

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO  
SECRETARIA DA CIÊNCIA TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E TURISMO  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA (FAENQUIL)**  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

**“ESTUDO DA ADIÇÃO DE TÂNTALO NO  
COMPOSTO Y123”**

**CÉLIO JORGE VASQUES DE OLIVEIRA**

Lorena - SP - Brasil  
Agosto/2005

GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO  
SECRETARIA DA CIÊNCIA TECNOLOGIA E DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E TURISMO  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA (FAENQUIL)**  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

## **“ESTUDO DA ADIÇÃO DE TÂNTALO NO COMPOSTO Y123”**

**CÉLIO JORGE VASQUES DE OLIVEIRA**

Dissertação apresentada à Comissão Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena para obtenção do título de **“Mestre em Engenharia de Materiais”**

**Área de concentração:** “Supercondutividade aplicada”

Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado  
Orientador

Banca Examinadora: Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado – DEMAR/FAENQUIL  
Prof. Dr. Alexander Polasek – CEPEL/RJ  
Prof. Dr. Carlos Alberto Baldan – DEMAR/FAENQUIL

Lorena – SP/ Agosto/2005

### **Ficha Catalográfica**

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais  
DEMAR/FAENQUIL

O48e Oliveira, Célio Jorge Vasques de  
Estudo da adição de tântalo no composto Y123/ Célio Jorge Vasques  
de Oliveira.—Lorena, 2005.  
119f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena.  
Departamento de Engenharia de Materiais.

Orientador: Antonio Jefferson da Silva Machado

1. Supercondutividade 2. Texturização 3. Centros de aprisionamento 4.  
Corrente crítica 5. Temperatura peritética I. Machado, Antonio Jefferson  
da Silva. II. Título.

CDU 538.945

## **AGRADECIMENTOS**

A minha esposa e filho pelo apoio e incentivo para realização deste trabalho,

Ao meu orientador Antonio Jefferson pela orientação e condução do presente trabalho,

Ao Dr Marcelo A. Neves da UFRJ e ao Dr Sérgio Gama do Instituto de Física da Unicamp pelas medidas de DTA;

Ao aluno de doutorado Ausdinir Bortolozo pelo apoio na parte experimental;

Ao Dr Robson Ricardo da Silva do instituto de Física da Unicamp pelas medidas de magnetização;

Aos órgãos de fomento, em especial a FAPESP projeto Nr 02/09997-3 pelo apoio financeiro;

Agradeço a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho é apresentado um estudo sistemático sobre a influência da adição de Tântalo ao composto Y123. Os resultados obtidos por *Differential Thermal Analysis* (DTA) mostraram uma redução sistemática do patamar peritético do composto em questão, de 1020°C com ausência de Tântalo, para aproximadamente 950°C na razão estequiométrica  $Y_{0.92}Ta_{0.08}Ba_2Cu_3O_y$ . Essa redução do patamar peritético possibilitou a texturização das amostras a temperaturas mais baixas do que as praticadas na literatura. A análise das microestruturas indicaram a inclusão de uma fase adicional com estequiometria  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$ , revelada por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), que se mostraram eficientes como centro de aprisionamento de vórtices.

Finalmente, serão apresentados estudos realizados através do refinamento do parâmetro de rede que comprovaram a não solubilidade do Tântalo no composto Y123 e que a redução do patamar peritético está relacionada a uma propriedade coligativa proveniente da presença da fase  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$  (YtaBa) na fase Y123.

## ABSTRACT

In this work we present a systematic study of Ta influence on the Y123 compound. The differential thermal analysis (DTA) results showed a systematic decreasing of the peritectic temperature, from 1020°C for Y123 without Ta doping to approximately 950°C for  $Y_{0.92}Ta_{0.08}Ba_2Cu_3O_y$ . This decreasing of the peritectic transformation as a function of Ta content promotes the texturing process. The microstructures indicate presence of an additional phase with  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$  stoichiometry, which was revealed by energy dispersive spectrometry (EDS). This phase is efficient as pinning centers.

Finally, the studies of the change lattice parameter strong suggest that Ta not have solubility with Y123. However, the peritectic temperature decrease as a function of the Ta content, which were attributed the mixture properties between Y123 and the perovskite phase ( $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$ ).

## ÍNDICE

<b>RESUMO</b>	<i>ii</i>
<b>ABSTRACT</b>	<i>iii</i>
<b>INTRODUÇÃO</b>	1
<b>CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	
1.1 Estrutura cristalina do composto Y123	3
1.2 Diagrama de fases do composto Y123	6
1.3 Processos dissipativos	7
<b>CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
2.1 O processo de texturização <i>Melt Texturing</i> sem gradiente de temperatura	15
2.2 O processo de texturização <i>Melt Texturing</i> com gradiente de temperatura	17
2.3 O processo de texturização <i>Melt Texturing</i> com utilização do processo <i>top seed melt growth</i>	19
2.4 Dopagem do composto Y123 para introdução de centros de aprisionamento de vórtices	22
2.5 Dopagem do composto Y123 para reduzir a temperatura da transformação peritética	24
<b>CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	
3.1 Produção do composto	28
3.2 Tratamento térmico	29
3.3 Texturização	30
3.4 Análise de difração de raios X convencional e análise de textura	31
3.5 Tratamento térmico de oxidação	36
3.6 Caracterização elétrica	37
3.7 Análise microestrutural	38
3.8 Caracterização Magnética	39
3.9 Análise Térmica Diferencial	40

## **CAPÍTULO 4 – ADIÇÃO DE TÂNTALO AO COMPOSTO Y123**

4.1 Efeito da adição de tântalo ao composto Y123	41
4.2 Verificação da solubilidade do Tântalo no composto Y123 por difração de raios X	47
4.3 Comprovação experimental da composição da fase adicional	50
4.4 Verificação das temperaturas de transformação via DTA	55
4.5 Comprovação experimental da análise obtida pelo DTA	61

## **CAPÍTULO 5 – TEXTURIZAÇÃO DO COMPOSTO Y123 COM ADIÇÃO DE TÂNTALO**

5.1 Estudo da texturização da composição com $x=0.04$ de Tântalo	65
5.2 Estudo da texturização da composição com $x=0.065$ de Tântalo	75

## **CAPÍTULO 6 – MODELO DE BEAN PARA ESTIMATIVA DA DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA**

6.1 Demonstração do modelo de Bean para estimativa da densidade de corrente crítica	80
6.2 Medidas de densidade de corrente crítica utilizando o modelo de Bean	83

## **CAPÍTULO 7 – ESTUDO DA MISTURA ENTRE AS FASES Y123 E YTaBa**

7.1 Propriedades Coligativas da mistura entre fases	87
7.2 Efeito da mistura entre as fases Y123 e YTaBa	91
7.3 Estudo do processo de texturização aplicado nas amostras provenientes da mistura entre as fases Y123 e YTaBa	95
7.4 Medidas de densidade de corrente crítica utilizando o modelo de Bean na mistura a 2% em peso da fase YTaBa na fase Y123	110

<b>CONCLUSÕES</b>	114
-------------------	-----

<b>REFERÊNCIAS</b>	116
--------------------	-----

## INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da supercondutividade no composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123), muitos estudos tem sido feitos para melhorar a microestrutura deste material e conseqüentemente sua capacidade de transportar correntes elevadas. Estudos em monocristais e filmes finos deste composto revelaram densidades de corrente crítica de  $10^5 - 10^6 \text{ A/cm}^2$  em nitrogênio líquido a 77K. No entanto, em amostras policristalinas este valor reduz-se significativamente, devido ao fraco acoplamento entre os grãos (*Weak link*). Torna-se imprescindível, portanto, o controle da microestrutura para se conseguir alta densidade de corrente crítica. Este fraco acoplamento ocorre devido a alguns fatores, dentre os quais, podemos citar: presença de uma segunda fase no contorno de grão, anisotropia da estrutura cristalina do composto, que gera contornos de alto ângulo (*misorientation*) e trincas[1].

Para otimizar o contato entre os grãos, muitas técnicas tem sido empregadas. Uma delas consiste na adição de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , pois a prata é segregada no contorno de grão [2]. Além desta, a técnica de texturização conhecida por “*melt texturing*”, permite alta densificação da amostra e orientação preferencial dos grãos. Entretanto, esta técnica exige um longo período para o crescimento dos grãos, devido a necessidade de taxas de resfriamento muito lentas [3].

Uma outra técnica utilizada é a *top seed melt growth*, que consiste na utilização de uma “semente”, representada por um monocristal de Sm123 ou Nd123, colocada sobre o composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , permitindo o crescimento orientado dos grãos em reduzido tempo [4].

Além da alta densificação necessária para melhorar o transporte de corrente no material, a distribuição de “*pinning centers*” (regiões não supercondutoras) na matriz do material supercondutor, promove o aprisionamento das linhas de fluxo magnético (vórtices), contribuindo para o aumento da densidade de corrente. Estes “*pinning centers*” podem ser introduzidos pela dopagem com diferentes elementos, provocando a inclusão de uma outra fase distinta dentro dos grãos do material supercondutor [5].

Com a finalidade de produzir um material de alta performance, este trabalho têm por objetivos: aplicar o processo de texturização conhecido como “*melt texturing*” sem gradiente de temperatura de forma otimizada no composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com a adição de Tântalo, possibilitando a produção de um material capaz de suportar altas correntes e introduzir, de forma homogênea, no referido material, por intermédio deste processo, “*pinning centers*”, constituído de uma fase que apresenta uma estrutura cristalina do tipo perovskita, contribuindo para o aumento da densidade de corrente crítica.

# **CAPÍTULO 1**

## **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

Este capítulo tem por objetivo apresentar os fundamentos teóricos necessários ao desenvolvimento do trabalho, abordando a estrutura cristalina do material utilizado, bem como o seu respectivo diagrama de fases. Finalmente, é realizado um estudo sistemático dos processos dissipativos presentes em materiais supercondutores.

### **1.1 ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPOSTO Y123**

A estrutura cristalina do  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  é marcada pela presença de planos de  $\text{CuO}_2$ . Este composto, quando bem oxigenado ( $\delta \approx 0$ ), possui estrutura ortorrômbica pertencente ao grupo espacial  $Pmmm$ , com parâmetros de rede  $a=3,8231$  Angstroms,  $b=3,8864$  Angstroms e  $c = 11,6907$  Angstroms, como pode ser visto na figura 1.1a. Esta estrutura consiste em dois planos de  $\text{CuO}_2$ , separados por átomos de Y, uma camada contendo átomos de Cu, Ba e O entre duplas camadas de  $\text{CuO}_2$  e cadeias de CuO no plano “bc”. A supercondutividade neste material ocorre nos planos  $\text{CuO}_2$  [6,7].

Uma outra estrutura deste composto é a estrutura tetragonal, a qual é estável acima de uma temperatura de aproximadamente  $650^\circ\text{C}$ , com

$\delta > 0.5$ , apresentando parâmetros de rede  $a = 3,9018$  Angstroms e  $c = 11,9403$  Angstroms, conforme a figura 1.1b [6].

É importante observar que os sítios de oxigênio O(t), estão totalmente desocupados na estrutura ortorrômbica, o que permite evidenciar a presença de cadeias de Cu-O(t') ao longo da direção "b". Vários estudos mostram que as amostras  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  inicialmente com sete átomos de oxigênio por célula unitária, começam a perder oxigênio, num processo que é reversível acima de  $650^\circ\text{C}$ . Este oxigênio é perdido do sítio O(t), resultando em uma contração espacial ao longo da direção "a", cujo resultado é a presença da desigualdade  $a < b$  [6].

Uma outra característica encontrada nos óxidos está relacionada com a anisotropia. Estes materiais são anisotrópicos em muitas de suas propriedades, e isto é facilmente demonstrado em estudos envolvendo monocristais e filmes finos [7,8].

Um dos efeitos da anisotropia nestes óxidos é a diferença de resistividade entre as direções "a/b" e "c" sendo seu valor maior na direção "c" do que nas direções "a/b", pois os planos de Cu-O apresentam maior mobilidade de portadores e, conseqüentemente, maior condutividade [7,8].

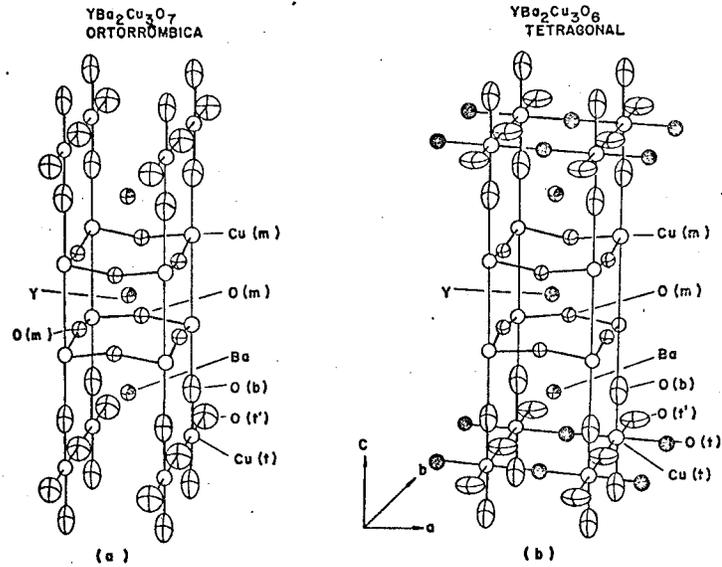


Figura 1.1 - Estrutura cristalina do composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

(a) Estrutura ortorrômbica; (b) Estrutura Tetragonal.[6]

Esta anisotropia interfere também na condutividade térmica do material, pois os planos “ab”, por apresentarem maior condutividade térmica comparativamente com a direção “c”, facilitam o processo de texturização, permitindo a obtenção de amostras texturizadas, sem a necessidade de aplicação de um gradiente de temperatura. Outra influência significativa ocorre nos contornos de grão, pois caso o processo de texturização não seja eficiente, tem-se a produção de contornos de alto ângulo (*misorientation*) que prejudicam o transporte de corrente pelo material [6].

## 1.2 DIAGRAMA DE FASES DO COMPOSTO Y123

O estudo da obtenção do composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  é facilmente realizado com a utilização de diagramas pseudobinários obtidos a partir do pseudoternário em óxidos BaO (óxido de bário), CuO (óxido de cobre) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (óxido de ítrio), conforme mostra a figura 1.2 [3,9].

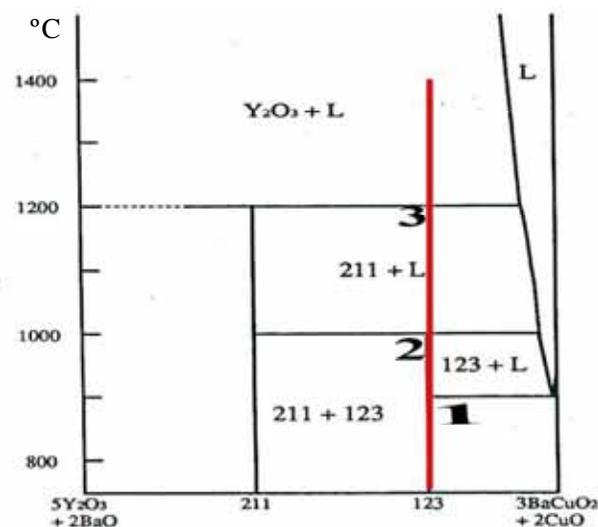


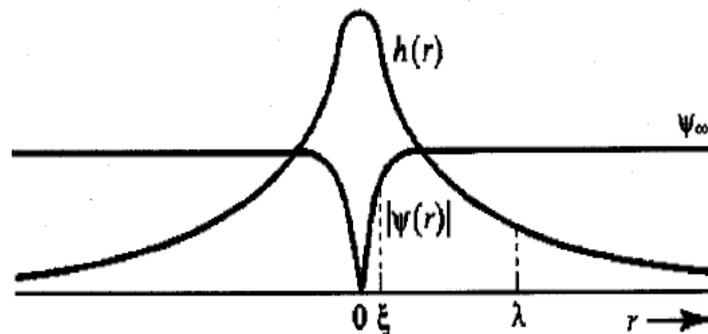
Figura 1.2 – Diagrama pseudo-binário do composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [3]

Através da análise do diagrama, pode-se observar que acima de 1200°C (ponto 3), ocorre a formação de óxido de ítrio e um líquido rico em  $\text{BaCuO}_2$  e CuO. No entanto, abaixo desta isoterma, forma-se a fase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211) por intermédio de uma reação entre uma fase sólida ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) e uma fase líquida (reação peritética). Esta fase, comumente chamada de “fase verde”, reage com o líquido em uma outra transformação peritética que se processa no equilíbrio a uma temperatura

de aproximadamente 1020°C (ponto 2), formando, finalmente, a fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  [3].

### 1.3 PROCESSOS DISSIPATIVOS

Fluxos magnéticos podem penetrar em supercondutores do Tipo II sob a forma de vórtices de Abrikosov, cada um carregando um quantum de fluxo magnético  $\phi = hc/2e$  [10]. Essas linhas de fluxo podem ser representadas por tubos cilíndricos de raio normal  $\xi$  (comprimento de coerência) circundado por material supercondutor, com campo magnético constante no interior do núcleo do vórtice, sofrendo decaimento exponencial fora dele, conforme representado na figura 1.3.

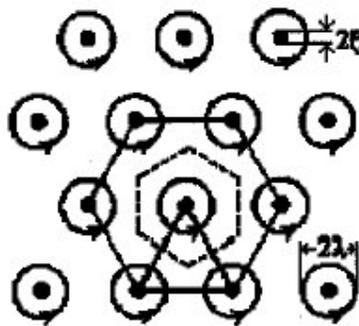


*Figura 1.3 -Estrutura do vórtice isolado*

Nesta figura,  $\Psi$  representa a função de onda que também é conhecida como parâmetro de ordem. A densidade local de portadores de

carga pode ser determinada a partir deste parâmetro por  $n_s = |\Psi|^2$ , com esta função de onda  $\Psi$  variando com a posição, modificando desta forma a densidade de cargas no espaço, como é o caso dos vórtices que apresentam um núcleo normal e a densidade de carga sofrendo variação em um comprimento de coerência  $\xi$  [10].

Estes vórtices de supercorrentes tendem a se arranjar, formando uma rede chamada rede de vórtices (figura 1.4) que assume uma configuração mais estável, considerando a repulsão entre eles. Entretanto, esta rede pode ser perturbada por heterogeneidades no material, que servem para aprisioná-los, e também por flutuações térmicas.



*Figura 1.4 – Diagrama esquemático de uma rede de vórtices*

Quando se aplica uma corrente elétrica em um supercondutor no estado misto, aparece uma força de Lorentz que atua em cada vórtice devido a interação entre a densidade de corrente  $J$  e o fluxo de campo magnético  $B$  dos vórtices, dada por  $F = J \times B$ . Devido a esta força, os vórtices podem se movimentar, gerando uma dissipação. Entretanto, os

materiais supercondutores apresentam defeitos e, em alguns casos, fases diferentes da matriz, distribuídas pela matriz supercondutora e que servem como barreiras energéticas para a movimentação dos vórtices, que ficam, portanto, aprisionados mesmo quando submetidos a força de Lorentz [11]. Certamente existe um limiar de corrente, chamada corrente crítica de “*depinning*” ( $J_c$ ), a partir da qual a força de Lorentz excede a força de aprisionamento, produzindo um processo dissipativo estando, portanto, no regime “*flux flow*” [12,13].

A energia térmica exerce também uma influência na dinâmica de vórtices, mesmo quando a corrente está abaixo do valor necessário para superar a força de Lorentz. A ativação térmica faz com que os vórtices adquiram energia suficiente para superar a barreira de potencial que os aprisiona, caracterizando desta forma o chamado regime TAFF (*Thermally Activated Flux Flow*) [12,13].

Para valores de densidades de corrente próximas ao valor de  $J_c$ , a força de Lorentz atinge um valor igual ao limite da força de pinning e, neste caso, alguns vórtices conseguem se movimentar produzindo um processo dissipativo, sendo este regime chamado de “*flux creep*”. O gráfico abaixo (figura 1.5) apresenta todos os efeitos referentes a dinâmica de vórtices descrita anteriormente. Resumindo, para  $J \ll J_c$  temos o regime TAFF que possui uma característica linear e ôhmica. Para “ $J$ ” aproximadamente igual a “ $J_c$ ” temos o regime “*flux creep*”, cuja

característica é de não linearidade, e finalmente, quando “J” é muito maior que “ $J_c$ ”, o comportamento é linear, porém não ôhmico ( *flux flow* ) [11,12].

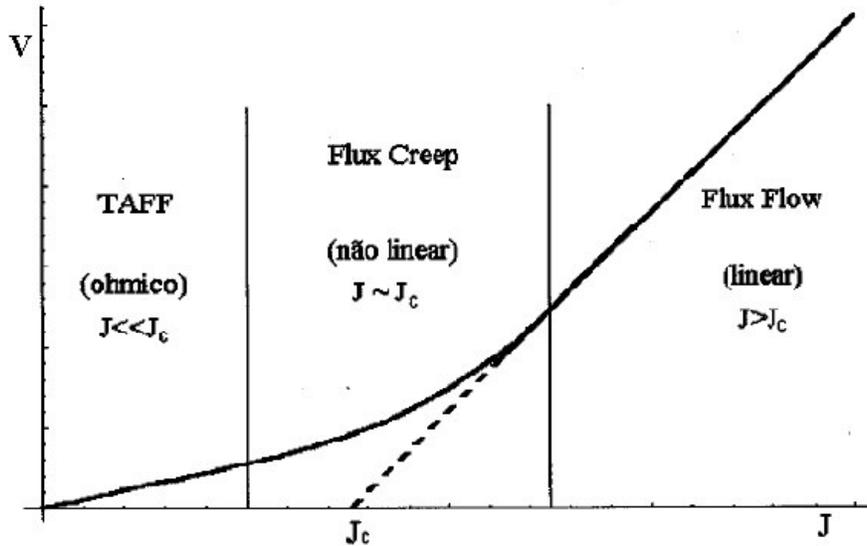


Figura 1.5 – Curva  $JxV$  para uma ampla faixa de corrente

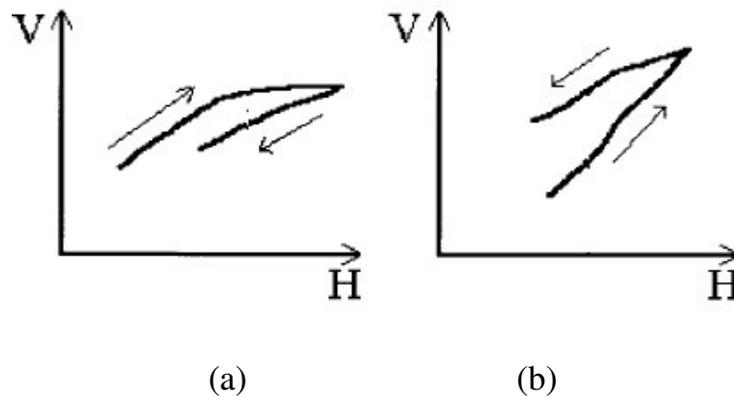
As cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica são compostas de grãos acoplados entre si através de junções Josephson.

