailton Abel Rodrigues Santos que também fez do Laboratório sua segunda casa em incontáveis finais de semana, noites e horários livres mesmo após finalizado seu estágio manteve o vinculo sempre agregando muito valor a tudo o que faz.

Aos muitos amigos da Chesf que vez ou outra nos apoiaram em atividades especificas no laboratório, dentre os quais destaco: Vandilson, Erivan, Givaldo, Winston e Simão.

Ao Sr. José Jacinto Freire de Albuquerque Júnior, técnico mecânico, funcionário da UNIVASF que com grande capacidade criativa apoiou em inúmeras oportunidades as demandas que lhe conferi.

Lista de Figuras

Figura 1 – Comportamento de materiais semicondutores e condutores no tocante a relação
registâncie alátrice voreus temporature
resistencia eletrica versus temperatura
Figura 2 – Resistividade x Temperatura para o mercúrio, reprodução da descoberta de ONNES
Figura 3 - Estrutura Ortorrômbica do YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
Figura 4 – Transição de fase do YBCO a partir da variação de oxigênio a sua estequiometria 32
Figura 5 - Em (a) a representação esquemática da localização dos vórtices de Josephson (intergranulares) e vórtices de Abrikosov (intragranulares) num supercondutor tipo II cerâmico. Em (b) temos a representação esquemática das linhas críticas de campos magnéticos e temperaturas intra e intergranulares. Onde Tc (H) é a temperatura em que a rede de grãos supercondutores desacopla e é também dependente do campo magnético aplicado e do valor da corrente de transporte empregado
Figura 6 a) Apresentamos (esquerda) imagem com o primeiro registro de resistência zero para supercondutores de alta temperatura critica (Bednorz e Muller, 1986) e sua dependência com a corrente aplicada. 6 b) A imagem seguinte ilustra (direita) a influência da dopagem no supercondutor do tipoYBa ₂ (Cu _{0.9} M _{0.1}) ₃ O _{6+y} Onde os íons M estão definidos respectivamente por: Zn, Co, Fe, Ni, Ti, Cr, considerando a relação resistência x temperatura
Figura 7 – Calor específico de um supercondutor em função da temperatura comparado ao comportamento normal (linha tracejada), que pode ser obtido experimentalmente submetendo o material a um campo superior ao valor crítico
Figura 8 – A esquerda apresentamos a Geometria da penetração da indução magnética através da superfície de um condutor. A magnitude de B se atenua exponencialmente à medida que penetra no supercondutor. A atenuação ocorre na escala do comprimento de atenuação. A direita apresenta a relação entre H versus X onde a penetração é denominada por λ_L
Figura 9 – Diagrama tridimensional relacionando Densidade de Corrente, Campo Magnético e Temperatura para um supercondutor metálico puro
Figura 10 - Apresenta a transição de fase entre o estado normal e o estado supercondutor mostrando a relação Energia x Temperatura entre os estados, sendo T _c o ponto de transição entre estados
Figura 11 – Lado esquerdo estado normal e do lado direito estado supercondutor. Gráfico ilustra o comportamento dos comprimentos de correlação e de penetração para os supercondutores do tipo I (a) e tipo II (b) Onde Ns corresponde a quantidade de elétrons supercondutores que atravessam a amostra
Figura 12 – Representação da estrutura hexagonal de uma rede de Abrikosov
Figura 13 – Histerese típica da magnetização de supercondutores do tipo II. As setas indicam o sentido da variação da indução magnética

Figura 14 – Representação do comportamento do vetor potencial magnético, campo magnético e densidade de corrente em relação ao comprimento de coerência e o parâmetro de profundidade de London nas condições normal e supercondutora
Figura 15 – Representação já conhecida da relação entre resistência elétrica e temperatura, agora sob a visão de função de onda
Figura 16 – Representação das principais equações dos MEC e seus idealizadores53
Figura 17 (a) Figura a esquerda – Represetação esquemática de um DLCC 18(b) Figura central – DLCC real em fase de desenvolvimento. 18(c) Figura a direita – Zoom nas conexões de cobre com os contatos de corrente e tensão
Figura 18 – Apresentação das principais aplicações da tecnologia baseada em supercondutores.
Figura 19 - Geometria para Difração de Raios X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional
Figura 20 – Diagrama esquemático de um difratômetro de Raios X 64
Figura 21 – Resultado DRX para amostras Am1 (NAT1), Am 2 (não utilizada neste trabalho) e Am3 (RQ2B) – medidas realizadas no laboratório da UNESP
Figura 22 – Imagem do Aparelho de Difratômetro de Raio X (DRX) da UNESP65
Figura 23 – A imagem a esquerda apresenta uma das amostras já posicionada no interior do equipamento e a direita Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi modelo TM-1000 utilizado neste trabalho de dissertação
Figura 24 – RQ2B (visão 10 μm e 100 μm)
Figura 25 – NAT1 (visão 10 μm e 100 μm)
Figura 26 – NAT1 (visão 20 μm) – Imagem da morfologia da amostra. NAT 167
Figura 27 - Representação Didática do arranjo experimental montado para realização dos trabalhos apresentados na dissertação, evidentemente a representação não está em escala 68
Figura 28- Criostato
Figura 29 – A foto a esquerda (a) é da bomba de vácuo e a imagem a direita (b) é do compressor. Ambos utilizados no Criostato
Figura 30 – Eletromagneto – Modelo EMA-HVA – Gerador do Campo eletromagnético controlado
Figura 31 - Eletromagneto – Modelo 642 - Fonte de Corrente
Figura 32 – Sistema de Aquisição e Instrumentos de Medida Instrumentos de Medida utilizados. A esquerda computador utilizado para aquisição de dados (Software Labview), ao centro a

Fonte de Corrente DC Constante (dupla saída), a direita de baixo para cima: Multímetro digit Controlador de Temperatura e Gaussímetro.	tal, 71
Figura 33 – Sistema de Refrigeração (Trocador de Calor) montado para alimentar o Compres (circuito fechado de água natural) concebido com o objetivo de economizar água e eficientiza processo de refrigeração, parte do sistema foi montado na área externa do laboratório e parte interior do laboratório	ssor ar o no 72
Figura 34 – Circuito de refrigeração (água gelada) para alimentar a fonte de corrente e o gera de campo magnético.	ıdor 72
Figura 35 - A esquerda a confecção do Suporte regulável para apoio do criostato sob a fonte campo magnético e a direita o sistema montado	de 73
Figura 37 – Corte da amostra de YBCO para inserção no criostato.	74
Figura 36 – Visão Geral do Laboratório e Instrumentação utilizada no Laboratório de Supercondutividade	73
Figura 38 – Uso de Epóxi de prata para formar os pontos de contato de fixação dos terminais elétricos.	74
Figura 39 - Amostra com a lâmina de prata, pronta para ir ao forno e na sequência a fixação o 4 fios	dos 74
Figura 40 – Imagem do forno utilizado para tratamento térmico	75
Figura 41 - Medida da resistência dos contatos (esquerda) e Amostra já com os terminais conectados (4 fios) (direita)	75
Figura 42 – Criostato centralizado entre as bobinas do Eletromagneto (distância adotada 38,62mm).	75
Figura 43 – Visão da amostra de YBCO no interior do porta amostra.	76
Figura 44 Foto da amostra de YBCO no interior do criostato fixado pelo método 04 terminai	s 76
Figura 45 – Foto apresentando os pontos de contato entre a amostra e o criostato. Onde o fio condutor é de prata, bem como a solda utilizada entre o material e o fio e entre o fio e o crios utilizamos solda comum para a conexão da amostra ao criostato.	tato 80
Figura 46 - Arranjo experimental para o método de dois (02) terminais.	. 81
Figura 47 - Arranjo para medida a quatro terminais	82
Figura 48 - Exemplo de amostra retangular de comprimento finito a, largura finita d, espessu w depositada sobre substrato condutor	ra 83
Figura 49 - A Esquerda o Fator de correção F1 e a direita o fator de correção F3	. 84
Figura 50 – Imagem dos Drivers usados e "baixados" da National Instruments	. 85
Figura 51 - Tabela mostrando o local onde os dados são colocados	. 86

Figura 52 As duas telas do Labview. A esquerda o painel de interfaces e a direita o diagrama de blocos
Figura 53 – Curva V x I de um material supercondutor apresentado como uma forma de se obter o valor da corrente crítica deste mesmo material
Figura 54 – Formas das Curvas V x I para os materiais supercondutores. Onde (a) Curva característica ideal (b) Curva encontrada quando, por exemplo, os contatos elétricos na amostra tem tensão (c) Amostra inadequada, danificada, degradada ou altamente inomogênea (d) fuga ou avalanche térmica por aquecimento da amostra e perda de suas propriedades supercondutoras (e) mal contato amostra e terminais
Figura 55 – Imagem do Magnetômetro SQUID do DF-UFSCar utilizado nas medidas de magnetização
Figura 57 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – A esquerda aplicando corrente 20 mA e variando o campo magnético e a direita mantendo-se o campo fixo em 3000Oe e variando–se a corrente injetada na amostra
Figura 56 – Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1, obtida mantendo-se o campo fixo em 1800Oe e variando–se a corrente injetada na amostra
Figura 58 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – A esquerda aplicando corrente 30 mA e variando o campo magnético e a direita mantendo-se o campo fixo em 5000Oe e variando–se a corrente injetada na amostra
Figura 59- Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – A esquerda aplicando corrente 40 mA e variando o campo magnético e a direita mantendo-se o campo fixo em 7000Oe e variando–se a corrente injetada na amostra
Figura 60- Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – A esquerda aplicando corrente 50 mA e variando o campo magnético e a direita mantendo-se o campo fixo em 8500Oe e variando–se a corrente injetada na amostra
Figura 61- Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – Mantendo o campo fixo em 11873 Oe e variando-se a corrente injetada na amostra
Figura 62: Transição intergranular da amostra YBCO preparada por RES96
Figura 63 - Medida de Magnetização M x T para amostra NAT1 (preparada método RES) 97
Figura 64 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Aplicando correntes na amostra de 1,0 mA e fazendo varredura por diversos campos magnéticos
Figura 65 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Aplicando correntes na amostra de 10 mA e fazendo varredura por diversos campos magnéticos
Figura 66 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Aplicando campo constante e fazendo varredura por diversas correntes injetadas amostra

Figura 67 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Aplicando campo constante e fazendo varredura por diversas correntes injetadas amostra
Figura 68 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Sem aplicar campo e fazendo varredura por diversas correntes injetadas na amostra. 100
Figura 69 – Amostra RQ2B, Medida de Magnetização (M) x Temperatura (K), realizada em 2010
Figura 70 – Amostra RQ2B – Medida M x T realizada no Laboratórios do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, da UFSCar, em 2013
Figura 71 - a) medida pxT da amostra RQ2B e extrapolação linear do comportamento real da amostra na fase normal (acima de Tc); b) comportamento supercondutor da amostra RQ2B, quando subtraído o comportamento "tipo-semicondutor"
Figura 72 – Gráfico de J _c (A/cm ²) x T (K) para a amostra NAT1106
Figura 73 – Gráfico $I_c \ge T_c$ considerando 02 métodos de obtenção da curva com Icte e Tcte (p x T, V x I)

LISTA DE SIGLAS

- BCS Teoria proposta por J. Bardeen, L.N. Cooper e J. R. Schrieffer
- CEMAT Ciência e Engenharia de Materiais
- DLCC Dispositivos Limitadores de Corrente de Curto Circuito
- DRX Difração de Raio X
- EDS Espectroscopia de Energia Dispersiva
- EDX Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X
- FC Protocolo de medida: medida realizada no resfriamento da amostra com campo magnético aplicado
- GL Teoria da Supercondutividade proposta por V.L. Ginzburg e L.D. Landau
- HTS Supercondutor de Alta Temperatura Crítica (traduzido do inglês)
- LTS Supercondutor de Baixa Temperatura Crítica (traduzido do inglês)
- MAGLEV Levitação Magnética (traduzido do inglês)
- MEC Modelo de Estado Crítico
- MEV Microscopia Eletrônica de Varredura
- MPPM Método dos Precursores Poliméricos Modificado
- RES Rota de fabricação de amostras de Reação em estado sólido
- SMES Armazenamento de energia magnética por supercondutividade (inglês)
- SQUIDS Dispositivo supercondutor de interferência quântica (traduzido do inglês)
- WLs Elos de ligação fracos (traduzido do inglês)
- YBCO Fórmula química do composto YBa₂Cu₃O_{7-x}
- ZFC Protocolo de medida: resfriamento da amostra em campo nulo e medida realizada no aquecimento da mesma

LISTA DE EQUAÇÕES

V = R * I	125
J = δ * E	2 25
ρ = (R * A) / L	325
$R = R_o [1 + \alpha (T - T_o)]$	426
$R = R_{o} e^{\beta (1/T - 1/To)}$	526
$B = \mu_{o} * (H + M)$	628
$M = \chi_m * H$	7 28
$\chi_m=\mu_r-1$	828
$\mu_r = \mu / \mu_o$	928
H = N * I / L	10 28
$C_{el} = exp (-\Delta / K_B * T_c)$	1136
$B = B_{o^{\star}} \exp\left(-x / \lambda\right)$	12 38
$H_{c} = H_{o} * [1 - (T/T_{c})^{2}]$	1338
$(\partial J_s / \partial t) = [(n_s * e^2) / m_p)] * E$	1446
$(n_s * e^2 / m_p) * B + \nabla x J_s = 0$	15 46
$\nabla x B = \mu_o * J_s$	1646
$\nabla^2 B= (1 / \lambda_L)^{2*} B$	1746
$\lambda_{L} = [m_{p} / (n_{s} * e^{2} * \mu_{o})]^{1/2}$	18 46
$_{\rm K} = \Lambda_{\rm L} / \xi$	19 47
$\Psi(r) = \Psi(r) * e^{i\Theta}$	2048
$\Psi = \Psi_0 * \exp(-\lambda / \xi)$	2149
ξ (T) = ($\hbar^2 / 2^* m_p * \alpha$ (T)) ^{1/2}	22 49
$(1 - T / T_c)^{-\frac{1}{2}}$.	23
$\kappa = \left[\left[\lambda(t) \middle/ \xi(t) \right] \right]$	2449
$H_{c1} = (\xi / \lambda) H_{c}$	2549
$T_c = A * M^{-\alpha}$	2651
$E_R = h * f$	2751

$\omega = (K/M)^{1/2}$	28	51
n * λ = 2 * d(hkl) * sen Θ(hkl)	29	63
U = K / e * (T1 – T2) * Ln (η_{oa} / η_{ob})	30	79
$R_{elet} = R_c + R_{os} + R_r$	31	79
$R_t = V / i = 2 * \{ R_c + R_{pr} + (1/2) * R_a \}$	32	81
$\rho = (V / i) 2\pi . S.F_1 . F_3$	33	83
$J_c = H_c / (\Lambda)$	34	87
$J_{c} = 0.54^{*}(H_{c} / (\lambda))$	35	88

SUMÁRIO

1. INT	RODUÇÃO	22
2. RE	VISÃO DA LITERATURA	25
2.1 P	PROPRIEDADES ELÉTRICAS	25
2.2 P	ROPRIEDADES MAGNÉTICAS	27
2.3 C	OS MATERIAIS SUPERCONDUTORES	29
2.3.1	HISTÓRICO DA SUPERCONDUTIVIDADE	29
2.3.2	YBCO	30
2.3.3 GRANI	EFEITOS DA CORRENTE EM SUPERCONDUTORES JLARES –	33
YBCO.		33
2.3.4	PROPRIEDADES FISICAS DOS SUPERCONDUTORES	34
2.3.4.1	RESISTÊNCIA NULA	35
2.3.4.2	CALOR ESPECÍFICO	36
2.3.4.3	DIAMAGNETISMO PERFEITO OU EFEITO MEISSNER	37
ÇÃO O	CORRER NA PRESENÇA DE UM CAMPO MAGNÉTICO, SERÃO I	
2.3.5	OS SUPERCONDUTORES TIPO I E TIPO II	39
2.3.6	PARTICULARIDADES DOS SUPERCONDUTORES TIPO II	42
2.3.7	FENOMENOLOGIA DA SUPERCONDUTIVIDADE 4	43
2.3.7.1	EQUAÇÃO DE LONDON	45
2.3.7.2	A TEORIA DE GINZBURG – LANDAU	47

2.3.7.3 A TEORIA BCS
2.3.8 OS MODELOS DE ESTADO CRÍTICO (MEC)
3 APLICAÇÕES DOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES
4 A AMOSTRA E A INSTRUMENTAÇÃO (MATERIAIS)
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS
4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA AMOSTRA
4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X
4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)
4.3 LABORATÓRIO DE SUPERCONDUTIVIDADE E INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA
4.3.1 SOBRE A CRIOGÊNIA E O CRIOSTATO
4.3.2 INSTRUMENTAÇÃO E MATERIAIS
4.3.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA AQUISIÇÃO DE DADOS73
5 MEDIDAS ELÉTRICAS
5.1 MÉTODO DE MEDIDA A QUATRO (04) TERMINAIS80
5.2 O LABVIEW
5.3 MEDIDAS DE CORRENTE CRÍTICA
5.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO91
6 RESULTADOS
6.1 AMOSTRA NAT1
6.2 AMOSTRA RQ2B

6.3	MEDIDAS DE CORRENTE CRÍTICA NAS AMOSTRAS	105
CON	ICLUSÃO E PERSPECTIVAS	108
REF	ERÊNCIAS	111

RESUMO

Os supercondutores são utilizados desde a indústria médica até a aeroespacial e, dentre as suas várias aplicações, podemos destacar a sua viabilidade na indústria de energia elétrica, pois estes materiais têm como uma de suas principiais características apresentar resistência elétrica nula abaixo de certa temperatura. Assim, a busca por materiais que suportem altas densidades de corrente na maior temperatura possível sem perda da supercondutividade é altamente desejável.

A maioria das aplicações práticas de um supercondutor de alta temperatura crítica requer materiais que transportem altas densidades de corrente. A densidade de corrente crítica é uma grandeza extrínseca, controlada por fatores como microestrutura, tipos de defeitos e suas distribuições. Em muitas situações a introdução de defeitos de maneira bem controlada é desejável, pois pode aumentar a densidade de corrente crítica.

Deste modo, foram realizadas medidas de resistividade em função da temperatura e campo magnético. Assim, medidas de densidade de corrente crítica em função da temperatura em amostras granulares de YBa₂Cu₃O₇₋₅ são realizadas através do método 04 terminais, sendo tais resultados comparados aos obtidos por meio de medidas magnéticas.

Durante este trabalho, a instrumentação para medidas elétricas pelo método de 4 terminais foi preparada e amplamente testada. A compreensão do método é extremamente importante para que medidas confiáveis possam ser realizadas, e no percurso do trabalho procuramos otimizar o sistema de medidas, desde a preparação de amostras até a aquisição de dados. Como resultado, medimos a corrente crítica de amostras granulares preparadas por Reação em Estado Sólido e por Rota Química, comparando os resultados com medidas magnéticas (magnetização e suscetibilidade-AC). Verificamos a importância de medidas de resistividade quando existe a presença de comportamentos elétricos distintos, como no caso específico, em que o comportamento supercondutor e um comportamento "tipo-semicondutor" estão em superposição.

Palavras Chave: Medidas Elétricas; Método 04 terminais; Supercondutores, YBCO.

ABSTRACT

Superconductors are used from the medical to the aerospace industry, and among its various applications, their viability in the electricity industry is worth noting, as one of the main features of these materials is zero electrical resistance below a certain temperature. Thus, the search for materials that can withstand high current densities at the highest possible temperature without loss of superconductivity is highly desirable.

Most practical applications for a high critical temperature superconductor require materials that can carry high densities of current. The critical current density is an extrinsic quantity, controlled by factors such as microstructure, types of defects and their distributions. In many instances the introduction of defects in a well-controlled manner is desirable, as it can increase the critical current density.

In this way, measurements of resistivity as a function of temperature and magnetic field were taken. Measurements of critical current density versus temperature in granular samples of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ were made using the 4 terminals method, and these results compared to those obtained by means of magnetic measurements.

Throughout this study, the instrumentation for electrical measurements using the 4 terminals method was prepared and widely tested. Understanding the method is extremely important in order to take reliable measurements, and in the course of the study we looked to optimize the measurement system, from sample preparation to data acquisition. As a result, we measured the critical current of granular samples prepared by Solid State Reaction and Chemical Route, comparing the results obtained by means of magnetic measurements (magnetization and AC-susceptibility). We verified the importance of measurements of resistivity when there is the presence of distinct electrical behaviors, such as in the specific case in which the superconductor behavior and the "semiconductor-type" behavior are superimposed.

Keywords: Electrical Measurements, 4 terminals Method; Superconductors, YBCO.

1. INTRODUÇÃO

Na história da humanidade, a criação de ferramentas para caçar, pescar, tratar a terra e, ainda, o uso do fogo para moldar os instrumentos que usava nas atividades domésticas, foram as primeiras formas encontradas pelo homem no sentido de aumentar a eficiência de suas ações através do uso de materiais que encontrava na natureza.

Os materiais podem ser subdivididos em 05 (cinco) categorias: Metais, Cerâmicas, Polímeros, Compósitos e Semicondutores. (SHACKELFORD, 2008). Quando em uso, todos os materiais são expostos a estímulos externos que lhes determinam algum tipo de resposta. A propriedade é, portanto, uma característica do material em termos da natureza e da grandeza da resposta a um estímulo externo imposto. As propriedades mais importantes dos materiais podem ser agrupadas em 06 (seis) categorias, sejam elas: Mecânicas, Térmicas, Óticas, Químicas ou Deteriorativas, Elétricas e Magnéticas (LUNA, 2006).

