

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

**SÍNTESE DO SUPERCONDUTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ POR
REAÇÃO DE COMBUSTÃO**

RAFAEL HENRIQUE BASI

SÃO CARLOS -SP
2024

SÍNTESE DO SUPERCONDUTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida

Coorientadora: Dra. Laís Pacheco Caminata

São Carlos-SP
2024



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Rafael Henrique Basi

RA: 759014

TÍTULO: Síntese do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ por reação de combustão

ORIENTADOR(A): Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida

CO-ORIENTADOR(A): Dra. Laís Pacheco Caminata

DATA/HORÁRIO: 02/02/2024, 10h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida	10	10
Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli	10	10
Média	10	10

BANCA – ASSINATURAS:

Profa. Dra. Juliana Mara Pinto de Almeida

Documento assinado digitalmente
gov.br JULIANA MARA PINTO DE ALMEIDA
Data: 02/02/2024 18:53:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Marcio Raymundo Morelli

Documento assinado digitalmente
gov.br MARCIO RAYMUNDO MORELLI
Data: 03/02/2024 16:03:54-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

RESUMO

A supercondutividade, que é caracterizada pela resistência nula e pela capacidade de repelir fluxos magnéticos, tem encontrado aplicações em armazenamento eficiente de energia, na produção de ímãs avançados e no desenvolvimento de tecnologias de levitação. Entretanto, a utilização prática dos supercondutores é ainda limitada por conta da necessidade do controle da temperatura para que o estado de supercondutividade seja mantido. A maioria dos supercondutores que apresentam uma temperatura crítica relativamente alta, é formada por óxidos complexos, como o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, que possui temperatura crítica superior ao ponto de liquefação do nitrogênio. A síntese convencional desses óxidos normalmente envolve altos gastos energéticos e longos períodos de tratamentos térmicos. Desse modo, surge também a necessidade de aprimoramento dos métodos de obtenção destes materiais. Um método muito promissor nesse sentido é a síntese por combustão em solução, que tende a produzir pós homogêneos e com alto controle estequiométrico. Diante disso, este trabalho estudou a realização da síntese do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pelo método de combustão em solução, empregando dois combustíveis diferentes: ácido cítrico e ureia. Os efeitos de cada combustível no processo de síntese e nas características do material final foram analisados. A síntese de combustão transformou os precursores em pós de diferentes características com base no combustível usado. A etapa de calcinação, realizada a 930°C mostrou uma considerável eficácia na obtenção da fase ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Isso foi um excelente resultado, uma vez que foi realizada em atmosfera aberta, dispensando o uso de gás oxigênio durante a síntese. A sinterização a 950°C promoveu a eliminação de fases secundárias das amostras produzidas com ureia. As pastilhas produzidas com ambos os combustíveis apresentaram a formação significativa da fase de interesse, o que possibilitou a observação do efeito Meissner pelo teste de levitação.

Palavras-chave: Supercondutividade. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Combustão. Meissner.

ABSTRACT

Superconductivity, characterized by zero resistance and the ability to repel magnetic flux, has found applications in efficient energy storage, the production of advanced magnets, and the development of levitation technologies. However, the practical use of superconductors is still limited due to the need for temperature control to maintain the superconducting state. Most superconductors with a relatively high critical temperature are complex oxides, like $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, which has a critical temperature above the liquefaction point of nitrogen. The conventional synthesis of these oxides typically involves high energy expenditures and long periods of thermal treatments. Thus, there is a need to improve the methods of obtaining these materials. A very promising method in this regard is solution combustion synthesis, which tends to produce homogeneous powders with high stoichiometric control. Accordingly, this work studied the synthesis of the superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by the solution combustion method, using two different fuels: citric acid and urea. The effects of each fuel on the synthesis process and the characteristics of the final material were analyzed. The combustion synthesis transformed the precursors into powders with different characteristics based on the fuel used. The calcination step, carried out at 930°C , showed considerable efficacy in obtaining the orthorhombic phase of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. This was an excellent result, given that it was performed in an open atmosphere, eliminating the need for oxygen gas during synthesis. Sintering at 950°C promoted the elimination of secondary phases from the samples produced with urea. Tablets produced with both fuels demonstrated significant formation of the phase of interest, enabling the observation of the Meissner effect through the levitation test.

Keyword: Superconductivity. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Combustion. Meissner.

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A	Cátion na estrutura perovskita
ABX_3	Fórmula química básica da estrutura do tipo perovskita
AC	Ácido cítrico
Å	Ångström
B	Densidade de fluxo magnético
B	Cátion na estrutura perovskita
Ba	Bário
$BaCO_3$	Carbonato de bário
$Ba(NO_3)_2$	Nitrato de bário
BCS	Teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer
C	Carbono
$C_6H_8O_7$	Ácido cítrico
CH_4N_2O	Ureia
CO	Monóxido de carbono
CO_2	Dióxido de carbono
Cu	Cobre
CuO	Óxido de cobre (II)
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	Nitrato de cobre (III) trihidratado
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de raios x por dispersão de energia
FeAs	Arsenieto de ferro
F_m	Força magnética
g	Gramas
H	Hidrogênio
H	Campo magnético
H_c	Campo magnético crítico
H_{c1}	Campo magnético crítico 1
H_{c2}	Campo magnético crítico 2
H_2O	Molécula de água
h	Horas
HTSC	Supercondutores de alta temperatura crítica