Quando se aplica um campo magnético abaixo de um determinado valor chamado  $H_{c1}$  (campo crítico inferior), as linhas de fluxo magnético não penetram no *bulk* devido ao efeito Meissner. No entanto, com o aumento contínuo do campo magnético, para valores acima de  $H_{c1}$ , as linhas de fluxo penetram inicialmente nestas regiões de fraco acoplamento formando os vórtices de Josephson. Por fim, se o aumento é

persistente, as linhas de fluxo entram nas regiões intragranulares formando os vórtices de Abrikosov.

Pode-se observar que esses materiais apresentam os dois tipos de vórtices e por isso, torna-se indispensável saber qual tipo será dominante durante o processo dissipativo em virtude da aplicação de uma corrente na amostra.

Para distinguir a dissipação entre o vórtice de Josephson e de Abrikosov, pode-se analisar as curvas de magnetoresistência. A figura 1.6 mostra curvas extraídas da literatura, referentes a magneto-resistência devido aos vórtices de Josephson e Abrikosov.



*Figuras 1.6 – Curvas de histerese da magnetoresistência para os meios:*

*a) Vórtices de Josephson; b) Vórtices de Abrikosov [12]*

Pode-se verificar que a histerese para os vórtices de Josephson segue o sentido horário e para os de Abrikosov segue o sentido anti-

horário. Dentro do grão, predominam os vórtices de Abrikosov e, com a elevação do campo magnético aplicado, há um aumento das linhas de fluxo magnético nestas regiões. No entanto, devido a presença de centros de aprisionamento, a magnetoresistência é menor, comparativamente aos vórtices de Josephson. Posteriormente, durante a redução gradativa do campo magnético aplicado, nas regiões intragranulares, a magnetoresistência apresenta um valor maior em função da remanência que ocorre devido aos centros de aprisionamento de vórtices presentes nos grãos. Para os vórtices de Josephson, quando é aplicado um campo magnético e uma pequena corrente na amostra, estes se movimentam facilmente devido a força de Lorentz e a quase inexistência de centros de aprisionamento nas regiões intergranulares e por isso, a magnetoresistência é maior se comparada a dos vórtices de Abrikosov.

Durante a inversão do campo, em virtude da ausência de remanência nas regiões de fraco acoplamento entre grãos (Junções Josephson), o valor da magnetoresistência diminui significativamente. Assim, é fácil distinguir qual regime é dominante, construindo as curvas de  $V \times H$  para o material em análise [11].

Por este motivo, para evitar os vórtices de Josephson, é essencial que o material não apresente acoplamento fraco entre os grãos e, além disso, torna-se indispensável a presença de centros de aprisionamento de vórtices.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo discutir-se-ão três processos de texturização que objetivam melhorar as características microestruturais do composto Y123, e como consequência, aumentar a capacidade de transporte de corrente elétrica nestes materiais. O primeiro processo a ser discutido consiste no *Melt Texturing* sem gradiente de temperatura; o segundo corresponde ao processo *Mel Texturing* com gradiente de temperatura e, por fim, será discutido o processo chamado de “*Top Seed Melt Growth*”, que reduz significativamente o tempo de produção de materiais de alta qualidade.

Além disso, serão reportados, também, vários trabalhos existentes na literatura acerca da dopagem do composto Y123 com várias finalidades, das quais se destacam:

- 1) Introduzir dentro dos grãos supercondutores fases isolantes homogeneamente distribuídas, objetivando obter centros de aprisionamento de vórtices, e desta forma melhorar a capacidade de transporte de corrente elétrica da fase supercondutora.
- 2) Diminuir a temperatura de transformação peritética para facilitar o processo de texturização.

## 2.1 O PROCESSO DE TEXTURIZAÇÃO *MELT TEXTURING* SEM GRADIENTE DE TEMPERATURA

O processo *melt texturing* sem gradiente de temperatura consiste na fusão parcial do material elevando sua temperatura a um valor acima do patamar peritético, que para a fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , segundo o diagrama de fases pseudo-binário (figura 1.2), é de aproximadamente  $1020^\circ\text{C}$ . Posteriormente, o material é resfriado rapidamente até um valor de temperatura pouco acima do patamar peritético e subsequenteemente realiza-se um resfriamento bastante lento para que se processe a reação peritética e ocorra a formação de grãos com orientação preferencial. Pelo diagrama pseudobinário, representado na figura 1.2, do composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , acima de  $1020^\circ\text{C}$ , esta fase se decompõem periteticamente em  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  e um líquido rico em  $\text{BaCuO}_2$  e  $\text{CuO}$  [3]. Ao resfriar lentamente até um valor de temperatura abaixo do patamar peritético, a fase  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  reage com o líquido por difusão, como descrito anteriormente, nucleando, desta forma, a fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [1,3].

O crescimento desta fase ocorre de forma orientada mesmo na ausência de um gradiente de temperatura. Este fato pode ser explicado pelo tipo de estrutura cristalina que este composto possui, com célula unitária tetragonal em alta temperatura acima de  $650^\circ\text{C}$  e ortorrômbica abaixo desta, o que evidencia o caráter anisotrópico nas propriedades físicas do

material. Como os planos de Cu-O têm maior densidade de portadores de carga, o resfriamento nestes planos, ocorre de forma mais rápida do que na direção “c”, o que gera um crescimento orientado ao longo dos planos (*00l*) [3].

Esta ausência de gradiente de temperatura do forno aplicado ao longo da amostra permite que a nucleação da fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ocorra em múltiplos sítios provocando contornos de alto ângulo (*misorientation*). Entretanto, conforme mencionado anteriormente, a anisotropia do material, minimiza a *misorientation* que é um dos efeitos limitadores do transporte de corrente [1,3].

Em síntese, este processo tem a vantagem de utilizar fornos simples sem a necessidade de confecção de sistemas sofisticados para a realização do processo de texturização. Por este motivo, neste trabalho foi utilizado este processo para efetuar a texturização em todas as amostras a serem estudadas.

## 2.2 O PROCESSO DE TEXTURIZAÇÃO *MELT TEXTURING* COM GRADIENTE DE TEMPERATURA

O processo de texturização com gradiente de temperatura diferencia-se do anteriormente descrito devido à aplicação de um gradiente de temperatura durante o resfriamento lento que é realizado com o transporte da amostra dentro do forno, ou seja, o material é deslocado lentamente dentro do forno, de uma região de alta temperatura para uma região de mais baixa temperatura, garantindo desta forma a aplicação de um gradiente de temperatura sobre a amostra [3].

Como resultado deste fluxo de calor sobre a amostra, temos o crescimento de cristais de Y123 em camadas finas devido ao resfriamento mais rápido no plano “ab” do que na direção “c”. Estabelecendo-se uma comparação entre o processo de texturização sem gradiente de temperatura e com gradiente, é possível constatar que o primeiro processo apresenta múltiplos sítios de nucleação da fase Y123 acarretando *misorientation*, já no segundo processo, o gradiente de temperatura minimiza este efeito, pois induz o crescimento na direção deste fluxo de calor [1,3].

Uma questão relevante neste processo de texturização refere-se à formação da microestrutura da amostra que dependerá da dimensão do gradiente de temperatura (G) e do valor da taxa com a qual a amostra se move no forno (R), segundo a relação fornecida pela literatura [3]:

$$G/R = m_l (C_L - C_s) / D_L \quad (1)$$

onde  $m_l$  representa a taxa de diminuição da fração de líquido na frente de reação com a fase sólida (Y211), em função da reação de difusão para a formação da fase Y123;  $D_L$  é o coeficiente de difusão no líquido;  $C_L$  e  $C_s$  representam respectivamente a composição das fases líquida e sólida.

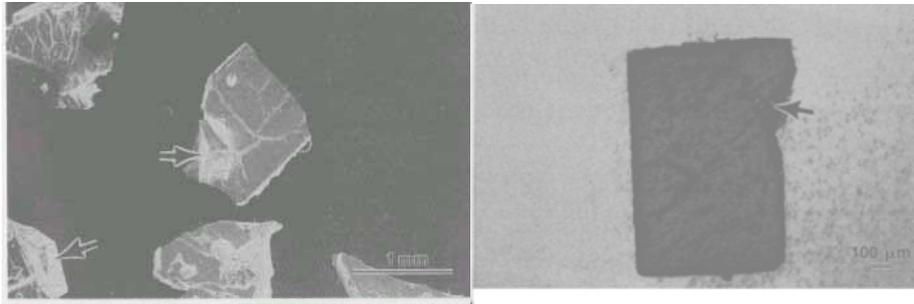
Em trabalho realizado por Paul J. Mc Ginn e colaboradores [3], mantendo-se a razão  $G/R$  constante e incrementando-se  $G$  e  $R$ , obteve-se grãos afilados e orientados sem alterar a morfologia da microestrutura solidificada.

Embora o processo permita produzir amostras de alta qualidade, tem-se o inconveniente de ser extremamente lento, pois a etapa lenta continua sendo a reação peritética, que exige longos tempos no patamar peritético para que a reação ocorra completamente. Além disso, este método necessita que se confeccione um sistema sofisticado que permita controlar a dimensão do gradiente de temperatura e da taxa com a qual a amostra se desloca no forno.

### **2.3 O PROCESSO DE TEXTURIZAÇÃO MELT TEXTURING COM UTILIZAÇÃO DO PROCESSO “TOP SEED MELT GROWTH”**

Este processo, utilizado para texturizar o composto Y123, consiste, em linha gerais, na utilização de uma “semente” que corresponde a um monocristal de  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_y$  (Nd123), com ponto de fusão maior do que a da fase Y123, colocada sobre esta para que no processo de texturização, os grãos da referida fase orientem-se segundo o plano “ab” da estrutura cristalina deste monocristal [4,26].

Esta semente é obtida por um processo chamado “*flux growth methods*” que consiste em se tratar termicamente a mistura  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{CuO}$ , precursores da fase Nd123, a uma temperatura acima do patamar peritético da fase Nd123, sendo posteriormente lentamente resfriada, para que ocorra a formação de monocristais desta fase. Após a solidificação das “sementes”, a amostra de Nd123 é rapidamente resfriada e os monocristais extraídos, conforme representado na figura 2.1 [4].

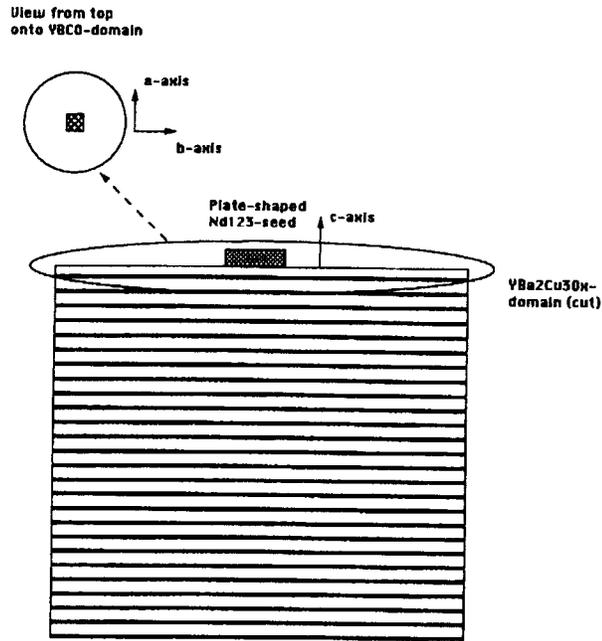


**(a)**

**(b)**

*Figura 2.1– Fotografia da amostra de Nd 123 com as sementes incrustadas no material (a) ao lado (b) tem-se a fotografia da semente já extraída [4].*

Após a extração da “semente”, esta é colocada sobre a amostra de Y123, conforme representado na figura 2.2, sendo então realizado o tratamento térmico de texturização, elevando-se a temperatura do sistema acima do patamar peritético da fase Y123, provocando a sua fusão parcial. No entanto, a “semente” permanece sólida, pois apresenta ponto de fusão maior. Na superfície de contato entre ambas as fases, durante o processo de resfriamento lento através do patamar peritético, ocorre a solidificação da fase Y123 e a formação de grãos que seguem a orientação do plano “ab” da estrutura cristalina do monocristal de Nd123, conforme representado na figura 2.2 [4].



*Figura 2.2 – Esquema da geometria da semente e do resultado da microestrutura resultante após aplicação do processo de texturização [4].*

Conclui-se, então, que a grande vantagem deste processo está na rapidez com que as amostras são texturizadas, chegando a apresentar tempos de tratamento térmico dez vezes menores do que os processos descritos anteriormente. Entretanto, a maior dificuldade consiste na extração das “sementes” incrustadas no material.

## 2.4 DOPAGEM DO COMPOSTO Y123 PARA INTRODUÇÃO DE CENTROS DE APRISIONAMENTO DE VÓRTICES

A adição de “*pinning centers*” (centro de aprisionamento de vórtices), que são regiões não supercondutoras, cuja função é, como o próprio nome sugere, impedir a movimentação dos vórtices, contribui para o aumento da densidade de corrente crítica ( $J_c$ ). Estes podem ser criados pela presença de uma segunda fase não supercondutora, distribuída pela matriz da fase supercondutora [5,14,18].

No caso do composto Y123, a inclusão de fase verde de (Y211) na matriz supercondutora pode ser realizada através de um processo que consiste em se adicionar  $Y_2O_3$  ao composto Y123, o qual em excesso, provoca um desvio na sua estequiometria, deslocando a composição global para a região em que há o equilíbrio termodinâmico entre a fase Y211 e a fase Y123, de acordo com o diagrama de fase representado na figura 1.2. Esta fase não supercondutora (Y211), distribuída uniformemente pela matriz de Y123, servirá como um centro de aprisionamento de vórtices, contribuindo, como já mencionado acima, para um aumento na densidade de corrente crítica [5,18].

Uma outra possibilidade de produção de “*pinning centers*” consiste na dopagem do material supercondutor com elementos químicos

que não fazem parte de sua composição, provocando a formação de uma segunda fase na matriz supercondutora.

Morita e colaboradores [5] efetuaram a dopagem do composto Y123 com Platina e obtiveram um aumento significativo na densidade de corrente crítica, quando comparado com o mesmo material não dopado. A platina provoca um desvio na estequiometria do composto em questão para a região rica em  $Y_2O_3$ . Ao combinar-se com o Ba, Cu e O presente na fase líquida da reação peritética, formam-se após solidificação, precipitados de  $Pt_2Ba_4CuO_9$  e  $PtBa_4Cu_2O_7$ , fases não supercondutoras e que servem como “*pinning centers*”.

Além disso, constatou-se também que não havia mudanças na temperatura crítica atribuindo-se esta característica ao fato deste elemento não substituir nenhum outro na fase supercondutora.

Outro elemento químico que permite a formação de *pinning centers* é o urânio, que durante o processo de texturização, pode se combinar com outros elementos constituintes do composto Y123, produzindo uma outra fase dispersa uniformemente pela matriz. O processo empregado consiste em se misturar os pós de Y211 e Y123, dopando-os com urânio e platina e em seguida, submetendo-os ao processo de texturização. O que se constata após a realização deste processo é o aparecimento de uma outra fase, além da Y211, com a composição  $U_{0.6}Pt_{0.4}YBa_2O_6$ , cuja estrutura corresponde a uma dupla perovskita que

fica distribuída uniformemente na matriz supercondutora. Neste caso verifica-se uma melhora significativa da densidade de corrente crítica sem alteração na temperatura crítica de transição, pois fase correspondente a dupla perovskita funciona como um eficiente centro de aprisionamento de vórtices [5].

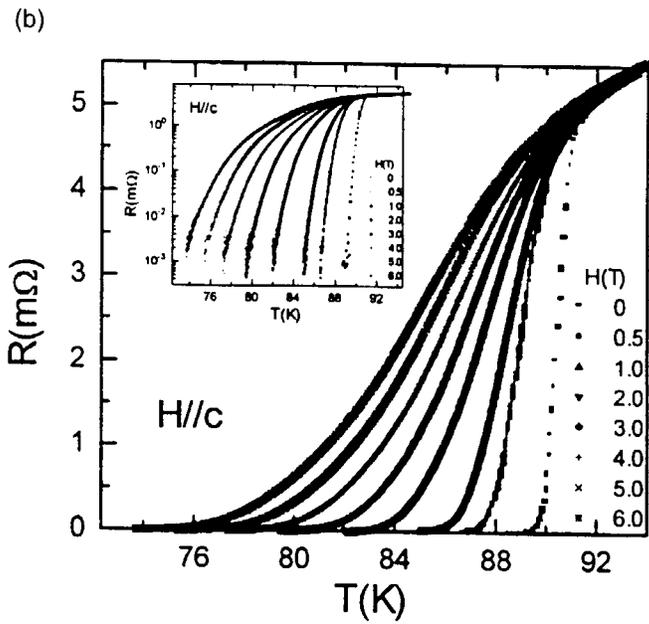
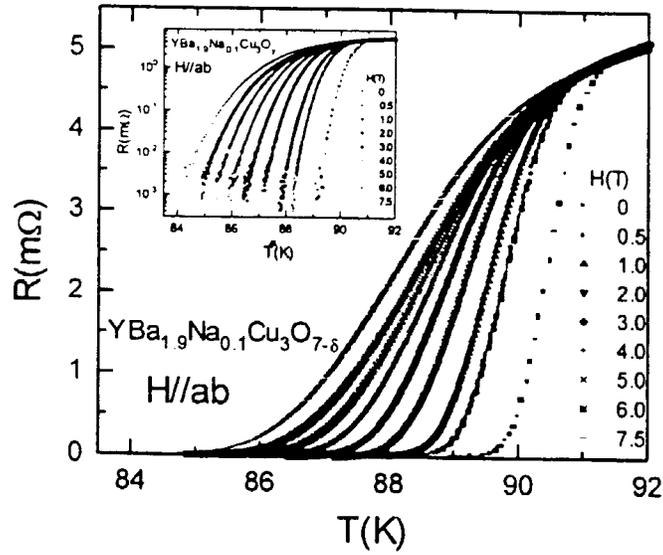
## **2.5 DOPAGEM DO COMPOSTO Y123 PARA REDUZIR A TEMPERATURA DA TRANSFORMAÇÃO PERITÉTICA**

Delorme e colaboradores [15] estudaram a influência da dopagem de flúor, utilizando como precursor o  $\text{BaF}_2$ . Neste trabalho é mostrado que dopagens com 0.125%, 0.25%, 0.5% e 1% em peso de  $\text{BaF}_2$  reduzem a temperatura de transformação peritética em até  $10^\circ\text{C}$ , o que foi verificado através de análise térmica diferencial (DTA - *Differential Thermal Analysis*). Também foi mostrado, com o auxílio da análise microestrutural, que não há segregação de fase adicional, indicando que o flúor pode substituir os íons de oxigênio na estrutura do composto Y123.

Zou e colaboradores [14] estudaram a influência da dopagem de Na no composto Y123, indicando que, por apresentar raio iônico comparável aos íons de  $\text{Y}^{+3}$  e  $\text{Ba}^{+2}$ , pode substituir qualquer um dos dois elementos. Neste trabalho é mostrado que, para dopagens inferiores a 5% atômico, não ocorre nenhuma variação significativa das propriedades

supercondutoras do composto. Entretanto, para dopagens entre 5% e 20% atômico de Na, observa-se uma pequena variação na temperatura da transformação peritética.

Finalmente, foi mostrado que, com a adição de Na, houve um crescimento orientado dos grãos, comprovado pelas medidas de resistividade em função do campo aplicado, evidenciando o caráter anisotrópico neste sistema, conforme se observa na figura 2.3.



Figuras 2.3 - Curvas de resistência em função da temperatura, para campo magnético de até  $\mu_0 H = 7.5 T$  para  $H // ab$  e  $H // c$  [14].

Este trabalho demonstrará que a adição de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ao composto Y123 reduz a temperatura de transformação peritética em até 50°C, sem alterar a sua temperatura crítica de transição supercondutora. Além disso, a

adição deste óxido induz a formação de uma fase de estequiometria  $Y_{0.5}Ba_{0.5}TaO_3$ , que é uma perovskita cúbica e que se revelou eficiente como centro de aprisionamento de vórtices.

Finalmente, comprovar-se-á por intermédio do refinamento do parâmetro de rede da fase Y123, que não há a inserção do Tântalo na estrutura cristalina do composto em análise e que, a redução da temperatura do patamar peritético está relacionada com uma propriedade coligativa da mistura entre as fases Y123 e  $Y_{0.5}Ba_{0.5}TaO_3$ .

## CAPÍTULO 3

### PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 PRODUÇÃO DO COMPOSTO

Foram preparadas duas espécies de amostras a serem estudadas neste trabalho: a primeira utilizando-se como reagentes  $\text{CuO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  de alta pureza, na razão estequiométrica desejada, qual seja:  $\text{Y}_{1-x}\text{Ta}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  com valores de  $x=0,02$ ;  $0,04$ ;  $0,06$ ;  $0,065$ ;  $0,07$ ;  $0,08$  e  $0,1$ ; a segunda foi confeccionada através da mistura dos pós calcinados das fases Y123 pura, obtida a partir dos precursores  $\text{CuO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  e da fase  $\text{Y}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{BaO}_3$  (YTaBa), confeccionada a partir dos precursores  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

Cabe ressaltar, ainda, que o pó da fase  $\text{Y}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{BaO}_3$  passou por um processo de seleção por peneira de 635mesh, a fim de refinar a distribuição do tamanho das partículas, cujo tamanho médio corresponde a aproximadamente 20 microns.

Após a caracterização dos pós, a fase Y123 foi misturada a fase  $\text{Y}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{BaO}_3$ , nas proporções de 2%, 3% e 4% em peso desta última, em relação ao composto Y123.

Finalmente, todos os pós das duas espécies de amostras foram misturados em um almofariz de ágata e pistilo, até a obtenção de uma mistura homogênea e prensados em uma matriz de aço temperado, na forma de pastilhas quadradas com dimensões 10mm x 10mm, a uma carga de 600 MPa.

### **3.2 TRATAMENTO TÉRMICO**

Todos os tratamentos térmicos foram feitos em um forno tubular de fabricação própria, com elemento resistivo de Ni/Cr, com homogeneidade de temperatura de  $\pm 1^\circ\text{C}$  em aproximadamente 5cm. O termopar utilizado foi do tipo S de platina/platina ródio. Todo este conjunto foi acoplado a um controlador de temperatura programável da marca Ciclos, com capacidade de programação de duas rampas e dois patamares.

As pastilhas descritas anteriormente foram calcinadas ao ar na temperatura de  $880^\circ\text{C}$  por 24 horas, seguindo-se de resfriamento a uma taxa de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  até a temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . Cabe ressaltar, ainda, que as amostras foram pesadas antes e depois do processo de calcinação para verificar se todo o  $\text{CO}_2$  foi liberado.

As amostras resultantes da calcinação foram moídas, obtendo-se um pó homogêneo que posteriormente foi prensado como descrito anteriormente, com as mesmas dimensões e carga do item 3.1. Estas pastilhas foram sinterizadas na temperatura de 900°C por 12 horas ao ar, seguindo-se de resfriamento lento a uma taxa de 1°C/min até a temperatura de 200°C, para promover uma maior densificação do material e redução de trincas.