A Ciência e Engenharia dos Materiais (CEMat) é um campo interdisciplinar voltado à invenção de novos materiais e ao aperfeiçoamento dos já conhecidos. A CEMat pode ser subdividida em dois ramos complementares. Ciência dos Materiais e Engenharia de Materiais, em que a primeira investiga a correlação entre a estrutura ou micro-estrutura da matéria e as propriedades dos materiais, se dedicando, desta forma, ao que poderia se denominar como ciência básica. Em complementação, a segunda volta-se para análise de aplicação e melhoria de desempenho a partir de um olhar da funcionalidade do material. Nesta etapa, também há uma análise da relação custo x benefício que direciona a opção por este ou aquele material. Sendo por isso, denominada de ciência aplicada (CALLISTER, 2008) e (ASKELAND, 2008).

O texto está dividido em 07 (sete) capítulos. E, de forma sucinta apresentaremos a visão geral de cada uma delas. O primeiro, que é este capítulo introdutório e que objetivou dar uma visão global a respeito da CEMat.

O segundo capítulo destaca a revisão da literatura no qual apresentamos sucintamente as propriedades elétricas e magnéticas, como resposta a

estímulos externos para os diferentes tipos de materiais existentes. Na seqüência, abordamos: histórico, principais propriedades, tipos e fenomenologia associada.

O terceiro capítulo apresenta as principais aplicações para os materiais supercondutores, destacando a sua aplicação no ramo da indústria de energia elétrica.

O quarto capítulo apresenta os Materiais e Métodos utilizados no estudo do YBCO, onde abordaremos: Preparação das Amostras, Os métodos de análise e caracterização estrutural (Difração de Raios X – DRX e Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV). Além da apresentação do laboratório de supercondutividade com a descrição da montagem do hardware e do software desenvolvidos a fim de viabilizar a realização das medidas descritas no capitulo seguinte.

O quinto Capítulo, discute as medidas elétricas, em especial o método de medida utilizado conhecido por Método de 4 terminais, apresentamos o software que comporta a análise de todos os dados apurados neste trabalho de dissertação e discutimos também as medidas de corrente críticas realizadas nas amostras supercondutoras.

O sexto Capítulo apresenta a discussão de todos os resultados obtidos, detalhando os processos de análise e comparando as amostras utilizadas que foram concebidas por métodos distintos de "fabricação" e avaliando o comportamento teórico esperado e o obtido a partir dos dados ensaiados em laboratório.

O sétimo capítulo traz a discussão final ou conclusão do trabalho, abordando inclusive, perspectivas de trabalhos futuros a partir do ponto entregue nesta dissertação.

O objetivo deste trabalho de dissertação é compreender os materiais supercondutores, a partir da investigação de amostras de YBCO (composição), analisando suas respostas a estímulos externos (propriedades), ilustrando como diferentes modos de "fabricação" (síntese) do material e a sua própria

23

microestrutura (estrutura) são fatores relevantes ao bom desempenho (aplicação) do mesmo.

Neste caso, nosso interesse é estudar os materiais supercondutores, em especial o cuprato conhecido por YBCO (YBa₂Cu₃O_{7-δ}) e esta análise dar-se-á a partir da resposta a estímulos, em especial, de natureza elétrica obtidos pelo método 04 terminais.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Antes de iniciar o estudo dos materiais supercondutores, convém abordar as propriedades elétricas e magnéticas que são aquelas alteradas de forma radical nos supercondutores, pois, sob certas condições, estes materiais apresentam resistência elétrica nula e ausência de permeabilidade magnética, daí a motivação de abordar o que representam exatamente essas características mesmo que sucintamente.

2.1 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

As propriedades elétricas dos materiais têm origem ou são conseqüência da interação dos campos elétricos externos ao material com as partículas eletricamente carregadas existentes no seio do material (elétrons). A facilidade de condução de eletricidade ou condutividade revela a capacidade de o material transportar corrente elétrica quando submetido a uma diferença de potencial elétrico (ddp). A famosa lei de Ohm que relaciona a corrente elétrica (I), resistência elétrica (R) e tensão aplicada (V), ou diferença de potencial elétrico é verificada na maioria dos materiais isotrópicos¹, na forma:

E também pode ser expressa através de:

J = δ * E

J – Densidade de corrente que atravessa o material e é expresso em termos de corrente / área; δ – Condutividade (inverso da resistividade do material); (δ) que é uma propriedade anisotrópica² dos materiais. E - Campo Elétrico ao qual o material está submetido, expresso em termos de Volt/metro, no Sistema Internacional de Unidades (SI). O valor da resistividade (**p**) é influenciado por alguns fatores que representamos a partir da expressão a seguir:

 $\rho = (R * A) / L$

2

3

¹ Material Isotrópico aquele em que as propriedades medidas são independentes da direção cristalográfica da medição (CALLISTER, 2008)

² Anisotropia – Quando uma propriedade física depende da direção cristalográfica na qual é realizada a medição. A anisotropia está associada a variação do espaçamento atômico ou iônico em função da direção cristalográfica. A extensão e a magnitude dos efeitos da anisotropia nos materiais cristalinos são funções da simetria da estrutura cristalina. Onde o grau de anisotropia aumenta com a diminuição da simetria estrutural. (CALLISTER, 2008)

Onde: ρ – resistividade do material, R – Resistência elétrica, A – Área da seção transversal perpendicular a direção da corrente, L – Comprimento ou distância entre os dois pontos onde o potencial elétrico é medido. A unidade da resistividade no SI é o Ω * m (Ohm * metro).

O processo de condução de eletricidade nos materiais sólidos ocorre de 02 formas: a) Condução Eletrônica e b) Condução lônica³ (ocorre nos materiais iônicos⁴) sendo a condução eletrônica o conceito que será descrito ao longo deste trabalho, pois é o característico dos materiais supercondutores.

A condução de eletricidade nos sólidos também é influenciada por outros parâmetros, tais como: temperatura e impurezas associadas ao material. A figura 1 ilustra o comportamento dos materiais condutores e semicondutores quanto a variação de temperatura. E as equações 4 (metal) e 5 (semicondutor) descrevem este comportamento.

$$R = R_{o} [1 + \alpha (T - T_{o})]$$

$$R = R_{o} e^{\beta (1/T - 1/To)}$$
5

Onde R e R_o são respectivamente as resistência a uma temperatura T e T_o (associada a temperatura inicial ou ambiente) e α é o coeficiente de variação térmica da resistência (exemplo para o metal cobre é de 1,89*10⁻³ K ⁻¹) e **ß** é a constante característica para um material semicondutor que normalmente se encontra entre 3000K e 4000K.

A figura 1 ilustra o comportamento comparativo entre metais e semicondutores na relação entre resistividade e temperatura, onde observa-se que os materiais semicondutores são fortemente afetados pela variação de temperatura em comparação aos metais. Além de ter sua resistividade diminuída com o aumento da temperatura numa relação praticamente inversa ao comportamento verificado nos materiais metálicos. Este comportamento será

³ Condução Iônica – Nos materiais Iônicos é possível existir um movimento resultante de íons carregados, o que produz uma corrente; esse fenômeno é denominado condução iônica. (CALLISTER, 2008).

⁴ Material Iônico - os átomos arranjam-se de forma que todos os íons positivos têm como vizinhos mais próximos íons negativos, sendo as forças atrativas iguais em todas as direções, ou seja, a carga é conduzida por ânions ou por cátions.

novamente abordado no capítulo (6) quando da discussão dos resultados das medidas realizadas neste trabalho.



Figura 1 – Comportamento de materiais semicondutores e condutores no tocante a relação resistência elétrica versus temperatura.

Fonte: CALLISTER (2008)

2.2 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Os materiais podem ser divididos em cinco classes quanto a sua resposta a estímulos do tipo magnético⁵. Sejam eles: Ferromagnéticos⁶, paramagnéticos⁷, diamagnéticos⁸, ferrimagnéticos⁹ e antiferrimagnéticos¹⁰.

Os materiais podem ter seus momentos de dipolo magnético¹¹ intrínsecos ou podem ter momentos de dipolo magnéticos induzidos pela aplicação de um

7 Materiais Paramagnéticos - Ocorre nos materiais para os quais os campos magnéticos produzidos pelos movimentos de translação e rotação dos elétrons não se cancelam de forma completa, de modo que $\mu_r > 1$ (pouco maior que a unidade) e $\chi_m > 0$

8 Materiais Diamagnéticos - A estrutura eletrônica do material responde a um campo magnético aplicado gerando um pequeno campo oposto. Este fenômeno pode ainda ser entendido como uma suscetibilidade magnética negativa $\chi_m < 0$ e $\mu_r < 1$

9 Esse fenômeno decorre de um cancelamento incompleto dos momentos de spin antiparalelos entre os íons de Ferro.

10 Esse acoplamento resulta em um alinhamento antiparalelo, assim os momentos magnéticos opostos se cancelam entre si, e deste modo, o sólido como um todo não possui qualquer momento magnético resultante.

11 Dipolo Magnético: é definido como o produto entre a corrente elétrica I que percorre seu perímetro e o vetor área a que define sua superfície.

⁵ Estímulo Magnético - O campo magnético que estaria presente na região na ausência do objeto magnetizado é responsável por induzir a magnetização do material.

⁶ Materiais Ferromagnéticos - Possuem um momento magnético permanente, mesmo na ausência de um campo externo aplicado e manifestam magnetizações muito expressivas e permanentes. Onde: $\mu_r >> 1$ e $\chi_m >> 0$.

campo de indução magnético externo. Na presença de um campo de indução magnética, os dipolos magnéticos elementares, tanto permanentes quanto induzidos, reagirão de forma a produzir um campo de indução próprio que modificará o campo original. (Eisberg, 1979). Assim podemos escrever:

$$B = \mu_0 * (H + M)$$

6

7

Onde: M – Magnetização do sólido, que significa densidade volumétrica dos momentos de dipolo magnéticos associados à estrutura eletrônica do sólido; H – Intensidade do campo magnético, este termo está associado às correntes macroscópicas que percorrem o material. μ_o – Permeabilidade Magnética no vácuo e tem valor constante. B – A Indução Magnética ou densidade de fluxo magnético representa a magnitude do campo interno no interior de uma substância que está sujeita a um campo H.

Os parâmetros acima citados, ainda guardam os seguintes conceitos: A magnitude de M é proporcional ao campo aplicado da seguinte forma:

$$M = \chi_m * H$$

 χ_m – Suscetibilidade Magnética do meio, que é a medida de quão suscetível (ou sensível) a matéria é ao campo magnético. Este termo é Adimensional. A suscetibilidade e a permeabilidade estão relacionadas através da equação:

$$\chi_{\rm m} = \mu_{\rm r} - 1 \tag{8}$$

 μ_r - Permeabilidade é uma propriedade do meio especifico através do qual o campo H passa e onde B é medido. Alem disso, existe a permeabilidade relativa que é descrita da forma:

$$\mu_r = \mu / \mu_o \qquad \qquad 9$$

O termo H, guarda a seguinte relação:

$$H = N * I / L$$
 10

Se o campo magnético for gerado por meio de uma bobina cilíndrica (ou solenóide) que consiste de <u>N</u> voltas com espaçamento próximo, e comprimento <u>L</u> que conduz uma corrente de magnitude <u>I</u>. Neste trabalho, apresentamos medidas de magnetização de supercondutores granulares, que são materiais diamagnéticos ($\chi_m < 0$, portanto M < 0)

2.3 OS MATERIAIS SUPERCONDUTORES

2.3.1 HISTÓRICO DA SUPERCONDUTIVIDADE

O fenômeno da supercondutividade foi primeiramente observado em 1911, três anos depois que na universidade de Leiden, Holanda, Heike Kamerling Onnes conseguiu liquefazer o Hélio, pela primeira vez, alcançando a temperatura de 4,2K (-269,8°C). Assim Onnes dedicou-se ao estudo das propriedades elétricas dos metais em temperaturas muito baixas e observou que para temperaturas próximas a 4,2 K havia uma temperatura crítica (T_c), em que a resistência elétrica do mercúrio reduzia-se de forma abrupta a zero (ONNES, 1911). A figura 2 ilustra o fenômeno descrito.



Figura 2 - Resistividade x Temperatura para o mercúrio, reprodução da descoberta de ONNES

Fonte: GINZBURG (2004)

Desde a descoberta da supercondutividade, no início do século passado, inúmeras tem sido as pesquisas e o avanço na caracterização de novos materiais e novas explicações são desenvolvidas de sorte a tornar mais abrangente o entendimento completo deste fenômeno que ainda hoje não está definitivamente mapeado. O avanço nesta área do conhecimento foi considerado tão importante que proporcionou a seus pesquisadores alguns prêmios Nobel, conforme apresentado na tabela 1, a seguir. Tabela 1 – Relação dos prêmios Nobel vinculados a Supercondutividade

Prêmios Nobel relacionados a Supercondutividade		
ANO	PREMIADOS	CONTRIBUIÇÃO
1913	HEIKE KAMERLING ONNES	Propriedades da matéria em baixas temperaturas, incluindo a descoberta da supercondutividade e a liquefação do hélio.
1972	JOHN BARDEEN; LEON N. COOPER; ROBERT SCHRIEFFER	Desenvolvimento da teoria microscópica da supercondutividade, hoje denominada teoria BCS
1973	BRIAN D. JOSEPHSON	Predição teórica do tunelamento de pares de Cooper através de uma barreira isolante entre supercondutores
1973	IVAR GIAEVER	Tunelamento de elétrons em supercondutores
1987	KARL ALEX MULLER; J. GEORG BEDNORZ	Descoberta da supercondutividade de alta temperatura crítica num cuprato de Lantânio e Bário
2003	VITALY GINZBURG	Desenvolvimento da teoria fenomenológica da supercondutividade.
2003	ALEXEI A.ABRIKOSOV	Teoria dos supercondutores tipo II

Fonte: Adaptado de OSTERMANN (2005)

2.3.2 YBCO

O primeiro supercondutor com T_c maior do que a temperatura de ebulição do nitrogênio foi o obtido no composto cuprato chamado YBCO (elemento de interesse deste trabalho, fórmula química YBa₂Cu₃O_{7- δ}), cuja transição normal-supercondutora, detectada por uma medida de resistência em função da temperatura, tal como a obtida para o mercúrio (apresentado anteriormente) é de 92K. (WU, 1987).

Quanto à estrutura cristalina, os cupratos supercondutores de alta temperatura crítica (incluindo-se YBCO) exibem características estruturais comuns. Onde todos apresentam um ou mais planos atômicos de Cu-O₂ (figura 3) adjacentes por célula unitária e, por convenção, estes planos são paralelos ao plano ab e,

portanto, perpendiculares ao eixo c. Dentro de um mesmo grupo, os planos individuais de Cu – O_2 estão separados por átomos metálicos – Y ou Ca, apenas para exemplificarmos. Estas estruturas de planos de Cu- O_2 encontramse intercaladas por um número variável de planos atômicos de vários outros óxidos e elementos de terras-raras. (FERREIRA, 2003); (OSTERMANN, 2005); (BEDNORZ; 1988); (WU, 1987).

A existência desses planos de Cu-O₂ é que o caracteriza fundamentalmente os cupratos supercondutores do YBCO. No entanto, estas propriedades são mais fortemente influenciadas pelo movimento de portadores de carga nos planos Cu-O₂, conforme se verifica na estrutura cristalina do YBCO que é do tipo Perovskita¹² e tem acentuada anisotropia planar. (OSTERMANN, 2005); (BEDNORZ; 1988).



Figura 3 - Estrutura Ortorrômbica do YBa2Cu3O 7-8

Fonte: (FERREIRA, 2003)

Desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTS), é bem conhecido que o teor de oxigênio exerce um papel fundamental nas propriedades estruturais e supercondutoras de tais materiais. Portanto, a estequiometria correta de oxigênio na amostra pode ser verificada pela largura de transição supercondutora e por T_c acima da qual a supercondutividade deixa de ser verificada (DEIMLING, 2010). Além disso, a quantidade de oxigênio determina se a estrutura Perovskita é tetragonal –e esta estrutura não

¹² Estrutura Perovskita – Existem 14 redes cristalinas (redes de Bravais) e, a primeira vista a estrutura do tipo Perovskita parece uma combinação das estruturas cúbicas simples, CCC e CFC (cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada, respectivamente), Porém, diferentes átomos ocupam as posições dos vértices, do centro do corpo e do centro da face, sendo assim essa estrutura é do tipo cúbica simples. Os materiais tipo perovskita possuem propriedades ferroelétricas importantes relacionadas às posições dos cátions e ânions em função da temperatura. (SHACKELFORD, 2008).

apresenta supercondutividade – ou ortorrômbica – fase do YBCO que apresenta propriedades supercondutoras.

Os cupratos supercondutores podem, de maneira geral, exibir temperatura crítica muito variada, desde valores mais baixos que o ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77 K) até valores mais altos que este, chegando acima de 150 K em condições específicas de pressão, sendo que esta dependência da temperatura está relacionada com o teor de oxigênio, além do seu ordenamento vinculado às cadeias de Cu-O da sua estrutura cristalina.

Assim, a partir da variação do teor de oxigênio de uma amostra é possível alterar a estrutura cristalina, bem como mudar a quantidade de portadores de carga, responsáveis pelo controle das propriedades supercondutoras do material. (DEIMLING, 2010).

A figura 4, abaixo, ilustra a comportamento do YBCO a partir da inserção de oxigênio na sua estequiometria. Observa-se que enquanto a quantidade de oxigênio no YBCO não atinge o valor 0,4 (a fórmula do YBCO, nesta análise é $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ e é o valor de X que está sendo representado na (figura 4) o YBCO permanece na fase normal. E, apenas a partir deste ponto que a fase supercondutora se inicia e tem seu máximo quando o valor de X é aproximadamente 0,93. Neste caso, a fórmula do YBCO, pode ser representada da forma YBa₂Cu₃O_{7-δ} onde δ tem o valor de aproximadamente 0,07 (pois X como dissemos tem valor aproximado de 0,93) (FOSSHEIM,2004).



Figura 4 – Transição de fase do YBCO a partir da variação de oxigênio a sua estequiometria.

Fonte: FOSSHEIM (2005)

2.3.3 EFEITOS DA CORRENTE EM SUPERCONDUTORES GRANULARES – YBCO

Os cupratos supercondutores são granulares¹³ por natureza e, em baixas temperaturas eles apresentam como aglomerados de grãos se supercondutores interligados apenas por elos fracos os grãos e, supercondutores não são necessariamente os grãos cristalinos, mas a granularidade pode ser uma característica intrínseca e, mesmo um monocristal de YBCO pode ser um supercondutor granular. Os elos fracos geralmente são uma matriz de grãos anisotrópicos fortemente supercondutores de internamente, mas fracamente acoplados entre si.

Deste modo, para que uma corrente elétrica possa fluir num supercondutor granular com resistência nula, é necessário que os grãos supercondutores estejam bem acoplados ao longo de cadeias que atravessam toda a amostra. Tal supercorrente, em supercondutores de baixa temperatura crítica (LTS), é descrita em termos de pares de Cooper¹⁴. Se os elos fracos são constituídos de material puramente resistivo, os elos fracos são do tipo junções de Josephson¹⁵ (ROCHA, 2009). Para os supercondutores de alta temperatura crítica ainda não existe uma teoria universalmente aceita.

¹³ Granulares – Compostos por grãos. A maioria dos sólidos cristalinos é composta por um conjunto de muitos cristais pequenos ou grãos, tais materiais são chamados de policristalinos. O contorno de grão é um defeito interfacial e é o contorno que separa dois pequenos grãos ou cristais que possuem diferentes orientações cristalográficas. Na região do contorno existe um desalinhamento dos átomos na orientação na transição cristalina de um grão para a orientação de um grão adjacente. (CALLISTER, 2008)

¹⁴ Par de Cooper – Este "fenômeno" é descrito pela teoria BCS (teoria que será discutida ao longo do texto). Onde o pensamento central é o de que elétrons podem se agrupar em pares, formando um par ligado. Esse par é composto de dois (02) elétrons com spins e momentos opostos. A interação elétron - rede cristalina - elétron é indireta (mediado por fônons) e ocorre da seguinte maneira: Quando um elétron reage com a rede cristalina e a deforma, outro elétron encontra esta deformação e é atraído por ela, pois é um estado que faz diminuir a sua energia. Deste modo, um elétron que passa através da rede cristalina provoca uma deformação local na mesma, atraindo assim os íons positivos que formam a rede. A velocidade típica do elétron é superior a velocidade de relaxação da rede, por isso a rede acompanha com certo atraso a passagem do elétron e forma acúmulo de carga positiva por onde passou. Esse acúmulo atrai um segundo elétron de spin contrário provocando uma fraca interação entra as partículas.

¹⁵ Junção de Josephson – A extensão do intervalo proibido e a densidade de estados quânticos, num supercondutor, podem ser determinadas pela característica tensão x corrente de uma junção túnel (Josephson). Numa junção deste tipo, uma fina camada de óxido (1nm de espessura) separa um metal normal de um supercondutor. Elétrons "tunelam" através da barreira, que representa a camada não-condutora de óxido, por meio de uma tensão aplicada. Em 1962, Josephson previu que se os metais de ambos os lados fossem supercondutores poderá existir corrente mesmo sem tensão aplicada. Se uma

Na figura 5 apresentamos a influência da granularidade na condução de corrente para uma amostra de YBCO. A figura 5a ilustra como pode ocorrer a penetração e distribuição do fluxo magnético numa amostra supercondutora granular (policristalina), onde fica claro que a região supercondutora é composta pelos grãos (onde há a penetração de vórtices intragranulares) separadas por junções Josephson, com penetração de vórtices intergranulares. A figura 5b apresenta um diagrama de fases (H-T) das linhas de temperatura e campos críticos, de uma forma geral, para supercondutores granulares. (ROCHA, 2009).