J	Densidade de corrente
J_c	Densidade de corrente crítica
K	Kelvin
km	Quilômetro
kW	KiloWatt
kV	Kilovolt
κ	Parâmetro de Ginzburg-Landau
LCE	Laboratório de Caracterização Estrutural - DEMa/UFSCar
La	Lantânio
$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	Óxido de lantânio-bário-cobre
λ	Profundidade de penetração do campo magnético
M	Magnetização
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MRI	<i>Magnetic Resonance Imaging</i>
<i>maglev</i>	<i>Magnetic levitation transport</i>
min	Minutos
mm	Milímetros
N	Nitrogênio
N_2	Gás nitrogênio
NH_2	Grupo funcional amina
NH_4OH	Hidróxido de amônio
NO^{3-}	Ânion nitrato
O	Oxigênio
P	Força peso
pH	Potencial hidrogeniônico
p	Momento magnético do elétron
R	Resistência elétrica
ρ	Resistividade elétrica
ρ_0	Resistividade residual
SCS	Síntese por combustão em solução
SE	Elétrons secundários
SHS	Síntese de combustão auto-sustentada
σ	Condutividade elétrica
T	Temperatura

T_c	Temperatura crítica
U	Ureia
X	Ânion na estrutura perovskita
Y	Ítrio
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Nitrato de ítrio (III) hexahidratado
Y_2O_3	Óxido de ítrio
$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	Óxido de ítrio-bário-cobre
Y123	Óxido de ítrio-bário-cobre $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
YBCO	Óxido de ítrio-bário-cobre $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
Φ	Razão de equivalência
Φ_{ac}	Razão de equivalência do experimento com ácido cítrico
Φ_u	Razão de equivalência do experimento com ureia
δ	Deficiência de oxigênio
θ	Ângulo de difração
Ω	Ohm
ξ	Comprimento de coerência
$^{\circ}C$	Graus Celsius

SUMÁRIO

ATA DE DEFESA	1
RESUMO	2
ABSTRACT	3
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	4
SUMÁRIO	7
1 INTRODUÇÃO	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
2.1 Condutividade e resistividade	10
2.2 Supercondutividade	12
2.2.1 Efeito Meissner	14
2.2.2 Teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)	16
2.2.3 Tipos de supercondutores	18
2.2.4 Supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC)	20
2.3 Óxido de Ítrio-Bário-Cobre (YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ})	23
2.4 Síntese de supercondutores cerâmicos	26
2.5 Síntese por combustão em solução (SCS)	26
2.5.1 Precusores metálicos	27
2.5.2 Combustível	28
2.5.3 Razão entre combustíveis e precusores metálicos	28
2.5.4 Influência do pH	29
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais	30
3.2 Síntese dos pós por combustão em solução	31
3.2.1 Tratamento térmico (calcinação)	33
3.2.2 Conformação e sinterização	34
3.3 Caracterização dos pós e pastilhas	35
3.3.1 Difração de raios X (DRX)	35
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
3.3.3 Teste de levitação	36
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Análise da síntese de combustão em solução	38
4.2 DRX dos pós obtidos após a combustão	39
4.3 Análise da calcinação	41
4.4 DRX das pastilhas sinterizadas	44
4.5 Morfologia dos pós calcinados e pastilhas sinterizadas	46
4.6 Espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS)	49
4.7 Verificação do efeito Meissner	52
5 CONCLUSÕES	54
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	56
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1 INTRODUÇÃO

Quando certos materiais são submetidos a condições de temperatura e pressão específicas, o estado de supercondutividade pode ser alcançado. A primeira notável propriedade apresentada neste estado é a resistividade nula ($\rho = 0$), ou seja, capacidade de conduzir eletricidade sem perdas devido à resistência elétrica. Em segundo lugar, os materiais em estado supercondutor exibem o efeito Meissner, um fenômeno caracterizado pela repulsão completa do fluxo magnético. Isso implica na perfeita diamagnetização do material ($B = 0$), impedindo que o campo magnético penetre em seu interior [1].

Essas características únicas tornam os supercondutores materiais de grande interesse para diversas aplicações tecnológicas. Até o momento, a maior influência dos supercondutores se manifesta na área da saúde, no uso desses materiais em equipamentos de ressonância magnética (MRI). Estes equipamentos utilizam bobinas de fios supercondutores para gerar campos magnéticos intensos e estáveis, essenciais para produzir imagens de alta resolução do interior do corpo humano, sem a necessidade de procedimentos invasivos [2].

Além disso, o princípio da levitação magnética, possibilitada pelo efeito Meissner, é aplicado nos trens *maglev*, desenvolvidos no Japão. Neste contexto, a repulsão magnética gerada pelo efeito Meissner permite que os trens levitem acima dos trilhos, eliminando praticamente todo o atrito entre o trem e a via. A ausência de contato físico com os trilhos aumenta a eficiência e a velocidade máxima dos trens, que podem chegar a 600 km/h. Contudo, os trens *maglev* ainda não foram amplamente adotados para o transporte regular de passageiros devido ao alto custo da utilização de temperaturas criogênicas, empregadas para manter o material em estado supercondutor [2].

Nesse cenário, a aplicabilidade dos supercondutores é restringida devido à necessidade de manter temperaturas extremamente baixas para preservar a supercondutividade. Entretanto, novos óxidos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) continuam sendo estudados. Uma descoberta significativa foi o material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que possui temperatura crítica ($T_c = 93 \text{ K}$) acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K).