### **3.3 TEXTURIZAÇÃO**

As amostras obtidas após a sinterização foram colocadas em uma barquinha de alumina e tratadas termicamente utilizando-se o método reportado por Salama e colaboradores [1], que consiste na texturização sem utilização de um gradiente de temperatura. O método utilizado neste trabalho segue o seguinte ciclo térmico: inicialmente as amostras são colocadas em um forno pré-aquecido na temperatura de 1100°C, deixando-as por 30 minutos nesta temperatura a fim de criar uma homogeneidade entre a fase líquida rica em BaCuO<sub>2</sub> e CuO e a fase sólida (Y211); posteriormente a amostra é resfriada rapidamente até um valor de temperatura pouco acima do patamar peritético (para Y123 pura é de

1020°C). Em seguida, a amostra é resfriada lentamente a uma taxa de 1°C/h até 900°C, a fim de promover completamente a reação peritética, formando a fase Y123. Finalmente, quando esta temperatura é atingida, modifica-se a taxa de resfriamento para 0,3°C/min até a temperatura ambiente.

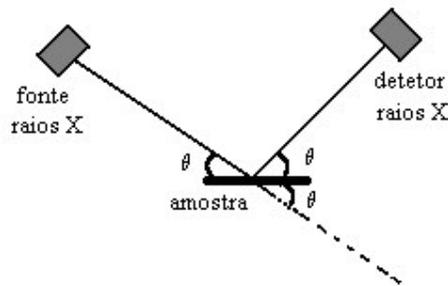
Além do ciclo descrito anteriormente, foram empregadas nas amostras provenientes da fase Y123 com adição de Tântalo, taxas de resfriamento a partir do patamar peritético de 1,2°C/h, 1,8°C/h e 3,6°C/h, com o objetivo de otimizar o processo de texturização.

### **3.4 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X CONVENCIONAL E ANÁLISE DE TEXTURA**

Foi retirada uma parte das amostras, após o tratamento térmico de sinterização, para análise por difração de raios X. Realizou-se o experimento na temperatura ambiente, utilizando-se radiação  $\text{CuK}\alpha$ , num equipamento da marca Seifert modelo ISO – DEBYEFLEX 1001, com filtro de Ni. O intervalo angular  $2\theta$  foi medido entre 20° e 60°. O tempo de contagem foi de 2 segundos e o passo angular de 0,05°.

As técnicas utilizadas para aferir o grau de orientação das amostras texturizadas foram a varredura  $\omega$  e as figuras de pólo. A

primeira consiste em desacoplar o movimento do detetor  $2\theta$ , no difratômetro de raios X de  $\theta$ , conforme mostra a figura 3.1. Desta forma, numa condição de Bragg, a amostra é girada de  $\pm\Delta\theta$ , em torno da posição  $\theta$  da fonte de raios X. No detetor, teremos a distribuição dos planos refletoras em uma direção perpendicular a  $\theta$ , com uma curva do tipo intensidade versus  $\theta$ , conhecida como varredura  $\omega$  [28].

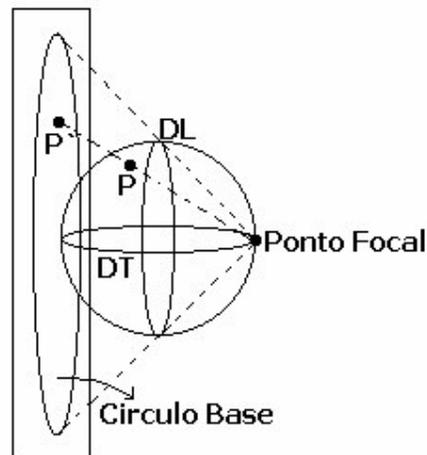


*Figura 3.1 – Diagrama representativo da técnica de varredura omega no difratômetro de Raios X*

Para o tipo de amostra utilizada, foi feita uma varredura  $\omega$  em torno do pico característico  $(00l)$ , com o objetivo de verificar o grau de textura uniaxial.

A figura de pólo é uma projeção estereográfica que mostra as distribuições de pólos, ou normais aos planos  $(hkl)$  específicos, usando eixos da amostra como referência. Podemos utilizar, como exemplo, uma

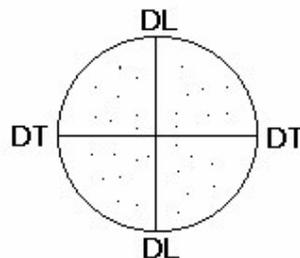
chapa laminada, onde a seleção conveniente de coordenadas é a seguinte: direção de laminação, direção transversal à direção de laminação e a direção normal à superfície da chapa. Com estes eixos ortogonais a projeção estereográfica é facilmente observada, centrando-se uma esfera de raio arbitrário, denominada esfera de referência, na origem deste sistema de coordenadas [28]. A figura 3.2 mostra a construção da projeção estereográfica.



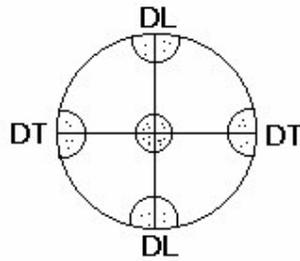
*Figura 3.2 – Esquema da projeção estereográfica. Um ponto P da superfície da esfera de referência é projetado ( ponto P') no plano de projeção [28].*

Podemos observar que ela é simplesmente uma projeção de pontos de uma superfície hemisférica da esfera de referência em um plano

paralelo ao plano da direção de laminação e transversal a ela [28]. Agora, para ilustrar uma representação de textura com auxílio de uma figura de pólo, suponhamos uma chapa de metal de estrutura cúbica contendo apenas 10 grãos exageradamente grandes, cujas orientações individuais foram determinadas pela varredura omega [28]. Para representar as orientações de todos os grãos, temos que “plotar” as posições de seus planos (100) em uma projeção estereográfica, cujo plano de projeção é paralelo à superfície da chapa. Como cada grão tem três pólos {100}, devemos “plotar” 30 pólos na projeção [28] . Desta forma, se o material não exhibe orientação preferencial (textura), os pólos estarão distribuídos aleatoriamente e uniformemente na projeção conforme mostra a figura 3.3. Entretanto, se os grãos exibem orientação preferencial, os pólos irão se aglomerar ao redor destas orientações, deixando conseqüentemente outras áreas da projeção desocupadas. Esta última situação é apresentada na figura 3.4 [28].



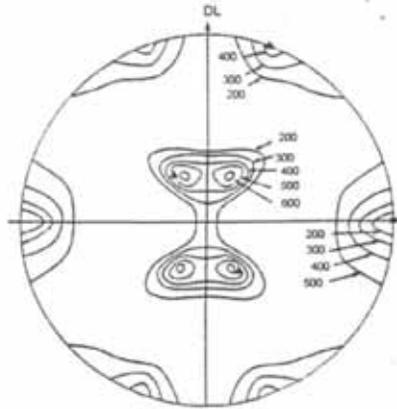
*Figura 3.3 – Figuras de pólo (100) para uma chapa com dez grãos apresentando uma distribuição aleatória de orientações [28].*



*Figura 3.4 – Figuras de pólo (100) para uma chapa com dez grãos apresentando uma orientação preferencial [28].*

Este tipo de textura é chamada de biaxial, pois cada grão está orientado com seus planos (100) aproximadamente paralelos à superfície da chapa e as direções [001] nesses planos orientados, praticamente paralelas à direção de laminação. Para o caso do material ser constituído de muitos grãos pequenos, os pólos dos diferentes grãos se superpõe, e a visualização dos diferentes pólos é feita traçando-se linhas de iso-intensidade, conforme ilustrado na figura 3.5 [28]. Assim, esta técnica é uma ferramenta poderosa para verificação de uma textura biaxial, que é fundamental para as propriedades de transporte de um supercondutor cerâmico de alta temperatura crítica. As figuras de pólos apresentadas neste trabalho foram feitas com auxílio de um difratômetro Rigaku modelo DMAX-2100 com goniômetro de textura horizontal “multipurpose”, utilizando radiação  $\text{MoK}_{\alpha}$ , com foco ponto e fenda colimadora de Schulz. Todas as figuras

foram construídas com os pólos fixados na posição (103), considerando que este plano forma um ângulo de aproximadamente  $45^\circ$  com os planos da família (001), que permite uma boa avaliação à cerca da textura biaxial.



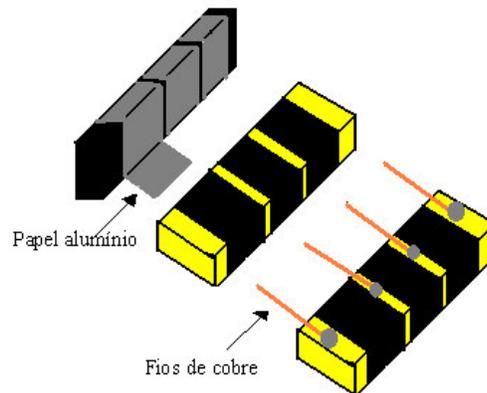
*Figura 3.5 – Figura de pólo (111) de uma chapa de latão, laminada a frio para uma redução de espessura de 95%, obtida por Hu e colaboradores [28].*

### **3.5 TRATAMENTO TÉRMICO DE OXIDAÇÃO**

Para este tratamento, as amostras foram cortadas na forma de uma barra com o auxílio de uma serra isomet, na configuração representada na figura 3.6. Nesta barra foi feita uma máscara para a deposição de ouro via *sputtering*, de tal forma que a configuração convencional de quatro pontas seja obedecida. A barra com depósito de ouro foi colocada no forno,

em fluxo de oxigênio na temperatura de 500°C, onde foi mantida por cerca de dois dias.

Ao final deste tempo, a amostra foi resfriada lentamente, numa taxa de 1,8°C/h, novamente com o objetivo de promover a transição tetragonal – ortorrômbica.



*Figura 3.6 – Procedimento de preparação de contatos elétricos.*

### **3.6 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA**

As caracterizações de resistividade foram feitas pelo método convencional de quatro pontas. Na barra retangular com o depósito de ouro foram colocados quatro fios de cobre com diâmetro de aproximadamente 0,5mm, conforme representado na figura 3.6. Estes fios foram fixados com tinta prata. Este procedimento tem como objetivo principal reduzir a resistência de contato e desta forma minimizar o efeito Joule.

Depois de confeccionados os contatos elétricos, a amostra foi colocada num suporte de medida, que usa como sensor de temperatura, o resistor Ródio/Ferro da Lake Shore, que tem sensibilidade para leitura de temperatura na faixa de 4,2K à 700K. Este conjunto foi acoplado a dois multímetros, um para leitura da tensão na amostra e outro para leitura da tensão no sensor, e uma fonte de corrente, todos da marca Keithley. Estes instrumentos de medida são conectados a um sistema de aquisição de dados.

Durante a medida em cada temperatura, a polaridade da corrente é invertida para que o efeito da força eletromotriz, oriunda dos contatos elétricos seja eliminado.

Em complemento à caracterização elétrica, as amostras foram medidas em um equipamento da marca OXFORD que permite aplicação de campo magnético no intervalo entre 0 e  $\mu_0 H = 9T$ , para avaliar a eficiência da fase YTaBa como centro de aprisionamento de vórtices.

### **3.7 ANÁLISE MICROESTRUTURAL**

Uma pequena porção da amostra foi embutida em resina (SERIFIX) à frio, passando por um processo de lixamento com lixas na seqüência de 400, 600, 1200, 2400 e 4000 . Em seguida, a amostra foi

polida usando-se um pano de feltro e etanol anidro, a qual é observada em um microscópio óptico e também em um eletrônico de varredura com 20KV, no modo de elétrons retro-espalhados em um aparelho da marca ZEISS modelo 962. Neste equipamento, foi feita uma análise de *Energy Dispersive Spectrometer* (EDS), para verificação das fases presentes. É importante observar que todos estes procedimentos foram adotados para todas as composições neste trabalho.

### **3.8 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA**

Uma amostra com composição  $Y_{1-x}Ta_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  com  $x=0.04$  de Ta e uma outra proveniente da mistura entre a fase Y123 pura e 2% em peso da fase  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$  foram medidas em um Magnetômetro comercial da Quantun Design, fazendo o loop de histerese na temperatura de 77K, para estimar a densidade de corrente intragrão, utilizando-se o modelo de Bean.

### 3.9 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (*DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS - DTA*)

As amostras  $Y_{1-x}Ta_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  com composições  $x=0.0$ ,  $0.04$ ,  $0.065$ ,  $0.07$ ,  $0.08$  e  $0.1$  de Ta, e a amostra proveniente da mistura entre as fases Y123 e  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$  (YTaBa) com 2%, 3% e 4% em peso desta última, foram submetidas à análise térmica diferencial (DTA), num aparelho da marca NETSCH. Cada medida foi feita no aquecimento e no resfriamento, com aquecimento no intervalo entre a temperatura ambiente e a temperatura máxima de  $1150^\circ\text{C}$ . As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas foram de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ , com o objetivo de verificar as transições de fase, quanto a sua natureza (exotérmica ou endotérmica) e reversibilidade, que ocorrem neste intervalo de temperatura. Estas medidas foram feitas na UFRJ pelo Dr. Marcelo A. Neves e no instituto de Física da Unicamp pelo Dr. Sergio Gama.

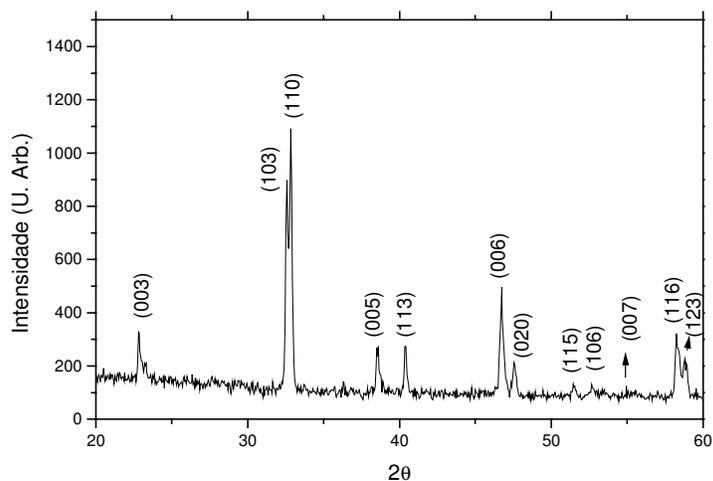
## CAPÍTULO 4

### ADIÇÃO DE TÂNTALO AO COMPOSTO Y123

Neste capítulo é apresentado um estudo sistemático dos efeitos provenientes da adição de tântalo ao composto Y123 para diferentes composições do tipo  $Y_{1-x}Ta_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , supondo-se que o Tântalo substitui o átomo de Ítrio na estrutura cristalina do composto Y123.

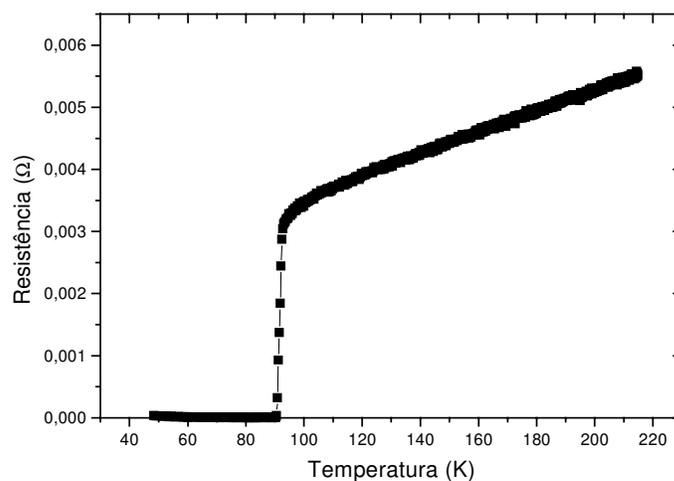
#### 4.1 EFEITO DA ADIÇÃO DE TÂNTALO NO COMPOSTO Y123

Através do ensaio de difração de raios X no pó da amostra  $x=0,02$ , observa-se que nenhuma fase adicional aparece no difratograma, sendo todos os picos indexados como pertencentes à fase Y123, como indicado na figura 4.1, indicando que para esta concentração de Tântalo no composto Y123, há uma produção extremamente reduzida da fase adicional, impossibilitando a sua detecção por difração de raios X.



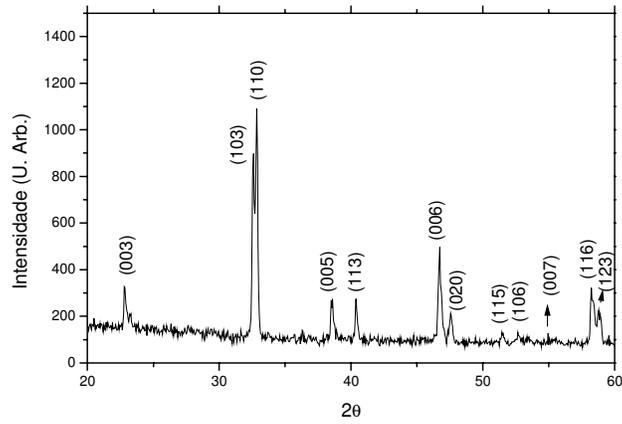
*Figura 4.1 – Difratoograma de difração de raios X, para a amostra de composição  $Y_{0.98}Ta_{0.02}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  mostrando que todos os picos podem ser indexados como sendo pertencentes à fase Y123.*

Através da caracterização elétrica, da pastilha da amostra de composição  $Y_{0.98}Ta_{0.02}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  conforme mostra a figura 4.2, podemos observar que a medida de resistividade em função da temperatura revela uma temperatura de transição supercondutora próxima de 91K, que é consistente com a fase supercondutora Y123. Isto indica que a dopagem de Tântalo com  $x=0,02$  não tem influência na temperatura crítica de transição supercondutora.

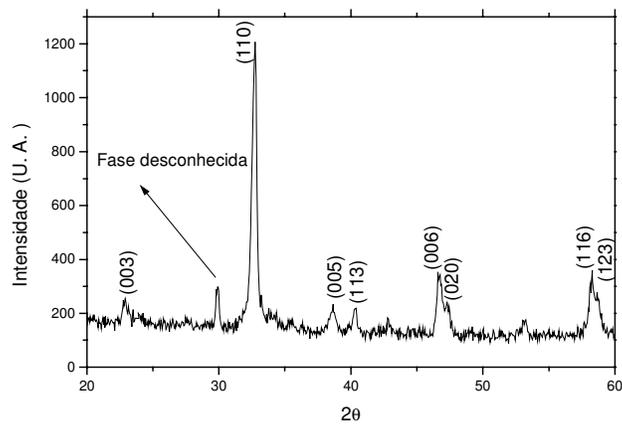


*Figura 4.2 – Comportamento resistivo em função da temperatura da amostra de composição  $Y_{0.98}Ta_{0.02}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  revelando que esta dopagem não influencia nas propriedades de transporte da fase supercondutora.*

Para a adição de  $x = 0,04$  de Ta na fase supercondutora, começam a surgir evidências, no difratograma de raios X, de segregação de uma fase adicional, indicando que, para esta concentração de tântalo, é possível a sua detecção pelo ensaio de difração de raios X. Este resultado é mostrado na figura 4.3, onde pode-se comparar o difratograma da amostra  $Y_{0.98}Ta_{0.02}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  (4.3a) e a amostra em questão (4.3b). Entretanto, o pico adicional mostrado na figura não pode ser indexado com nenhum composto conhecido no sistema Y-Ba-Cu-O.



(a)

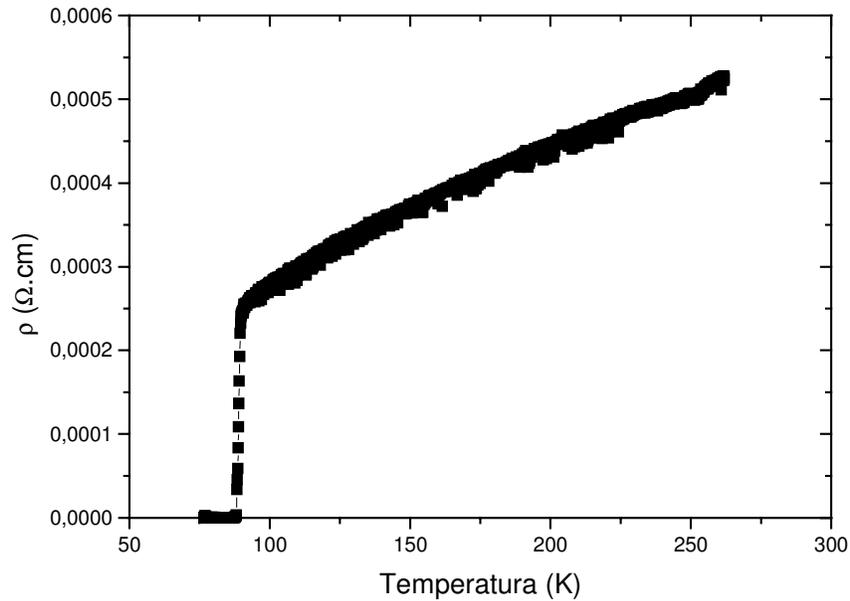


(b)

Figura 4.3 – (a) Difratoograma de difração de raios X da amostra com  $x=0,02$  (posição superior) e (b) difratoograma de difração de raios X da amostra com  $x=0,04$  (posição inferior), mostrando a presença de um pico da fase adicional.

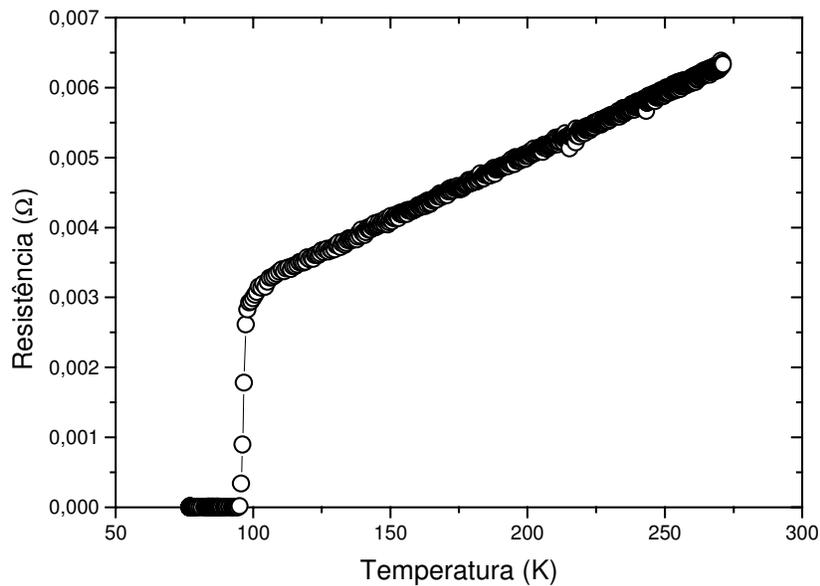
Embora haja a presença de uma fase adicional no composto Y123, este fato não influencia nas propriedades resistivas do material, que

exibe temperatura de transição supercondutora idêntica a da amostra com  $x=0,02$  de Ta, conforme apresentado na figura 4.4.