Figura 5 - Em (a) a representação esquemática da localização dos vórtices de Josephson (intergranulares) e vórtices de Abrikosov (intragranulares) num supercondutor tipo II cerâmico. Em (b) temos a representação esquemática das linhas críticas de campos magnéticos e temperaturas intra e intergranulares. Onde Tc (H) é a temperatura em que a rede de grãos supercondutores desacopla e é também dependente do campo magnético aplicado e do valor da corrente de transporte empregado.

Fonte: ROCHA (2009)

2.3.4 PROPRIEDADES FISICAS DOS SUPERCONDUTORES

Esta seção é dedicada a revisão da literatura abordando temas ligados a características especiais (algumas das principais propriedades físicas) dos materiais supercondutores dentre os quais destacamos a resistência nula, o calor específico e o efeito Meissner.

pequena tensão (poucos milivolts) for aplicada, aparecerá uma corrente alternada cuja freqüência se situará na região de microondas.

2.3.4.1 RESISTÊNCIA NULA

A resistência nula, sem dúvida para a indústria de energia é a característica mais desejada, pois significa transportar eletricidade (na forma de corrente) sem aquecimento e/ou perda por efeito Joule. A figura 6 ilustra diferentes particularidades envolvendo a resistência elétrica nos materiais supercondutores. Apresenta a resistência nula a baixas temperaturas e ainda a influência da dopagem (inserção de impurezas) na resistividade do material.

Porém, na prática não existem materiais perfeitamente livres de impurezas, então o comportamento apresentado abaixo é teórico, contudo como veremos, ao longo do texto, as impurezas são fundamentais para os materiais supercondutores particularmente para aumentar a sua capacidade de transporte de corrente. Deste modo, ilustramos o comportamento da resistência considerando a influência da dopagem de diversos materiais na resistividade de um composto supercondutor.



Figura 6 a) Apresentamos (esquerda) imagem com o primeiro registro de resistência zero para supercondutores de alta temperatura critica (Bednorz e Muller, 1986) e sua dependência com a corrente aplicada. 6 b) A imagem seguinte ilustra (direita) a influência da dopagem no supercondutor do tipoYBa₂ (Cu $_{0.9}$ M $_{0.1}$)₃O_{6+y} Onde os íons M estão definidos respectivamente por: Zn, Co, Fe, Ni, Ti, Cr, considerando a relação resistência x temperatura.

Fonte: POOLE (2007).

2.3.4.2 CALOR ESPECÍFICO¹⁶

O calor específico para os materiais supercondutores apresenta uma anomalia denominada anomalia lambda (λ). Sendo o calor específico uma propriedade de equilíbrio termodinâmico¹⁷, seu comportamento em função da temperatura é uma comprovação da ocorrência de um fenômeno de transição de fase¹⁸ no material quando T = T_c. Quando uma substância é resfriada, o seu calor específico típico decresce e no momento de uma transição supercondutora isso se torna mais evidente, conforme ilustrado na figura 7. No estado supercondutor, e em temperaturas bem inferiores a T_c, a contribuição eletrônica mostra um comportamento do tipo representado pela equação (11). Onde K_B é a constante de Boltzman que é parte da contribuição eletrônica no estado supercondutor e 2* Δ é a energia de gap na transição de estados, em temperaturas próximas ao zero absoluto Δ é da mesma ordem de K_B * T_c.

$$C_{el} = \exp(-\Delta / K_B * T_c)$$

A transição de fase está relacionada com o comportamento eletrônico do metal que é representada pela drástica mudança no equilíbrio termodinâmico ilustrado na figura 7 (abaixo), em particular o calor especifico de um supercondutor é alterado abaixo da temperatura critica.

11

¹⁶ Calor Específico - O calor específico consiste na quantidade de calor que é necessário fornecer à unidade de massa de uma substância para elevar a sua temperatura de um grau e expressa-se em calorias por grama e por grau. Para o caso da água, o calor específico foi convencionado ser de 1 cal/kg. Quando a capacidade calorífica é dada para uma mol de substância, esta passa a designar-se capacidade calorífica molar ou calor específico molar. Definem-se calores específicos a pressão constante e a volume constante, representados, respetivamente, por Cp e por Cv, ambos dependentes da temperatura. 1 caloria é definida como 4,2 Joules e 1 joule é definido como o trabalho exercido por uma força de 1 Newton numa distância de 1 metro.

¹⁷ Equilíbrio Termodinâmico – Quando um sistema está em equilíbrio, em relação a todas as possíveis mudanças de estado, diz-se que o sistema está em equilíbrio termodinâmico. (WYLEN, 2003).

¹⁸ Transição de Fase – É uma mudança na quantidade e/ou na natureza das fases que constituem a microestrutura de uma liga, material ou elemento (CALLISTER, 2008)


Figura 7 – Calor específico de um supercondutor em função da temperatura comparado ao comportamento normal (linha tracejada), que pode ser obtido experimentalmente submetendo o material a um campo superior ao valor crítico.

Fonte: Adaptado de OSTERMANN (2005)

2.3.4.3 DIAMAGNETISMO PERFEITO OU EFEITO MEISSNER

O diamagnetismo perfeito nos materiais supercondutores foi descoberto por W. Meissner e R. Ochsenfeld em 1933 enquanto estudavam o comportamento de amostras de Nióbio metálico em função da temperatura e na presença de um campo magnético. Descobriram que além da resistência nula abaixo de T_c, no supercondutor havia uma magnetização de mesma intensidade, porém no sentido oposto ao que estava aplicado. Ou seja, o fluxo magnético é expulso do interior do supercondutor, penetrando apenas numa região em torno da superfície, e este fenômeno foi denominado por Efeito Meissner.

Verifica-se a partir do efeito Meissner que, se a transição ocorrer na presença de um campo magnético, serão induzidas correntes superficiais na amostra que cancelam exatamente a indução magnética B no seu interior. E estas correntes superficiais circulam numa espessura do material denominada de profundidade de penetração (λ_L) (figura 8). A ordem de grandeza de λ é de 10 Angstron. (OSTERMANN, 2005). Na sessão 2.3.7 mostraremos a fenomenologia associada a supercondutividade.



Figura 8 – A esquerda apresentamos a Geometria da penetração da indução magnética através da superfície de um condutor. A magnitude de B se atenua exponencialmente à medida que penetra no supercondutor. A atenuação ocorre na escala do comprimento de atenuação. A direita apresenta a relação entre H versus X onde a penetração é denominada por λ_L .

Fonte: OSTERMANN (2005) a esquerda e LIU (2008) a direita.

A expulsão do campo se deve a presença de correntes superficiais na amostra, que cancelam exatamente a indução magnética B no seu interior. A indução magnética B decai exponencialmente e pode ser traduzida segundo a equação 12.

$$B = Bo \cdot exp(-x / \lambda)$$
 12

 B_o – Magnitude da indução magnética na superfície da amostra supercondutora; λ – Comprimento de penetração; x – Dimensão espacial, perpendicular à superfície da amostra.

Na aplicação de um campo magnético externo sobre o material, a temperatura crítica tende a diminuir se o campo aplicado sobre o supercondutor for suficientemente intenso. Assim a amostra passará para o estado normal, com resistividade diferente de zero, qualquer que seja a temperatura, mesmo se "conduzido" a temperaturas abaixo de T_c. O módulo do campo magnético crítico depende tanto do material como da temperatura, onde uma boa aproximação pode ser dada pela equação 13.

$$H_c = H_o * [1 - (T/T_c)^2]$$

 H_c é o campo crítico, T a temperatura absoluta, T_c a temperatura crítica e H_o campo crítico para temperatura absoluta zero. O estudo das características dos materiais supercondutores levou ao entendimento de que existe uma interdependência entre a temperatura, o campo magnético e a densidade de corrente que atravessa o material para que este se encontre e permaneça no estado supercondutor.

38

13

De maneira similar observou-se que se ele fosse submetido a uma determinada densidade de corrente (J_c), o material também deixava o estado supercondutor para o estado normal. Assim, a supercondutividade pode ser destruída isoladamente por qualquer um dos fatores chamados parâmetros críticos, que conforme mencionamos são a temperatura crítica (T_c), o campo crítico (H_c) e a densidade de corrente crítica¹⁹ (J_c). A figura 9 ilustra a idéia comentada anteriormente.



Figura 9 – Diagrama tridimensional relacionando Densidade de Corrente, Campo Magnético e Temperatura para um supercondutor metálico puro.

Fonte: PIUMBINI (2008)

2.3.5 OS SUPERCONDUTORES TIPO I E TIPO II

Uma característica comum aos supercondutores é a transição de fase (figura 11) em que sob certas condições um material passa de um estado não supercondutor para um estado supercondutor. O fato de um material transacionar entre dois estados e de forma reversível e controlada, facilitou o avanço nas pesquisas neste ramo do conhecimento, pois uma mesma amostra poderia ser ensaiada inúmeras vezes sem prejuízo ou deterioração de suas características.

¹⁹ Densidade de Corrente Crítica – representa a corrente crítica por unidade de área que atravessa um material supercondutor e tem como unidade de medida Ampere por centímetro quadrado. (A/cm²)



Figura 10 - Apresenta a transição de fase entre o estado normal e o estado supercondutor mostrando a relação Energia x Temperatura entre os estados, sendo T_c o ponto de transição entre estados.

Fonte: GINZBURG (2004).

Os supercondutores são classificados de duas maneiras: supercondutores do tipo I e os do tipo II. Os primeiros são aqueles que apresentam o efeito Meissner quando resfriados abaixo de T_c. Ou seja, apresentam uma transição abrupta entre o estado normal e o supercondutor e ainda, a maior parte deles são constituídos de metais puros e possuem baixos valores de H_c e T_c., sendo por isso seu uso de difícil aplicação prática.

Os supercondutores do tipo II, que se caracterizam por ter elevados valores de $T_c \ e \ H_c$. O Nb é uma exceção, pois é o único elemento puro que apresenta supercondutividade do tipo II, cuja T_c é da ordem de 9,6K, apresentam uma transição mais gradual entre os estados normal e supercondutor, passando por um estado chamado estado misto, fato que se observa em ligas metálicas e cupratos. Apresentam no estado misto valores intermediários de H_{c1} (fim do estado Meissner e início do estado misto) e H_{c2} (fim do estado misto e da supercondutividade do material- início da fase normal).

Abaixo de H_{c1} é a região conhecida como estado Meissner. Entre H_{c1} e H_{c2} os campos são parcialmente expulsos, mas a amostra mantém as características elétricas supercondutoras, sendo esta região chamada de mista ou estado de vórtices e, apenas quando o campo aplicado ultrapassa H_{c2} a amostra volta ao estado normal, perdendo assim todas as propriedades da supercondutividade. Em alguns casos o campo crítico H_{c2} é 100 vezes superior a H_{c1} . Os supercondutores do tipo II, exatamente por ter elevados valores de T_c e H_c , têm

despertado o maior interesse na pesquisa e aplicação comercial. O YBCO é do tipo II.

Existem outros parâmetros que também caracterizam materiais OS supercondutores, tais como as suas medidas de comprimento que são: comprimento de correlação (ξ) e comprimento de penetração (λ_1). O primeiro termo se refere à distância entre os elétrons que compõe o par de Cooper, assunto que será abordado quando discutirmos a teoria BCS, e o segundo termo se refere a penetração do campo magnético externo no interior do material supercondutor, que será abordado mais adiante quando da introdução da Teoria de Ginzburg-Landau em nosso texto (este comprimento é a propria própria profundidade de penetração de London). A figura 11 apresenta uma ilustração comparativa entre estes parâmetros para os supercondutores tipo I e tipo II.



Figura 11 – Lado esquerdo estado normal e do lado direito estado supercondutor. Gráfico ilustra o comportamento dos comprimentos de correlação e de penetração para os supercondutores do tipo I (a) e tipo II (b) Onde Ns corresponde a quantidade de elétrons supercondutores que atravessam a amostra.

Fonte: GINZBURG (2004)

Verifica-se a partir da figura 11, duas situações distintas, onde, para o caso (a), ou seja, o supercondutor do tipo I tem que $\xi > \lambda_L e$, o oposto ocorre no caso (b) supercondutores do tipo II. O entendimento desta característica será mais bem explorado quando aprofundarmos no tema sobre as teorias fenomenológicas BCS e Ginzburg-Landau.

2.3.6 PARTICULARIDADES DOS SUPERCONDUTORES TIPO II

Todos os Supercondutores denominados de HTS são supercondutores do tipo II e entre estes está o YBCO que é o material utilizado neste trabalho. Deste modo, aprofundaremos o seu entendimento e as particularidades desta classe de supercondutores.

Em um supercondutor do tipo II, o sistema se organiza de modo que a amostra fica repartida em regiões normais e regiões supercondutoras. As regiões normais são formadas por filamentos finos que perfuram e/ou atravessam a região supercondutora e é a partir destes filamentos, que passa o fluxo magnético. A estrutura de filamentos que compõem o estado misto é chamada de vórtices ou redes de Abrikosov (figura 12). Os vórtices são orientados paralelamente ao campo externo aplicado, atravessam a amostra e, podem ser descritos como uma estrutura cilíndrica muito longa onde a supercondutividade é suprimida. (OSTERMANN, 2005); (ABRIKOSOV, 2004); (ARUTYUNYAN, 1997)

O Estado misto se caracteriza pela penetração quantizada de fluxo magnético na amostra. Essas unidades (quanta) de fluxo são chamadas de fluxóides e podem se organizar de modo a minimizar a energia do sistema, formando uma rede bidimensional hexagonal centrada denominada de Rede de Abrikosov, esta estrutura do estado misto ocorre porque há um ganho energético para o sistema com a formação de interfaces entre regiões normais е supercondutoras. (OSTERMANN, 2005): (ABRIKOSOV. 2004); (ARUTYUNYAN, 1997)

Os vórtices interagem entre si, de forma a afastar-se uns dos outros, adotando um comportamento de repulsão entre os vórtices mais próximos. Este aspecto de interação repulsiva entre os vórtices atua como um fator que provoca um arranjo de equilíbrio de forças quando os vórtices se organizam numa simetria hexagonal que é a configuração mais estável possível, conforme apresentado figura 12.



Figura 12 - Representação da estrutura hexagonal de uma rede de Abrikosov

Fonte: ANNETT (2004)

A distância entre os vórtices na rede depende da intensidade do campo magnético aplicado, pois a medida que o campo aumenta mais vórtices são gerados até que, quando se atinge Hc₂, os fluxos se sobrepõem e o volume supercondutor na amostra deixa de existir.

Uma das características desejadas para um supercondutor é a de que ele possa transportar a maior densidade de corrente sem transacionar para o estado normal, na maior temperatura possível. A maneira mais eficiente de aumentar a densidade de corrente num supercondutor é evitar o movimento dissipativo e viscoso dos fluxóides e isso pode ser obtido com a inserção controlada de defeitos que atuam como centros aprisionadores de fluxóides. (DEIMLING, 2010).

O movimento viscoso e dissipativo dos fluxóides é devido a própria força de repulsão dos fluxóides entre si e que tendem a se mover coletivamente. Assim este movimento exige energia, a qual é obtida da própria corrente que atravessa o supercondutor. Contudo, para impedir que o material transacione para o estado normal não é necessário que todos os vórtices sejam aprisionados para impedir o movimento coletivo, como os fluxóides se repelem, geralmente, basta que parte dos fluxos esteja aprisionada para que seja impedido o movimento coletivo que destruiria a elevada corrente que se deseja transportar através do supercondutor. (OSTERMANN, 2005); (ABRIKOSOV, 2004); (ARUTYUNYAN, 1997)

Os defeitos aprisionadores dos fluxóides podem ser de natureza intrínseca ou extrínseca, os primeiros são aqueles relacionados ao material, e para o caso do YBCO a deficiência de oxigênio na amostra é um defeito intrínseco. Os

defeitos de natureza extrínseca são aqueles que podem ser controlados durante o processo de fabricação do material, tais como a qualidade de material intergranular, a existência de planos de maclas²⁰ e seu alinhamento. Ainda é possível a introdução de defeitos após a preparação da amostra, como por exemplo, a irradiação da amostra com feixes de íons. (DEIMLING, 2010).

Devido ao aprisionamento de vórtices muitas vezes o número de fluxóides presentes na amostra é diferente do que seria esperado numa condição de equilíbrio termodinâmico. Assim muitas propriedades dos supercondutores do tipo II sob campo magnético aplicado exibem efeitos irreversíveis. E um destes efeitos é a histerese magnética²¹ observada em medidas de magnetização (figura 13). (OSTERMANN, 2005)



Figura 13 – Histerese típica da magnetização de supercondutores do tipo II. As setas indicam o sentido da variação da indução magnética.

Fonte: OSTERMANN (2005)

2.3.7 FENOMENOLOGIA DA SUPERCONDUTIVIDADE

Diversas são as teorias que tentam explicar, ou explicam, pelo menos em parte, o fenômeno ou princípios da supercondutividade. Contudo, ainda depois

²⁰ Planos de Maclas - Ou contornos de maclas são um tipo especial de contorno de grão através do qual existe uma simetria espelhada especificada na rede cristalina; ou seja, os átomos em um dos lados do contorno estão localizados em posições de imagem em espelho em relação aos átomos do outro lado do contorno. E a região entre estes contornos é chamada de macla. (CALLISTER, 2008)

²¹ Histerese - A histerese é a tendência de um material ou sistema de conservar suas propriedades na ausência de um estímulo que as gerou. Podem-se encontrar diferentes manifestações desse fenômeno. Considerando a origem magnética. Quando o campo magnético aplicado em um material ferromagnético for aumentado até a saturação e em seguida for diminuído, a densidade de fluxo B não diminui tão rapidamente quanto o campo H. Dessa forma quando H chega a zero, ainda existe uma densidade de fluxo remanescente, Br. Esse fenômeno que causa o atraso entre densidade de fluxo e campo magnético é chamado de histerese magnética, enquanto que o ciclo traçado pela curva de magnetização é chamado de ciclo de histerese.

de mais de 100 anos desde sua descoberta não existe uma teoria que permita explicar ou compreender toda a fenomenologia da supercondutividade, especialmente a supercondutividade dos HTS. Neste capítulo pretendemos explorar os principais pensamentos aceitos e suas implicações entre as quais destacamos a equação de London, a teoria de Ginzburg-Landau, a Teoria BCS e alguns dos modelos de estado crítico (Bean, Exponencial e Kim).

Nosso interesse neste trabalho não é deduzir as equações que compõem o entendimento da fenomenologia da supercondutividade e sim entender suas implicações no estudo das mesmas. Deste modo, intencionalmente vamos resumir ao máximo a parte matemática necessária a compreensão de nossa abordagem.

2.3.7.1 EQUAÇÃO DE LONDON

Os irmãos F. London e H. London em 1935 estudaram as propriedades magnéticas dos supercondutores e conseguiram explicar matematicamente o Efeito Meissner. Em sua proposta eles assumiram que uma parcela dos elétrons de condução do sólido tornava-se superfluido enquanto o resto permanecia normal. Eles então assumiram que os elétrons supercondutores moviam-se sem dissipar energia através do material enquanto os elétrons normais a agir como se tivessem resistividade finita. E desse modo, a corrente assim como num curto-circuito atravessa o material usando elétrons supercondutores (ANNETT, 2004).

Os irmãos London imaginaram que a corrente elétrica em supercondutores está associada com campos magnéticos para que fosse possível obter matematicamente a equação onde os campos magnéticos são excluídos do interior de um supercondutor, como preconiza o Efeito Meissner.

Além disso, eles determinaram a distância (que é muito curta) na qual o campo chega ao interior da superfície supercondutora, e posteriormente esta distância foi chamada de profundidade de penetração de London. Outra contribuição desta teoria foi relacionar a densidade de corrente elétrica dentro do supercondutor ao campo magnético aplicado.

As equações apresentadas na sequência ilustram resumidamente os resultados mais importantes desta abordagem de London. Assim temos a primeira equação de London: Onde m_p – massa do portador de carga (elétron) e n_s é a densidade do elétron supercondutor.

$$(\partial J_s / \partial t) = [(n_s * e^2) / m_p)] * E$$
 14

E a segunda equação de London:

$$(n_s * e^2 / m_p) * B + \nabla x J_s = 0$$
 15

As equações 14 e 15 são chamadas de primeira e segunda equação de London, respectivamente e combinando com a expressão abaixo (equação 16), iremos obter a profundidade de penetração de London:

$$\nabla \mathbf{x} \mathbf{B} = \mathbf{\mu}_{\mathbf{o}} * \mathbf{J}_{\mathbf{s}}$$
 16

Temos:

$$\nabla^2 B = (1 / \lambda_L)^{2*} B$$
 17

A profundidade ou comprimento de penetração de London é dada por:

$$\begin{split} \lambda_L &= \left[\begin{array}{cc} m_p / \left(n_s * e^2 * \mu_o \right) \right]^{1/2} \\ \text{A figura 14 (abaixo) apresenta a relação (da esquerda para a direita): vetor potencial magnético, campo magnético e densidade de corrente obtidos das equações de London. \end{split}$$



Figura 14 – Representação do comportamento do vetor potencial magnético, campo magnético e densidade de corrente em relação ao comprimento de coerência e o parâmetro de profundidade de London nas condições normal e supercondutora.