Geralmente, os HTSC são óxidos complexos com estruturas tipo perovskita. A síntese convencional desses materiais muitas vezes é demorada e pode resultar em

produtos de baixa pureza, com a presença de fases secundárias indesejadas. Neste contexto, o método de síntese por combustão em solução (SCS) apresenta-se como uma alternativa promissora. A SCS é capaz de produzir pós inorgânicos com alto controle estequiométrico, o que pode facilitar a obtenção de HTSC com maior pureza, potencializando a eficiência e a aplicabilidade desses materiais avançados [3, 4].

Diante disso, este trabalho teve como objetivo a realização da síntese do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pelo método de combustão em solução, empregando dois combustíveis diferentes: ácido cítrico e ureia. Dessa forma, foi analisada a influência de cada um desses combustíveis não apenas no processo de síntese em si, mas também nas características finais do material produzido.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Condutividade e resistividade

A condutividade elétrica (σ) é uma propriedade de extrema relevância, desempenhando um papel crucial em praticamente todos os aspectos da vida humana moderna. Essa propriedade é responsável por caracterizar a eficácia do processo de condução, baseando-se na quantidade de portadores de carga e da facilidade que eles possuem para se movimentar pelo material em questão [5].

Materiais com baixa condutividade elétrica, como os isolantes, são fundamentais em aplicações que exigem a prevenção da propagação de corrente elétrica. Em contrapartida, os metais, detentores de elevada condutividade elétrica, são empregados em fios, cabos e componentes eletrônicos, otimizando a eficiência na transmissão de energia elétrica.

Contudo, apesar da significativa diferença na magnitude da condutividade entre isolantes e condutores, ambos estão sujeitos à perda de energia causada pela resistência ao movimento dos elétrons no material. Tal fenômeno pode ser quantificado pela resistividade elétrica (ρ) que representa o inverso da condutividade.

Além disso, o comportamento da resistividade em função da temperatura varia de acordo com as características químicas e estruturais do material. Nos materiais isolantes e semicondutores, a resistividade geralmente diminui com o aumento da temperatura. Em contraste, nos metais observa-se um comportamento oposto: a resistividade aumenta devido ao crescimento da frequência de colisões entre os portadores de carga, reduzindo sua mobilidade e, conseqüentemente, aumentando a resistividade [5]. Essa diferença de comportamento da resistividade em função da temperatura pode ser observada na Figura 2.1 a seguir.

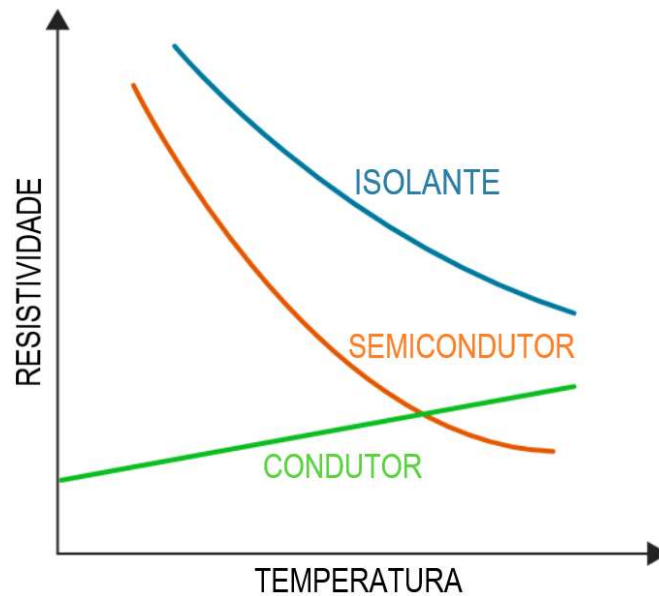


Figura 2.1: Resistividade em função da temperatura em isolantes, condutores e semicondutores. Adaptado de [6].

Em um metal, o movimento da corrente elétrica pelo material é influenciado pela presença de elétrons com energias maiores do que a energia de Fermi, que recebem o nome de elétrons livres. No momento no qual há a aplicação de um campo elétrico, tais elétrons livres são submetidos à uma aceleração no sentido contrário ao do campo elétrico, criando a corrente elétrica. Por essa ótica, a corrente elétrica gerada deveria aumentar continuamente enquanto houvesse a presença do campo elétrico, porém, a corrente atinge um valor constante por conta de efeitos produzidos pela interação dos elétrons com a estrutura cristalina do material [5].

Em um material que apresenta uma estrutura cristalina perfeitamente periódica, os elétrons livres podem se mover para outras direções sem que ocorra espalhamento e variação da sua energia cinética na direção inicial. Entretanto, qualquer motivo responsável por gerar falhas e distorções na rede cristalina do material é o suficiente para gerar resistência ao movimento dos elétrons [7]. A concentração dessas imperfeições depende diretamente da temperatura, pureza, e deformação plástica sofrida pela amostra [5].

Qualquer amostra real de certo material não será totalmente pura, ou seja, sempre haverá a presença de outros elementos considerados impurezas. Nesse contexto, dependendo das propriedades físicas e químicas do material, sempre haverá a ocorrência de discordâncias, contornos de grão, lacunas, impurezas

substitucionais e intersticiais, etc. Dessa forma, a diferença da variação de resistividade em função da temperatura para metais puros e impuros pode ser observada na Figura 2.2 abaixo.