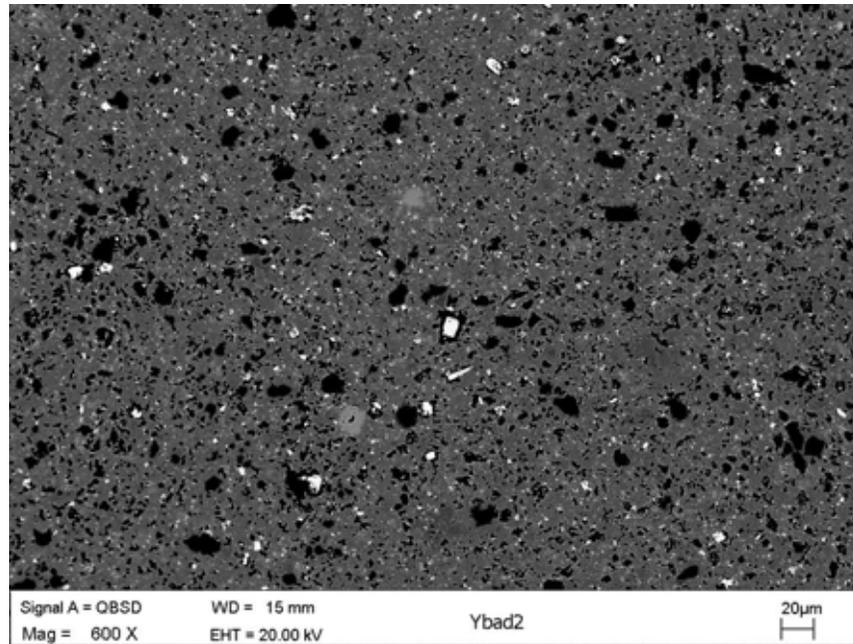
*Figura 4.4 – Comportamento resistivo da amostra com composição  $Y_{0.98}Ta_{0.04}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , mostrando que não há alteração nas características resistivas.*

Para a amostra com  $x=0,06$  de Ta, ocorre uma ampliação do pico referente a fase adicional no difratograma e, além disso, não há alteração do comportamento resistivo, conforme mostrado na figura 4.5.



*Figura 4.5 – Comportamento resistivo da amostra com composição  $x=0,06$ , mostrando que não há alteração nas características resistivas.*

A análise microestrutural desta composição mostra que o material sofre uma densificação significativa, apresentando baixa porosidade, com pontos de contraste mais claros da fase adicional, homoganeamente distribuída ao longo de toda a microestrutura, conforme mostra a figura 4.6. A análise de EDS destes pontos claros revelou que a estequiometria desta fase é aproximadamente  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$ .



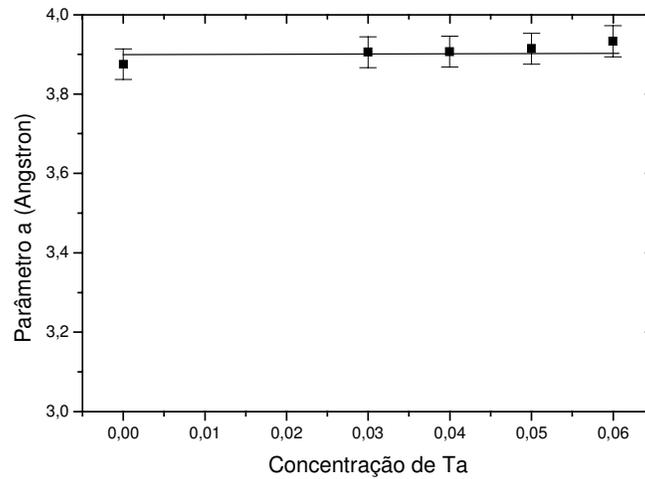
*Figura 4.6 – Micrografia da composição  $x=0,06$  de Ta sinterizada, mostrando alta densificação obtida pela amostra. Os pontos mais claros representam a fase  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$  e a matriz é a fase supercondutora Y123 com adição de Ta.*

## **4.2 VERIFICAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO TÂNTALO NO Y123 POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.**

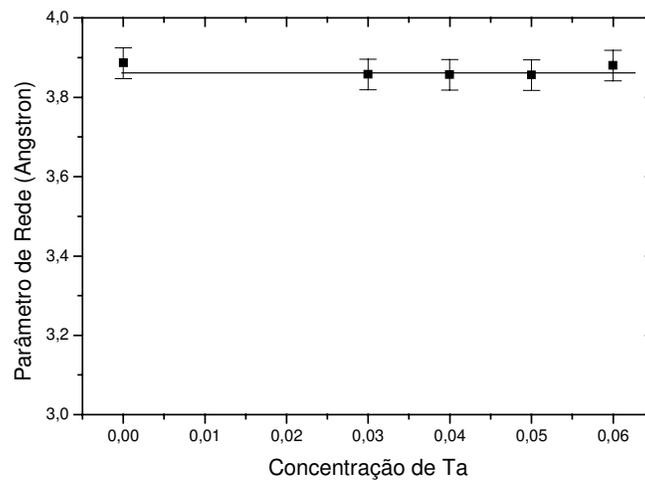
Com o objetivo de comprovar se há solubilidade do tântalo no composto Y123, foi realizado o refinamento do parâmetro de rede em todas as amostras com diferentes níveis de adição de tântalo ao composto Y123.

Pelas figuras 4.7 e 4.8, verifica-se que com o aumento da concentração de tântalo no composto supercondutor, não ocorre variação

nos parâmetros “a”, “b” e “c” da estrutura cristalina do Y123, indicando que não há solubilidade do tântalo na fase supercondutora.

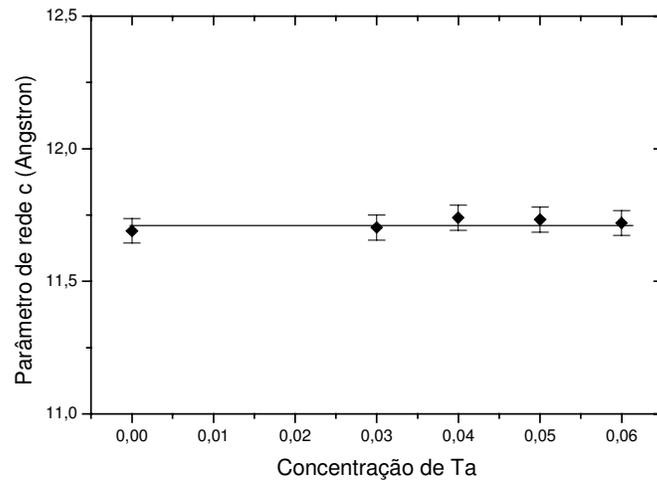


(a)



(b)

*Figura 4.7 - (a) Parâmetros de rede “a” do composto Y123 para diferentes concentrações de tântalo e (b) Parâmetro de rede “b” do composto Y123 para diferentes concentrações de tântalo.*

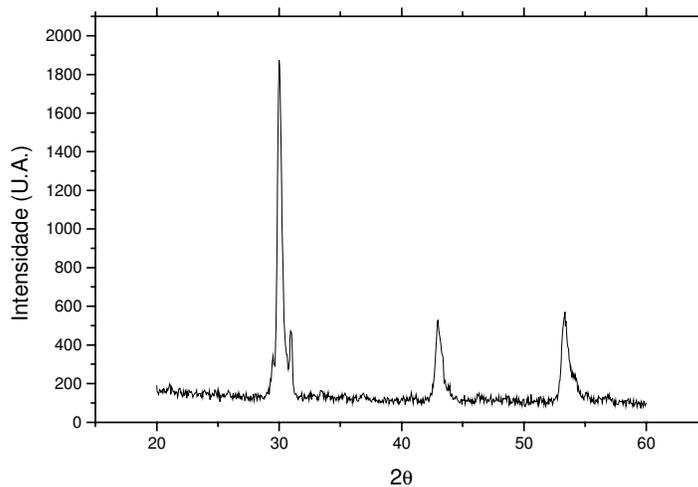


*Figura 4.8 - Parâmetro de rede “c” do composto Y123 para diferentes concentrações de tântalo.*

Pelas figuras 4.7 e 4.8, é possível observar que os valores dos parâmetros de rede “a”, “b” e “c” para diferentes concentrações de tântalo no composto Y123, permanecem praticamente constantes, indicando que não ocorre a inserção do referido elemento na estrutura cristalina do composto Y123.

### 4.3 COMPROVAÇÃO EXPERIMENTAL DA COMPOSIÇÃO DA FASE ADICIONAL

Para verificar se o pico adicional mostrado no difratograma de raios X é pertencente a fase de composição extraída do EDS, uma amostra com composição  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$  foi preparada seguindo os mesmos procedimentos experimentais utilizados para a produção do composto Y123. Esta amostra apresenta o seguinte difratograma de raios X, conforme apresentado na figura 4.9.

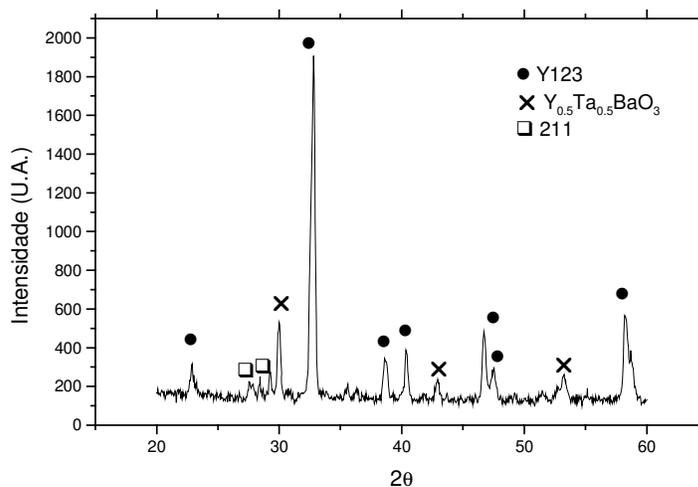


*Figura 4.9 – Difratograma da amostra de estequiometria  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$ , mostrando que o pico mais intenso coincide com o pico da fase adicional mostrado nas amostras de Y123 com tântalo.*

O pico mais intenso coincide com o pico da fase adicional nos difratogramas das amostras Y123 com tântalo, verificando-se então a estequiometria desta fase adicional.

O fato desta fase ficar homogeneamente distribuída na microestrutura, conforme mostrado, anteriormente, na figura 4.6, sugere que ela pode funcionar como centro de aprisionamento de vórtices no material supercondutor em questão. Para composições maiores, como por exemplo  $x=0,07$ ;  $0,08$ ;  $0,09$  e  $0,1$  de Ta, ocorre um aumento na quantidade desta fase  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$  (aumento dos picos), além da fase verde, conhecida como Y211( $Y_2BaCuO_5$ ). O surgimento desta fase deve-se ao aumento significativo de tântalo adicionado ao sistema, que vai diminuindo a quantidade que se forma da fase Y123, fazendo surgir a fase Y211, além da fase  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$ , tendo em vista que, neste caso, o aumento significativo da fase adicional desloca a reação de formação da fase Y123 para outra condição de equilíbrio, não correspondendo a prevista no diagrama de fases do composto Y123.

Verifica-se esta hipótese no difratograma da amostra com  $x=0,09$  de Ta, mostrado na figura 4.10.



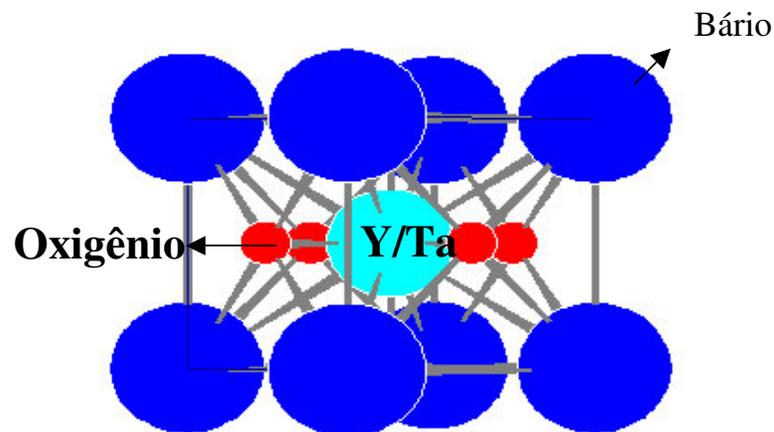
*Figura 4.10 – Difratoograma da amostra com  $x=0,09$ , indicando que além da fase  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$ , há a formação da fase Y211.*

A pergunta natural que surge neste momento é qual a estrutura cristalográfica da fase adicional apresentada nos difratogramas? Para responder esta pergunta foi utilizado um software de simulação conhecido como Powder Cell [30]. Além disto, efetuou-se um estudo minucioso de fases que continham os elementos apontados pela análise de EDS. O resultado deste estudo está apresentado na figura 4.11, que mostra uma célula unitária da fase identificada como  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$ , sendo uma perovskita cúbica, com parâmetro de rede 8,433 Angstroms, pertencente ao grupo espacial  $Fm\bar{3}m$  [15].

Esta célula unitária foi simulada utilizando os dados cristalográficos extraídos da referência e apresentados na tabela 1 [15].

*Tabela 1 – Dados cristalográficos sobre a estrutura do material  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$ , extraídos da referência [15].*

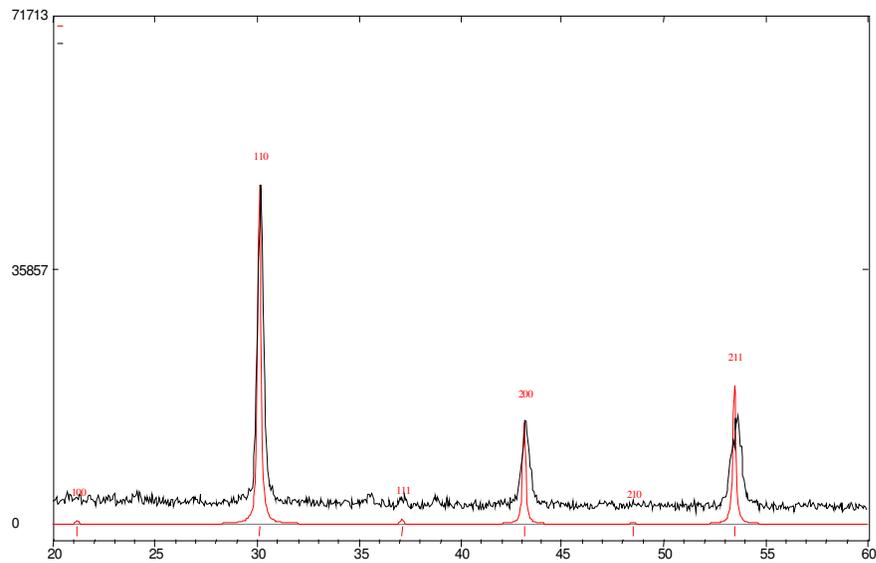
Íon	Wyck	X	y	z	SOF
Ta	1b	0.5	0.5	0.5	0.5
Y	1b	0.5	0.5	0.5	0.5
Ba	1a	0.0	0.0	0.0	1.0
O	3c	0.0	0.5	0.5	1.0



*Figura 4.11 – Célula unitária do material  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$ .*

Observa-se na figura 4.11, que os átomos de Y e o de Ta estão cercados por um octaedro de átomos de oxigênio e que os átomos de bário ocupam as extremidades da célula unitária cúbica.

A figura 4.12 mostra os difratogramas simulado e experimental juntos, onde pode-se observar que todos os picos da segunda fase presente na microestrutura do composto Y123 podem ser indexados como pertencentes a fase  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$ .



*Figura 4.12 – Difratograma da amostra  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$ , mostrando que a fase descoberta pela análise de EDS de mesma estequiometria é idêntica ao padrão do composto  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$ , feito nas condições encontradas na literatura [15].*

Finalmente, uma análise da microestrutura apresentada na figura 4.6 para o material dopado com  $x=0,06$  de Ta indica uma alta densificação obtida, avaliada pela quantidade reduzida de poros, comparativamente com a microestrutura da fase Y123 pura, o que pode ser um indicativo de que a sinterização pode estar sendo assistida por fase líquida. Assim, surge a necessidade de se investigar se a temperatura do patamar da reação peritética, está sendo modificada devido a adição de Tântalo ao composto Y123

#### **4.4 VERIFICAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE TRANSFORMAÇÃO VIA DTA**

A fim de verificar se a queda do patamar peritético é verdadeira, foram feitas análises térmicas (DTA), conforme descrito no capítulo de procedimento experimental. Estas análises estão mostradas nas figuras 4.13, 4.14 e 4.15 para as composições com  $x=0$ ,  $x=0.04$  e  $x=0.065$  respectivamente. Uma observação da figura 4.13 permite identificar um pico de transformação endotérmica, na temperatura de  $1020^{\circ}\text{C}$  com histerese no resfriamento, referente a transformação peritética prevista no diagrama de fases para o composto Y123 puro. Na figura 4.14 são observados quatro picos de transformação endotérmica no aquecimento e

dois picos de transformação exotérmica durante o processo de resfriamento. Os picos endotérmicos, nas temperaturas de 787°C e 903°C, são irreversíveis. Entretanto, os picos à 971°C e 1112°C são reversíveis no resfriamento e apresentam histerese na transformação exotérmica. Isto sugere que estes dois picos de transformação exotérmica estão relacionados com uma reação envolvendo uma fase líquida e uma fase sólida.

Pode-se compreender estes resultados através de uma análise do diagrama de fases pseudo-binário do composto Y123 (figura 1.2), que para amostras rigorosamente estequiométricas de Y123, apresenta até 1300°C, apenas duas transformações peritéticas, nas temperaturas de aproximadamente 1020°C e 1200°C. Também é possível observar uma transformação eutética a uma temperatura próxima de 900°C que não deverá surgir se a amostra estiver coincidindo rigorosamente com a estequiometria do composto Y123.

Procedendo-se, ainda, à análise da amostra de composição  $x=0.04$  de Ta (figura 4.14), pode-se atribuir ao pico de 787°C no aquecimento, uma transformação alotrópica da fase ortorrômbica para a fase tetragonal, sendo esta última estável a altas temperaturas. A transformação apresentada na temperatura de 903°C possivelmente refere-se à transformação eutética de baixa temperatura. Isto ocorre porque, para esta concentração de tântalo ( $x=0.04$  no composto  $Y_xTa_{1-x}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ ), a composição global está fora da estequiometria, devido a formação da fase

$Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$ , deslocando a composição para a região rica em  $BaCuO_2$  e  $CuO$ .

A transformação endotérmica próxima de  $971^\circ C$  sugere que a transformação é peritética, a qual para o composto Y123 puro ocorre a  $1020^\circ C$ . Esta afirmação pode ser sustentada pela histerese existente durante o resfriamento, em torno de  $934^\circ C$ , que é típica deste tipo de transformação.

Finalmente, o pico referente à última transformação que ocorre a  $1112^\circ C$ , que também apresenta histerese no resfriamento, pode ser atribuída à segunda transformação peritética que ocorre no composto Y123 puro a  $1200^\circ C$ .

A mesma análise pode ser aplicada à amostra com  $x= 0.065$  de Ta, cujo resultado está representado na figura 4.15. Neste caso observa-se um deslocamento do patamar peritético para  $956^\circ C$ .

Concluindo, a análise térmica (DTA) destas composições mostra que o aumento da composição de tântalo tem como consequência imediata uma redução da temperatura do patamar peritético.

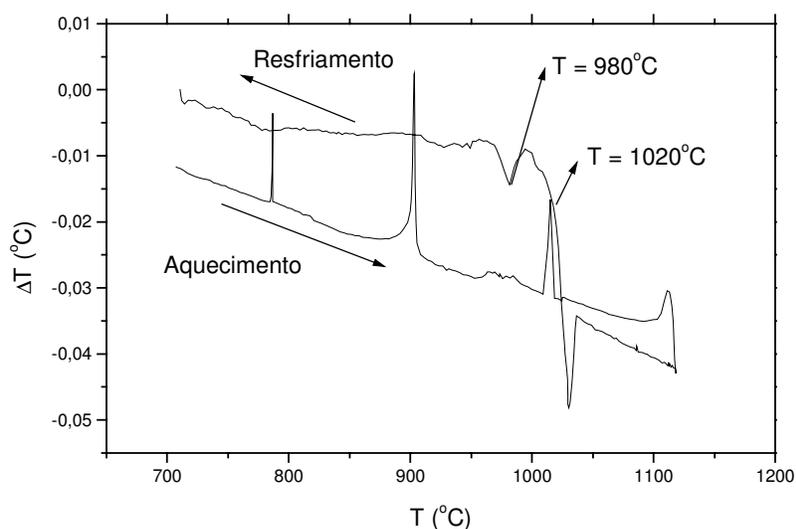


Figura 4.13 - Análise Térmica via DTA da amostra  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  pura.

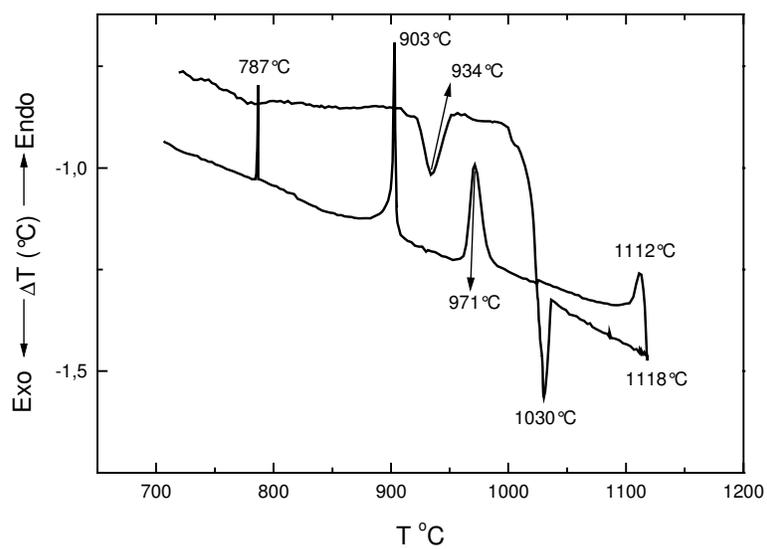
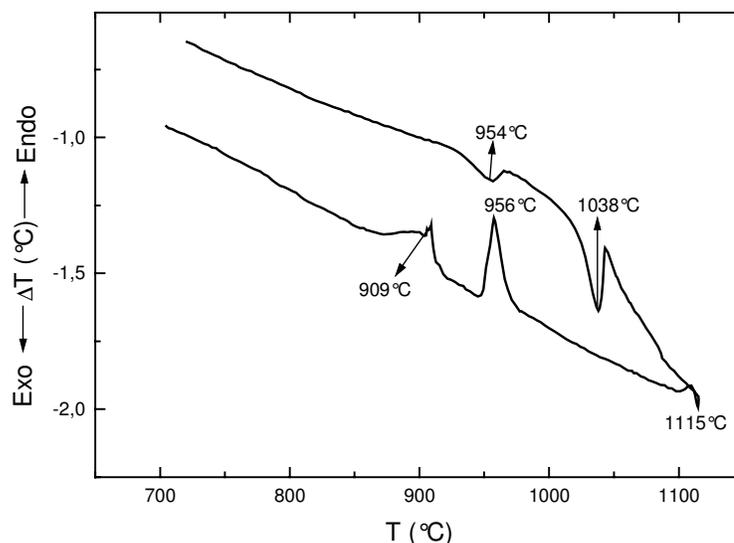


Figura 4.14 - Análise Térmica via DTA da amostra com estequiometria,  $Y_{0.96}Ta_{0.04}Ba_2Cu_3O_{7.8}$  mostrando que houve uma queda do patamar peritético em torno de  $970^\circ\text{C}$ .