Fonte: Adaptado de POOLE (2007)

2.3.7.2 A TEORIA DE GINZBURG – LANDAU

Em 1950, Ginzburg e Landau (GL) formularam uma teoria fenomenológica²² com os estados quânticos descritos por uma função de onda macroscópica Ψ . Esta teoria introduziu o parâmetro de dimensionalidade κ que levou a definição do comprimento de coerência ξ (apresentado anteriormente), que se relaciona com o comprimento de penetração (também já apresentado) segundo a expressão 19, abaixo. (MACÊDO, 1989); (GINZBURG 1994)

 $\kappa = \lambda_L / \xi$

19

Ginzburg e Landau desenvolveram sua teoria a partir do principio de que uma transição de fase pode ser caracterizada por um parâmetro que tenha um valor finito no estado ordenado e se anule no estado desordenado, como ocorre, por exemplo, na fusão de sólidos, a ebulição da água, etc. Então eles desenvolveram uma teoria que explicava o fenômeno da transição de fase normal – supercondutora. (DEIMLING, 2010), (GINZBURG, 1994).

Inicialmente Landau notou que todas as transições de fase de 2º ordem²³ tem em comum o aspecto de que sua simetria é perdida de forma natural (espontânea). Onde a simetria de um sistema (material) no estado ordenado abaixo de certo valor verificado como limite ou crítico é inferior a simetria no seu estado desordenado.

Assim, a partir desta avaliação, Landau apresentou o parâmetro de ordem Ψ que assume dois estados. Assume o valor nulo acima do valor limite ou crítico e assume um valor não nulo, mas finito para valores acima deste limite. Este parâmetro não necessariamente assume um valor escalar podendo ser um

²² Uma teoria é do tipo fenomenológico quando precisamos definir e "aceitar" algumas quantidades e tomá-las como ponto de partida para seguir ou conceber a sua representação ou explicação matemática. E, embora o ponto de partida de uma teoria muitas vezes seja fruto de "intuição" ela somente é aceita quando fornece resultados coerentes para traduzir e/ou explicar certo fenômeno. Ou seja, significa que algumas quantidades precisam ser "aceitas" sem uma justificativa "prévia" e alguns parâmetros só podem ser quantificados quando confrontados com a experiência (FERREIRA, 2013)

²³ Transições de Fase de 2º Ordem não apresentam estado intermediário ou latente entre 02 estados.

vetor ou mesmo um tensor²⁴. E, no caso mais geral, pode ser considerado como uma quantidade macroscópica que apresenta n componentes (FERREIRA, 2003).

Uma das contribuições de Ginzburg à teoria foi aplicar o modelo proposto por Landau para os supercondutores, de sorte que haveria superelétrons (elétrons supercondutores) cujo comportamento poderia ser descrito por uma função de onda Ψ ou parâmetro de ordem, e considerar a energia em termos de uma propriedade I Ψ I² (TORSONI, 2012)

Desta forma o estado supercondutor é descrito como uma função de onda característica, $\Psi(r)$, onde a coerência do estado supercondutor é descrita por uma fase, Θ , e a densidade de superelétrons é igual ao quadrado do módulo da função de onda, sendo expressa por:

$$\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^* e^{i\Theta}$$
 20

O módulo da função de onda I Ψ (r)I, assim como a densidade de superelétrons, são nulos acima de T_c, e seu valor aumenta gradativamente na medida em que a temperatura diminui, abaixo de T_c.

A figura 15 apresenta esta idéia, onde sabemos que se a temperatura a que um supercondutor está submetido é superior a T_c o supercondutor se encontra no estado normal, daí podemos dizer que o estado eletrônico dos elétrons não tem ordem e se a ordem é definida por uma função de onda Ψ , então podemos afirmar que Ψ = 0. Contudo se abaixamos a temperatura a valores inferior a Tc, então certa ordem é introduzida ao sistema de sorte que $\Psi \neq 0$.

²⁴ Tensor – Algumas grandezas físicas necessitam ser representadas em categorias de diferentes tipos. A forma como são classificadas leva em conta suas componentes (quando puder ser desmembrada) sob uma rotação. Existem três tipos de grandezas físicas: escalares, vetoriais ou tensoriais. As escalares são invariantes sob uma rotação. As vetoriais são especificadas por três componentes (módulo, direção e sentido) os tensores são ainda mais complexos e representados por 9 componentes.



Figura 15 – Representação já conhecida da relação entre resistência elétrica e temperatura, agora sob a visão de função de onda.

Fonte: BHATTACHARYA (2010)

 Ψ depende dos comprimentos λ e ξ e pode ser escrito como:

$$\Psi = I\Psi_0 I * \exp(-\lambda / \xi)$$
 21

Onde:

$$\xi(T) = (\hbar^2 / 2^* m_p * \alpha(T))^{1/2}$$
 22

Os parâmetros de comprimento extraídos da teoria GL são dependentes da temperatura segundo a relação:

$$(1 - T / T_c)^{-\frac{1}{2}}$$
. 23

A razão entre os comprimentos é chamada $\underline{\kappa}$ e apresenta informações importantes dos materiais supercondutores.

$$\kappa = \left[\left[\lambda(t) / \xi(t) \right] \right]$$

Desta forma, observou-se que para supercondutores do tipo II que:

$$H_{c1} = (\xi / \lambda) H_c$$
 25

Com isso, verificou-se experimentalmente que alguns valores típicos de κ informam o estado supercondutor da matéria, de forma que:

 $\kappa < [1 / (2)^{1/2}]$ sendo H < H_c – Estado Meissner e se H > H_c – Estado normal – Nesta condição o material é dito supercondutor do tipo I

 $\kappa > [1 / (2)^{1/2}]$ sendo H < H_{c1} – Estado Meissner e se H > H_{c1} Ocorre uma penetração parcial do campo magnético na amostra. Nesta situação o material é dito supercondutor do tipo II.

2.3.7.3 A TEORIA BCS

Em 1957, surgiu uma teoria microscópica para a supercondutividade, teoria BCS, idealizada por J. Bardeen, L.N.Cooper e J.R. Schrieffer (que lhes valeu prêmio Nobel anos depois, conforme verificado nos tópicos precedentes) que procurava tratar as origens microscópicas da supercondutividade explicando o comportamento de vários elementos supercondutores. O pensamento central é o de que elétrons podem se agrupar em pares, formando um par ligado chamado de Par de Cooper. Esse par é composto de dois elétrons com spins e momentos opostos, separados por uma distância típica de 2ξ. Esse agrupamento de pares de elétrons é mediado por fônons²⁵ que interagem com os íons positivos da rede cristalina. (BARDEEN, 1957)

A interação elétron - rede cristalina - elétron é indireta e ocorre da seguinte maneira: Quando um elétron interage com a rede cristalina e a deforma, há a interação com outro elétron, se tornando atrativa essa interação entre os elétrons. Deste modo, um elétron que passa através da rede cristalina provoca uma deformação local na mesma, atraindo assim os íons positivos que formam a rede. Esse acúmulo atrai um segundo elétron de spin contrário provocando uma fraca interação entra as partículas. Em baixas temperaturas, a vibração da rede é minimizada e a fraca atração pode produzir um par de elétrons ligados. (PIUMBINI, 2008).

Deste modo, quando todos os pares têm o mesmo número quântico é alcançado o estado de mínima energia. Assim, os pares de elétrons ligados

²⁵ Fônons – Assim como os fótons são os quanta da radiação eletromagnética, os fônons são os quanta da radiação acústica. Assim como os fótons são emitidos e absorvidos pelas vibrações dos átomos nas paredes das cavidades, os fônons são emitidos e absorvidos pelos átomos vibrando em torno dos pontos da rede cristalina num sólido. Analogamente aos fótons que cujo número não é fixo ou conservado, também o número de fônons não se conserva ou permanece fixo. Os elétrons são espalhados pelas imperfeições da rede devido a defeitos estruturais ou impurezas num cristal. E as vibrações da rede de íons em modos normais que constituem algo como ondas de som percorrendo o sólido; e estes são chamados de fônons. (EISBERG, 1979)

formam um único estado quântico macroscópico ocupado, que age coerentemente e formam uma fase condensada.

Em virtude dos pares na fase condensada agirem coerentemente nenhum efeito de impureza na rede pode provocar fricção significativa, pois o estado contém muitos pares e tem grande massa, além disso, a fricção teria que ser em todos os elétrons e não em apenas em um elétron. Com isso, quando um campo elétrico é aplicado, toda a fase condensada se move e não há efeito de fricção. Esta fase condensada tem o fluxo constante quando um campo magnético está presente, mas é acelerado quando o campo presente é de natureza elétrica. (MACÊDO, 1989).

Uma das manifestações experimentais dos supercondutores que demonstra a importância das deformações dinâmicas da rede cristalina no processo de formação dos pares Cooper é o efeito Isotópico. Segundo este efeito, a temperatura crítica dos supercondutores depende da massa dos átomos componentes do material, conforme a relação expressa a seguir. (OSTERMANN, 2005).

$$T_{c} = A * M^{-\alpha}$$
 26

A – é uma constante; M a massa atômica; α um expoente cujo valor é, em muitos casos, próximos a 0,5. É esperado que a temperatura crítica esteja ligada à energia de vibração (E_R) da rede cristalina. De fato, temos que:

$$E_{R} = h * f 27$$

Onde h é a constante de Planck e f = $[\omega / (2^* \Box)]$. ω é á fregüência angular dos átomos que vibram na rede, e se pudermos associar este movimento a um oscilador harmônico, temos que:

$$\omega = (K/M)^{1/2}$$
 28

onde K – Constante de mola efetiva relacionada às forças eletrostáticas de interação entre os átomos do sólido. M – Massa do Isótopo.

Este resultado mostra porque α é aproximadamente 0,5.

6

É importante perceber que, em razão da fraqueza da interação atrativa indireta, a distância média entre os elétrons de um par de Cooper tende a ser muito grande. Em consequência disso o estado supercondutor deve ser concebido como um todo, onde os pares de Cooper estão intrinsecamente correlacionados. E esta interdependência é fundamental e impede que seja possível descrevê-los isoladamente. (OSTERMANN, 2005).

A teoria BCS permite a descrição quantitativa da fenomenologia dos supercondutores. Assim, ela prevê a ocorrência da transição de fase na temperatura crítica e descreve corretamente as supercorrentes, o efeito Meissner, o campo crítico, a relação do calor específico com T_c. Contudo a teoria BCS não é eficiente para explicar os mecanismos que governam a supercondutividade para materiais com T_c acima de 30K, como o são os supercondutores do tipo II, ou HTS, especialmente nos óxidos cerâmicos. (DEIMLING, 2010).

2.3.8 OS MODELOS DE ESTADO CRÍTICO (MEC)

Os Modelos de Estado Crítico (MEC) foram concebidos com o intuito de contribuir para o entendimento do comportamento dos supercondutores relacionando o campo aplicado no material e a densidade de corrente transportada pelo mesmo. Assim o campo que penetra no interior da amostra e as correntes de blindagem são avaliados.

A ideia central dos modelos de estado crítico contempla que o supercondutor é tratado como um condutor perfeito até que a corrente induzida na amostra atinja certo valor crítico e, a partir do momento em que toda a amostra é preenchida e/ou alcança esta densidade de corrente, a magnetização estará no valor de saturação e a amostra estará no chamado estado crítico.

Os modelos, com diferentes graus de complexidade, detalhamento e abordagem matemática postulam que um supercondutor que inicialmente não sofre a influência de corrente ou campo, quando estimulado por um pequeno campo magnético a sua parte externa encontra-se no estado crítico, possuindo com isso valores diferenciados de J_c e H e que sua parte interna estaria blindada destas influências.

A figura 16 apresenta uma tabela com alguns dos diversos modelos e equações mais conhecidas que representam ou tentam retratar o comportamento do material quando no estado crítico.

$J(B) = J_c$	Bean (1962, 1964) Fixed Pinning (Ji <i>et al.</i> , 1989; Le Blanc and Le Blanc, 1992) Square Root (Le Blanc and Le Blanc, 1992)	
$J(B) = \frac{J_c}{ B(x) /B_{\rm K}}$		
$J(B) = \frac{J_{\rm c}}{ B(x)/B_{\rm K} ^{1/2}}$		
$J(B) = \frac{J_c}{1 + B(x) /B_{\rm K}}$	Kim (Kim et al., 1962, 1963)	
$J(B) = J_{\rm c} \exp[- B(x) /B_{\rm K}]$	Exponential (Fietz et al., 1964)	
$J(B) = J_{\rm c} - J_{\rm c}' B(x) /B_{\rm K}$	Linear (Watson, 1968)	
$J(B) = \frac{J_c}{1 + [B(x) /B_{\rm K}]^2}$	Quadratic (Leta et al., 1992)	
$J(B) = J_{c}(1 - B(x) /B_{K})\Theta(B_{K} - B(x))$	Triangular Pulse (Dersch and Blatter, 1988)	
$J(B) = \frac{J_{\rm c}}{\left[1 + B(x) /B_{\rm K}\right]^{\beta}}$	Generalized (Lam et al., 1990; M. Xu et al., 1990)	

Figura 16 - Representação das principais equações dos MEC e seus idealizadores.

Fonte: POOLE (2007)

Os MEC assumem que as super correntes presentes no material sempre estão no valor máximo ou então apresentam valor nulo. Assim para um campo H temos J_c ou zero. Dentre os MEC o mais simples é o modelo de Bean, pois J_c não depende de H (no interior do supercondutor). Outros métodos mais elaborados, ao contrário, levam em consideração que existe dependência entre a densidade de corrente crítica e o campo magnético no interior do supercondutor, tais como, por exemplo, os modelos de Kim e Exponencial.

A utilização ou escolha entre os diferentes MEC, depende obviamente de diversos fatores tais como: a amostra (dimensão, forma, material, etc.), a exatidão matemática pretendida a partir do caminho adotado e a aproximação de cada modelo da realidade observada. A seguir abordaremos sucintamente três dos modelos mais representativos de MEC, sejam eles Bean, Kim e Exponencial.

O Modelo de Bean (BEAN,1962) tem como idéia central que a penetração do campo magnético no supercondutor ocorre de forma linear e a região penetrada pelo campo é percorrida por uma densidade de corrente crítica J_c, que atua na blindagem magnética do supercondutor. Este é o MEC mais

simples elaborado, contudo é eficiente para, por exemplo, estimar-se o valor de J_{c.} (KOZIOL, 1994); SCANLAN (2004).

O Modelo Exponencial tem como idéia central que a relação entre J_c e H é obtida a partir de uma equação exponencial e uma das grandes aplicações deste MEC é auxiliar o entendimento das medidas de suscetibilidade – AC em amostras supercondutoras. Ou seja, tem grande aplicação para se desvendar o ciclo de histerese do material. (KOZIOL,1994).

O modelo exponencial também auxilia o entendimento, por exemplo, da dependência da força de levitação dos materiais supercondutores do tipo II com a temperatura e campo magnético que é utilizado no sistema de armazenamento de energia conhecido como FLYWHEEL²⁶ pode ser traduzido pelos modelos de estado crítico do tipo exponencial. (INANIR, 2013).

O modelo de Kim, assim como o exponencial é também utilizado para simulação do ciclo de histerese e, tal como o modelo de Bean, é também usado para a determinação da densidade de corrente crítica e, segundo este modelo, J_c tem dependência inversamente proporcional ao campo magnético.

Importante considerar que nenhum dos modelos de estado crítico explica a natureza da supercondutividade. Ao invés disso apenas fornecem uma maneira conveniente de explicar alguns dos fenômenos observados experimentalmente e que encontram relação com os diferentes modelos propostos (POOLE, 2007).

 $^{^{26}}$ Flywheel – É um dispositivo que armazena energia cinética através de rotação, sendo um tipo de bateria eletromecânica que funciona acumulando energia na forma de movimento. E obtém a máxima eficiência quando não existe atrito dele com a superfície sobre a qual ele gira descarregando a energia aprisionada na forma de rotação. Este atrito zero é obtido quando o flywheel atua levitando sobre uma bobina supercondutora. A maioria dos dispositivos deste tipo é de pequenas dimensões, tem a forma de um disco vazado no centro de 30cm diâmetro e 7cm espessura e possui peso de 30kg.

3 APLICAÇÕES DOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES

Segundo Ginzburg (2000), a história da supercondutividade pode ser dividida em três partes, as quais ele definiu como antes de ontem, ontem e hoje. E, a partir desta definição o primeiro período seria entre (1911 e 1941). Ou seja, da descoberta da supercondutividade até a chegada da 2º grande guerra na antiga União Soviética, quando os estudos evidentemente foram interrompidos. Ginzburg observa que no auge da guerra (1942 a 1945) apenas 36 artigos foram divulgados (em contraste ao ciclo anterior com mais de 6000 artigos) o que equivaleria ao período denominado ontem. A chegada do segundo período (hoje) foi pontuada com a descoberta dos HTS.

Neste mesmo trabalho, o período que Ginzburg (2000) denominou como amanhã ainda não havia chegado, pois, dependeria de um evento marcante que ainda não aconteceu, este evento poderia ser, por exemplo, a descoberta de materiais e/ou processos que possam utilizar-se de materiais a temperaturas próximas da ambiente. E sua expectativa, traduzida neste artigo seria a de que no ano de 2011, isso pudesse ocorrer, (e de acordo com a literatura até o ano de 2013, essa expectativa ainda está longe de se confirmar verdadeira).

Tanaka (2000) previu que no futuro as aplicações a partir de materiais supercondutores estariam mais eficientes e se afunilariam em três categorias de tecnologias fundamentais que ele considerava mais promissoras, que seriam: Fios Supercondutores, Dispositivos eletrônicos baseados em supercondutores e Magnetos Supercondutores.

Hassenzahl (2004) define os materiais quanto ao uso em dois casos típicos: Supercondutores aplicados a circuitos eletrônicos e aplicação de supercondutores em larga escala. E Luiz (2012) apresenta que os materiais supercondutores podem ser divididos em dois (02) grandes grupos: (a) Aplicações da supercondutividade em larga escala e (b) Aplicações da supercondutividade em pequena escala, sendo (a) aquelas aplicações que envolvem grandes quantidades de energia e/ou fortes campos magnéticos e (b) as aplicações que solicitam pequenas quantidades de energia ou fracos campos magnéticos. Embora não exista um critério uniforme internacional, se convencionou que se os campos solicitados forem superiores a 0,1 Tesla e/ou densidades de corrente superiores a 5*10² A/m² tratar-se-ia de aplicações do tipo de larga escala e inferiores a esta regra estariam classificados como aplicações em pequena escala (LUIZ, 2012).

As aplicações em grande escala, dizem respeito a uso em fios elétricos, magnetos, motores, reservatórios de energia e etc. As aplicações em pequena escala referem-se a componentes eletrônicos, ativos e passivos, que desempenham funções variadas tais como detectores, geradores de micro-ondas, filtros, antenas e etc (OSTERMANN, 2005).

Abrindo um pequeno parêntese no texto para comentarmos sobre o estudo dos materiais supercondutores no Brasil, verificamos a existência de diversos e respeitados grupos de pesquisa (apenas para citarmos alguns: o departamento de física da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, UFGRS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas; UFSCAR – Universidade Federal de São Carlos, UNESP – Universidade Estadual Paulista, etc.), mas a maioria deles dedica-se a ciência básica, como é o caso da própria UNIVASF. Trabalhando mais diretamente com aplicações para o setor elétrico existem menos opções como é o caso, por exemplo, da USP, UNICAMP e do CEPEL (Centro de Pesquisas de Energia Elétrica).

A potencialidade do uso de materiais supercondutores no que diz respeito ao setor elétrico está ganhando uma nova vertente, onde estudos sistemáticos na área da engenharia elétrica estão levando a implantação de supercondutores na função de limitadores de corrente em dispositivos denominados DLCC (Dispositivos Limitadores de Corrente de Curto Circuito), figuras 17 (a), (b) e (c). Dentre os estudos para limitadores de corrente, citamos alguns trabalhos desenvolvidos no Brasil (FREITAS, 2005); (GODOY, 2009); (POLASEK; 2009); (CARRARO; 2011).

56



Figura 17 (a) Figura a esquerda – Represetação esquemática de um DLCC 18(b) Figura central – DLCC real em fase de desenvolvimento. 18(c) Figura a direita – Zoom nas conexões de cobre com os contatos de corrente e tensão.

Fonte: 17(a) GODOY (2009) e 17(b e c) POLASEK (2009)

O DLCC funciona segundo o seguinte princípio: Um material supercondutor conduz a corrente de uma carga qualquer de forma natural, porém quando da ocorrência de um curto circuito a densidade de corrente J_c excede o valor para o qual o material apresenta características supercondutoras, elevando assim sua resistência e, por conseqüência diminuindo a corrente que circula por ele.

Deste modo, a limitação de condução de corrente acima de um valor crítico é adotada de forma positiva para a diminuição da corrente de curto no sistema elétrico de potência. Os limitadores de corrente supercondutores (DLCC) estão entre as tecnologias mais promissoras para limitação de correntes de falta, pois atuam em poucos milissegundos, através da transição do estado supercondutor para o estado normal, e após a falta (curto-circuito) retornam naturalmente ao estado supercondutor e estando em condições de atuar novamente, basta que se altere novamente a densidade de corrente por conta de um novo curto circuito.

O fio supercondutor tem várias camadas: no interior, existem as camadas concêntricas de material supercondutor que são atravessados por fluido refrigerante que mantém a temperatura abaixo de T_c; e a parte mais externa é recoberta com cobre que além de servir como blindagem contra a interferência de campos magnéticos externos, ajuda na condução de corrente, principalmente quando o material supercondutor muda para a fase normal.

Outra aplicação de larga escala está no uso de supercondutores para o armazenamento de energia. O armazenamento de energia eletromagnética em sistemas constituídos por magnetos supercondutores é uma aplicação em pleno desenvolvimento tecnológico. O conceito de SMES (*superconducting magnetic energy storage* – armazenamento de energia magnética por supercondutividade) baseia-se no fato de que um campo magnético estático é um excelente reservatório de energia.

A tabela 2, a seguir, compara diferentes fontes de energia quanto a sua condição de conversão eficiente para energia elétrica e também seu comportamento enquanto gerador de resíduos (poluente). Segundo este retrato fica evidente a vantagem da tecnologia SMES e a importância no desenvolvimento para a evolução deste tipo de tecnologia.