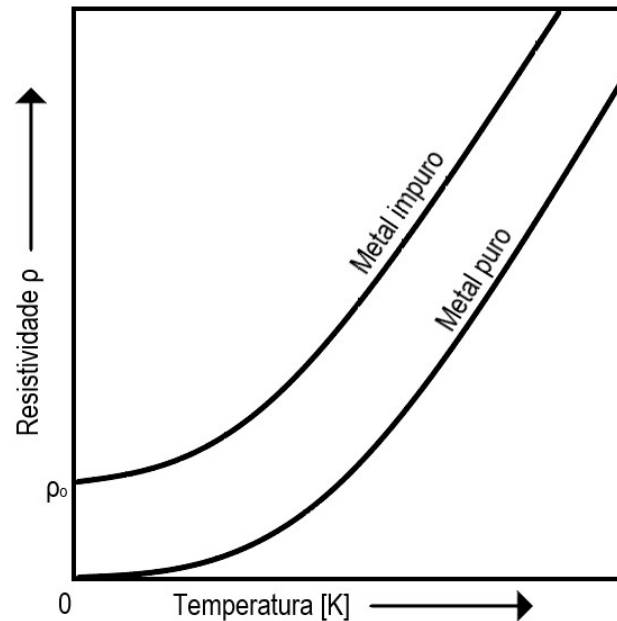


Figura 2.2: Resistividade em função da temperatura para metais puros e impuros. Adaptado de [7].

Essas características são responsáveis pela distorção da rede cristalina, contribuindo para o espalhamento dos elétrons livres e aumentando a resistividade. É importante destacar que o efeito das impurezas na resistividade não possui uma relação direta com a temperatura, portanto, há a presença de uma resistividade residual (ρ_0 na Figura 2.2) quando $T = 0$ K [7].

Para qualquer valor de temperatura acima do zero absoluto, os átomos adquirem energia cinética que é manifestada na forma de vibrações, deslocando-os de suas posições de equilíbrio. Tais vibrações térmicas produzem distorções na estrutura cristalina que atuam como obstáculos de espalhamento para os elétrons livres, aumentando a resistividade do metal juntamente com a temperatura [7].

2.2 Supercondutividade

Por mais que houvesse a criação de teorias para explicar o comportamento das propriedades elétricas dos materiais em baixas temperaturas, a observação

empírica de tais conceitos só foi possível a partir de 1908, quando o físico holandês Heike Kamerlingh Onnes deu início à criogenia por meio do desenvolvimento de refrigeradores que possibilitaram a liquefação do gás hélio e, conseqüentemente, o controle necessário para a obtenção de temperaturas próximas a 1 K [7, 8].

Três anos depois disso, em 1911, utilizando uma amostra de mercúrio metálico de alta pureza, Onnes observou que o valor da resistência da amostra caiu subitamente até atingir um valor muito próximo de zero ($R = 10^{-5} \Omega$) em um ponto bem definido de temperatura ($T = 4,2 \text{ K}$), como mostra a Figura 2.3 abaixo. Posteriormente, o valor de temperatura no qual a resistividade nula é atingida passou a ser chamado de temperatura crítica (T_c) [9].

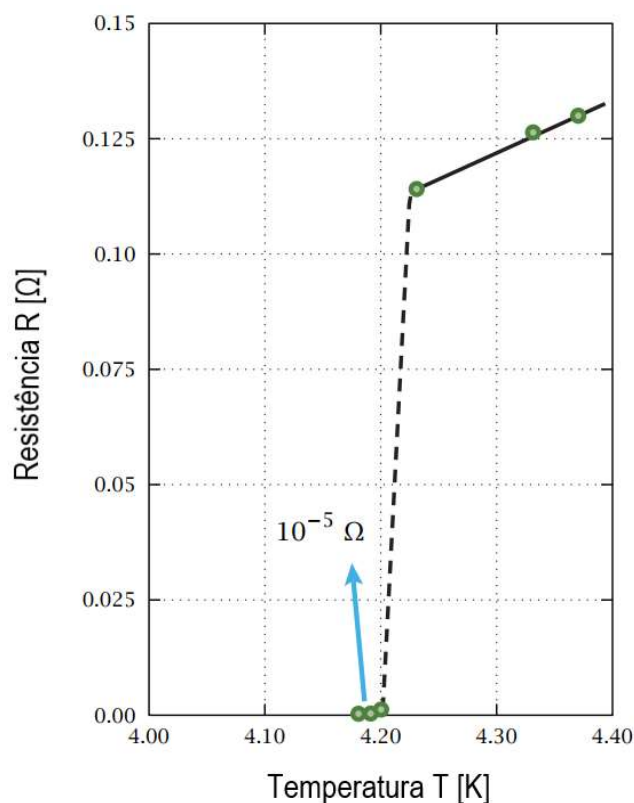


Figura 2.3: Resistência de uma amostra de mercúrio de alta pureza em função da temperatura, demonstrando a supercondutividade para $T \leq 4,20 \text{ K}$. Valores obtidos por Kamerlingh Onnes em 1911. Adaptado de [10].

A partir daí, a primeira condição necessária para que um material seja considerado supercondutor foi definida como a resistividade nula ($\rho = 0$) quando a temperatura crítica é atingida [1].

Nos 60 anos subsequentes a essa descoberta, diversos outros supercondutores de baixa temperatura crítica foram encontrados. Onnes continuou a estudar outros metais puros e encontrou o mesmo comportamento no estanho ($T_c = 3,7$ K) e chumbo ($T_c = 7,2$ K). Aproximadamente metade de todos os metais possuem supercondutividade em pressão atmosférica, sendo o nióbio ($T_c = 9,2$ K) o elemento de maior temperatura crítica e o tungstênio ($T_c = 0,00154$ K) o de menor temperatura crítica. O valor de T_c de uma amostra sempre estará relacionado com as condições de temperatura e pressão nas quais ela se encontra [1, 8].