*Figura 4.15 - Análise Térmica via DTA da amostra com estequiometria,  $Y_{0.935}Ta_{0.065}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  mostrando que houve uma queda do patamar peritético em torno de 960°C.*

As outras composições possuem comportamento similar, ou seja, redução do patamar peritético, semelhante ao descrito nas amostras apresentadas nas figuras 4.14 e 4.15. Em síntese, podemos observar claramente que, conforme aumenta-se a adição de tântalo, há uma redução sistemática da temperatura do patamar peritético, que atinge a saturação próxima da temperatura de 950°C conforme mostrado na figura 4.16.

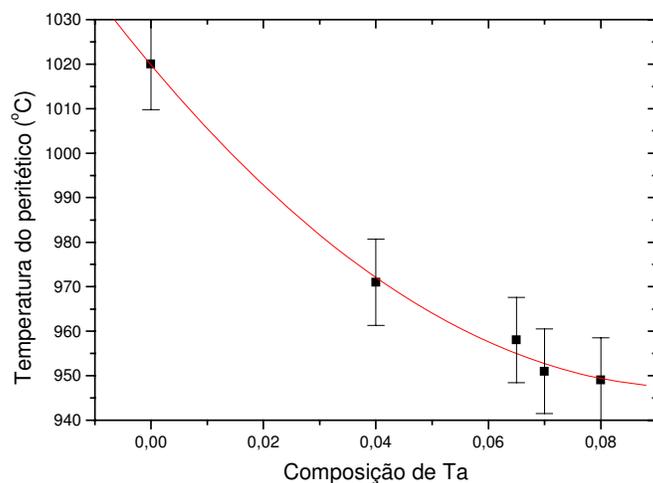


Figura 4.16- Dependência da temperatura de transformação peritética em função da composição de tântalo.

A curva representada na figura 4.16 permite a constatação de que o patamar peritético cai com o aumento da adição de Ta, obedecendo a uma função aproximada por um polinômio descrito por  $T_p = 1019.78 - 1503.86 [Ta] + 7797.61[Ta]^2$ , apresentando uma saturação para alta concentração de tântalo no composto Y123 .

## 4.5 COMPROVAÇÃO EXPERIMENTAL DA ANÁLISE OBTIDA PELO DTA

Para comprovar as interpretações obtidas pela análise do DTA, uma amostra de composição  $x= 0.04$  de Ta foi tratada a uma temperatura pouco acima do primeiro patamar peritético ( $980^{\circ}\text{C}$ ), o qual encontra-se, segundo resultado obtido pelo DTA, em torno de  $971^{\circ}\text{C}$ . Nesta temperatura, a amostra foi mantida por cerca de 30 minutos, seguida de um resfriamento rápido (choque térmico) ao ar até a temperatura ambiente.

Procedendo-se à análise do diagrama de fases apresentado na figura 1.2, pode-se dizer que acima do primeiro patamar peritético, verifica-se que existe equilíbrio entre as fases Y211 e um líquido rico em  $\text{BaCuO}_2$  e  $\text{CuO}$ . O difratograma de raios X da amostra tratada nas condições especificadas acima, revelou a presença de três fases, quais sejam: Y211,  $\text{Y}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{BaO}_3$  e a fase Y123, conforme mostrado na figura 4.17.

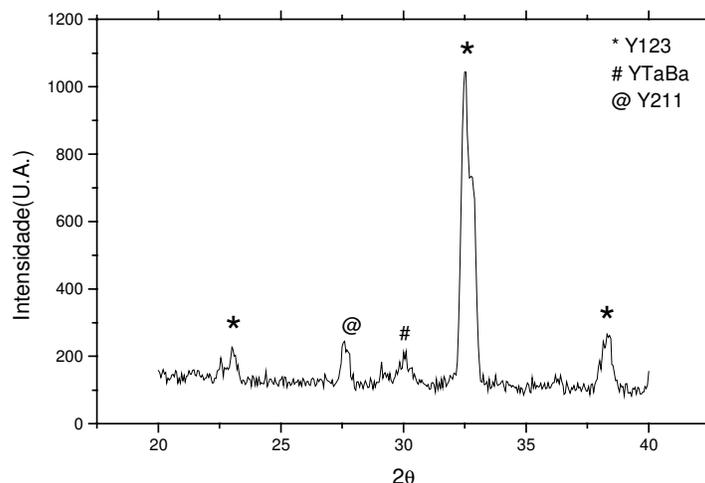


Figura 4.17 - Difratoograma da amostra de composição  $x=0.04$ , que foi tratada a  $980^{\circ}\text{C}$  mostrando três fases que são: Y211,  $\text{Y}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{BaO}_3$  e a fase Y123.

Esse resultado é consistente com o previsto no diagrama de fases do composto Y123 e, por isso, podemos concluir que a temperatura de  $971^{\circ}\text{C}$ , indicada no DTA, trata-se realmente de uma transformação peritética.

Verifica-se, ainda, que acima do segundo patamar peritético deve haver um equilíbrio termodinâmico entre as fases  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e a fase líquida rica em  $\text{BaCuO}_2$  e  $\text{CuO}$ . Para verificar esta situação, confeccionou-se nova amostra com a mesma composição anterior, tratada na temperatura de  $1112^{\circ}\text{C}$  por um tempo aproximado de 30 minutos. Posteriormente, a amostra novamente foi submetida a um choque térmico até a temperatura ambiente. Para este caso, a análise do difratograma de raios X (figura 4.18),

indicou a presença das fases  $Y_2O_3$ , Y211,  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$  e CuO. Este resultado também é consistente com o diagrama de fases, indicando que esta temperatura pode ser atribuída ao segundo patamar peritético.

Cabe ressaltar ainda, que a presença de picos referentes à fase Y123 na figura 4.17 está relacionada com o pequeno intervalo de tempo que a amostra permaneceu na temperatura em que ocorre a decomposição desta fase em Y211 e um líquido, sendo portanto, insuficiente para decompor totalmente a fase Y123. O mesmo raciocínio pode ser empregado para o segundo peritético, uma vez que, embora não sejam observados picos referentes a fase Y123, pois esta se decompôs em Y211 e um líquido, não houve tempo suficiente para que a fase Y211 se decompusesse completamente em  $Y_2O_3$  e um líquido e, por isso, esta fase está presente no difratograma (figura 4.18). A presença de CuO sugere que houve a formação de líquido, pois pelo diagrama de fase do composto Y123, o líquido em equilíbrio com a fase  $Y_2O_3$  é rico em CuO e  $BaCuO_2$ .

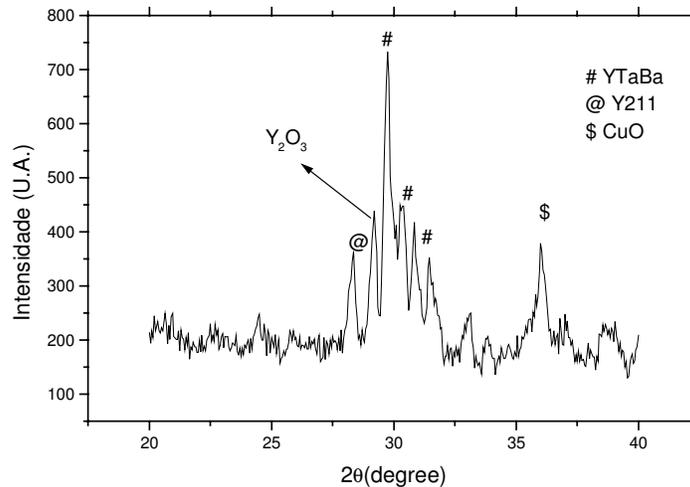


Figura 4.18 – Difratoograma da amostra de composição  $x = 0.04$ , que foi tratada a  $1112^{\circ}\text{C}$ , mostrando a fase  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e a fase  $\text{Y}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{BaO}_3$ .

Finalmente, um outro aspecto relevante é que a fase  $\text{Y}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{BaO}_3$  é estável acima de  $1100^{\circ}\text{C}$ .

## **CAPÍTULO 5**

### **TEXTURIZAÇÃO DO COMPOSTO Y123 COM ADIÇÃO DE TÂNTALO**

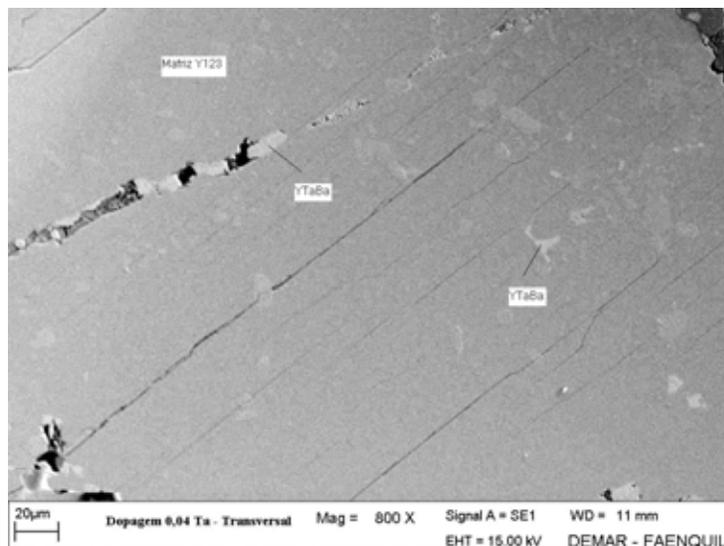
Neste capítulo será reportado um estudo sistemático do processo de texturização realizado no composto Y123 com a adição de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, seguindo a razão estequiométrica Y<sub>1-x</sub>Ta<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>, utilizando-se o processo descrito anteriormente, qual seja, o *Melt Texturing* sem gradiente de temperatura.

#### **5.1 ESTUDO DA TEXTURIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO COM X=0.04 DE TÂNTALO**

Para a texturização com x=0.04 de Ta, foi utilizado o processo descrito anteriormente, sem gradiente de temperatura, que consiste em submeter a amostra a 1100°C, mantendo-a nesta temperatura por 30 minutos, a fim de homogeneizar a fase líquida e posteriormente resfriá-la rapidamente até um valor de temperatura pouco acima do patamar peritético que, segundo a análise térmica para esta composição, é de aproximadamente 971°C; e em seguida, utiliza-se uma taxa de resfriamento

de 1°C/h até um valor de temperatura de 900°C, alterando-se logo após a taxa para 1,8°C /h até 200°C.

A micrografia da amostra utilizando o procedimento descrito anteriormente e apresentada na figura 5.1, revela uma excelente densificação, com pontos claros embutidos na matriz. A análise de EDS mostra que a matriz corresponde a fase Y123 e os pontos claros referem-se a fase YTaBa.

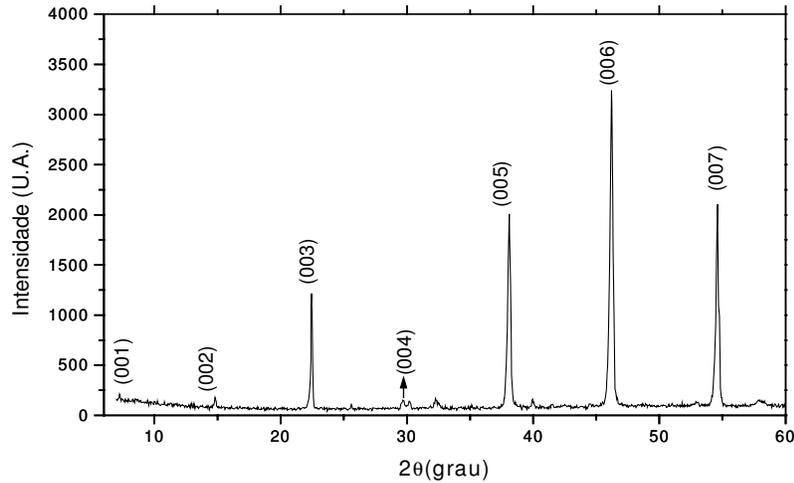


*Figura 5.1 Micrografia da composição  $x=0.04$  de Ta, mostrando alta densificação e algumas regiões com a presença da fase adicional.*

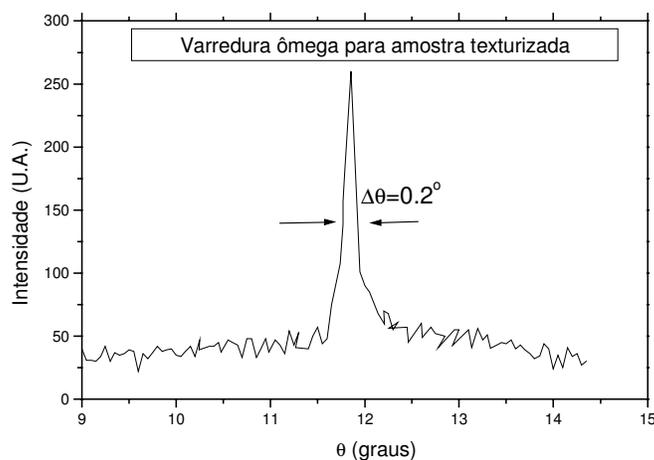
A excelente textura obtida pode ser comprovada por intermédio da análise do difratograma da amostra, conforme a figura 5.2,

que revela somente picos referentes aos planos (00l), indicando que houve texturização sugerida pela orientação cristalográfica.

Além disso, procedendo-se a uma análise da varredura ômega (*rocking curve*), mostrada na figura 5.3 em torno do pico (003), mostra uma largura a meia altura de apenas  $0.2^\circ$ , comprovando a excelente orientação cristalográfica atingida pela amostra após o tratamento térmico utilizado.



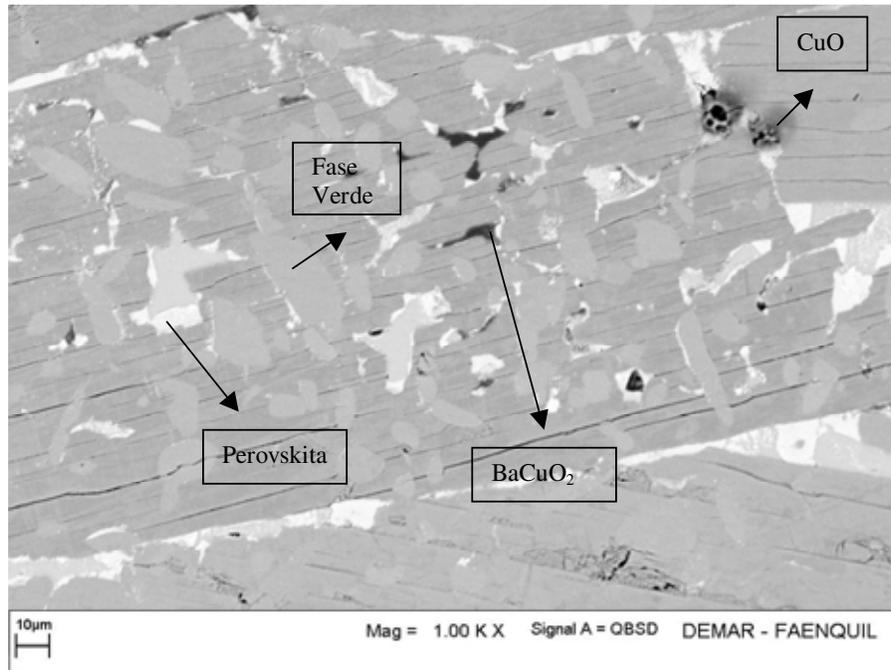
*Figura 5.2 - Difratograma da amostra texturizada com  $x=0.04$ , mostrando que o material está orientado na direção [001].*



*Figura 5.3 - Varredura ômega para amostra com estequiometria  $Y_{0.96}Ta_{0.04}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  mostrando a excelente textura atingida pelo material após tratamento de texturização.*

Com o objetivo de otimizar a taxa de resfriamento através do patamar peritético, foi confeccionada uma amostra seguindo-se o mesmo processo de texturização descrito anteriormente, no entanto, com uma taxa de resfriamento de 3,6°C/h. A micrografia da amostra, conforme a figura 5.4, revela a presença de uma quantidade significativa de fase verde (Y211), dispersa na matriz de Y123, juntamente com as fases  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$ ,  $BaCuO_2$  e  $CuO$ . Observando-se a reação peritética descrita abaixo, constata-se que no caso desta se processar completamente, há apenas formação de Y123, no entanto, a cinética desta reação é extremamente lenta e, por isso, não se processou integralmente uma vez que, a taxa de resfriamento empregada é 3,6 vezes maior que a praticada na

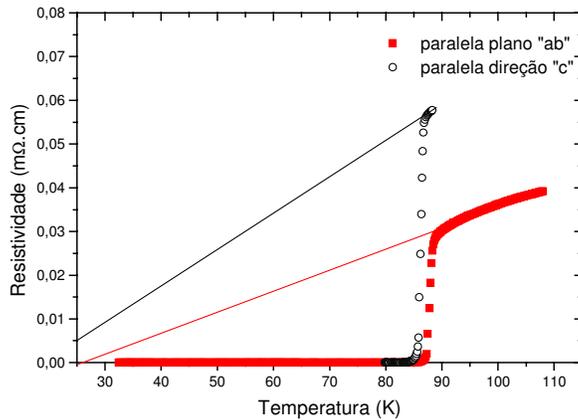
literatura. Outras taxas foram utilizadas, tais como 1,8° e 1,2°C/h e da mesma forma apresentaram reação peritética incompleta.



*Figura 5.4 – Micrografia da composição  $x=0.04$ , mostrando a alta densificação atingida pela amostra. Também é possível observar segregação de fase verde (manchas cinza claro),  $\text{BaCuO}_2$  e  $\text{CuO}$ .*

Um outro procedimento que foi empregado neste material, para se verificar a qualidade no processo de texturização, consistiu na análise do comportamento resistivo, sem campo magnético aplicado, para medidas de

resistividade em função da temperatura com correntes aplicadas paralelamente ao plano “ab” e paralelamente ao eixo “c”, verificando a presença do caráter anisotrópico neste sistema, conforme representado na figura 5.5. Os planos “ab” apresentam maior mobilidade eletrônica e, por isso, devem apresentar resistividade inferior à do eixo “c”. Com corrente paralela ao plano “ab”, verifica-se que o comportamento no estado normal corresponde a um metal com resistividade residual próxima de zero (extrapolação do comportamento para a origem do gráfico). Já para a medida feita na direção do eixo “c”, verifica-se que houve uma mudança no comportamento resistivo no estado normal que corresponde a um aumento na resistividade.

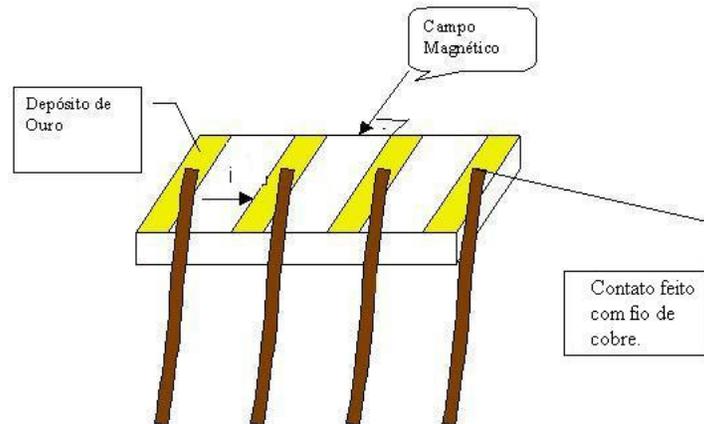


*Figura 5.5 - Comportamento resistivo da amostra com  $x = 0,04$  de Ta, mostrando a qualidade do comportamento metálico atingido pela amostra com a aplicação de corrente paralela ao plano “ab” e paralela a direção “c”.*

Comparativamente, as mesmas medidas realizadas em monocristais revelaram um comportamento resistivo de ordens de grandeza na diferença de resistividade entre o plano “ab” e o eixo “c” [1]. Evidentemente esta diferença resulta da condição de que se trata de um “bulk” em que nem todos os cristais têm a mesma orientação e, por este motivo, a diferença de resistividade, contrariamente aos monocristais, chega a ser inferior a uma ordem de grandeza.

Esta característica fica ainda mais evidente quando, em medidas de resistividade em função da temperatura, aplica-se campo magnético em sentido perpendicular a corrente aplicada. Um esquema

representativo, mostrado na figura 5.6, indica o sentido da corrente aplicada paralelamente ao plano “ab” e perpendicular ao campo magnético aplicado.

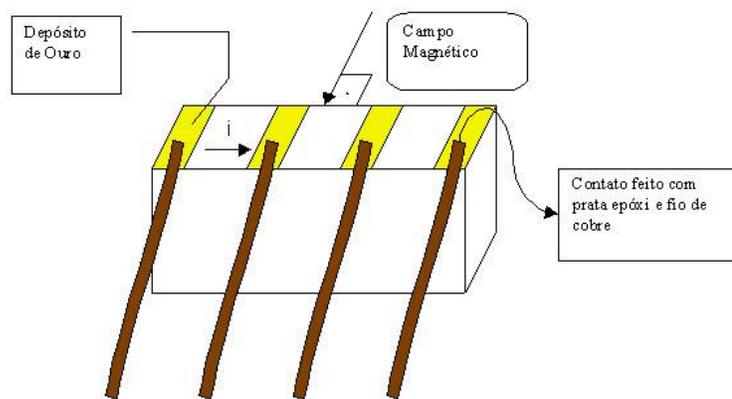


*Figura 5.6 – Desenho esquemático da corrente aplicada paralelamente ao plano “ab”, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao sentido da corrente.*

A figura 5.8 mostra o comportamento resistivo para o esquema descrito anteriormente, onde se pode observar que praticamente não se altera a largura de transição para valores de campo magnético de  $\mu_0 H = 0\text{T}$  até  $\mu_0 H = 7\text{T}$ .

Contrariamente, para o campo magnético aplicado de  $\mu_0 H = 0\text{T}$  até  $\mu_0 H = 5\text{T}$ , paralelo ao eixo “c”, conforme desenho esquemático apresentado na figura 5.7, ocorre um alargamento na temperatura de transição supercondutora com o aumento do campo magnético (figura 5.9), evidenciando a dependência da largura de transição com o campo aplicado.