Tabela 2 - Comparação: Fontes Energia X Eficiência de Conversão em Eletricidade X Poluição Gerada.

SMES	maior do que 95	Muito Baixa
Usina Solar	10	Muito Baixa
Usina Eólica	35 a 70	Muito Baixa
Usina Termelétrica a gás em ciclo combinado (ano 2000)	60	Alta
Usina Nuclear	menor do que 35	Muito Alta
Usina Termelétrica a gás (2000)	40	Alta
Usina Termelétrica a gás (1980)	30	Alta
Usina Termelétrica a Carvão (ano 2000)	37	Muito Alta
Usina Termelétrica a Carvão (ano 1940)	25 a 30	Muito Alta
Usina Hidrelétrica	85	Baixa
Fonte de Energia	Eletricidade (%) - Valor aproximado	Quanto a poluição gerada
	Eficiência de Conversão em	

Fonte: Adaptada de HASSENZAHL (2004)

A mais importante aplicação das junções Josephson é realizada num dispositivo denominado SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device* – dispositivo supercondutor de interferência quântica). Os SQUIDS são usados em magnetômetros muito sensíveis, empregados em laboratórios de pesquisa,

em equipamentos de prospecção geológica, em metrologia, em equipamentos para diagnósticos médicos entre outros (PIUMBINI, 2008).

A figura 18 apresenta um resumo em forma de árvore das mais conhecidas aplicações para os materiais supercondutores. Sendo que no caule estão descritos os ramos mais representativos e nas folhas os melhores representantes para os ramos apresentados. (exemplo: coluna inferior a direita – Energia – Geradores elétricos, cabos e fios e fontes de energia)



Figura 18 – Apresentação das principais aplicações da tecnologia baseada em supercondutores.

Fonte: PARINOV (2006)

A figura 18 ilustra que as possibilidades de aplicação dos materiais supercondutores são muito mais diversas do que as descritas neste texto, pois o objetivo, neste caso, foi o de apenas abordar o tema e destacar que existe um enorme caminho a ser percorrido para que os materiais supercondutores substituam muitas das atuais ferramentas que a humanidade se vale para produzir e manter riqueza.

4 A AMOSTRA E A INSTRUMENTAÇÃO (MATERIAIS)

Este capítulo será subdivido em três seções de forma a tornar mais didática a abordagem do trabalho realizado ao longo desta dissertação. A primeira parte apresenta e discute os métodos de preparação de amostras de YBCO. Em especial, os métodos baseado em Reação do Estado Sólido e o proveniente de Rota Química, que também é conhecido por método dos Precursores Poliméricos.

O segundo bloco irá explorar a caracterização estrutural da amostra, enfocando as análises obtidas através da Difração por Raios X (DRX) e via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O terceiro bloco aborda a instrumentação utilizada, onde será detalhada a infraestrutura montada (instrumentação, equipamentos, sistema de refrigeração e uso racional da água), a preparação e adequação das amostras para uso a partir da infraestrutura do Laboratório de Supercondutividade da Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UNIVASF. Nesta etapa, também foi necessário o uso de instrumentos do Laboratório de Saneamento do Colegiado de Engenharia Civil e do Laboratório de Caracterização de Materiais Estratégicos também da Engenharia Civil.

Esta etapa, montagem laboratório, representa uma das grandes contribuições e resultados deste trabalho de dissertação, pois tudo que foi construído com a finalidade de propiciar as medidas de NAT1 e RQ2B ficará de legado a instituição para o desenvolvimento de novas pesquisas, por isso esta etapa por si só já pode ser considerada um dos resultados desta dissertação.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Antes de iniciarmos a discussão, propriamente dita, dos métodos de preparação, convém esclarecer que as amostras utilizadas neste trabalho de dissertação foram fornecidas pela UFSCAR (Grupo de supercondutividade e magnetismo) e foram preparadas por dois processos distintos.

Os métodos mais comuns de preparação de amostras são a Rota Química (RQ)²⁷ e o Método de Reação em Estado Sólido (RES). O RES tem como vantagem a facilidade do processo, pois consiste basicamente de duas etapas: a calcinação²⁸ e a sinterização²⁹.

Assim, no RES, pós-cerâmicos são compactados e aquecidos a temperaturas altas o suficiente para existir a difusão de cátions entre os elementos constituintes do pó-cerâmico utilizado. Sendo este um método manual que consiste em macerar e aquecer em sucessivas repetições, é comum a produção de amostras sem homogeneidade onde encontramos fases cristalográficas não desejadas e grãos grandes e, por isso mesmo, de baixa reatividade. O que por sua vez, dificulta bastante a homogeneização da estequiometria do oxigênio no interior do grão, sendo por isso mesmo esta a maior desvantagem deste processo.

O Método de Rota Química tem exatamente a vantagem do grande controle da estequiometria envolvida e, deste modo, fornecer amostras de excelente homogeneidade. Na sequência deste capítulo aprofundaremos esta técnica.

Este método é uma particularidade das chamadas Rotas SOL-GEL³⁰. O MPP, como também é conhecida a Rota Química, consiste na mistura de sais e óxidos em quantidades estequiometricamente calculadas. Este produto é dissolvido em ácido nítrico e, a seguir em solução líquida de ácido cítrico (DEIMLING, 2010). Deste modo, um citrato metálico é formado, ao qual se adiciona etileno glycol, no SOL, uma solução azul cujo pH deve ser controlado

²⁷ O Método de Rota Química é também conhecido como método dos precursores poliméricos modificados (MPPM), método de Pechini ou ainda método Sol-Gel

²⁸ Calcinação – Representa a etapa de macerar o pó e aquecimento por longos períodos e a altas temperaturas

²⁹ Sinterização – Processo de aquecimento estabilizado da amostra (manter temperatura elevada e estável) importante para reduzir a quantidade de poros (buracos) na amostra.

³⁰ SOL-GEL- Onde um SOL é definido como a dispersão de partículas sólidas em um líquido e um GEL é definido como um sólido que tem um líquido como componente em sua estrutura. Este método consiste na conversão do SOL em GEL, assim é fundamental preparar o precursor adequado que dará origem ao GEL homogêneo, onde não ocorre a precipitação ou formação de fases separadas, e assim resultará no pó óxido desejado.

até a formação do GEL por evaporação da água. O GEL é decomposto a um sólido por aquecimento a 400°C, sólido este que já se encontra na estequiometria desejada. Ainda várias etapas de calcinações e moagens sucessivas previnem a formação de fases indesejáveis. Então o pó é prensado unixialmente a pressão controlada para formar uma amostra mecanicamente estável que é por fim sinterizada (PASSOS, 2001)

Amostra 1 – Chamada neste trabalho de NAT1³¹ (Preparada método RES) Como característica ela tem uma transição estreita, pois tem mais material intragranular (fração intergranular baixa).

Amostra 2 – Chamada neste trabalho de RQ2B³² (Preparada por Rota Química normal); apresenta uma fração intergranular grande e tem transição larga.

4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DA AMOSTRA

Existem diversas técnicas para caracterização de materiais, neste estudo utilizamos basicamente a Microscopia Eletrônica Varredura (MEV) pela facilidade de acesso a instrumentação adequada, pois compõem a grade de equipamentos disponível na UNIVASF. Neste texto, além do MEV, comentaremos a técnica de Difração por Raio X (DRX) que também foi utilizada neste trabalho.

4.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIO X

A difração de raios X (DRX, ou do inglês XRD) é uma das mais importantes técnicas de caracterização estrutural de um material, pois permite obter parâmetros de rede cristalina, estrutura atômica, além da detecção de possíveis fases secundárias presentes na amostra. Essa é uma ferramenta poderosa, que permite a aferição de dimensões muito pequenas, da ordem do

 $^{^{31}}$ NAT 1 – A amostra que foi levada ao criostato tem o formato de uma fina placa retangular com as dimensões 1,0cm x 0,7cm e maior distancia entre os fios 0,6cm.

³² RQ2B - A amostra que foi levada ao criostato tem o formato de uma fina placa retangular com as dimensões 0,6cm x 0,5 cm e maior distância entre os fios 0,4cm.

comprimento de onda³³ dos raios X, que são comparáveis à separação interatômica nos sólidos. (DEIMLING, 2010).

No caso da incidência de raios X sobre um sólido cristalino onde os átomos estão regularmente espaçados, os raios emitidos por um plano atômico sofrerão interferência construtiva em certas direções e destrutiva em outras com os raios emitidos pelos planos vizinhos a ele, conforme ilustrado na figura 19 (DEIMLING, 2010).



Figura 19 - Geometria para Difração de Raios X. A estrutura cristalina é uma grade de difração tridimensional

Fonte: SHACKELFORD (2008)

Sendo assim, um difratograma é obtido a partir das medidas de intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência, onde são obtidos picos característicos, a partir dos quais se torna possível determinar a separação dos planos atômicos. A distância d(hkl)³⁴ desenvolvida a partir dos índices de Miller³⁵, é obtida através de uma expressão matemática que é denominada de Lei de Bragg e tem a seguinte notação:

n * λ = 2 * d(hkl) * sen Θ (hkl)

29

³³ Os raios X provenientes da linha de emissão Ka do Cobre possuem comprimento de onda da ordem de 1,5 Angstron (10^-10 metros).

³⁴ D(hkl) – Distância interatômica ou espaçamento interplanar tem sua magnitude ou distância entre dois(02) planos paralelos e adjacentes como função direta dos índices de Miller (hkl) para o plano. De sorte que para um sistema cúbico a relação é muito simples e é do tipo: $d(hkl) = \{ a / (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \}$ onde o termo<u>a</u> é o parâmetro de rede (tamanho da aresta da célula unitária). Então, para formas de células unitária mais complexas, a relação é mais complicada. Para um sistema hexagonal, por exemplo, temos: $d(hkl) = \{ a / [4/3* (h^2 + h^*k + k^2) + l^2 * (a^2 / c^2) \}$ sendo neste caso, <u>a</u> e <u>c</u> os parâmetros de rede. (SHACKELFORD, 2008)

³⁵ Indices de Miller – Existem algumas regras básicas para descrever a geometria em e ao redor de uma célula unitária. Essas regras e as notações associadas são usadas por diversos profissionais com interesse na estrutura cristalina dos materiais. Um desses "atalhos" para representar a estrutura dos materiais são os índices de Miller, que consistem num conjunto de números inteiros que representam as direções dos planos cristalográficos. (SHACKELFORD, 2008).

Onde: n - Ordem de reflexão (qualquer número inteiro); λ – Comprimento de Onda d(hkl) – Espaçamento interplanar; sen Θ (hkl)– Seno do ângulo do feixe difratado. Este ângulo é conhecido como ângulo de Bragg e 2 * Θ é conhecido como ângulo de difração, pois é o ângulo que é obtido pela medida experimental.

Um esquema de montagem para o uso de um difratômetro (aparelho usado para determinar os ângulos nos quais ocorre a difração em amostras pulverizadas) está ilustrado na figura 20. O resultado do movimento da amostra e o ângulo medido permitem ao instrumento plotar um gráfico onde o eixo X retrata o ângulo de difração $(2 * \Theta)$ e o eixo Y apresenta a intensidade da difração para cada plano cristalográfico. Deste modo é possível obtermos informações a respeito da caracterização do material que compõe a amostra. A figura 20 retrata o processo descrito anteriormente e a figura 21 apresenta o DRX para as amostras discutidas neste texto e a figura 22 apresenta o equipamento de DRX utilizado neste trabalho de dissertação.



Figura 20 – Diagrama esquemático de um difratômetro de Raios X

Fonte: DEIMLING (2010)



Figura 21 – Resultado DRX para amostras Am1 (NAT1), Am 2 (não utilizada neste trabalho) e Am3 (RQ2B) – medidas realizadas no laboratório da UNESP



Figura 22 – Imagem do Aparelho de Difratômetro de Raio X (DRX) da UNESP³⁶

4.2.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

No MEV um feixe de elétrons percorre a superfície da amostra de forma a varrer por diversas vezes toda a sua extensão, deste modo variações no relevo da amostra são percebidas por variações na intensidade do feixe de elétrons expulsos do material sob investigação. O sinal proveniente dos elétrons ejetados é exposto numa tela de TV. A imagem na tela que pode ser fotografada apresenta as características da superfície da amostra permitindo verificar profundidades diferentes em uma amostra tridimensional. É possível a leitura de dimensões da ordem de nanômetros. Assim, o MEV é ferramenta muito poderosa para investigação de estruturas granulares que é o caso deste

³⁶ DRX – MODELO :RIGAKU DMAX ÚLTIMA (+), Método do pó (2 *Θ/ Θ) e filmes finos (2 Θ)

trabalho. A figura 23 apresenta o MEV utilizado e uma das amostras analisadas.



Figura 23 – A imagem a esquerda apresenta uma das amostras já posicionada no interior do equipamento e a direita Microscópio Eletrônico de Varredura Hitachi modelo TM-1000 utilizado neste trabalho de dissertação.

Foram analisadas as amostras NAT1³⁷, e RQ2B³⁸. As figuras 24, 25 e 26 mostram micrografias das amostras RQ2B (24) e NAT1 (25 e 26). Podemos notar que os grãos da amostra RQ2B são mais homogêneos que os da amostra NAT1.



Figura 25 – NAT1 (visão 10 µm e 100 µm)

38 RQ2B – Apresenta distribuição estreita de correntes críticas intergranulares preparada por Rota Quimica

³⁷ NAT1 - Apresenta distribuição larga de corrente crítica intergranular, preparada pelo método RES



IPCM-2011_2531 2012/03/06 11:30 D3.8 x5.0k 20 um Figura 26 – NAT1 (visão 20 μm) – Imagem da morfologia da amostra. NAT1.

A partir das informações extraídas do MEV e apresentadas nas figuras anteriores percebemos que a amostra NAT1 em comparação a RQ2B, apresenta grãos grandes e inomogêneos o que, por definição, deve dificultar a condução de correntes intergranulares ao passo que RQ2B por possuir menor grão e menor distância entre grãos adjacentes espera-se haver uma facilitação do processo de condução de eletricidade. Veremos mais tarde que a amostra que tem uma grande fração granular (RQ2B) tem transição mais larga que a amostra com maiores grãos e fração intergranular baixa (NAT1). Este fato será explicado mais adiante no texto.

4.3 LABORATÓRIO DE SUPERCONDUTIVIDADE E INSTRUMENTAÇÃO UTILIZADA.

Um dos aspectos mais relevantes deste trabalho de dissertação foi a etapa de montagem do laboratório que permitiu a aquisição de dados, possibilitando a posterior análise das amostras NAT1 e RQ2B. Assim, este capítulo é dedicado a explorar as etapas deste processo e o aprendizado advindo desta experiência.

A concepção e desenvolvimento de toda a infra-estrutura, conforme mencionado anteriormente, são parte importante desta dissertação e gostaríamos de enfatizar alguns aspectos tais como: o sistema de refrigeração, o processo de secagem da camada de prata para uso das medidas 4 terminais e o software desenvolvido em Labview. Em todos estes casos os resultados à UNIVASF, ficarão de legado em especial ao laboratório de supercondutividade do programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais.

Todo o trabalho experimental, na parte de medidas elétricas, ocorreu nas mais especificamente instalações da UNIVASF, no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo (LSM) do Instituto de Pesquisas em Ciência Materiais (IPCM). Nesta secão serão descritos dos os processos. equipamentos e métodos utilizados para a composição do presente trabalho.

A figura 27 apresenta uma visão didática e resumida do arranjo instrumental do LSM. Destaque para os sistemas de refrigeração construídos especificamente para alimentar os equipamentos de forma contínua, econômica e principalmente respeitando a escassez de água e o alto custo deste preciso recurso natural, principalmente em se tratando do semi-árido nordestino, a cidade de Juazeiro-BA, onde fica situado o LSM.



Figura 27 - Representação Didática do arranjo experimental montado para realização dos trabalhos apresentados na dissertação, evidentemente a representação não está em escala.

Fonte: Autor (2013)

4.3.1 SOBRE A CRIOGÊNIA E O CRIOSTATO

O Criostato utilizado neste trabalho foi do tipo CCR (Refrigerado em circuito fechado). Este sistema não utiliza como refrigerante nem o hélio líquido e nem o nitrogênio líquido.

O processo de refrigeração se baseia na utilização de dois ou mais ciclos Gifford-McMahon (GM) ou Stirling que consiste na compressão e envio do gás hélio à temperatura ambiente a estação quente no refrigerador através de uma linha de gás flexível. No refrigerador fechado, o pistão móvel está inicialmente na parte fria e o gás ocupa o volume na outra extremidade quente. Quando o pistão se move para a parte quente, o gás é conduzido do regenerador, onde o gás é expandido e resfriado. Na sequência, o gás quente retorna ao compressor para repetir o ciclo. Assim, o regenerador atua como trocador de calor bem como um isolante térmico entre a parte quente e a fria. (TAKEUCHI, 2010).

As figuras 28 e 29 apresentam as partes constituintes do sistema de criogenia, onde fazem parte o criostato, a bomba de vácuo e o compressor.



Figura 28- Criostato



Figura 29 – A foto a esquerda (a) é da bomba de vácuo e a imagem a direita (b) é do compressor. Ambos utilizados no Criostato.

4.3.2 INSTRUMENTAÇÃO E MATERIAIS

Neste bloco detalharemos os demais aparatos ilustrados no esquema ilustrado pela figura 27, descrevendo a funcionalidade a partir de suas imagens (fotos) apresentadas na sequência deste capítulo.

No intuito de aplicar às amostras campo magnético constante e controlado é necessária a utilização do gerador de campo magnético e uma fonte de corrente capaz de alimentar o gerador de campo, figuras 30 e 31 respectivamente. Estes equipamentos fornecem o estímulo magnético para a amostra, através do posicionamento do criostato (contendo a amostra em seu interior), entre as bobinas do eletromagneto. Deste modo, podemos verificar através de instrumentação específica os seus efeitos na amostra. (EKIN, 2006); (IWASA, 2009).



Figura 30 – Eletromagneto – Modelo EMA-HVA³⁹ – Gerador do Campo eletromagnético controlado.

³⁹ EM4-HVA – Características relevantes: Campo Máximo Obtido– 1,5T; Corrente Máxima 70A; Necessidade de resfriamento de água vazão de 7.6L/min; Pressão da água: 30PSI; Temperatura da água no interior do equipamento: 15°C a 25°C



Figura 31 - Eletromagneto - Modelo 642 - Fonte de Corrente⁴⁰

A figura 32 apresenta o sistema de aquisição utilizado/montado no laboratório e que possibilitou o tratamento dos sinais obtidos a partir da amostra. (IWASA, 2009); (EKIN, 2006).



Figura 32 – Sistema de Aquisição⁴¹ e Instrumentos de Medida⁴² Instrumentos de Medida utilizados. A esquerda computador utilizado para aquisição de dados (Software Labview), ao centro a Fonte de Corrente DC Constante (dupla saída), a direita de baixo para cima: Multímetro digital, Controlador de Temperatura e Gaussímetro.

Os equipamentos utilizados neste trabalho (figuras 29(b), 30 e 31) necessitam ser permanentemente refrigerados através de fluxo ininterrupto de água. Deste modo, a fim de garantir o perfeito funcionamento dos mesmos e o equilíbrio ambiental (uso racional do recurso de água), a solução adotada foi conceber dois circuitos distintos de refrigeração representados nas figuras abaixo (33 e 34) para criar eficientes trocadores de calor^{43.}

⁴⁰ Fonte de Corrente - Características Relevantes: Corrente +/- 70 A.Tensão de Saída 35V. Necessidade de resfriamento de água na razão 5.7L/min (mínimo); Pressão da água: 5 a 80 PSI; Temperatura da água no interior do equipamento: 15°C a 30°C

⁴¹ O Sistema de Aquisição de dados é suportado no software Labview

⁴² Os instrumentos de Medida utilizados são: 01 Computador; 01 Controlador de Temperatura Digital; 01 Multímetro Digital; 01 Gaussímetro, 01 Fonte de Corrente constante DC.

⁴³ Trocador de Calor - O Sistema Trocador de Calor foi concebido pela necessidade de se refrigerar todos os equipamentos que compõem o sistema de aquisição (fonte de corrente para o campo magnético, Eletroimâ e criostato). E também com a clara intenção de preservar o meio ambiente com o uso racional de água além do próprio gasto com a conta de água. O uso racional é obtido a partir de 02 circuitos

Além dos equipamentos, instrumentos e do sistema de troca de calor descritos, foi necessário confeccionar um suporte regulável (figura 35) para que a amostra (no interior do criostato) pudesse ser acoplada de forma adequada ao gerador de campo eletromagnético e também fosse possível a substituição da amostra sempre que possível com o mínimo de prejuízo na estrutura montada. Na sequência (figura 36) uma visão geral de todo o aparato montado no interior do laboratório.



Figura 33 – Sistema de Refrigeração (Trocador de Calor) montado para alimentar o Compressor (circuito fechado de água natural) concebido com o objetivo de economizar água e eficientizar o processo de refrigeração, parte do sistema foi montado na área externa do laboratório e parte no interior do laboratório.



Figura 34 - Circuito de refrigeração (água gelada) para alimentar a fonte de corrente e o gerador de campo magnético.

fechados de troca de calor, conforme apresentado nas figura 29. No primeiro deles a água é bombeada da caixa d'água instalada na área externa (água temperatura ambiente) e levada ao compressor, onde absorve o calor e retorna ao reservatório repetindo o ciclo. No segundo, a água gelada (freezer) é bombeada para o eletromagneto e o gerador de corrente.


Figura 35 - A esquerda a confecção do Suporte regulável para apoio do criostato sob a fonte de campo magnético e a direita o sistema montado.