É importante destacar que a existência do estado de supercondutividade em um material não está associada à sua condutividade elétrica em pressão e temperatura ambientes. Nesse contexto, materiais como cobre, prata e ouro, que são ótimos condutores, não apresentam estado de supercondutividade.

2.2.1 Efeito Meissner

Além da ausência de resistividade presente em materiais supercondutores, outra importante característica dessa classe de materiais foi descoberta em 1933 por Walther Meissner e Robert Ochsenfeld. Os físicos alemães observaram que materiais em estado de supercondutividade se comportam como diamagnetos perfeitos para valores de campo magnético abaixo de um valor crítico (H_c). Porém, quando o campo aplicado supera H_c , a supercondutividade é interrompida e o material retorna ao seu estado inicial [10].

Dessa forma, a magnetização M será o oposto do campo aplicado H em um material supercondutor ($M = -H$), mantendo o valor do campo magnético (B) nulo no interior da amostra ($B = 0$).

Nesse sentido, quando uma amostra que está submetida a um campo magnético não nulo atinge a temperatura crítica, as linhas do fluxo magnético são expulsas de seu interior, como mostra a Figura 2.4 a seguir. Esse comportamento recebeu o nome de efeito Meissner e também é uma característica condicional para a supercondutividade.

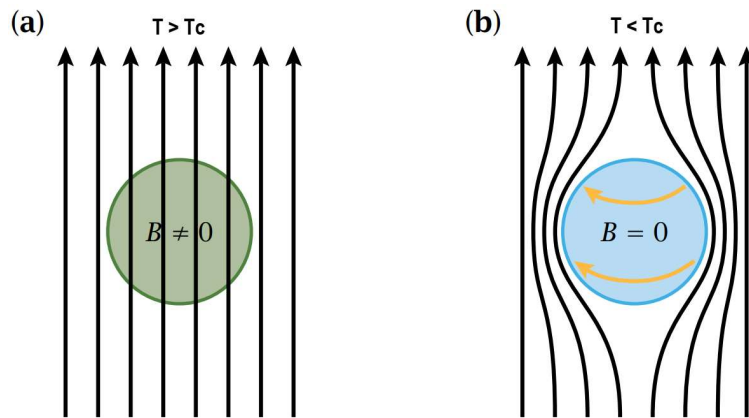


Figura 2.4: Comportamento das linhas do campo magnético em um supercondutor. Na imagem (a) a amostra encontra-se em seu estado normal e há a penetração do campo magnético. Na imagem (b) a amostra encontra-se em estado de supercondução, fazendo com que o campo magnético em seu interior seja nulo, expulsando-o pelo efeito Meissner [10].

Quando o campo magnético é expulso do interior de um supercondutor, ocorre simultaneamente a geração de “supercorrentes” na superfície do material. Essas supercorrentes induzem uma magnetização oposta à direção do campo magnético externo, resultando em uma força de repulsão entre o supercondutor e o material magnético. Notavelmente, esta interação repulsiva é constante, independentemente da polaridade do polo magnético próximo ao supercondutor [9]. Essa força pode ser suficientemente intensa para contrabalançar a gravidade, possibilitando a levitação do supercondutor, como é ilustrado na Figura 2.5.

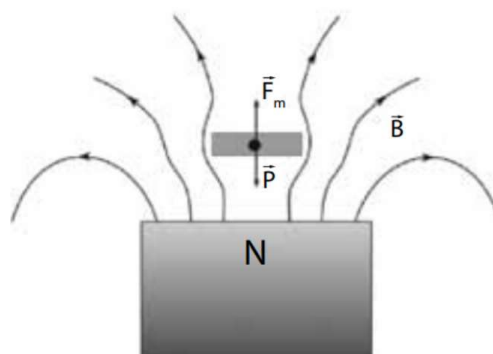


Figura 2.5: Demonstração da levitação de uma amostra supercondutora sobre um polo magnético. A força magnética (F_m) resultante do efeito Meissner é suficiente para anular a força peso (P) [9].

2.2.2 Teoria de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)

Por mais que a descoberta de Onnes em 1911 fosse algo totalmente disruptivo para a ciência dos materiais, a observação empírica do estado de supercondutividade não era o suficiente para explicar os motivos por trás desse estado, já que, para a física clássica, em situações reais a presença de impurezas e defeitos na estrutura do material não tornaram possível a resistividade nula. A descoberta de uma explicação satisfatória para o mecanismo responsável pela supercondutividade em metais de baixa T_c e ligas metálicas foi proposta apenas em 1957 pelos físicos americanos John Bardeen, Leon Cooper e John Robert Schrieffer. A teoria, posteriormente, recebeu o nome de BCS por conta dos nomes de seus criadores [11, 12].

Normalmente, os elétrons apresentam uma força de repulsão entre eles por conta das interações de Coulomb para cargas similares. Nesse contexto, a teoria BCS assume que, para que os elétrons possam se movimentar de um modo que torne a supercondutividade possível, é necessário que ocorra alguma interação que possibilite a atração entre eles, formando os chamados “pares de cooper” que atuam como portadores de supercorrentes.

Inicialmente, a presença de um elétron que se move pela estrutura cristalina do material resulta em uma polarização local que é responsável pela distorção da rede cristalina pelo deslocamento dos íons positivos dos seus pontos de equilíbrio, em direção ao elétron (carga negativa), tal deslocamento causa um aumento da concentração de cargas positivas nesta região. Com isso, um segundo elétron próximo acaba se aproximando dessa região “positiva” antes que os íons retornem para seu estado inicial, com uma força de atração que supera a repulsão de Coulomb que deveria repelir os elétrons, criando um vínculo entre ambos [13, 14]. A Figura 2.6, a seguir, é uma representação gráfica das três etapas necessárias para a formação dos pares de cooper.