Verifica-se que com o incremento do campo magnético aplicado, intensifica-se o fluxo magnético que penetra nas regiões supercondutoras (planos “ab”) e, conseqüentemente, ocorre um aumento da força de Lorentz, contribuindo ainda mais para o processo dissipativo, acarretando uma diminuição da temperatura de transição.



*Figura 5.7 – Desenho esquemático da corrente aplicada paralelamente ao eixo “c”, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao sentido da corrente.*

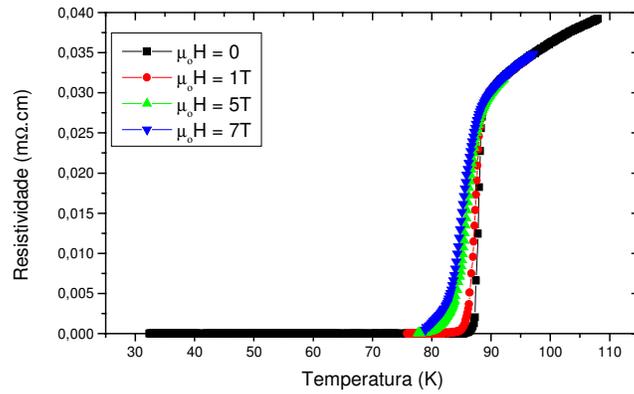


Figura 5.8 - Comportamento resistivo da amostra com  $x = 0,04$

*Ta em função do campo magnético aplicado com corrente paralela ao plano “ab”.*

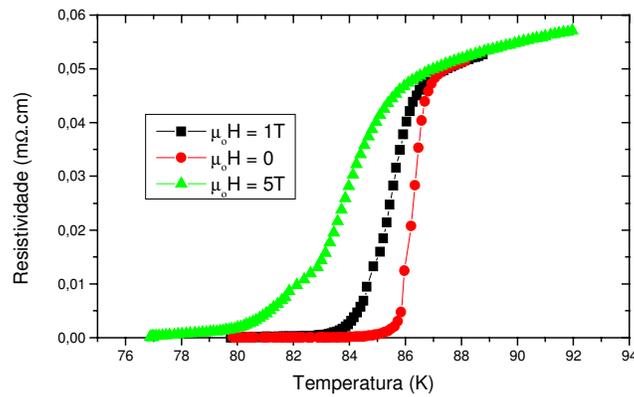
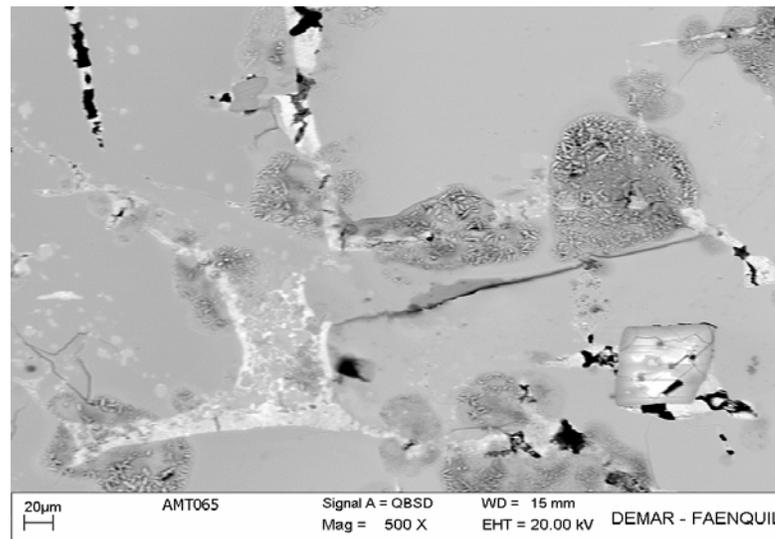


Figura 5.9- Comportamento resistivo da amostra com  $x = 0,04$  *Ta em função do campo magnético aplicado com corrente paralela ao eixo “c”*

*revelando a forte dependência da largura de transição com o campo magnético aplicado.*

## **5.2 ESTUDO DA TEXTURIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO COM X=0,065 DE TÂNTALO**

A análise da microestrutura da amostra com composição  $x=0,065$  de Ta revelou que apesar da alta densificação obtida, há formação de *clusters* da fase  $Y_{0,5}Ta_{0,5}BaO_3$  na matriz supercondutora e esta não se distribui de forma homogênea pelo material, conforme apresentado na figura 5.10.



*Figura 5.10 – Micrografia da composição  $x=0.065$  texturizada, com taxa de resfriamento rápida ( $3,6^{\circ}C/h$ ) a partir da temperatura de  $990^{\circ}C$ , mostrando alta densificação do material, sendo os pontos de contraste mais claros clusters da segunda fase.*

A presença desses “clusters” da segunda fase prejudica o transporte de corrente elétrica, pois gera fraco acoplamento entre os grãos supercondutores. Isto pode ser evidenciado pela medida de resistividade, conforme mostrado na figura 5.11, onde se observa uma dupla transição resistiva com duas temperaturas características. A primeira, chamada de  $T_{ci}$ , refere-se à transição intragranular e a segunda, chamada de  $T_{cj}$ , representa a transição na região intergranular.

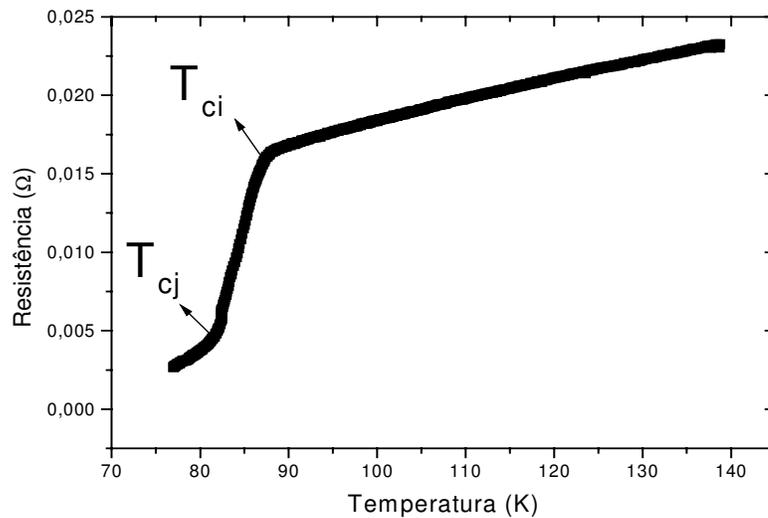
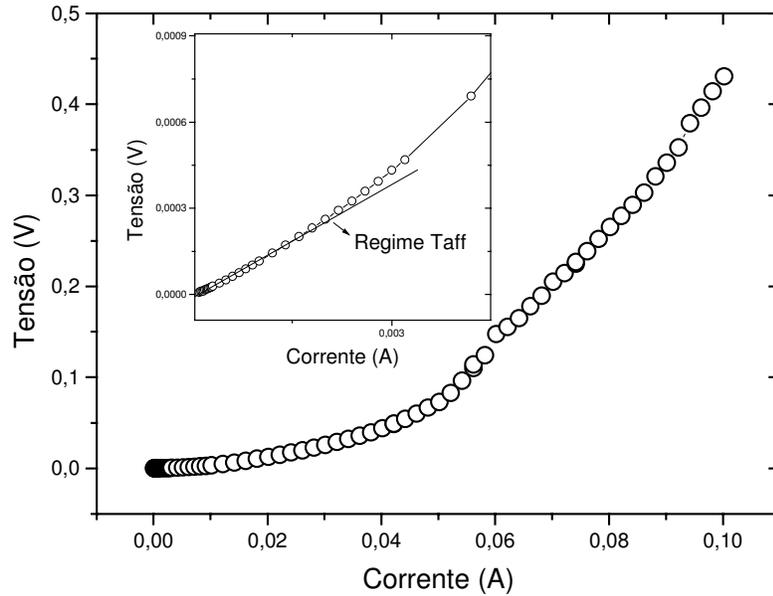


Figura 5.11 – *Comportamento resistivo da amostra com composição de Ta de 0.065, mostrando que o material fica deteriorado para esta composição, com valor de  $T_{cj} = 82$  K.*

Cabe ressaltar ainda que nesta amostra a presença destes clusters produzem fraco acoplamento entre as regiões supercondutoras, conforme descrito anteriormente e, por isso, há nestas regiões um predomínio de vórtices Josephson que são capazes de se movimentar em função da própria energia térmica devido a quase inexistência de centros de aprisionamento nas regiões intergranulares. Como consequência, observa-se um regime termicamente ativado, o qual pode ser evidenciado por uma curva  $I \times V$  conhecido como regime TAFF (*Thermal Activated Flux Flow*). Este referido regime é conhecido como um regime ôhmico proporcional ao campo magnético aplicado.

Com o objetivo de verificar que se trata deste regime, uma curva  $I \times V$ , foi plotada na temperatura de 77K. A figura 5.12 mostra claramente a presença do regime TAFF, ampliado no “inseto” desta figura.



*Figura 5.12 - Curva  $I \times V$ , mostrando que esse material apresenta o regime TAFV, conforme mostra o “inseto”.*

Para se comprovar o comportamento linear da resistência em função do campo magnético aplicado, realizou-se uma medida de magnetoresistência em função do campo magnético aplicado, conforme apresentado na figura 5.13, onde pode ser observado claramente o comportamento razoavelmente linear da resistência com o campo magnético aplicado.

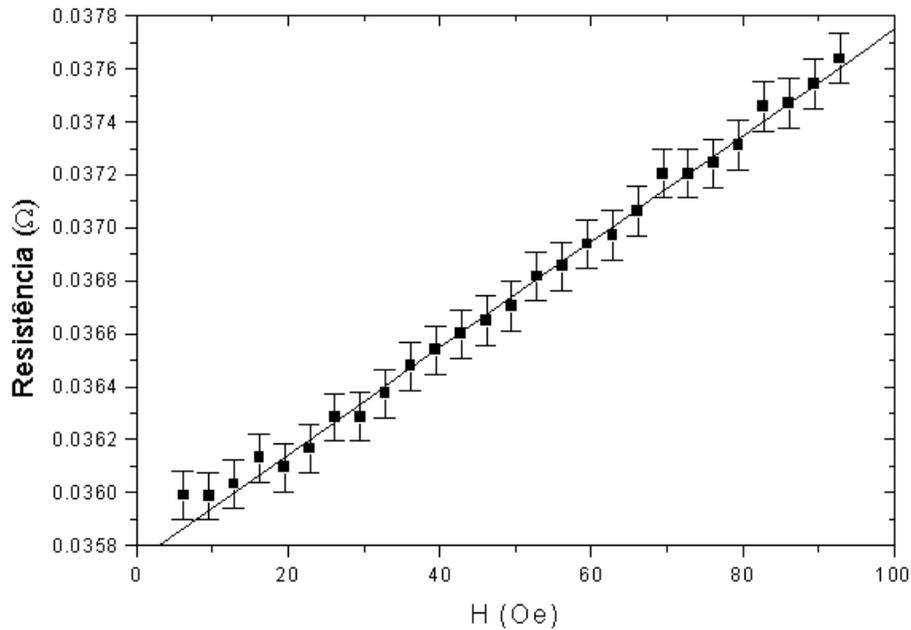


Figura 5.13 – Dependência da magnetoresistência em função do campo magnético aplicado, mostrando a proporcionalidade entre as duas grandezas físicas.

Em síntese, pode-se constatar que para esta composição o material não possa ser utilizado em aplicações que demandem alta performance. No entanto, ele pode ser utilizado como sensor de baixo campo magnético, em função de seu comportamento resistivo linear em função do campo aplicado.

## **CAPÍTULO 6**

### **MODELO DE BEAN PARA ESTIMATIVA DA DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA**

Um aspecto relevante e que define a qualidade do material é o valor da densidade de corrente crítica, que é influenciada por uma característica marcante nos óxidos supercondutores, qual seja: a presença de fraco acoplamento entre os grãos devido a anisotropia. Medidas de magnetização permitem estimar o valor desta densidade de corrente crítica em materiais supercondutores do Tipo II, utilizando-se o modelo de Bean, que passaremos a tratar no presente capítulo bem como, a sua aplicação para estimar densidade de corrente crítica no material utilizado no presente trabalho.

#### **6.1 DEMONSTRAÇÃO DO MODELO DE BEAN PARA ESTIMATIVA DA DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA**

As supercorrentes relacionam-se com o campo magnético aplicado de acordo com as equações de Maxwell,  $\vec{B}$  onde B representa o campo magnético induzido na amostra e  $J_c$  a densidade de corrente crítica,

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{10} \mathbf{J}_c \quad (2)$$

Em uma amostra de pequena espessura, com o campo magnético paralelo ao seu comprimento, podemos desprezar o fator de desmagnetização que é um parâmetro a ser adicionado ao campo induzido devido a presença de pólos magnéticos na superfície da amostra magnetizada. Este fator possui uma dependência com a geometria da amostra e pode ser desprezado quando a sua espessura é muito menor do que o seu comprimento [10,24].

Portanto, atendidas as condições descritas anteriormente, pode-se simplificar a equação acima da seguinte maneira:

$$\frac{dB}{dr} = \frac{4\pi}{10} J_c, \quad -d/2 < r < d/2 \quad (3)$$

onde  $r$  representa a espessura. Pela definição de magnetização esta pode ser expressa no sistema CGS como

$$-4\pi M = H - B \quad (4)$$

onde H representa o campo magnético aplicado. A magnetização da amostra pode ser obtida através do cálculo da média do seu volume

$$-4\pi M = \frac{\int (H-B) dV}{\int dV} \quad (5)$$

No caso de uma amostra com espessura fina, a situação descrita acima pode ser simplificada por

$$-4\pi M = \frac{1}{d} \int_{-\frac{d}{2}}^{+\frac{d}{2}} (H-B) dr \quad (6)$$

Combinando as equações (3) e (6) pode-se obter a magnetização para um material supercondutor de espessura fina durante o aumento e a diminuição do campo magnético aplicado a qual é dada por:

$$-4\pi M^+ = (1/4) (4\pi/10) J_c d \quad (7)$$

$$4\pi M^- = (1/4) (4\pi/10) J_c d \quad (8)$$

Combinando estas duas equações teremos:

$$-4\pi(M^+ - M^-) = (1/2) (4\pi/10)J_c d \quad (9)$$

Finalmente pode-se determinar  $J_c$  da seguinte maneira:

$$J_c = 20\Delta M/d \quad (10)$$

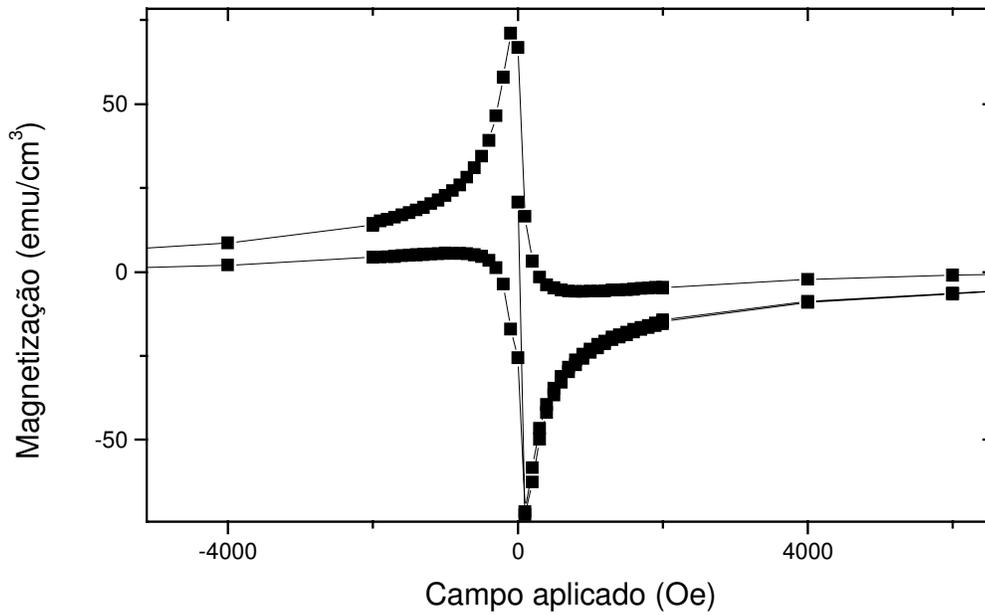
Em síntese, a equação (10) permite estimar o valor de  $J_c$  dentro do grão através da curva de magnetização ou loop de histerese e da espessura da amostra [10,11,24].

Esta técnica será aplicada no trabalho para estimar a corrente crítica intragranular das amostras obtidas.

## **6.2 MEDIDAS DE DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA UTILIZANDO O MODELO DE BEAN**

Nesta seção será apresentado o resultado obtido para o valor da densidade de corrente crítica, utilizando o modelo de Bean para a amostra  $Y_{0.96}Ta_{0.04}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ , cujo tratamento térmico de texturização foi realizado pelo processo *melt texturing* sem gradiente de temperatura, com taxa de resfriamento através do patamar peritético de  $1^\circ C/h$ .

A figura 6.1 representa a curva de histerese magnética (MxH) para a amostra com dimensões 6.2mm x 3.4mm x 1.4mm.



*Figura 6.1 – Loop de Histerese Magnética para a amostra texturizada pelo processo melt texturing sem gradiente de temperatura.*

Verifica-se pela curva que o valor de  $\Delta M$  é de  $100 \text{ emu/cm}^3$  e como a espessura da amostra é de 0.14cm podemos aplicar a equação:

$$J_c = 20(\Delta M/d) = 20(100/0.14) = 14286 \text{ A/cm}^2$$

Este valor cuja ordem de grandeza encontra-se em torno de  $10^4$  A/cm<sup>2</sup> apresenta-se bastante razoável, considerando que o material em análise, trata-se de um *bulk*.

## CAPÍTULO 7

### ESTUDO DA MISTURA ENTRE AS FASES Y123 E $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$

Após comprovação experimental da não solubilidade do tântalo no composto Y123, através do refinamento dos parâmetros de rede para diferentes concentrações de tântalo, foi possível verificar que os valores dos parâmetros “a”, “b” e “c” em função dessas diferentes concentrações de Ta permaneceram praticamente constantes. Torna-se, então, imprescindível comprovar que a redução do patamar peritético de formação da fase supercondutora Y123 pode estar associada a propriedade coligativa advinda da presença no composto supercondutor Y123, da fase  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$  (YTaBa). Para comprovar tal assertiva, este capítulo discorrerá sobre os efeitos provenientes da mistura entre as fases Y123 pura e a fase  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$ .

## 7.1 PROPRIEDADES COLIGATIVAS DE MISTURA ENTRE FASES

Este item tem por objetivo mostrar que uma mistura entre uma determinada fase A, com potencial químico definido  $\mu_A$  com uma outra fase B, com potencial químico  $\mu_B$ , pode provocar uma redução do ponto de fusão da fase A [29].

Considerando que A(s) representa a fase A solidificada e A(l) representa a mesma fase no estado líquido e B um soluto, em uma condição de equilíbrio dessa mistura, teremos a seguinte relação [29]:

$$\mu_A(s) = \mu_A(l) + RT \ln X_A$$

(11)

onde  $X_A$  representa a fração molar do solvente.

Considerando a soma  $X_A + X_B = 1$ , onde  $X_B$  representa a fração molar do soluto, podemos reescrever a equação anterior da seguinte forma:

$$\mu_A(s) = \mu_A(l) + RT \ln (1 - X_B)$$

(12)

No caso de  $X_B$  ser igual a zero, o que representaria a ausência de soluto, teríamos  $\mu_A(s) = \mu_A(l)$  [29].

Para uma substância pura, o potencial químico pode ser representado como  $\mu = G/\text{mol}$ , onde  $G$  representa a energia livre de Gibbs, cuja variação depende da entalpia e da entropia no sistema, sendo dada pela seguinte relação [29]:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

(13)

Dividindo a equação (13) por  $RT$ , temos:

$$\Delta G/RT = \Delta H/RT - T \Delta S/RT$$

(14)

$$\Delta G/RT = \Delta H/RT - \Delta S/R$$

(15)

Quando  $X_B$  é igual a zero, não teremos variação do potencial químico da fase A e conseqüentemente não haverá variação da energia livre de Gibbs.

Podemos, então, reescrever a equação anterior da seguinte forma:

$$0 = \Delta H/RT^* - \Delta S/R$$

(16)

onde  $T^*$  é a temperatura de fusão da fase A na ausência de soluto.

Considerando a presença do soluto, podemos reescrever a equação (12) da seguinte forma:

$$(\mu_A(s) - \mu_A(l))/RT = \ln(1 - X_B)$$

(17)

mas,

$$(\mu_A(s) - \mu_A(l))/RT = \Delta G/RT = \Delta H/RT - \Delta S/R$$

(18)

então,

$$\ln (1- X_B) = \Delta H/RT - \Delta S/R$$

(19)

Substituindo a equação (16) na (19) teremos:

$$\ln (1- X_B) = \Delta H/RT - \Delta H/RT^*$$

(20)

$$\ln (1- X_B) = \Delta H/R( 1/T - 1/T^*)$$

(21)

Para valores de  $X_B \ll 1$  podemos considerar  $\ln (1- X_B) \cong X_B$

$$X_B = \Delta H/R [(T^* - T)/T^*T]$$

(22)

Quando T é aproximadamente igual a T\* podemos reescrever a equação anterior como:

$$X_B = \Delta H/R (\Delta T/T^2)$$

(23)

Portanto, podemos definir a variação da temperatura de fusão da fase A em função da fração molar do soluto como:

$$\Delta T = \text{constante} \cdot X_B$$

(24)

onde,

$$\text{Constante} = RT^{*2}/\Delta H$$

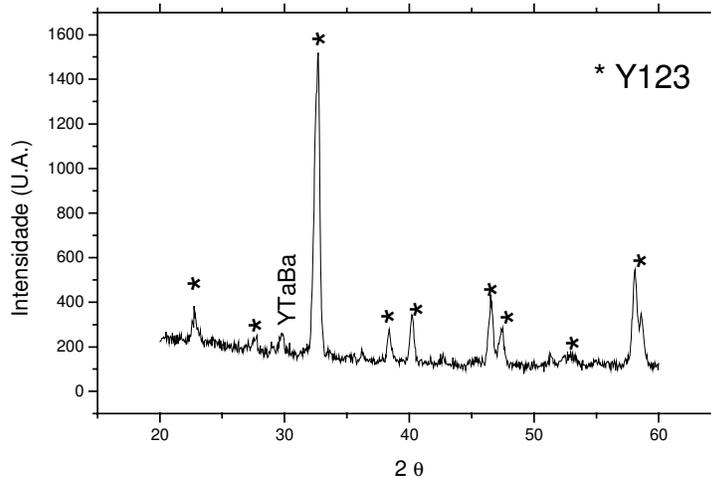
(25)

Assim, se o efeito da propriedade coligativa é observado, a variação da temperatura deverá apresentar uma dependência linear com a concentração do soluto.