Figura 36 - Visão Geral do Laboratório e Instrumentação utilizada no Laboratório de Supercondutividade.

4.3.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA AQUISIÇÃO DE DADOS

Nesta etapa, através das figuras 37 a 39, descreveremos a seqüência de eventos necessária para adequar a amostra ao sistema de aquisição montado no laboratório. O passo inicial é ajustar a dimensão da amostra ao local no criostato onde ela será soldada para iniciar as medidas elétricas. Deste modo, usamos uma serra diamantada (figura 37) para reduzir o tamanho da amostra. O segundo passo é a preparação da amostra para receber os pontos de contato elétrico (figuras 38 e 39) a partir do qual faremos a coleta dos dados que desejamos. A figura 39 apresenta o resultado do tratamento objetivando implantar as laminas de prata na amostra e posteriormente os fios e prata.



Figura 37 – Corte da amostra de YBCO para inserção no criostato.



Figura 38 – Uso de Epóxi de prata para formar os pontos de contato de fixação dos terminais elétricos⁴⁴.



Figura 39 - Amostra com a lâmina de prata, pronta para ir ao forno e na sequência a fixação dos 4 fios.

A figura 40 ilustra o processo de tratamento térmico a que foram submetidas as amostra para secar o epóxi de prata e, na sequência fixar os fios de prata à própria amostra. O Forno utilizado faz parte do Laboratório de Saneamento da UNIVASF que pode atingir até 1000 °C.

⁴⁴ Para as medidas de resistividade que se deseja realizar ao longo deste trabalho, foram "pintadas", recobertas com epóxi prata quatro (04) estreitas faixas condutoras, que são dispostas paralelamente uma a outra sobre a superfície da amostra. De sorte que as faixas nas extremidades serão utilizadas para injeção de corrente elétrica e as faixas internas serão utilizadas para medida de tensão. Num processo conhecido por medida 04 terminais e que será melhor explorada na sequência do trabalho.



Figura 40 – Imagem do forno utilizado para tratamento térmico.

A figuras 41 ilustra a medida da resistência entre os terminais de prata (41a) e a amostra já com os 04 fios de prata soldados nas trilhas anteriormente preparadas (41b). Observar que a trilha só era considerada eficiente quando a resistência entre terminais era inferior a 1 Ohm.



Figura 41 - Medida da resistência dos contatos (esquerda) e Amostra já com os terminais conectados (4 fios) (direita) A figura 42 apresenta o criostato com porta-amostra centralizado na posição de medida, ou seja, montado entre as bobinas do eletromagneto a partir do qual um campo magnético controlado é gerado e as diferentes respostas das amostras de YBCO são medidas.



Figura 42 - Criostato centralizado entre as bobinas do Eletromagneto (distância adotada 38,62mm).

A figura 43 apresenta uma das amostras de YBCO já soldada nos terminais do porta-amostra.



Figura 43 – Visão da amostra de YBCO no interior do porta amostra.

A figura 44 apresenta uma foto da amostra soldada (04 terminais) no criostato, ilustrando a forma como esta foi fixada na base do mesmo para que as medidas elétricas possam ser realizadas.



Figura 44 Foto da amostra de YBCO no interior do criostato fixado pelo método 04 terminais

Todas as amostras de YBCO utilizadas foram submetidas a temperaturas em torno de 390° durante 30min; na sequência, a resistência elétrica entre as faixas de prata eram medidas e estando com valores abaixo 1 Ω , fixava-se o fio de prata também se utilizando nova cobertura de epoxi de prata e novamente levada ao forno a mesma temperatura por um período agora não superior a 20min. Desta forma, foi obtida a amostra no padrão desejado para uso neste

trabalho de dissertação. Este procedimento foi desenvolvido a partir de experimentações, pois, o material utilizado como contato entre o YBCO e o criostato foi a prata (CELEBI, 2012); (AZAMBUJA, 2009); (POLIANSKI, 2010).

Em especial esta parte de solda (04 terminais na amostra) e tratamento térmico para cura da prata foi extremamente enriquecedora, pois várias tentativas foram realizadas variando-se o tempo, a temperatura forno e a concentração da epoxi prata na amostra até que fosse possível replicar com resultados extremamente similares o padrão que apresentamos anteriormente.

O processo de preparação e aferição de todo o instrumental anteriormente descrito foi uma parte substancial e fundamental do trabalho, além de ser uma estrutura que passa a ser um legado deixado à UNIVASF, especificamente no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do IPCM, que agora passa a contar com equipamentos calibrados, software de coleta de dados (a ser comentado no próximo capítulo), sistema de refrigeração eficiente, objetivando a funcionalidade adequada em termos de vazão para os equipamentos e também contribui para o equilíbrio ambiental, uma vez que não há desperdício de água em nenhuma etapa do processo, sendo deste modo, útil tanto para a natureza quanto para o controle das despesas de contas de água da instituição.

5 MEDIDAS ELÉTRICAS

Este capítulo é destinado à discussão do método usado para as medidas elétricas realizadas com as amostras de YBCO. Foi adotada a técnica de medida a 4 terminais que será amplamente explorada na sequência deste texto. Contudo, preliminarmente apresentaremos de forma sucinta conceitos sobre os erros em medidas, tensão e resistência de contato. E, ao final do capítulo introduziremos as ferramentas virtuais ou softwares utilizados para aquisição e análise de dados obtidos a partir do Hardware montado no laboratório. Neste contexto, de forma ilustrativa e sem maiores comentários (que serão realizados no capítulo seguinte) alguns dos diversos gráficos obtidos a partir do software serão apresentados.

Uma das dificuldades de qualquer medida é, sem dúvida, a minimização dos erros e também incertezas obtidas a partir do próprio método de medida. O resultado de uma medição consiste, portanto, no valor atribuído a um mensurando obtido por medição completado por todas as outras informações pertinentes disponíveis. Quando um resultado é dado, deve-se indicar, se ele se refere a: à indicação; ao resultado ainda não corrigido; ao resultado corrigido; ou se corresponde ao valor médio de várias medições. A exatidão de um instrumento de medição é a aptidão de um instrumento para fornecer respostas próximas a um valor verdadeiro, enquanto que exatidão de medição é o grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro do mensurando (BALBINOT, 2011).

Em relação a medidas elétricas, em especial aquelas onde a condução de corrente é parte relevante da medida (que é o presente caso discutido neste trabalho), diferentemente das medidas magnéticas, dependem da percolação de corrente elétrica através de contatos elétricos presos na amostra. A percolação cessa no instante que a junção mais fraca (ou grupo de junções mais fracas) deixa de responder ao estímulo elétrico utilizado. Desta forma, é precisa a medição da menor densidade de corrente crítica do material, crucial para estudos com vistas à aplicação do material em dispositivos supercondutores.

Antes de avançarmos no processo de medidas elétricas é importante apresentarmos sucintamente dois outros conceitos. Sejam eles: Tensão de contato e Resistência de contato.

Quando dois metais não iguais estão em contato transportando corrente entre eles, cria-se uma diferença de potencial entre suas superfícies, originada devido às diferenças de nuvens de elétrons presentes nos mesmos que podem variar entre a dimensão de milivolts (mV) até mesmo alguns volts (V). A tensão de contato entre os dois metais (designados de forma genérica por A e B) é dada pela equação abaixo (SCHMIDT, 2010).

$$U = K / e^{*} (T1 - T2)^{*} Ln (\eta_{oa} / \eta_{ob})$$
30

U – Diferença de potencial; K – Constante de Boltzmann; T – Temperatura em K; e – carga do elétron; Π_{oa} e η_{ob} – Número de elétrons livres por unidade de material (A e B, respectivamente). (SCHMIDT, 2010).

Imaginamos que, quando existe corrente elétrica atravessando dois metais diferentes que estão em contato, a corrente flui por toda a superfície ou área geométrica de ambos. Contudo isso não acontece, pois, a área mecânica de contato (<u>Am</u>) não é idêntica a área geométrica de contato (<u>Ag</u>) e ainda, a área que transfere "de fato" a corrente elétrica (<u>Ae</u>) é uma parcela pequena de Am. Porém, o aumento da área de contato pode ser obtido, entre outros métodos, pela elevação de pressão entre os metais, pois esta deforma os materiais aumentando com isso, a área útil de contato e por consequência Ae. A equação, a seguir, ilustra a expressão que auxilia a compreensão da resistência de contato.

$$R_{elet} = R_c + R_{os} + R_r$$
 31

 R_{elet} – Resistência Elétrica Total; R_c – Resistência de Contato; R_{os} – Resistência da camada de óxido ou sulfato que se forma normalmente entre dois metais distintos; R_r – Resistência devido a redução da seção de condução. (SCHMIDT, 2010)

79

A figura 45 apresenta os pontos de contato presentes no sistema montado para a aquisição de dados previstos neste estudo e cujo objetivo e resultados serão discutidos na sequência desta dissertação.



Figura 45 – Foto apresentando os pontos de contato entre a amostra e o criostato. Onde o fio condutor é de prata, bem como a solda utilizada entre o material e o fio e entre o fio e o criostato utilizamos solda comum para a conexão da amostra ao criostato.

Após esta pequena introdução a respeito de medidas elétricas onde abordamos erros em medidas, tensão e resistência de contato, conceitos estes que entendemos pertinentes apresentá-los como preâmbulo para o assunto que abordaremos na sequência que corresponde ao método de medida utilizada neste trabalho.

5.1 MÉTODO DE MEDIDA A QUATRO (04) TERMINAIS

A técnica mais simples de medida de resistividade elétrica é o método de dois terminais. Neste, aplica-se uma corrente elétrica ao material que está sendo medido e mede-se a tensão utilizando-se dois terminais. Esse método apesar de simples não é o mais adequado quando é necessário precisão na medida. Além do método dois terminais existem diversas formas de medida que podem ser usados para o cálculo e a determinação da resistividade elétrica em sólidos.

Alguns exemplos de métodos de medida são: Pontes de Impedância, Métodos de pulso, métodos sem contato, método dois terminais e método quatro terminais. Cada um deles apresenta uma particularidade, em nosso caso vamos explorar os dois últimos exemplos citados. (GIROTTO & SANTOS, 2002); (BECKMANN, 2007); (EKIN, 2006); (SHEAHEN, 1994); (IWASA, 2009), (KIM, 2001); (POLIANSKI, 2010); (NUNES, 2012)

O método de dois terminais é intuitivo e está representado na figura 46, onde se observa que a parte pontilhada (abaixo) equivale a fonte de corrente e um amperímetro que toca a amostra nos pontos A e B, e um voltímetro se estabelece (V) nos mesmos pontos de contato A e B. Deste modo, o valor obtido para resistência (ohms) e as dimensões da amostra são entradas para as Equações 1 e 3 no cálculo da resistividade.



Figura 46 - Arranjo experimental para o método de dois (02) terminais.

Fonte: GIROTTO E SANTOS (2002).

O método de dois terminais apenas é válido se a quantidade de portadores de carga no material analisado for alta e se garantimos que o material não tem sua condutividade afetada por pequenas variações de temperatura (alguns poucos graus). Se estas condições não são satisfeitas, ocorrerão flutuações aleatórias da condutividade em função do tempo, o que permitirá obter somente uma média temporal da condutividade elétrica do material analisado. (GIROTTO & SANTOS, 2002).

Toda a medida de resistência a dois terminais enseja a medida dos seguintes parâmetros associados.

$$R_t = V / i = 2 * \{ R_c + R_{pr} + (1/2) * R_a \}$$
 32

 R_t – Resistência elétrica total; R_c – Resistência elétrica dos contatos (definida anteriormente); R_{pr} – Resistência elétrica de propagação da corrente (pode ser entendida como a soma de R_{os} e R_r apresentados anteriormente); R_a – Resistência elétrica da amostra;

Podemos entender R_c como proveniente do contato mecânico entre as pontas de prova do instrumento de medida e a amostra. Ao passo que R_{pr} é a

resistência observada do fluxo de corrente do terminal de medida para o interior da amostra (conforme as relações Am, Ag e Ae anteriormente apresentadas). Deste modo, os valores de R_c e R_{pr} não são obtidos de forma adequada e por consequência o valor de R_a não é verificado com a adequada precisão.

A fragilidade na medida do valor de R_a é minimizada com a adoção do método de medida de resistência a quatro terminais. No esquema apresentado na figura 47. O fator denominado por S caracteriza o espaçamento entre os terminais e que deve ser conhecido, caso se deseje confrontar o valor de resistividade medido ao modelo matemático que este tipo de medida prevê e que em nosso estudo não objetivamos evoluir nesta comparação.



Figura 47 - Arranjo para medida a quatro terminais.

Fonte: GIROTTO E SANTOS (2002)

Conforme verificado na figura anterior, os quatro terminais referem-se a dois utilizados para transporte de corrente (localizados nas extremidades da amostra) e dois terminais mais internos onde é feita a medida de tensão elétrica, de modo que, mesmo com a existência de dois contatos elétricos que transportam corrente, tal como no exemplo a dois terminais, existem agora outros dois terminais (para medida de tensão) que não estão sujeitos ao transporte de corrente.

Assim a medida de tensão é realizada com voltímetros que tem a característica de ter elevadíssima impedância e, por este motivo, extraem quase nenhuma corrente do circuito. Assim, R_c e R_{pr}, são desprezadas nos cálculos por não contribuírem para a determinação de R.

O método a quatro terminais é recomendado pela norma padrão ASTM (F43-99) para a medida de resistividade de materiais semicondutores. Esta técnica tem a particularidade de que o seu modelo matemático que pode ser comparado ao valor medido sofre grande variação, pois os fatores de correção são influenciados por: tamanho e formato da amostra, disposição e distância entre os terminais, se a amostra está sobre algum substrato condutor ou isolante. (GIROTTO & SANTOS, 2002); (BECKMANN, 2007); (EKIN, 2006); (SHEAHEN, 1994); (IWASA, 2009), (KIM, 2001); (NUNES, 2012).

No caso da amostra usada neste trabalho (figura 48), podemos usar as seguintes aproximações: As pontas dos terminais estão posicionadas mais próximas ao centro da amostra, o espaçamento entre os terminais é igual (distância - s), o formato da amostra é retangular, a espessura da amostra (w) é menor do que a distância (s) entre terminais e a amostra está apoiada sobre superfície isolante.



Figura 48 - Exemplo de amostra retangular de comprimento finito a, largura finita d, espessura w depositada sobre substrato condutor.

Fonte: GIROTTO E SANTOS (2002)

Deste modo, podemos utilizar as seguintes expressões para o cálculo da resistividade.

$$\rho = (V / i) 2\pi . S.F_1 . F_3$$

33

F₁ e F₃ estão apresentados a seguir nas equações abaixo.

$$F_{1} = 1 + 4 \frac{s}{w} \left[\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n} \left(\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{s}{w}\right)^{2} + (2n)^{2}}} - \frac{1}{\sqrt{\left(2\frac{s}{w}\right)^{2} + (2n)^{2}}} \right) \right]$$

$$F_{3} = \frac{\pi}{\left\{ \pi \frac{s}{d} + \ln\left(1 - e^{\frac{-4\pi s}{d}}\right) - \ln\left(1 - e^{\frac{-2\pi s}{d}}\right) + \left[e^{-2\pi \left(\frac{a}{s} - 2\right)\frac{s}{d}} \left(\frac{\left(1 - e^{\frac{-6\pi s}{d}}\right)\left(1 - e^{\frac{-2\pi s}{d}}\right)}{\left(1 + e^{\frac{-2\pi a}{d}}\right)} \right) \right] \right\}$$

Os valores típicos para F_1 e F_3 são apresentados na figura 49.

$\frac{W}{s}$	fator de correção "F ₁ "	$\frac{d}{s}$	$\frac{a}{d} = 1$	$\frac{a}{d} = 2$	$\frac{a}{d} = 3$	$\frac{a}{d} \ge 4$
0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,7 0,8 0,9 1,0	528652,9922 292,4402 26,4022 8,3738 4,3669 2,9094 2,2225 1,8444 1,6141 1 4635	$\begin{array}{c} - & 1.0 \\ 1.25 \\ 1.5 \\ 1.75 \\ 2.0 \\ 2.5 \\ 3.0 \\ 4.0 \\ 5.0 \\ 7.5 \\ 10.0 \\ 15.0 \\ 20.0 \\ 40.0 \end{array}$	2,4575 3,1137 3,5098 4,0095 4,2209 4,3882 4,4516 4,5121 4,5121	1,4788 1,7196 1,9454 2,3532 2,7000 3,2246 3,5749 4,0361 4,2357 4,3947 4,4553 4,5129 4,5129	0,9988 1,2467 1,4893 1,7238 1,9475 2,3541 2,7005 3,2248 3,5750 4,0362 4,2357 4,3947 4,4553 4,5129 4,5129	0,9994 1,2248 1,4893 1,7238 1,9475 2,3541 2,7005 3,2248 3,5750 4,0362 4,2357 4,3947 4,4553 4,5129

Figura 49 - A Esquerda o Fator de correção F1 e a direita o fator de correção F3

Fonte: GIROTTO E SANTOS (2002).

5.2 O LABVIEW

Existem várias linguagens de programação na atualidade, sendo a grande maioria delas, programação via linha de código, onde o programador escreve os comandos seguindo a sintaxe da determinada programação. Todavia existem linguagens onde a linha de código não está mais presente, onde se programa através da conexão entre blocos, esse tipo de programação é conhecida como programação em 'G', onde se usa blocos de comandos para realizar as operações lógicas requeridas ao invés de linha de código.

No controle de equipamentos de laboratório costuma-se usar programas com interfaces gráficas, o que facilita a monitoração e coleta dos dados dos equipamentos usados.

Nesse trabalho de dissertação decidiu-se usar o software que usa essa linguagem de blocos (Labview) para controlar os equipamentos. Esse software usa o protocolo IEEE 488.2, que normatiza os procedimentos de aquisição de dados e comunicação entre equipamentos de medidas e o computador. A automação de medidas no laboratório permite certos procedimentos que passam a ser padronizados, melhorando assim o tempo de resposta a, qualidade dos dados obtidos e aumentando a confiabilidade e reprodutibilidade dos mesmos e ainda o repasse de conhecimento.

A linguagem tipo "G" usada foi o LabVIEW, que é uma programação gráfica pertencente à National Instruments. A sigla vem de "Laboratory Virtual Instrument Enginnering Workbench". O LabVIEW possibilita o conceito do instrumento virtual, onde ele proporciona o controle do instrumento via computador de acordo com a programação executada. Nesse trabalho, os equipamentos automatizados foram: o Gaussímetro, o multímetro e o sensor de temperatura. Todo processo de automatização via LabVIEW precisa seguir uma lógica, onde a leitura dos dados e a escrita devem ser colocados no lugar correto.

Uma vantagem do laboratório usado (LSM) para realizar os experimentos foi que os equipamentos são de marcas cadastradas no National Instruments, ou seja, há disponibilidade de "drivers" de controle dos equipamentos. Com isso, sabendo a lógica LabVIEW pode-se facilmente automatizar os dispositivos. Na figura 50, a seguir, tem-se a tela com os drivers usados para automatizar o controlador de temperatura.



Figura 50 – Imagem dos Drivers usados e baixados da National Instruments

Esses "drivers" foram baixados pelo site da National Instruments, e na sequência e já com a facilidade dos "drivers", a lógica ou peculiaridade de nossa programação foi elaborada e incrementada. Os dados são armazenados e coletados na forma de uma tabela, conforme apresentado na figura 51 abaixo.



Figura 51 - Tabela mostrando o local onde os dados são colocados

Fonte: KING (2009)

Essa tabela, apresentada acima, faz parte da interface gráfica do LabVIEW, que permite apresentar simultaneamente uma tela onde visualizamos a programação via bloco e na outra tela fica a interface dos equipamentos, a figura 52 ilustra o argumento exposto, referente as duas telas de manipulação do Labview.



Figura 52 As duas telas do Labview. A esquerda o painel de interfaces e a direita o diagrama de blocos.

Fonte: ESSIK (2009)

No processo de automação através do Labview os dados são exportados diretamente para o Origin. O Origin é um programa usado para tratar os dados obtidos de forma gráfica e estatística o que implica em facilidade na análise dos dados coletados. A mesma lógica foi realizada também para o caso do gaussímetro e do multímetro, com os respectivos "drivers". Contudo, a mesma lógica de programação foi aproveitada para cada equipamento, coleta das medidas versus tempo, plotando os gráficos da grandeza em tempo real. No próximo capítulo, os gráficos obtidos a partir da amostra e tratados via Labview e Origin serão apresentados e discutidos.

5.3 MEDIDAS DE CORRENTE CRÍTICA

A corrente crítica é uma propriedade extrínseca do material, pois depende muito particularmente da relação entre os contornos de grão e os defeitos que formam a amostra analisada. Deste modo, existe grande variação deste parâmetro, inclusive entre amostras concebidas similarmente e, por este motivo, não é simples a montagem de um tipo de catálogo contendo de forma ampla e com grande precisão os valores de corrente por material supercondutor conhecido. (EKIN, 2006).

Os supercondutores denominados de LTS possuem um conjunto de procedimentos padrão para a determinação da densidade de corrente crítica, que estão definidos no ASTM⁴⁵ padrão B 714-82. Contudo, estes procedimentos quando replicados para os supercondutores do tipo HTS não apresentaram êxito na determinação da corrente crítica, pela própria natureza distinta entre eles. (SHEAHEN, 1994).

Seja o supercondutor LTS ou HTS. Se ele estiver no estado Meissner, obter a densidade de corrente crítica (J_c), através do campo aplicado (H_c) e a profundidade de penetração significa resolver a equação, abaixo. (FOSSHEIM, 2005)

$$J_{c} = H_{c} / (\lambda)$$
 34

⁴⁵ ASTM - Conhecida como American Society for Testing and Materials, é um órgão estadunidense de normalização. A ASTM desenvolve e publicam normas técnicas para uma ampla gama de materiais, produtos, sistemas e serviços. Sendo reconhecida na padronização de materiais, processos e procedimentos de análise.