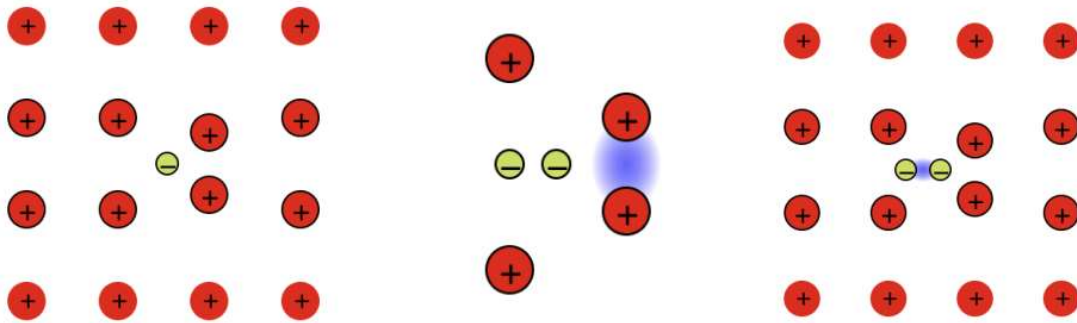


Figura 2.6: Representação da movimentação dos elétrons em um supercondutor por meio da formação dos pares de cooper [12].

Os pares de cooper são formados por elétrons que apresentam momento e spin opostos, o que resulta em um momento angular orbital total nulo. Por essa ótica, os pares de cooper tendem a ocupar o mesmo estado quântico, o que não os tornam sujeitos ao princípio de exclusão de Pauli, que é válido para elétrons isolados. Portanto, não é possível alterar a velocidade dos pares de cooper sem que todos eles sejam influenciados no material, isso torna-os resistentes ao espalhamento resultante de defeitos e impurezas da rede cristalina. Com isso, para interromper uma corrente elétrica que é conduzida por meio dos pares de cooper, é necessário que todos eles sejam detidos pelo aumento da energia térmica, caso isso não ocorra, a corrente flui indefinidamente, culminando na resistividade nula [11, 13]. A Figura 2.7, a seguir, ilustra dois elétrons que compõem um par de cooper.

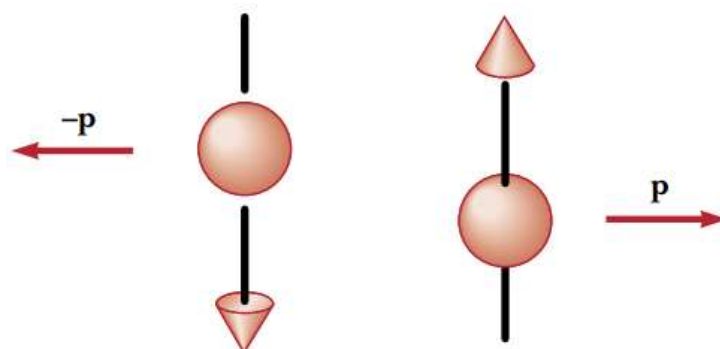


Figura 2.7: Diagrama esquemático dos elétrons que compõem um par de cooper. O elétron da esquerda apresenta um momento '-p' e sentido de spin para baixo, enquanto elétron da direita apresenta um momento 'p' e sentido de spin para cima [13].

2.2.3 Tipos de supercondutores

Os supercondutores podem ser classificados em dois tipos, de acordo com o seu comportamento magnético. Essa classificação deriva da teoria de Ginzburg-Landau que descreve macroscopicamente a supercondutividade a partir da energia livre de Gibbs. Os dois parâmetros utilizados nesta teoria são: profundidade de penetração (λ) e comprimento de coerência (ξ). A profundidade de penetração determina como um campo magnético externo é atenuado ao longo da seção transversal de um material supercondutor, enquanto o comprimento de coerência determina como a densidade de elétrons no estado supercondutor pode ser excitada e se recuperar novamente sem interromper a supercondutividade. A partir dessas variáveis, o parâmetro de Ginzburg-Landau (κ) é definido por meio da Equação 2.1 [11].

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.1)$$

Nesse contexto, os supercondutores são classificados como tipo I ou tipo II de acordo com o valor do parâmetro usando as Equações 2.2 e 2.3.

$$\kappa < 0,71 \Rightarrow \text{Tipo I} \quad (2.2)$$

$$\kappa > 0,71 \Rightarrow \text{Tipo II} \quad (2.3)$$

Tipicamente, materiais metálicos puros tendem a apresentar um comprimento de coerência maior do que a profundidade de penetração, então os elementos metálicos supercondutores são classificados como tipo I. Por outro lado, ligas, sistemas impuros e supercondutores óxidos possuem o comprimento de coerência menor do que a profundidade de penetração, resultando na classificação do tipo II [11]. A Figura 2.8, a seguir, apresenta o comportamento supercondutor para materiais do tipo I e do tipo II conforme há a variação do campo magnético externo aplicado (H) e da temperatura (T).