## **7.2 EFEITO DA MISTURA ENTRE AS FASES Y123 E YTaBa**

Com o objetivo de analisar o efeito da mistura entre as fases Y123 e YTaBa, foram produzidas amostras provenientes dessa mistura nas proporções de 2%, 3% e 4% em peso, de acordo com os procedimentos experimentais descritos anteriormente. Para a amostra com 2% em peso da fase YTaBa, pode-se observar que aparecem no difratograma picos

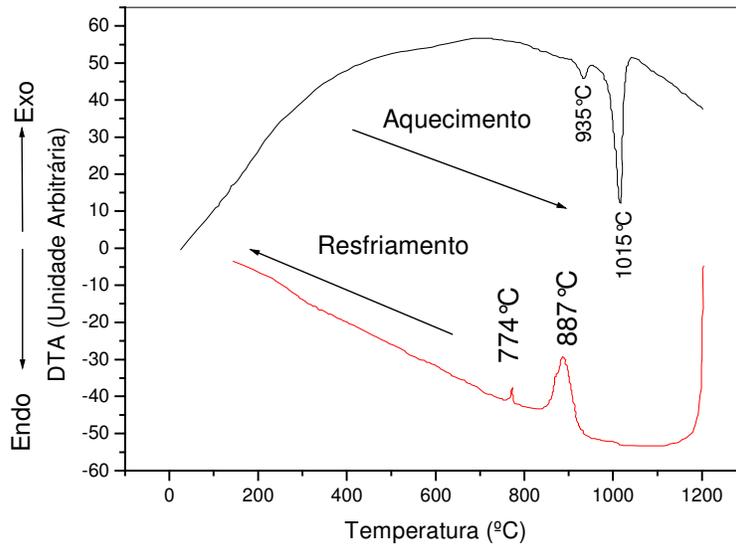
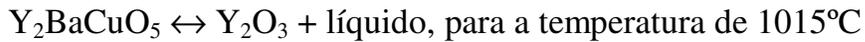
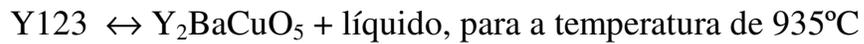
indexados como pertencentes ao composto supercondutor Y123 e à fase YTaBa, conforme indicado na figura 7.1.



*Figura 7.1 – Difratoograma da amostra com 2% em peso da fase YTaBa, mostrando que todos os picos podem ser indexados como pertencentes ao composto supercondutor Y123 e à fase YTaBa.*

Para comprovar a queda do patamar peritético, foram feitas análises térmicas através de DTA para uma mistura de 4% em peso da fase YTaBa, onde podem ser observados, na figura 7.2, dois picos de transformações endotérmicas no aquecimento, quais sejam, 1015°C e 935°C e dois picos de transformações exotérmicas no resfriamento, com histerese nestas transformações. Isto indica que este tipo de transformação está relacionado a uma reação entre uma fase líquida e uma fase sólida.

Uma análise do diagrama de fases (figura 1.2) indica que os picos observados no DTA correspondem a duas transformações peritéticas de decomposição da fase Y123, quais sejam:

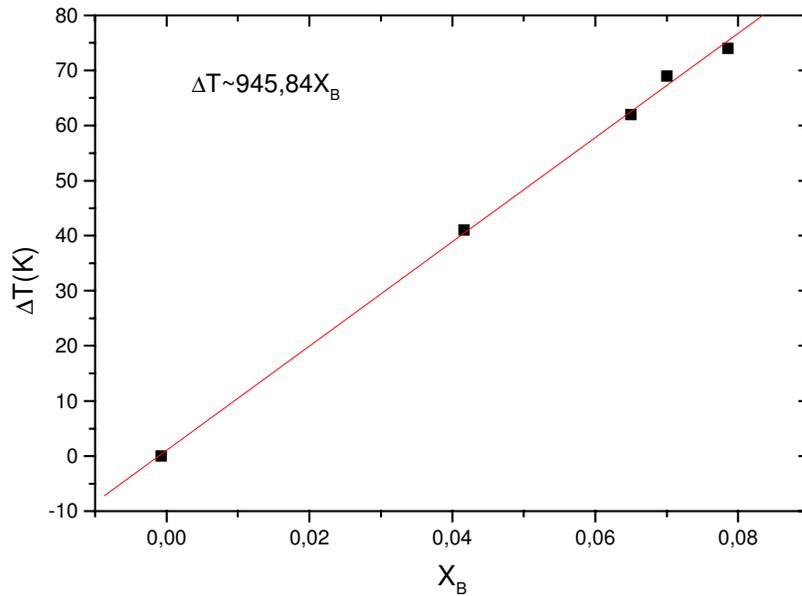


*Figura 7.2 – Análise térmica via DTA da amostra com mistura de 4% em peso da fase YTaBa, mostrando que houve queda nas temperaturas dos patamares peritéticos.*

Em síntese, este resultado mostra que a mistura da fase YTaBa com a fase Y123 provoca uma redução do patamar peritético, a exemplo do que foi mostrado em amostras do tipo  $Y_{1-x}Ta_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , produzidas com adição de tântalo na razão estequiométrica desejada.

Um questionamento a ser proposto consiste na real possibilidade deste comportamento observado no DTA estar relacionado à mistura entre as duas fases. O cálculo termodinâmico apresentado anteriormente mostra que, se este efeito estiver relacionado com a propriedade coligativa devido à mistura entre as duas fases em questão, então, é necessário que a variação da temperatura de transformação peritética seja linear com a concentração da fase YTaBa.

A figura 7.3 mostra tal dependência, ou seja, a variação da temperatura peritética tem dependência linear com a concentração da fase YTaBa.



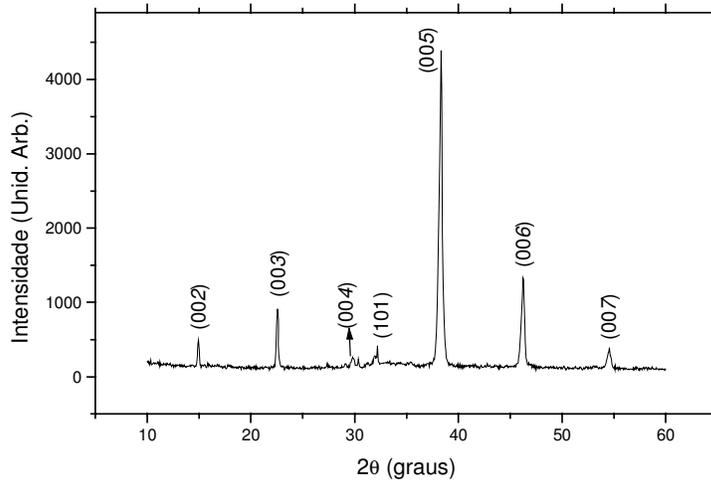
*Figura 7.3 – Variação da temperatura de transformação peritética com a concentração da fase perovskita, demonstrando que a mistura com esta fase promove a redução da temperatura peritética*

Estes resultados deixam claro que a queda do patamar peritético da fase supercondutora Y123 se deve exclusivamente a uma propriedade coligativa, e não pela dopagem de Tântalo no sítio do Ítrio, como se presumia no começo deste trabalho.

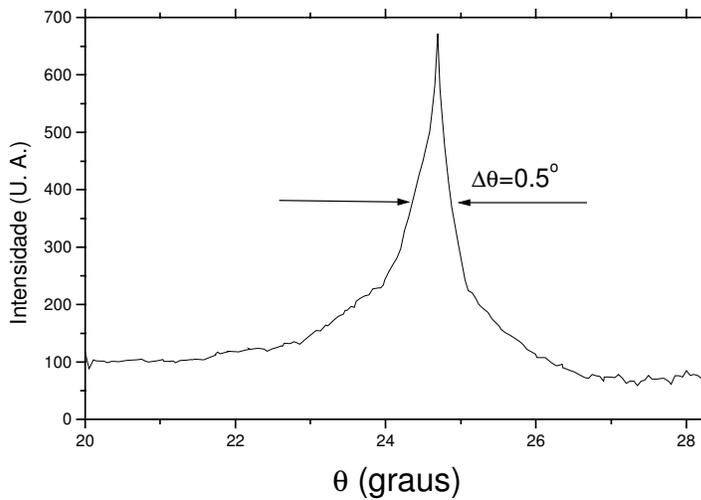
### **7.3 ESTUDO DO PROCESSO DE TEXTURIZAÇÃO APLICADO NAS AMOSTRAS PROVENIENTES DA MISTURA ENTRE AS FASES Y123 E YTaBa**

Uma amostra com 2% em peso da fase YTaBa foi texturizada conforme o procedimento proposto por K. Salama[1], explicado no procedimento experimental. A texturização da amostra é confirmada pelo difratograma mostrado na figura 7.4. Nesta figura, podemos observar todas as reflexões nos planos (00l).

O grau de textura foi avaliado pela varredura  $\omega$  em torno da reflexão de Bragg (005), mostrado na figura 7.5, na qual podemos observar que a largura a meia altura é de aproximadamente  $0.5^\circ$ . *Este resultado mostra que os contornos de alto ângulo não são superiores a  $4^\circ$ , requisito necessário para um supercondutor de alta performance.*



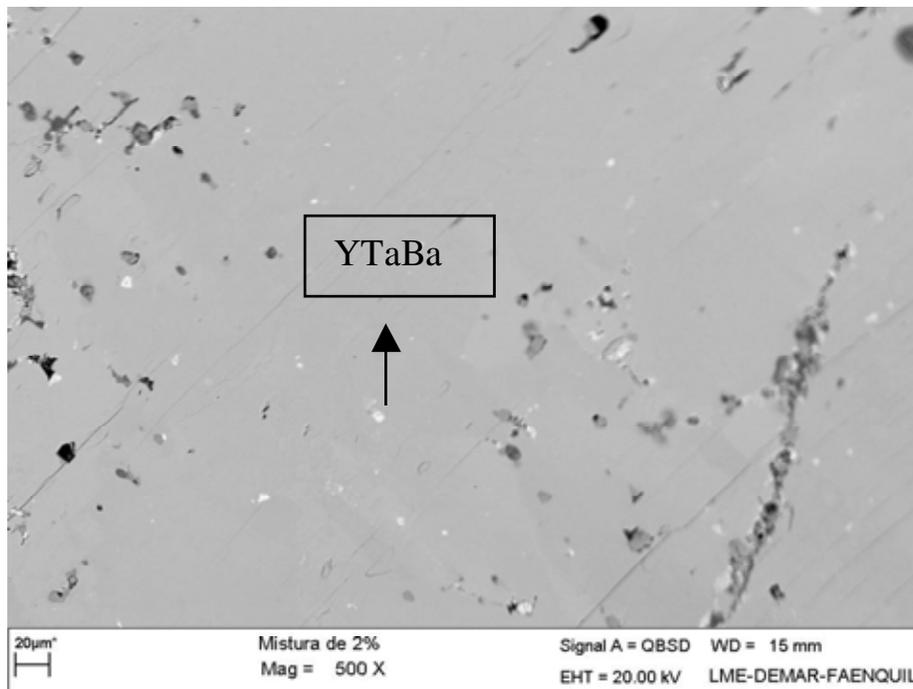
*Figura 7.4 - Difratoograma da amostra texturizada com 2% em peso da fase YTaBa, mostrando que o material está orientado na direção (001).*



*Figura 7.5 - Varredura ômega em torno da reflexão de Bragg (005), para amostra com 2% em peso da fase YTaBa de mistura, mostrando a excelente textura uniaxial atingida pelo material após tratamento de texturização.*

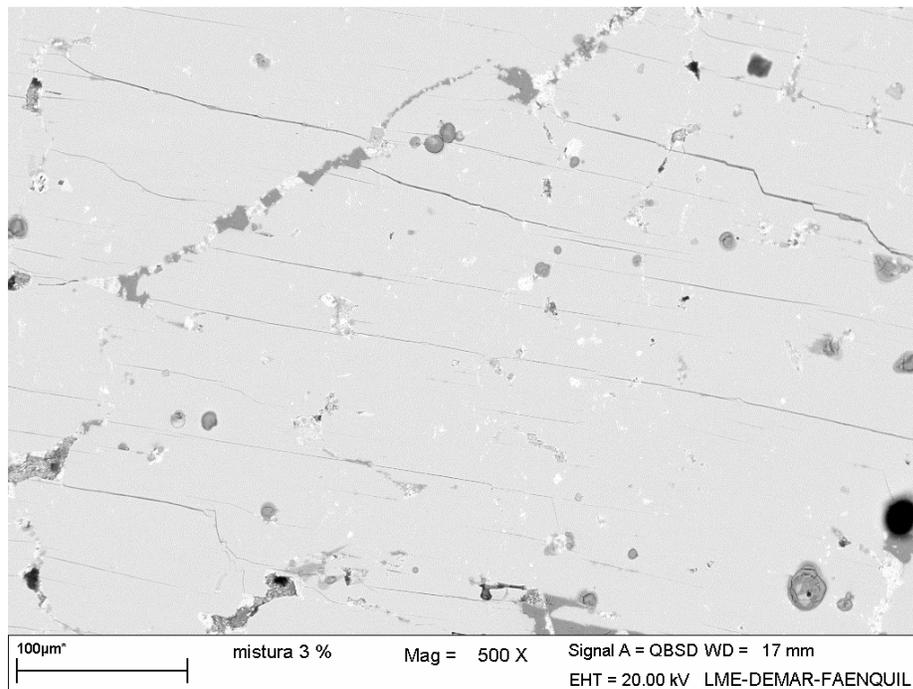
A figura 7.6 mostra uma micrografia da amostra que apresenta a orientação cristalográfica mostrada na figura 7.4. É possível observar uma

excelente densificação atingida pelo material, com a presença reduzida de poros e, além disso, está claro que com a mistura da fase YTaBa no lugar da suposta dopagem de Ta, a distribuição de YTaBa é mais homogênea na matriz supercondutora. Uma análise mais cuidadosa da micrografia apresentada nesta figura através de EDS, mostra apenas a fase supercondutora Y123 e a fase adicional  $(Y,Ta)_{0,5}BaO_3$ . O fato da fase YTaBa ficar homogêneamente distribuída na matriz supercondutora, com tamanho da ordem de micrometros, sugere fortemente que esta fase pode se comportar como centro de aprisionamento de vórtices.



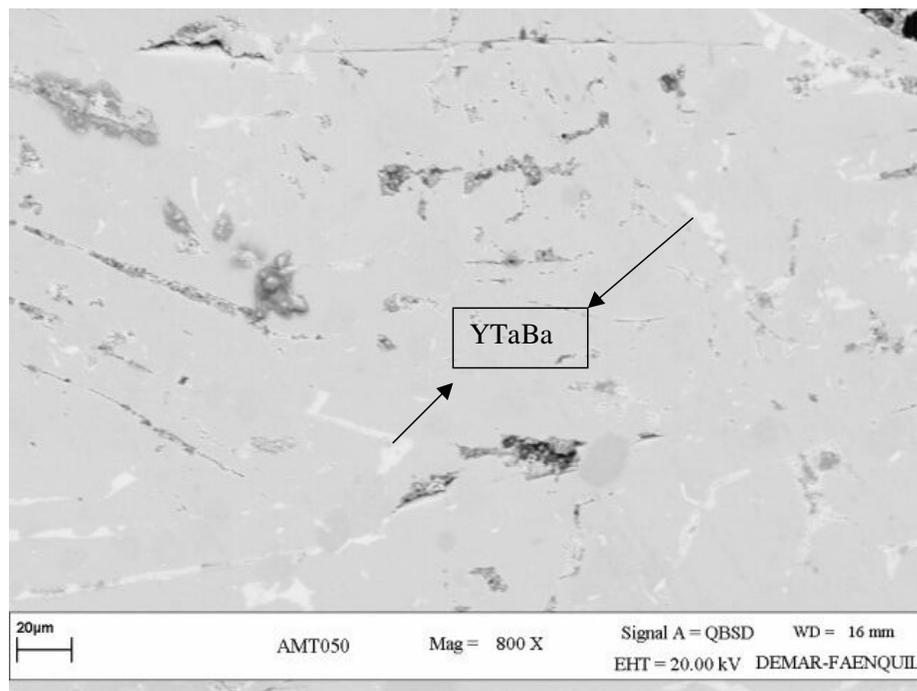
*Figura 7.6 – Micrografia da amostra com 2% em peso da fase YTaBa de mistura, mostrando boa distribuição da fase YTaBa, com tamanho médio de aproximadamente 0,1µm, podendo funcionar com centro de aprisionamento.*

A figura 7.7 mostra uma micrografia de uma amostra com 3% em peso da fase YTaBa. Nesta figura podemos observar novamente a distribuição homogênea da fase YTaBa pela matriz supercondutora. Entretanto, alguns depósitos irregulares com tamanhos superiores ao da figura 7.6 surgem na matriz supercondutora, podendo ter reflexos na dependência da magnetoresistência com o campo magnético aplicado. Além do mais, é verificada maior quantidade de poros e o surgimento de pequena segregação de fase verde ( $Y_2BaCuO_5$ ), indicativo de reação peritética incompleta.



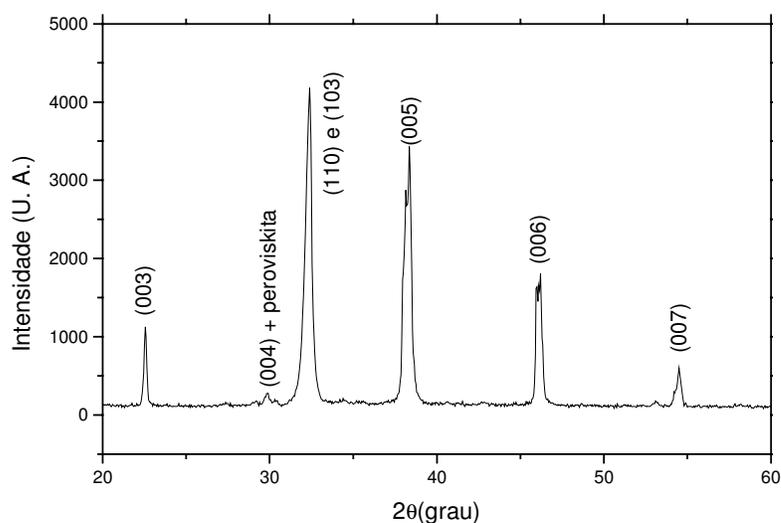
*Figura 7.7 – Micrografia de uma amostra com 3% em peso de mistura da fase YTaBa na fase supercondutora Y123, mostrando a distribuição da fase YTaBa na matriz de Y123, com segregação de fase verde (contraste mais escuro).*

O aparecimento da “fase verde” na micrografia se deve ao fato de que, neste nível de mistura, à temperatura de transformação peritética é inferior a temperatura da amostra anterior com 2% em peso de mistura da fase YTaBa. Na figura 7.8 é mostrada a micrografia de uma amostra com 4% em peso de YTaBa. Nesta figura, podemos observar uma microestrutura mais pobre quando comparada com as amostras das figuras 7.6 e 7.7. É nítida a segregação de “clusters” de YTaBa distribuída de maneira mais heterogênea. Este fato deverá ter reflexos nas propriedades de transporte do material supercondutor, pois existe a presença de *clusters* da fase YTaBa na matriz supercondutora.



*Figura 7.8 - Micrografia da amostra com 4% em peso da fase YTaBa na mistura entre Y123 e YTaBa, mostrando que começa a formar “clusters” desta fase.*

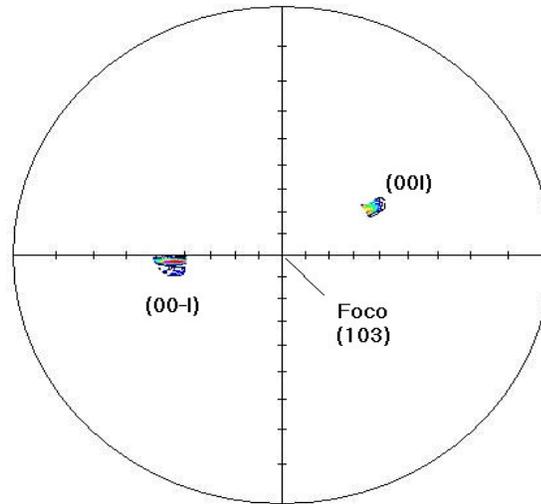
É importante destacar que os difratogramas das amostras de 2% e 3% em peso são semelhantes. Entretanto, o difratograma da amostra com 4% em peso não apresenta o mesmo grau de textura das anteriores, revelando o pico referente aos planos (103) e (110) já bastante intensos como mostra a figura 7.9.



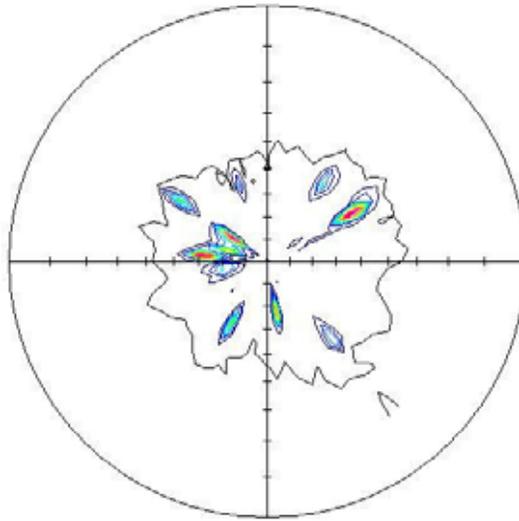
*Figura 7.9 – Difratograma da amostra com mistura de 4% em peso da fase YTaBa, revelando uma textura inferior às outras amostras de 2 e 3% em peso da fase YTaBa na mistura.*

Para verificar o grau de textura biaxial destas amostras (2, 3 e 4% em peso), foram construídas figuras de pólo, num aparelho da Rigaku com goniômetro de textura, no IPEN em São Paulo. Para esta construção, o pólo foi fixado na posição do pico (103). A razão desta escolha está relacionada

com o fato de que os picos da família (101) formam um ângulo de aproximadamente  $45^\circ$  com relação aos planos da família (001), que são os planos de interesse neste trabalho. Nos resultados obtidos para a composição de mistura de 2% em peso da fase YTaBa é bastante clara a textura biaxial revelada pela figura 7.10 (a). Nesta figura, a varredura foi feita de  $40^\circ$  até  $50^\circ$ , com o centro fixado, como dito anteriormente, no plano (103) e assim cada intervalo corresponde ao valor de  $1,25^\circ$ . Desta forma, é fácil verificar que em  $45^\circ$  surgem lóbulos correspondentes aos planos da família (001) perfeitamente simétricos que revelam a excelente textura biaxial atingida nesta amostra. Entretanto, para a amostra com 4% em peso de mistura, cuja varredura foi feita entre  $0^\circ$  e  $90^\circ$ , é possível observar outras contribuições que não são somente contribuições da família (001), conforme apresentado na figura 7.10 (b). Aqui, destacamos que o resultado apresentado pela amostra com 3% em peso de mistura é semelhante ao exibido pela amostra de 2%. Estes resultados sugerem que a melhor mistura, tanto do ponto de vista cristalográfico, quanto do ponto de vista microestrutural, está próxima de 2% em peso de mistura da fase de estrutura perovskita (YTaBa) com a fase supercondutora Y123, pois há uma melhor distribuição da fase adicional pela matriz supercondutora na amostra com 2% em peso e além disso, a amostra com 3% em peso apresenta em sua microestrutura segregação de “fase verde”.