Esta expressão é corrigida pela teoria BCS e de Ginzburg – Landau de forma que é expressa por:

$$J_c = 0.54^* (H_c / (\lambda))$$
 35

Porém, nosso interesse é obter os valores de corrente crítica não na região onde o material se apresenta no estado Meissner e, sim na região mista, pois no estado misto maiores temperaturas são obtidas (mais próximas de um uso real) além de que o efeito das impurezas e defeitos podem ser estudadas. Deste modo, a abordagem subsequente terá como objetivo os supercondutores do tipo II.

Durante o estudo dos parâmetros corrente crítica (I_c) e densidade de corrente crítica (J_c), encontramos diversas referências (dentre os quais destacamos CIROT, 1992; BHATTACHARYA, 2010; FOSSHEIM, 2004; EKIN, 2006) que abordam uma corrente denominada de "Depairing Current Density" (J_d) que representa o valor máximo teórico que um material dito supercondutor poderia transportar sem aquecimento ou perda de energia por efeito Joule.

Esta corrente teórica é definida matematicamente quando a energia cinética dos pares de Cooper torna-se igual à 2 gaps de energia. Assim o par é destruído e um máximo valor é encontrado. Na prática este valor não é (ou ainda não foi atingido), pois as forças de aprisionamento dos vórtices de Abrikosov não resistem o suficiente para que seja possível avançar nesta relação onde J_d seria igual à J_c .

Abaixo apresentamos a tabela 3, que permite identificar o atual estágio (evolução dos materiais) em relação aos parâmetros teórico e prático das densidades de corrente crítica (J_c / J_d) nos materiais supercondutores.

Tabela 3 – Comparação entre J_d e J_c para alguns típicos materiais supercondutores.

Supercondutor	T _c (K)	$J_d (MA \text{ cm}^{-2})$ (MA cm ⁻² = 10 ⁶ A cm ⁻²)	J_{c} (MA cm ⁻²) (MA cm ⁻² = 10 ⁶ A cm ⁻²)	J _c / J _d				
NbTi	9	36	~2 (4.2K, 0T)	6%				
Nb₃Sn	18	770	~2 (4.2K, 0T)	0.3%				
MgB ₂	39	77	~1 (4.2K, 0T)	1.3%				
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x}	93	~300	~20 (4.2K, 0T)	7%				
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110	~300	~0.3 (4.2K, 0T)	0.1%				

FONTE: ADAPTADA DE BHATTACHARYA, (2010)

Conforme apresentado na tabela 3, acima, ainda existe um caminho muito grande a se percorrer nas pesquisas sobre materiais supercondutores e o próprio desenvolvimento de novas técnicas e mesmo, novos materiais que busquem aproximar os resultados esperados teóricos aos resultados hoje obtidos na prática.

Dentre as opções de investigação qualitativa para obtenção dos valores de corrente crítica, destacamos aqueles que se valem dos modelos de estado critico (principalmente baseados no modelo de Bean) obtidos através de medidas de magnetização, neste caso, a partir, do ciclo de histerese do material e sua relação com o campo magnético. (EOM, 2001); (KIM, 2001); (OH, 1987); (DEIMLING, 2010); (FINNEMORE, 2001).

Adotamos um método chamado de método de transporte no qual fazemos passar uma corrente pela amostra supercondutora e colhemos informação sobre a tensão gerada por esta passagem de corrente. E, conforme anteriormente apresentado, utilizamos a medida a 04 terminais para obter esta informação. (GIROTTO & SANTOS, 2002); (BECKMANN, 2007); (EKIN, 2006); (SHEAHEN, 1994).

Assim, num ambiente controlado com as informações de temperatura, campo magnético, tensão e corrente aplicado na amostra, foi possível extrair os valores de resistividade e também os valores de corrente crítica. O processo de obtenção destes valores a partir do tratamento das diversas medidas realizadas, citadas anteriormente, como exemplo, a curva V x I. (PALSTRA, 1989); (EKIN, 2006).

Este trabalho contribui para a obtenção de elementos que auxiliam a determinação de corrente crítica nos materiais supercondutores, principalmente do tipo HTS, pois mostra medidas de densidade de corrente crítica em função da temperatura e campo magnético em amostras granulares de YBa₂Cu₃O_{7-ō,} obtidas pelo método 4 terminais.

Em tais amostras são realizadas medidas de resistividade em função da temperatura e campo magnético, sendo tais resultados comparados aos obtidos por meio de medidas magnéticas e confrontados com os modelos de estado crítico. Tais medidas são o complemento de uma análise qualitativa e quantitativa do efeito da granularidade na densidade de corrente crítica em supercondutores.

A figura 53 apresenta uma forma de se obter o valor aproximado da corrente crítica de um material supercondutor a partir da curva V x I do próprio material. (EKIN, 2012). O valor estimado como representativo de I_c (no gráfico) localizase nas proximidades do ponto de inflexão da curva, onde a tensão deixa de ser zero e rapidamente eleva-se.



Figura 53 – Curva V x I de um material supercondutor apresentado como uma forma de se obter o valor da corrente crítica deste mesmo material.

Fonte: EKIN (2012)

A figura 54 é apresentada como um apoio didático para se compreender as dificuldades de interpretação de dados que podem ocorrer quando da análise dos dados da curva V x I.



Figura 54 – Formas das Curvas V x I para os materiais supercondutores. Onde (a) Curva característica ideal (b) Curva encontrada quando, por exemplo, os contatos elétricos na amostra tem tensão (c) Amostra inadequada, danificada, degradada ou altamente inomogênea (d) fuga ou avalanche térmica por aquecimento da amostra e perda de suas propriedades supercondutoras (e) mal contato amostra e terminais

Fonte: EKIN (2012)

5.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

A figura 55 apresenta o magnetômetro utilizado nas medidas de magnetização das amostras NAT1 e RQ2B utilizadas neste trabalho. O equipamento é do tipo MPMS.



Figura 55 – Imagem do Magnetômetro⁴⁶ SQUID do DF-UFSCar utilizado nas medidas de magnetização

⁴⁶ Magnetômetro tipo MPMS (Magnetic Property Measurement System) que também é conhecido pelo nome de seu sensor, SQUID (Superconducting Quantum Interference Device – do inglês - dispositivo supercondutor de interferência quântica) utilizado no estudo das propriedades magnéticas dos materiais. O termo SQUID se aplica a dispositivos constituídos de um anel supercondutor e uma junção Josephson e são usados em magnetômetros muito sensíveis, empregados normalmente em laboratórios de pesquisa

Variações na posição da amostra magnetizada no interior da bobina de detecção (localizadas no centro do magneto) produzem também variações na corrente do circuito elétrico associado ao sensor de alta precisão SQUID. As bobinas de detecção são construídas de fio supercondutor e produzem como resultado um sinal de tensão dependente da posição da amostra no interior do campo. O sinal verificado da bobina de detecção é ajustado a partir de um modelo teórico da resposta de um dipolo magnético, então a curva de resposta ideal é comparada com o sistema de calibração e como resultado, temos que o sinal e o valor do momento magnético são determinados. (TAKEUCHI, 2010)

A avaliação da resposta magnética de uma amostra permite identificar características básicas quer sejam com origem em defeitos decorrentes da fabricação das mesmas, quer sejam de origem intrínseca ou ainda comparativamente podem estabelecer se houve uma relação de degradação do material devido ao tempo de repouso entre diversos momentos de medida.

As medidas de magnetização podem ser obtidas através de dois procedimentos distintos: ZFC (Zero Field Cooled – Protocolo de medida realizada no resfriamento em campo nulo). e FC (Field Cooled). No primeiro processo as medidas são realizadas guando a amostra tem sua temperatura reduzida a valores menores do que T_c na ausência de campo magnético, somente a partir destas condições o campo magnético pode ser aplicado e há a elevação da temperatura na amostra e apenas neste momento pode haver coleta de dados da amostra. No segundo processo FC (Field Cooled) a amostra inicia a medida sob a influência de campo magnético em temperaturas acima de T_c e a temperatura é reduzida iniciando ai a coleta de dados (o capitulo 6 apresenta e discute os resultados obtidos das amostras trabalhadas neste texto). Isso demonstra a irreversibilidade do comportamento supercondutor quando da aplicação de um campo magnético, contudo esta situação (irreversibilidade) não se verifica nas medidas de R x T, pelo fato de que a histerese magnética não afeta a resistividade do material.

6 **RESULTADOS**

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos com medidas de corrente em amostras de YBCO a partir do método 4 terminais. Neste trabalho, consideramos o uso de 02 amostras onde uma delas foi preparada pelo método RES (denominamos NAT1) e a amostra 2 pelo método Rota Química (denominamos RQ2B).

Os capítulos anteriores discorreram por uma série de tópicos que suportarão os resultados que aqui discutiremos. O mergulho nas características, propriedades e fenomenologia associada ao YBCO, assim como as amostras (método de preparação e caracterização) a instrumentação desenvolvida, as medidas elétricas (método 4 fios), aplicação para os materiais supercondutores e a discussão sobre os processos de degradação foram fatores fundamentais para entendermos os resultados que serão desenvolvidos neste capítulo.

A amostra RQ2B já havia sido utilizada em trabalhos anteriores (DEIMLING, 2010) e, portanto, algumas de suas respostas a estímulos externos estavam mapeadas ou eram conhecidas. No caso específico das medidas de magnetização, M x T.

6.1 AMOSTRA NAT1

A amostra NAT1, foi preparada pelo método RES (capítulo 4). Este método, conforme já discutido, não favorece a homogeneidade de defeitos ao longo da amostra, pois apresenta grãos grandes e, também pequenas distâncias intergranulares (entre grãos adjacentes). Contudo, NAT1 apresentou a particularidade de ter sido concebida numa amostra de dimensões muito grandes se comparada à RQ2B.

Este fato (dimensão) afetou o seu comportamento (NAT1) pois serviu para aprisionar ou dificultar a perda de oxigênio da estequiometria da amostra, preservando suas características elétricas. Além disso, a amostra utilizada e definida como NAT1 é um pedaço mais interno (mais próximo ao centro da amostra) o que também dificulta a degradação do mesmo, principalmente por difusão do oxigênio.

As curvas de resistividade $p \ge T$, figuras 56 a 61, verificamos a repetição de um formato, seja mantendo constante a corrente na amostra e variando-se a temperatura e campo, seja variando o campo e temperatura e mantendo constante a corrente na amostra. Esses resultados mostram ainda que a resistência na fase normal é pouco dependente do campo e corrente, como mostram as figuras. Também a largura da transição supercondutora é pouco afetada pelas variações de campo e corrente, o que dificulta um pouco a obtenção de valores de corrente crítica das amostras, como veremos na seção 6.3.

Este é o comportamento típico observado em medidas de supercondutores ordinários, seja do tipo I ou do tipo II. Como exemplo, temos a transição do mercúrio (tipo I), mostrada na figura 7. A figura 62, na sequência, retrata a NAT1 em relação a sua transição intergranular.



Figura 56 – Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1, obtida mantendo-se o campo fixo em 1800Oe e variando-se a corrente injetada na amostra.



Figura 57 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – A esquerda aplicando corrente 20 mA e variando o campo magnético e a direita mantendo-se o campo fixo em 3000Oe e variando–se a corrente injetada na amostra.



Figura 58 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – A esquerda aplicando corrente 30 mA e variando o campo magnético e a direita mantendo-se o campo fixo em 5000Oe e variando–se a corrente injetada na amostra.



Figura 59- Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – A esquerda aplicando corrente 40 mA e variando o campo magnético e a direita mantendo-se o campo fixo em 7000Oe e variando–se a corrente injetada na amostra.



Figura 60- Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – A esquerda aplicando corrente 50 mA e variando o campo magnético e a direita mantendo-se o campo fixo em 8500Oe e variando–se a corrente injetada na amostra.



Figura 61- Gráficos ρ x T obtidos da amostra NAT1 – Mantendo o campo fixo em 11873 Oe e variandose a corrente injetada na amostra.



Figura 62: Transição intergranular da amostra YBCO preparada por RES

Existe nitidamente a transição normal x supercondutora, confirmando também o resultado esperado. A figura 62 mostra uma região da transição entre 40 K e 70 K, onde se vê a transição intergranular dessa amostra. Assim, na parte superior à direita consideramos que o YBCO está no estado normal. Esta amostra apresenta resistência ôhmica (típica de metais) no estado normal. Em temperaturas mais baixas, observamos a T_c e a queda abrupta de resistência, a transição intergranular (figura 62) e a região de resistência nula.

Os resultados mostram a viabilidade da medida 4 terminais e a instrumentação e software montados. A coerência dos dados também reflete a característica de transição estreita já esperada pela própria característica de "concepção da amostra". A figura 63 ilustra a medida M x T para a amostra NAT1. Esta medida foi realizada com as técnicas ZFC e FC, em que se nota a irreversibilidade da amostra devido à sua característica granular. Esse resultado é coerente com o apresentado para as medidas de resistividade, que mostram a mesma T_c e o comportamento granular da amostra. Esta apresenta também, para baixas temperaturas, o efeito Meisner completo, evidenciado na medida ZFC para baixo campo.



Figura 63 - Medida de Magnetização M x T para amostra NAT1 (preparada método RES)

6.2 AMOSTRA RQ2B

A amostra RQ2B foi preparada pelo método de Rota Química. Este método facilita a homogeneidade de defeitos ao longo da amostra, fato que deveria permitir um comportamento uniforme de toda a amostra quando submetido a condições "supercondutoras".

As figuras 64 a 68 mostram resultados de medidas de resistividade (método de 4 terminais): para vários valores de corrente, mantendo o campo constante (figuras 64 e 65) e para vários valores de campo mantendo a corrente constante (figuras 66 e 67). A figura 68 apresenta o comportamento da amostra com campo nulo e variando-se a corrente injetada na amostra. Pode-se notar por óbvio o limite da instrumentação na medida realizada com correntes mais baixas (0,5 mA e 0,1 mA), que, além de ruidosa, mostra uma falsa resistividade negativa, impondo limites mínimos às medidas realizadas. É importante termos

noção do limite da instrumentação utilizada, o que é parte do estudo apresentado.



Figura 64 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Aplicando correntes na amostra de 1,0 mA e fazendo varredura por diversos campos magnéticos.



Figura 65 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Aplicando correntes na amostra de 10 mA e fazendo varredura por diversos campos magnéticos.



Figura 66 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Aplicando campo constante e fazendo varredura por diversas correntes injetadas amostra.



Figura 67 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Aplicando campo constante e fazendo varredura por diversas correntes injetadas amostra.



Figura 68 - Gráficos ρ x T obtidos da amostra RQ2B – Sem aplicar campo e fazendo varredura por diversas correntes injetadas na amostra.

Existe evidente diferença entre os resultados verificados nas medidas das amostras NAT1 e RQ2B. Para a primeira amostra, os resultados mostram claramente perfil normal e supercondutor, além da granularidade da amostra, o que é visto também nas medidas magnéticas (M x T). A segunda amostra apresenta uma transição com um perfil diferente do anterior em alguns aspectos. É notável que a amostra, em sua fase normal, tem comportamento oposto ao da amostra NAT1.

Pode ser visto, a partir das medidas de resistividade da amostra RQ2B, que existem três regiões distintas: com o aumento da temperatura verificamos um aumento da resistividade da amostra até um primeiro pico; a resistividade passa a diminuir até um mínimo ao que volta a aumentar até a temperatura crítica T_c; então há uma queda da resistência com o aumento da temperatura, já na fase normal, revelando um caráter "tipo-semicondutor". Nota-se que não se alcança, para baixas temperaturas, uma região de resistividade nula, como ocorre na amostra NAT1.

Consideremos como exemplo representativo o gráfico da figura 67, no qual nomeamos dois pontos T_{pico} , próximo de 30 K e a temperatura crítica T_c . Deste modo, T_{pico} representa a temperatura onde a região intergranular (mais fraca), deixa de ser supercondutora. e T_c é o ponto em que a região intragranular (os

próprios grãos), deixa de ser supercondutora. Observa-se então que a amostra tem uma grande fração granular.

Segundo Deimling (2010) a redução do tamanho de grão aumenta sutilmente a temperatura crítica do material, promovendo o alargamento da transição supercondutora e isso também poderia ser observada a partir da variação da estequiometria do oxigênio no material supercondutor se houvesse, por exemplo, a degradação do material através da difusão de oxigênio na amostra.

Os gráficos 64 a 68 foram obtidos de medidas usando a mesma técnica usada para medidas da amostra NAT1. Desde a preparação para colocação dos contatos até os procedimentos de medida foram observados, sendo que foram testados também os limites instrumentais a fim de obter medidas com a segurança necessária, evitando erros devido à instrumentação.

Uma explicação para esta transição é a possível degradação que a amostra pode sofrer no ambiente, mesmo guardada em ambiente seco. Deste modo, objetivando verificar se houve degradação da amostra RQ2B, esta amostra foi enviada para medidas de magnetização que puderam ser comparadas com registros anteriores (2010) desta amostra bem como os próprios resultados de $\rho \times T$.

As figuras 69 e 70 apresentam os resultados das medidas, M x T, onde a primeira foi realizada em 2010 e a segunda foi realizada em 2013. Verificamos que $T_{patamar}$ (medida M x T) na figura 70 tem valores próximos ao valor de T_{pico} (medida ρ x T) da figura 67, ambos próximos a 30K e do mesmo modo T_c em ambas as medidas está praticamente no mesmo valor (próximo a 90K). Deste modo, a degradação da amostra devido à ação do tempo (perda de oxigênio) não ocorreu, pois as medidas de magnetização (de 2010 e 2013) mostram a mesma T_c , temperatura esta mostrada também nas medidas de resistividade.



Figura 69 - Amostra RQ2B, Medida de Magnetização (M) x Temperatura (K), realizada em 2010



Figura 70 – Amostra RQ2B – Medida M x T realizada no Laboratórios do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, da UFSCar, em 2013.

A partir desta observação (valores $T_c \ e \ T_{pico} \ e \ T_{patamar}$ similares nas duas medidas) confirmamos que a porção intergranular é uma fração razoavelmente representativa da amostra RQ2B. Além disso, observamos que em temperaturas menores (10K) não existe efeito Meissner completo (patamar em M x T) nem ρ igual a zero ($\rho \ x T$). Então já existe parte normal (não supercondutora) da amostra. A parte intergranular que ainda é supercondutora deixa de ser em $T_{patamar}$ ou T_{pico} (depende tipo de medida se M x T ou $\rho \ x T$).

A amostra RQ2B permite ainda muito mais análises, exatamente por ter aparentemente dado um resultado não "esperado" quando iniciamos esta jornada. Então observamos que acima de T_c , temos que R diminui com aumento de T o que se assemelha a um comportamento "tipo-semicondutor", tal como ilustrado no capitulo 2.

As medidas ρ x T de RQ2B (figuras 64 a 68) mostram claramente este comportamento ("tipo-semicondutor"), diferentemente das medidas M x T, que não mostram esse comportamento (figuras 69 e 70), que é típico de medidas de transporte. Podemos verificar, tanto pelas medidas de magnetização (ausência do patamar de efeito Meissner completo) como pelas medidas de resistividade (ausência do patamar de resistividade nula), que esta amostra não chega a ter todo o material intergranular na fase supercondutora em temperaturas baixas. Existe, mesmo nessas temperaturas, parte importante de material normal, que tem comportamento "tipo-semicondutor" se superpondo ao comportamento supercondutor do restante da amostra.

Todo intergrão normal, ou que vai se tornando normal, tem comportamento "tipo-semicondutor" e a sua resistividade diminui com o aumento da temperatura. Então, como a fração normal é grande, existe uma concorrência de comportamentos na amostra.

A transição do material normal (intergranular) é vista como um pico nas medidas de resistividade por essa concorrência. Quando todo o material intergranular deixa de ser supercondutor (em T_{pico}), este passa a ter comportamento "tipo-semicondutor" (ρ diminuindo com o aumento de T) que, somado ao comportamento supercondutor dos grãos (um patamar na resistividade), mostra a diminuição do sinal total (resistividade intergranular + intragranular) até ocorrer a transição supercondutora dos grãos, e acima de T_c toda a amostra tem caráter "tipo-semicondutor").

Deste modo, a amostra RQ2B possui uma soma de comportamentos em sua "performance", sendo ela parcialmente supercondutora (abaixo de T_c) e tendo um comportamento parcialmente "tipo-semicondutor" (em toda a faixa medida).

103

Outro aspecto que podemos notar é que, apesar de serem próximas, as temperaturas de pico ($\rho \ge T$) e patamar (M $\ge T$) não são iguais. Observando o "inset" das figuras 69 e 70. Vemos ainda que o comportamento do material intergranular é fortemente influenciado pelo campo aplicado, pois vemos que, para campos baixos o patamar se apresenta mais próximo de T_c.

O tipo de medida (magnética ou de transporte) explica essa diferença, pois, em medidas de transporte, mesmo para campos aplicados baixos, a amostra já está sendo percorrida pela corrente, e um campo magnético é gerado devido a essa condução de corrente.

As figuras 64 e 65 mostram que a transição intergranular depende da corrente aplicada (T_{pico} aumenta com a diminuição da corrente) e nas figuras 66 e 67 observamos que a transição intergranular depende do campo aplicado (T_{pico} aumenta com a diminuição do campo). Deste modo, nos limites utilizados, verificamos que a dependência de T_{pico} com a temperatura é maior que a de T_c com a temperatura, o que é coerente com o método de preparação de amostras, que fornece grãos mais homogêneos. A fim de ilustrar o comportamento mostrado, vamos supor um comportamento linear "tiposemicondutor" para a fração normal da amostra (amostra inteira, acima de T_c e material intergranular, abaixo de T_c).