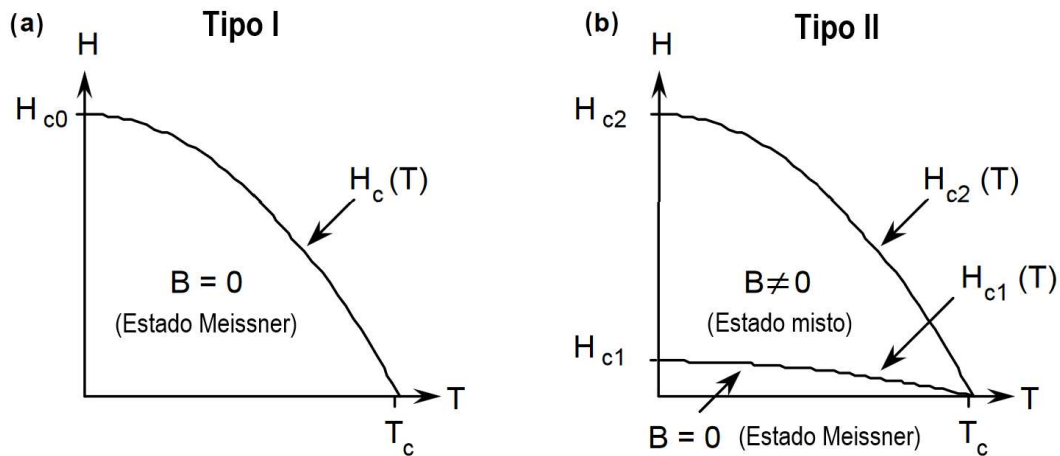


Figura 2.8: Diagrama de fase H - T para os supercondutores: (a) tipo I, (b) tipo II. Adaptado de [15].

Os supercondutores do tipo I apresentam somente os estados normal e Meissner, sendo o segundo obtido quando T_c é atingida. No estado Meissner o supercondutor expulsa o campo magnético de seu interior. Porém, se o campo magnético aplicado superar o campo crítico (H_c), o estado de supercondutividade desaparece [9, 16].

Os supercondutores do tipo II apresentam um estado misto, além dos estados normal e Meissner. Nesse contexto, há a presença de dois campos críticos: H_{c1} e H_{c2} . O estado Meissner ocorre apenas em campos magnéticos aplicados inferiores a H_{c1} , conforme mostra a Figura 2.8. Aumentando o valor do campo magnético aplicado, o material se encontra em um estado misto. Nesse estado, há o início e crescimento da penetração do fluxo magnético no interior da amostra conforme o campo aplicado se aproxima de H_{c2} . Por fim, quando H_{c2} é superado, o estado de supercondutividade é interrompido [9, 10].

É importante ressaltar que, a existência de valores de campo magnético crítico implica que também há uma densidade de corrente crítica (J_c) que determina a maior quantidade de eletricidade que pode passar por um supercondutor sem que haja o retorno do material ao estado normal.

Os tipos de supercondutores também podem ser classificados como moles (I) ou duros (II) por conta da grande diferença entre os seus valores de J_c . Os primeiros supercondutores descobertos foram os metais puros, portanto, faziam parte do tipo I,

que tipicamente possuem um valor baixo de J_c , comprometendo sua aplicação prática. Apenas com a descoberta dos supercondutores do tipo II, que apresentam maior J_c , surgiram mais aplicações reais envolvendo o estado de supercondutividade [8].

2.2.4 Supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC)

A teoria BCS esclareceu a supercondutividade em materiais com baixa temperatura crítica, mas a aplicação desses materiais ainda enfrentava limitações. Inicialmente, a única maneira de alcançar temperaturas suficientemente baixas era utilizando hélio líquido, que é relativamente difícil de ser obtido e possui um alto custo por litro. Nesse contexto, pesquisadores acreditavam que não seria possível obter materiais com T_c superior a 30 K, pois esse valor é considerado o limite máximo para a formação dos pares de Cooper, essenciais no processo de supercondutividade pela teoria BCS.

Entretanto, no início de 1986, K. J. Georg Bednorz e Karl Alex Müller, do Laboratório de Pesquisa da IBM em Zurique, fizeram uma descoberta surpreendente que revolucionou o campo da supercondutividade. Eles revelaram que um composto de óxido contendo lantânio, bário e cobre, especificamente $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, exibia propriedades supercondutoras em torno de 30 K. Essa foi a primeira ocorrência de supercondutividade observada em temperaturas próximas ao limite dos pares de Cooper e, de forma inesperada, em um material cerâmico que, por sua natureza, deveria apresentar características isolantes. Seguindo essa descoberta, uma variedade de supercondutores, tanto de ligas metálicas quanto de óxidos cerâmicos, com T_c superiores a 30K, foram identificados. Estes foram categorizados como supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) [10].

Os HTSC cerâmicos normalmente possuem variações de estrutura cristalina do tipo perovskita, caracterizada por uma fórmula química básica ABX_3 , onde 'A' e 'B' representam cátions e 'X' é um ânion, frequentemente oxigênio. As perovskitas podem exibir diversas simetrias de célula unitária, sendo algumas delas a estrutura cúbica simples, tetragonal e ortorrômbica. Contudo, os supercondutores mais recentes divergem dessa fórmula padrão. Geralmente, esses materiais apresentam uma maior variedade no tipo de átomo 'A' em sua composição [13, 14].

Posteriormente, em 1987 foi descoberto que o material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ também apresenta a propriedade supercondutora. Esse material foi relatado por equipes das universidades de Houston e do Alabama em Huntsville. A característica mais notável do YBCO, que atraiu a atenção dos pesquisadores da época, é sua alta temperatura crítica (T_c) de 92K, que ultrapassa o ponto de ebulição do nitrogênio líquido. Isso permitiu a substituição do uso de hélio líquido, que é mais caro e menos acessível, por nitrogênio, uma opção mais comum e econômica [9, 13].