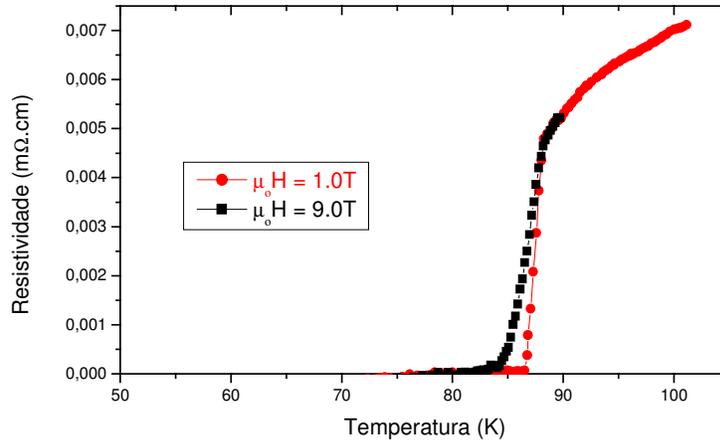
(a)



(b)

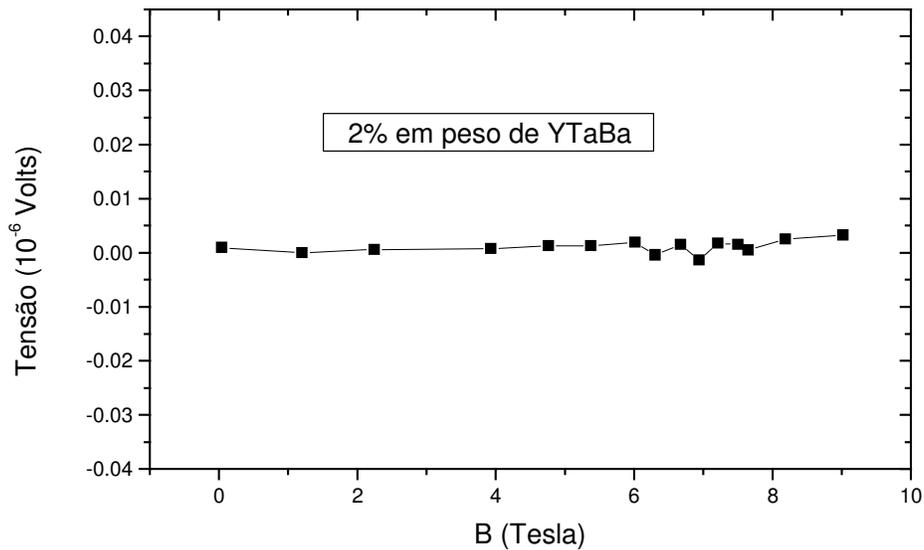
Figura 7.10 – (a) Figura de pólo da amostra com 2% em peso de mistura, revelando excelente textura biaxial e (b) Figura de pólo da amostra com 4% em peso de mistura, mostrando uma textura mais pobre quando comparada a amostra de 2%.

Conforme mencionado anteriormente, uma distribuição mais fina e homogênea da fase YTaBa distribuída na matriz supercondutora, pode proporcionar centros de aprisionamento de vórtices mais efetivos, como no caso da amostra com 2% em peso de mistura. Assim, com o objetivo de verificar a dependência das propriedades de transporte com o nível de mistura da fase de estrutura perovskita YTaBa, todas as amostras foram submetidas à caracterização elétrica, através do método convencional das quatro pontas, com a montagem dos contatos elétricos semelhantes ao descrito no procedimento experimental, e aos descritos para as amostras anteriores. A figura 7.11 mostra o comportamento resistivo de uma amostra com a mistura de 2% em peso da fase YTaBa com campo magnético aplicado de  $\mu_0 H = 1.0T$  e com campo magnético aplicado de  $\mu_0 H = 9T$ . É nítido que a amostra suporta campos relativamente altos sem sofrer um alargamento na transição supercondutora muito significativo. Este fato indica que os segregados da fase YTaBa comportam-se, como era esperado, como centros efetivos de aprisionamento de vórtices



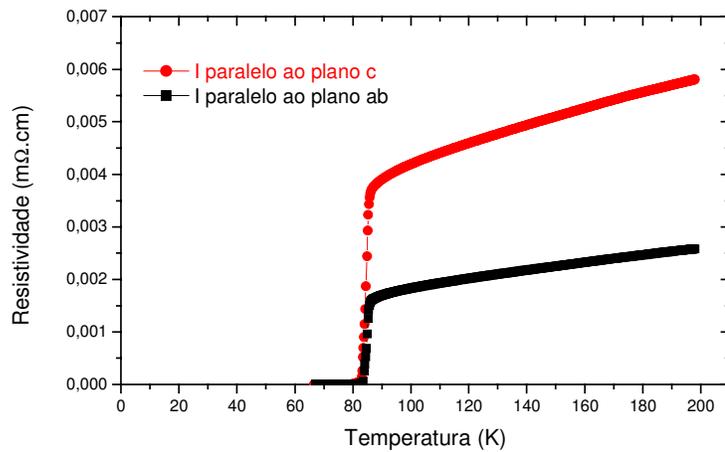
*Figura 7.11 – Dependência da resistência elétrica em função da temperatura e do campo magnético aplicado, para uma mistura de 2%. Esta figura mostra pequena dependência entre a largura de transição e o campo aplicado.*

A figura 7.12 comprova a eficiência da fase YTaBa como centro de aprisionamento de vórtices (pinning center), onde podemos observar que para campos aplicados dentro do intervalo compreendido entre  $0 \leq \mu_0 H \leq 9.0T$ , o material ainda exibe o comportamento supercondutor na temperatura de 77K. Este resultado é bastante superior aos resultados encontrados na literatura com a mistura ou dopagem de outros materiais na fase supercondutora [3-10].



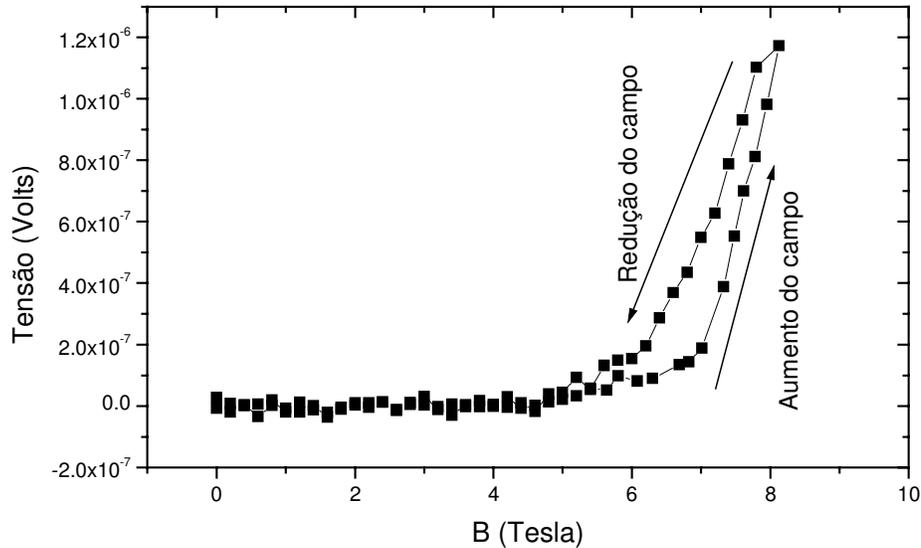
*Figura 7.12 – Dependência da tensão elétrica em função do campo magnético aplicado, variando dentro do intervalo entre  $0 \leq \mu_0 H \leq 9.0T$ , mostrando o estado supercondutor dentro de todo o intervalo de campo magnético medido na temperatura de 77K.*

Uma medida da resistividade em função da temperatura, sem campo magnético aplicado, para as direções de correntes paralelas e perpendiculares ao plano “ab”, para uma amostra com 3% em peso de mistura, é mostrada na figura 7.13. A exemplo do que ocorreu com as amostras supostamente dopadas apresentadas anteriormente, o comportamento resistivo é dependente da direção da corrente aplicada. Estes resultados são consistentes com as medidas de difração de raios X, e de figuras de pólo, que indicam forte orientação cristalográfica.



*Figura 7.13 – Dependência da resistividade com a direção da corrente elétrica aplicada para uma mistura de 3%, mostrando a anisotropia da amostra. Este resultado sugere a forte orientação cristalográfica, consistente com as medidas de difração de raios X.*

Embora o comportamento resistivo indique a excelente qualidade da amostra com 3% de mistura, o comportamento da tensão elétrica em função do campo magnético aplicado é inferior ao da amostra com 2% de mistura. Esta diferença pode ser atribuída à qualidade da microestrutura desta amostra, que é inferior à de 2%. Estes resultados podem ser observados na figura 7.14. Nesta figura, é plotada a dependência da tensão elétrica com o campo aplicado, indicando que em campos da ordem de  $\mu_0 H = 7.0$  T existe uma dissipação que certamente está associada com os movimentos dos vórtices.

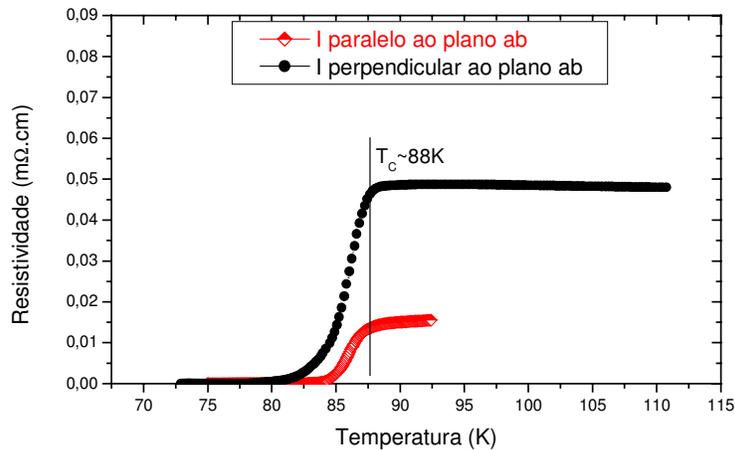


*Figura 7.14 – Curva de histerese do campo magnético aplicado no intervalo entre 0 e  $\mu_0 H = 9.0T$ , mostrando novamente o forte aprisionamento dos vórtices.*

Embora a curva exiba um comportamento dissipativo acima de um campo aplicado igual a 7.0T, o valor de tensão é ainda inferior a 1  $\mu V/cm$ . Este valor é comumente usado como critério de corrente crítica em aplicações, pois a potência dissipada é inferior a microwatts. Além do mais, a histerese é pequena e ocorre no sentido anti-horário, indicativo de vórtices Abrikosov, e, portanto ocorrem na região intragranular, indicando boa conexão entre os grãos de Y123. Este resultado é mais uma forte evidência que a fase YTaBa é eficiente como centro de aprisionamento de vórtices.

A figura 7.15 mostra as medidas do comportamento resistivo em função da temperatura e sem campo aplicado, para correntes paralelas e perpendiculares ao plano “ab”, para uma amostra com 4% em peso de mistura da fase YTaBa. Novamente, os resultados indicam que a amostra foi texturizada. Entretanto, a qualidade de transporte desta amostra é radicalmente diferente das outras misturas (2 e 3% em peso da fase YTaBa). Podemos constatar que a qualidade é inferior tanto na temperatura de transição supercondutora, quanto na largura de transição. Para a direção paralela ao plano “ab” a largura é de aproximadamente 3 K, enquanto para a direção perpendicular ela fica em torno de 7 K. Estes resultados são inferiores às outras misturas devido à qualidade bastante inferior tanto do ponto de vista microestrutural, quanto cristalográfico desta amostra.

De fato, na micrografia apresentada na figura 7.8 são observados *clusters* da fase YTaBa, tanto na região intragranular, quanto nos contornos de grão da fase Y123.

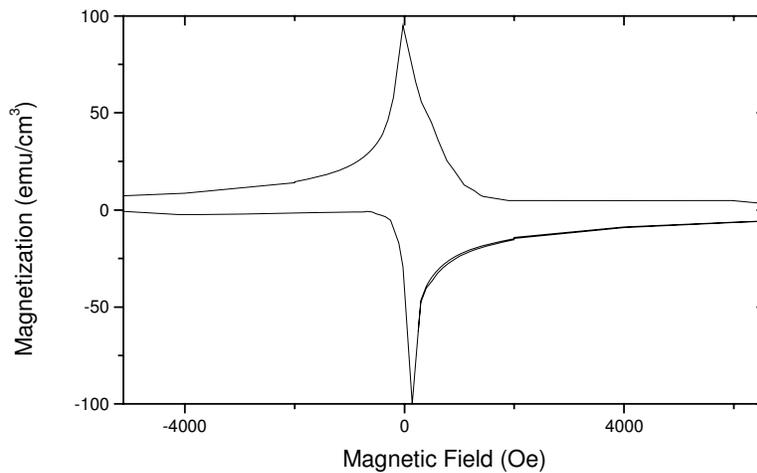


*Figura 7.15 – Resistividade em função da temperatura para correntes aplicadas em direções diferentes, revelando novamente a anisotropia do material. Essas medidas foram feitas numa amostra com 4% de mistura.*

#### **7.4 MEDIDAS DE DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA UTILIZANDO O MODELO DE BEAN NA MISTURA A 2% EM PESO DA FASE YTaBa NA FASE Y123**

Nesta seção será apresentado o resultado obtido para o valor da densidade de corrente crítica, utilizando o modelo de Bean para uma amostra  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , com a mistura de 2% em peso da fase de estrutura perovskita YTaBa. Esta amostra foi escolhida devido aos melhores resultados apresentados, tanto sob o aspecto microestrutural, com uma melhor distribuição da fase YTaBa pela matriz supercondutora, quanto nas propriedades de transporte de corrente, reportadas anteriormente.

As medidas de magnetização foram feitas no Instituto de Física da Unicamp, num Magnetômetro SQUID da Quantum Design e os resultados obtidos são apresentados na figura 7.16 em uma curva de histerese magnética (MxH) para a amostra com dimensões 10.0mm x 2.0mm x 0.20mm.



*Figura 7.16 – Loop de Histerese Magnética para uma amostra texturizada com 2% de mistura de YTaBa.*

Verifica-se pela curva que o valor de  $\Delta M$  é da ordem de 200 emu/cm<sup>3</sup> para campo nulo e, como a espessura da amostra é de 0.02cm, podemos aplicar a equação (9):

$$J_c = 20(\Delta M/d) = 20(200/0.02) \sim 200000 \text{ A/cm}^2$$

Este valor em torno de  $2 \times 10^5$  A/cm<sup>2</sup> é bastante razoável, considerando os resultados apresentados na literatura para Y123 texturizado que apresentam valores da mesma ordem de grandeza [23]. Este valor tão alto confirma que a fase YTaBa de estrutura perovskita, distribuída homogeneamente pela matriz supercondutora, funciona como excelente centro de aprisionamento de vórtices, além de diminuir significativamente a temperatura de transformação peritética da fase supercondutora Y123.

Esta propriedade coligativa, que afeta o equilíbrio termodinâmico da fase Y123, fazendo com que a temperatura de transformação peritética caia significativamente, aponta para a possibilidade de se fazer materiais ainda mais texturizados utilizando a técnica de semente. Para isto, a semente utilizada para a texturização, seria a própria fase Y123 pura colocada sobre uma mistura de Y123 pura com YTaBa, como por exemplo a 2% em peso de YTaBa na mistura. Isto seria possível, pois a fase Y123 sem mistura possui uma temperatura de transformação peritética de 1020°C ao ar, que é portanto superior a Y123 + 2% de YTaBa a qual apresenta uma temperatura de transformação próxima de 940°C. O que certamente significaria um certo avanço em texturização de amostras “bulk”, que hoje usam como sementes amostras de estequiometria NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, por apresentarem temperatura de transformação peritética maior que Y123

pura. Com a utilização da própria Y123 como semente, o crescimento ocorreria como uma espécie de homoepitaxia.

## CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho, inicialmente, baseavam-se na assertiva de que ocorria a dopagem de Tântalo no sítio do Ítrio da fase supercondutora Y123, seguindo a seguinte razão estequiométrica  $Y_{1-x}Ta_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Medidas de resistividade em função da temperatura revelaram que não havia uma alteração na temperatura crítica de transição do referido material. Entretanto, o resultado significativo observado é a diminuição sistemática da temperatura de transformação peritética. Um outro aspecto importante consiste na formação de uma fase adicional de composição  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$ , descoberta pela análise de EDS, a qual fica homoganeamente distribuída pela matriz supercondutora e que poderia funcionar como centro de aprisionamento de vórtices. No entanto, os resultados de refinamento de parâmetros de rede, apresentados no capítulo 4, não apresentam evidência de que esta dopagem esteja ocorrendo. Este resultado portanto aponta para um efeito de mistura da fase  $Y_{0.5}Ta_{0.5}BaO_3$  (YTaBa) com a fase Y123 (propriedade coligativa) comprovada e discutida no capítulo 7.

Assim, a mistura da fase YTaBa com a Y123 mostrou-se mais eficiente, tanto do ponto de vista de texturização quanto do ponto de vista de centros eficientes de aprisionamento de vórtices.

Isto ocorre pois, a mistura das fases permite um controle mais eficiente da microestrutura apresentada no capítulo 7. Finalmente, os

resultados mostram que é possível obter materiais de altíssima qualidade para aplicação tanto em levitação magnética quanto em transporte .

## **PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como a mistura da fase supercondutora Y123 com a fase de estrutura perovskita YTaBa provoca uma diminuição acentuada na temperatura de transformação peritética da fase supercondutora, é possível realizar a texturização utilizando sementes da própria fase Y123 pura, pois esta apresenta uma temperatura peritética superior à da mistura. Usando para isto o processo *Top Seed Melt Growth* que foi discutido no capítulo 2. Desta forma, o processo de orientação se daria como uma espécie de homoeptaxia, pois a orientação seria promovida pela própria fase, além de reduzir significativamente o tempo de texturização. Por isto, trabalhos futuros podem explorar esta hipótese, através do crescimento de sementes de boa qualidade da fase Y123, uma vez que a mistura foi bem compreendida neste trabalho.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. K Salama, V. Selvamanickam, L. Gao and K. Sun, Appl. Phys. Letter, 54 (23), pp 2352 - 2354, 1989.
- [2]. Y.Zhao, C.H. Cheng, Journal of Applied Physics, Vol. 93, N° 04, pp . 2292 - 2294, 2003.
- [3]. Paul J. McGinn, Weihua Chen, Naiping Zhu, Journal of Metal, 1991.
- [4]. V.R. Todt, S. Sengupta, D.J. Miller, Appl. Superconductivity, Vol. 3, pp. 175 – 185 (1995).
- [5]. M. Morita, M. Tanaka, S. Takebayashi, K. Kimura, K. Miyamoto, K. Sawano, Jpn. J. Appl. Phys. 30 (1991) L813.
- [6]. R.F. Jardim. Tese de Doutorado. “Efeitos da substituição de Cu por Mn no composto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ”, UNICAMP, SP, 1989.
- [7]. Galasso, Flinchbaugh, Layden, Journal of Chemistry Physics., Vol. 44, pp. 2703,1999.
- [8]. S. Martin, A. T. Fiory, R. M. Fleming, G. P. Espinola, A.S. Cooper, Apply Physics Letters, Vol. 54, pp. 72 – 74, 1989.
- [9]. D. P. Norton, A. Goyal, J. D. Budai, D. K. Christen, D. M. Kroeger, E.D. Specht, Qing He, B. Saffian, Science, Vol. 274, pp. 755 – 757 (1996).

- [10]. R. B. Goldfarb, M. Lelental, C. A. Thompson, Office of Naval Research Workshop on Magnetic Susceptibility of Superconductors and other Spin Systems, Berkeley Springs, West Virginia, 1991.
- [11]. T. Mochida, N. Sakai, S. Yoo, M. Murakami, *Physica C*, Vol.366, pp.229 – 237 (2002).
- [12]. E. H. Brandt, J. Vanacken, V. Moshchalkov, *Physica C*, Vol. 369, pp.1-9 (2002).
- [13]. S.K. Chen, L. Zhou, K.G. Wang, X.Z. Wu, P.X. Zhang, Y. Feng, *Physica C*, Vol. 366, pp 190 – 194, 2002.
- [14]. X.W. Zou, Z.H. Wang, T. Yang, H. Zhang, J. Fang, Z. Huang, L. Qiu, J.L. Chen, S. Y. Ding, *Physica C*, Vol. 366, pp. 195 – 202 (2002).
- [15]. F. Delorme, C. Harnois and I. Monot-Laffez, *Supercond. Sci. Technol.* 16, pp. 1240-1245 (2003).
- [16]. X.W.Zou,H.Zhang, *Materials Letters* Vol. 42, pp. 171 – 174 (2000).
- [17]. M. Murakami, M. Morita, K. Dot, K. Miyamoto, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 28, pp. 1189 – 1194 (1989).
- [18]. B. Okai, A. Ono, T. Mitsuhashi, *Physica C*, Vol. 366, pp. 164 – 168, 2002.
- [19].T. Leventouri, F.D. Medina, B.D. Landreth, *Solid State Communications*, Vol. 85, pp. 675 – 679, 1993.

- [20]. A. Hu, N. Sakai, K. Ogasawara, M. Murakami, *Physica C*, Vol. 366, pp. 157 – 163, 2002.
- [21]. J. E. Evetts, *IEEE Transaction on Magnetics*, Vol. 19, N° 03, pp. 1109 – 1119, 1983
- [22]. M. B. Field, D.J. Miller, *Physica C*, Vol. 384, pp. 377 – 382, 2003.
- [23]. L. Porcar, D. Bourgault, J.M. Barbut, M. Barrault, P. Germi, R. Tournier, *Physica C*, Vol. 275, pp. 293 – 298, 1997.
- [24]. J. R. Lavery, Z.X. Shen, N.McN. Alford, T.W. Button, A. D. Caplin, S.M. Cassidy, D.G. McCartney, R.J. Pollard, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 27, N° 2, pp. 1503 – 1505, 1991.
- [25]. V.R. Todt, X.F. Zhang, D.J. Miller, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Vol. 07, N° 02, pp. 1801 – 1804, 1997.
- [26]. A.E. Carrillo, T. Puig, J. Plain, J. Figueras, X. Obradors, *Physica C*, Vol. 336, pp. 213 – 226, 2002.
- [27]. Ravi – Persad Sawh, Roy Weinstein, Drew Parks, Alberto Gandini, Yanru Ren, Irene Rusakova, *Physica C*, Vol. 383, pp. 411 – 416, 2003.

- [28].A. J. S. Machado. Tese de Doutorado. “Síntese de filmes supercondutores do sistema Y-Ba-Cu-O via eletrodeposição”, FAENQUIL, SP, 2000.
- [29]. ATKINS P.W. “Físico-Química”. Vol. 01, 6ª ed., pp. 138-140, editora LTC, RJ, 1999.
- [30]. W. Kraus, G. Nolze, J. Appl. Cryst. 29 (1996) 301.