A figura 71 mostra essa soma de comportamentos (figura 71a) e o que seria somente a parte relativa ao supercondutor, subtraído o comportamento "tipo-semicondutor" (figura 71b). Vemos ainda que, assim como não verificamos o efeito Meissner completo (figuras 69 e 70), não observamos o patamar de resistividade nula (figura 71b). Vale ressaltar que essa subtração é um mero guia qualitativo para ilustrar o comportamento supercondutor da amostra.



Figura 71 - a) medida pxT da amostra RQ2B e extrapolação linear do comportamento real da amostra na fase normal (acima de Tc); b) comportamento supercondutor da amostra RQ2B, quando subtraído o comportamento "tipo-semicondutor".

Observamos que $J_c \times T$ na medida M x T não leva em conta o comportamento semicondutor e $J_c \times T$ na medida $\rho \times T$ ou V x I leva em conta o comportamento semicondutor, e este fato é extremamente relevante uma vez que (conforme discutido no capitulo 3) as principais e mais promissoras aplicações dos materiais supercondutores são relacionadas ao transporte de corrente e influenciam a J_c de transporte.

Assim podemos afirmar que é muito importante medir J_c em medidas de transporte em amostras supercondutoras, principalmente nas amostras que apresentam distribuição larga de correntes criticas. Ou seja, com fração intergranular normal grande.

6.3 MEDIDAS DE CORRENTE CRÍTICA NAS AMOSTRAS

Este seção discute as medidas de corrente critica abordadas inicialmente no capitulo 5. Conforme anteriormente apresentado existem diversas formas para obter-se os valores de corrente crítica de materiais supercondutores, de sorte que optamos neste trabalho por "conseguir" os valores de I_c diretamente das medidas (gráficos apresentados nos capítulos precedentes) realizadas pelo método 04 terminais.

As curvas de corrente crítica foram obtidas a partir das informações coletadas da amostra, uma vez que conhecíamos os valores de resistência (gráficos anteriores), tensão na amostra (método 04 terminais), a corrente aplicada e os valores de temperatura a que estavam submetidas as amostras de YBCO e as mantivemos resfriada abaixo da temperatura crítica, mas acima de T_{pico}, visto que desejávamos medir a corrente crítica intragranular.

A amostra NAT1 tem uma transição estreita (item 6.1). A medida da corrente crítica desta amostra (figura 72) foi obtida mantendo-se constante o campo aplicado e aplicando diferentes correntes na amostra. De sorte que obtivemos, para cada temperatura, a corrente que o material transaciona para o estado normal.



Figura 72 – Gráfico de J_c (A/cm²) x T (K) para a amostra NAT1

Considerando que a partir do gráfico $p \ge T$ podemos obter as temperaturas críticas (T_{c1} e T_{c2}), a partir da derivada da resistividade pela temperatura (TORSONI, 2012); (LANFREDI, 2001); (FERREIRA, 2003); (EKIN, 2006). Optamos, conforme já mencionado, por obter os valores de I_c a partir dos gráficos (V x I) obtidos e/ou coletados pelo método 04 terminais.

No caso da amostra RQ2B, optamos por efetuar a medida de J_c por dois métodos distintos, buscando verificar a resposta e similaridade nestes processos, conforme ilustrado na figura 73. Deste modo, na parte inferior do gráfico estão as medidas de J_c obtidas diretamente do gráfico de $\rho x T$, onde aplicamos corrente constante e variamos a temperatura da amostra até que ela transitasse para o estado normal. A parte superior do gráfico foi obtida aplicando-se o método da derivada da tensão em relação a corrente a partir de

106



medidas V x I. onde a derivada reflete o valor de I_c.neste caso, as curvas foram obtidas considerando as temperaturas constantes.

Figura 73 – Gráfico I_c x T_c considerando 02 métodos de obtenção da curva com Icte e Tcte (p x T, V x I)

Observamos que a resposta representada pelo gráfico 73 significa a alta similaridade de resultados entre os dois métodos apurados, o que comprova a coerência das medidas e métodos adotados no processo de investigação a que nos propusemos neste trabalho de dissertação como estudo do YBCO.

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Este trabalho de dissertação que teve como objetivo estudar os materiais supercondutores, em especial o HTS do tipo II denominado de YBCO, a partir da análise de sua resposta a estímulos elétricos e magnéticos obteve diversos resultados.

Um dos resultados mais visíveis é que este estudo só foi possível com a concepção de toda uma infra-estrutura que precisou ser desenvolvida e adaptada (hardware como o sistema de refrigeração concebido e o processo de secagem da camada de prata a amostra e software desenvolvido em Labview) e que também foi parte relevante dos resultados apresentados e do próprio legado deixado a UNIVASF, em especial ao laboratório de supercondutividade do programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais.

Enquanto resultado prático, as medidas apresentaram resultados bastante coerentes com os valores esperados da literatura e, inclusive, observamos que há evidente ganho na medida 4 terminais da densidade de corrente (p x T) em materiais supercondutores, pois para amostras com larga transição observamos um comportamento que não seria mapeado por medidas magnéticas, em especial, medidas M x T.

Pela análise das medidas e a partir também da comparação dos resultados observamos diferenças entre as duas amostras, onde a amostra 1 (NAT1) tem uma fração granular (indicada pelo patamar em temperaturas baixas) baixa mesmo ela tendo sido "concebida" pelo método RES, que conforme apresentamos (medidas MEV) possui grãos mais inomogêneos, tem mais material granular supercondutor do que material não supercondutor, no caso da amostra 2 (RQ2B) que foi "concebida" por rota química (também apresentada via MEV) possui fração granular grande (indicada pela falta de patamar em temperaturas baixas), e, apesar de ter grãos mais homogêneos, tem uma fração grande de material intergranular que apresenta comportamento "Tiposemicondutor".

Verificamos métodos de medida de J_c (2 métodos) coerentes e que dão segurança nos resultados comparativos J_c (método magnético) e J_c (método
resistivo) e ainda medidas de J_c via método da derivada. Este fato reforça a importância da adoção do método resistivo de forma preferencial em amostras com fração intergranular grande.

De sorte que concluímos ser especialmente importante medir J_c em medidas de transporte em amostras supercondutoras com distribuição larga de correntes criticas fração intergranular normal grande a fim de se verificar possíveis "comportamentos inesperados" e que dificultem uma aplicação com todo o potencial que o material supercondutor é esperado entregar, principalmente quando se considera este para uso em situações onde o transporte de corrente seja relevante.

Outro aspecto promissor deste trabalho é que fomos capazes de determinar as correntes criticas, mesmo no caso da amostra RQ2B que foi "concebida" como de alta temperatura de sinterização (950°C). Segundo Deimling (2010) não seria possível medir corrente crítica por métodos indiretos (magnéticos). "Essas reentrâncias na magnetização não são descritas pelos modelos de estado crítico existentes na literatura. E, sendo assim, seria errado extrair valores de densidade de corrente crítica por essa via."

Contudo, foi possível obtermos esta informação, pois seguimos outra "via", optamos por medidas que são diretas e não dependem dos modelos de estado crítico, o que é o diferencial pois, desta maneira fomos levados a investir na instrumentação na qual fosse possível extrair as informações apresentadas. Além disso, esperamos ter sido possível demonstrar que a medida de transporte é importante, pois ela mostra a corrente crítica em condições de utilização do material (com corrente aplicada) e nessas condições, o comportamento "tipo semicondutor" quando detectado deve ser levado em conta.

As perspectivas que se colocam a partir deste trabalho, são inúmeras, desde que a pesquise se direcione a medidas que se utilizem do método 4 terminais. Uma vez que a grande contribuição deste trabalho foi também desenvolver uma metodologia de medidas e a própria infraestrutura do laboratório para que outras pesquisas possam ser desenvolvidas no programa de pós-graduação da

109

Universidade Federal do Vale do São Francisco tendo como foco os materiais supercondutores, por exemplo, processos que investiguem degradação de material supercondutor a partir do aumento da corrente critica ou da difusão de oxigênio são opções possíveis de perseguir com a instrumentação disponível.

REFERÊNCIAS

ABRIKOSOV, A. A. Nobel Lecture: Type-II superconductors and the vortex lattice. Rev.Mod.Phys.; Usp.Fiz.Nauk, v.76, p. 975 – 979, 2004.

ARUTYUNYAN, R. M.; GINZBURG, V. L. AND ZHARKOV, G. F.. Magnetic vortices and thermoelectric effect in a hollow superconducting cylinder. Zh. E ksp. Teor. Fiz.111, p. 2175–2193, 1997.

ANNETT, J. F. Superconductivity, Superfluids, and Condensates. New York, Oxford University Press, 2004. 186 p.

ASKELAND, D. R. & PHULÉ P. P. Ciência e Engenharia dos Materiais. Tradução: Vertice Translate All Tasks. Revisão Técnica: Gloria Dulce de Almeida Soares; Ivan Napoleão Bastos e Wagner Figueiredo Sacco. São Paulo: Cengage Learning, 2008. 594 p.

AZAMBUJA, P. de; RODRIGUES JUNIOR, P.; JURELO, A. R.; SERBENA, F. C.; FOERSTER, C. E.; COSTA, R. M.; DE SOUZA, G. B.; LEPIENSKI, C. M.; CHINELATTO, A. L.. Effects of Ag Addition on Some Physical Properties of Granular YBa2Cu3O7-δ Superconductor. Brazilian Journal of Physics, vol.39 (4), p. 638 - 644 (2009).

BALBINOT, A. & BRUSAMERELLO, V. J. Instrumentação e Fundamentos de Medidas - Vol. 1 - 2ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 385 p.

BARDEEN, J.; COOPER, L. N. AND SCHRIEFFER, J. R. Theory of Superconductivity. Phys. Rev. 108, 1175–1204 (1957).

BEAN, C. P. Magnetization of hard superconductors. Physical Review Letters, v. 8, n. 6, p. 250-253, 1962.

BECKMANN, D. & LOHNEYSEN, H. v. Negative four-terminal resistance as a probe of crossed Andreev reflection. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 2007, Volume 89, Number 3, p. 603-607.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A.. Perovskite-Type Oxides—the New Approach to High— T_c Superconductivity. Reviews of Modern Physics, Vol. 60, No. 3, p. 585 – 600, 1988.

BHATTACHARYA, R. & PARANTHAMAN, M. P. High Temperature Superconductors. WILEY-VCH, 2010, 227 p.

<u>CA</u>LLISTER JR., W. D. Ciência Engenharia de Materiais - Uma Introdução. Tradução: Sérgio Murilo Stamile Soares. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705 p.

CARRARO, L. O.; DO CARMO, M. J.; COSTA, J. E. R & OLIVEIRA, A. R.. Novas perspectivas de utilização da Tecnologia Supercondutora em Limitadores de Corrente de Curto-Circuito. In: X Conferência Brasileira De Dinâmica, Controle E Aplicações (DINCON 2011) SBMAC, 2011, Águas de Lindóia, SP. X Conferência Brasileira de Dinâmica, Controle e Aplicações (DINCON 2011) SBMAC, 2011.

ÇELEBI, S.; KÜTÜK, S.; BOLAT, S., & ÖZTÜRK, A.. Magnetization Anisotropy in YBCO Superconductors Prepared MPMG Method. Journal of superconductivity and novel magnetism, v. 25, n. 2, p. 267-271, 2012.

COSTA, C. M.; SANTOS, W. M. S. & LUIZ, A M. Supercondutores: Aplicações das Junções Josephson na Eletrônica. In: IX ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENSINO DE FÍSICA, 2004.

CYROT, M.; PAVUNA, D.. Introduction to superconductivity and high-Tc materials. World Scientific Publishing Company Incorporated, 1992, p. 249.

DEIMLING, C. V. Propriedades Inter e Intragranulares de Amostras Mesoscópicas de YBa₂Cu₃O₇- preparadas por Síntese Química. 2010. 163 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, 2010.

EISBERG, R. & RESNICK, R. Física Quântica. Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas. Tradução: Paulo Costa Ribeiro e Enio Frota da Silveira de Marta Feijó Barroso. 26 ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 1979, 928 p.

EKIN, J. W.Experimental Techniques for Low-Temperature Measurements: Cryostat Design, Material Properties and Superconductor Critical-Current Testing. New York: Oxford University Press, 2006, p. 673.

EOM, C. B.; LEE, M. K.; CHOI, J. H.; BELENKY, L. J.; SONG, X.; COOLEY, L. D.; NAUS, M. T.; PATNAIK, S.; JIANG, J.; RIKEL, M.; POLYANSKII, A.; GUREVICH, A.; CAI, X. Y.; BU, S.D.; BABCOCK, S. E.; HELLSTROM, E. E.; LARBALESTIER, D. C.; ROGADO, N.; REGAN, K. A.; HAYWARD, M. A.; HE, T.; SLUSKY, J. S.; INUMARU, K.; HAAS, M. K. & CAVA, R. J.. High Critical current density and enhanced irreversibility field in superconducting MgB₂ thin films. NATURE, v. 411(31), p. 558 – 560, 2001.

ESSICK, J. Hands-On Introduction to LabVIEW for Scientists and Engineers. New York, Oxford University Press, 2009. 511 p.

FERREIRA, L. M. Efeitos de Pressão nas Flutuações Termodinâmicas da Condutividade Elétrica de Supercondutores de Alta Temperatura Crítica. 2003, 142f. Tese (Doutor em Ciências), Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2003.

FINNEMORE, D. K. OSTENSON, J. E., BUD'KO, S. L., LAPERTOT, G., & CANFIELD, P. C.. Thermodynamic and Transport Properties of Superconducting Mg¹⁰B₂. Physical review letters, v. 86, n. 11, p. 2420-2422, 2001.

FOSSHEIM, K and SUDBØ, A.. Superconductivity: physics and applications. England: John Wiley & Sons Ltd. 2005, p. 427.

FREITAS, R. C.; RUPPERT FILHO, E.; HOMRICH, R. P.; BALDAN, C. A.; SHIGUE, C. Y. ; PINATTI, D. G. Projeto e aplicação de limitadores de corrente elétrica em supercondutores resistivos. In: Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, 2005, Curitiba. Anais do XVIII SNPTEE. Curitiba: CIGRÉ Brasil, 2005.

GINZBURG, V. L & ANDRYUSHIN, E. A. Superconductivity. Revised edition. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2004. 92 p.

GINZBURG, V. L.. Superconductivity: The Day Before Yesterday, Yesterday, Today, and Tomorrow. Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, Vol. 13, No. 5, p. 665 - 677, 2000.

GINZBURG, V. L.; MAKSIMOV, E. G.. Mechanisms and Models of High Temperature superconductors. Physica C, 235-240 (1994), p. 193 – 196.

GIROTTO, E. M. & SANTOS, I. A. Medidas de Resistividade Elétrica *DC em* Sólidos: Como efetuá-Las corretamente. Quim. Nova, Vol. 25, No. 4, 639-647, 2002. GODOY, M. V. Estágio atual e novas Tecnologias de Limitação de Corrente de Curto Circuito a serem adotadas pelo Planejamento da Expansão Chesf.. Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, XX SNPTEE, Recife-PE, 22 a 25 de novembro, 2009.

HASSENZAHL, W. V., HAZELTON, D. W., JOHNSON, B. K., KOMAREK, P., NOE, M., & REIS, C. T.. Electric power applications of superconductivity. Proceedings of the IEEE, v. 92, n. 10, p. 1655-1674, 2004.

INANIR, F.; YILDIZ, S.; OKUTAN, M. and KOLEMEN, U. A Theoretical Study for Temperature Dependence of Levitation Force of High-Tc Superconductors. Physica C: Superconductivity, vol. 485, p. 30-34 (2013).

IWASA, Y.. Case studies in superconducting magnets: design and operational issues. 2 ed., New York: Springer Science. 2009, p. 682

KAMERLINGH ONNES, H. Further experiments with liquid helium. C. On the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. The resistance of pure mercury at helium temperatures, in: KNAW, Proceedings, 13 II, 1910-1911, Amsterdam, 1911, pp. 1274-1276

KAMERLINGH ONNES, H. Further experiments with Liquid Helium. D. On the change of Electrical Resistance of Pure Metals at very low Temperatures, etc. V. The Disappearance of the resistance of mercury, in: KNAW, Proceedings, 14 I, 1911, Amsterdam, 1911, pp. 113-115.

KIM, K. H., KANG, W. N., KIM, M. S., JUNG, C. U., KIM, H. J., CHOI, E. M. & LEE, S. I. Origin of the high DC transport Critical current density for the MgB₂ superconductor. *Ar Xiv preprint cond-mat/0103176*, 2001.

KING, R. Introduction to Data Acquisition with LabVIEW. 1ed. McGraw-Hill, 2008. 236p.

KOZIOL, Z.; FRANSE, J. J. M.; DE CHATEL, P. F. and MENOVSKY, A. A.. Magnetization of a superconductor: Results from the critical-state model. Physical Review B, v. 50, n. 21, p. 15978-15992, 1994.

LIU, F. & HOU, Y. General Theory of Superconductivity. New York, Nova Science Pub Inc. 2008. 231 p.

LUIZ, A. M. Aplicações dos Supercondutores na Tecnologia e na Medicina. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2012, 189 p.

LUNA, A. M. Materiais de Engenharia Elétrica. Vol 1. Recife: do autor, 2006. 352 p.

MACEDO, M. A. Absorção Não-linear de Microondas e Susceptibilidade Magnética A. C. nos Supercondutores $RBa_2Cu_3O_{7-x}$ (R = Y, Ho). 1989. 75 f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal de Pernambuco, 1989.

NUNES, S. E. *et al.* Caracterização das Propriedades Elétricas do YBa2Cu3O7-δ em condições de pressão externa aplicada.. XIX CIC, XII ENPOS, II MOSTRA CIENTÍFICA 2010. Disponível em: <http://www.ufpel.edu.br/cic/2010/cd/pdf/CE/CE_00671.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2012.

OH, B.; NAITO, M., ARNASON, S., ROSENTHAL, P., BARTON, R., BEASLEY, M. R. & KAPITULNIK, A. Critical current densities and transport in superconducting YBa2Cu3O7-δ films made by electron beam coevaporation. Applied physics letters, v. 51, n. 11, p. 852-854, 1987.

OSTERMANN, F. & PUREUR, P. Supercondutividade. 1 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física: Sociedade Brasileira de Física, 2005. 78 p.

PALSTRA, T. T. M.; BATLOGG, B., VAN DOVER, R. B., SCHNEEMEYER, L. F., & WASZCZAK, J. V.. Critical currents and thermally activated flux motion in high- temperature superconductors. Applied physics letters, v. 54, n. 8, p. 763-765, 1989 superconductors. Applied physics letters, v. 54, n. 8, p. 763-765, 1989

PARINOV, I. A. Microstructure and Properties of High-Temperature Superconductors. Springer London, Limited, 2013, 779 p.

PASSOS, WAGNER DE ASSIS CANGUSSU; Tese doutorado em fisica pela ufscar 2001, realização experimental de redes tridimensionais de junções josephson a partir de supercondutores granulares.

PIUMBINI, C. K. Produção de filme espesso Supercondutor SmBa2Cu3O7-□ usando Plasma Spray. 2008, 91f. Dissertação (Mestre em Ciências Físicas), Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo, 2008.

POLASEK, A. et al.. Ensaios de Limitador de Corrente de Curto-Circuito à Base de Bobina Supercondutora de Bi-2212. Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, XX SNPTEE, Recife-PE, 22 a 25 de novembro, 2009.

POLIANSKI, M. L. & BUTTIKER, M. Dynamics of four-versus two-terminal transport through chaotic quantum cavities. arXiv:1001.2492v1 [cond-mat. mes-hall]. 14 jan. 2010. Disponível em: < http://arxiv.org/abs/1001.2492v1> Acesso em: 03 fev. 2012.

POOLE JR., C. P. et al. Superconductivity. 2 ed, Elsevier, 2007, 646p. ROCHA, F. S. & Schaf, J. Roteiro para Abordagem da Supercondutividade Experimental no Ensino de Física. Lat. Am. J. Phys. Educ. Vol. 3, No. 2, May 2009.

ROCHA, F. S. Proposta de Abordagem da Supercondutividade Experimental no Ensino de Física. XVIII Simpósio Nacional de Ensino de Física – SNEF 2009 – Vitória, ES.

SCANLAN, R. M.; MALOZEMOFF, A. P.; LARBALESTIER, D. C. Superconducting materials for large scale applications. Proceedings of the IEEE, v. 92, n. 10, p. 1639-1654, 2004.

SCHMIDT, W. Materiais Elétricos: Condutores e Semicondutores. Vol. 1. 3 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2010. 141 p.

SHACKELFORD, J. F. Ciência dos Materiais. Tradução: Daniel Vieira; revisão técnica Nilson C. Cruz. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2008. 556 p.

SHEAHEN, T. Introduction to high-temperature superconductivity. Springer, 1994, p. 580.

TAKEUCHI, A. Y. Técnicas de Medidas Magnéticas. São Paulo: Editora Livraria da Física: Rio de Janeiro: CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2010. 78 p.

TANAKA, S. Status and Future Perspectives of Applications of High Temperature Superconductors. Physica C 341-348 (2000) 31-35.

TORSONI, G. B. Estudo da influência do tratamento térmico em filmes supercondutores, do sistema BSCCO obtido pela técnica de spin-coating. Agosto/2012. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2012.

VAN WYLEN, G. J.; SONNTAG, R. E. & BORGNAKKE, C. Fundamentos da Termodinâmica Clássica. Tradução da 4 ed. pelos Eng. Euryale Zerbini e Ricardo Simões. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2003, 591 p.

WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. K. AND CHU, C. W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Phys. Rev. Lett. 58, 908–910 (1987).