Os dois compostos citados anteriormente ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) pertencem a uma categoria de supercondutores conhecida como cupratos. Essa classificação deve-se à presença de planos atômicos formados por óxido de cobre (CuO_2) com uma baixa força de ligação. Nessas camadas, cada cátion de Cu pode ceder um elétron fracamente ligado, que então pode se movimentar pela camada como um elétron de condução. Essa interação resulta na formação de estruturas cristalinas bidimensionais e anisotrópicas, compostas por redes contínuas de CuO_2 , que são intercaladas por grandes cátions.

As camadas de CuO_2 são separadas por camadas vizinhas de íons, como lantânio, ítrio, estrôncio ou bário, que ajudam a estabilizar a estrutura e, ao mesmo tempo, doam elétrons extras ou buracos (retirando elétrons) para as camadas de CuO_2 , alterando assim as propriedades de condução. Como essas camadas fornecem os portadores de carga para as camadas de CuO_2 , elas são frequentemente chamadas de reservatórios de carga [10, 14]. A Tabela 2.1 mostra alguns dos principais materiais cupratos supercondutores e suas respectivas temperaturas críticas.

Tabela 2.1: Compostos supercondutores do grupo dos cupratos e suas respectivas temperaturas críticas. Adaptado de [13].

Supercondutor	T_c (K)
La-Ba-Cu-O	30
$\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_5$	36.2
La_2CuO_4	40
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	92
$\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$	94
$\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92.5
Bi-Sr-Ca-Cu-O	120
Tl-Ba-Ca-Cu-O	125
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$	134

Além dos cupratos, outro interessante grupo de supercondutores é o dos compostos de ferro e pnictídeos. O estudo das propriedades deste grupo de materiais foi iniciado em 2008 quando o estado de supercondutividade foi observado no composto $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$. Além disso, os compostos de ferro são semelhantes aos cupratos, porém, apresentam cátions de ferro no lugar do cobre e uma alta proporção de íons pnictídeos, no caso específico do $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, existem planos de arsenieto de ferro (FeAs^{-1}) e, entre esses planos, situam-se camadas de óxido de lantânio nas quais uma parte do oxigênio é substituída por flúor.

Estas camadas desempenham um papel importante na dopagem dos planos de FeAs e resultam na transição para o estado de supercondutividade desse material em $T_c = 26$ K. A similaridade dos compostos de ferro com os cupratos e a possibilidade da obtenção de uma temperatura crítica relativamente alta fez com que diversos pesquisadores se interessaram por esse grupo e, com isso, diversos outros compostos foram encontrados, como mostra a Figura 2.9 [14, 16].

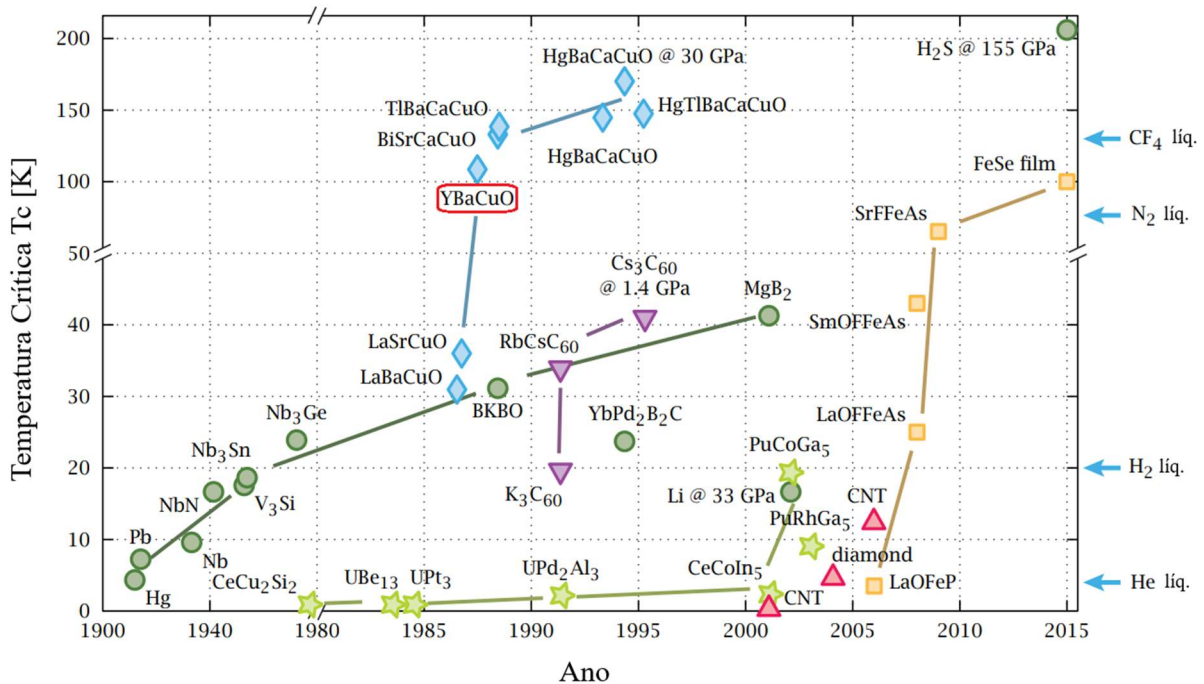


Figura 2.9: Linha do tempo da descoberta de supercondutores e suas respectivas temperaturas críticas. Os círculos verdes indicam os BCS; quadrados amarelos, os compostos de ferro; diamantes azuis, os cupratos, sendo ressaltado o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, de interesse de estudo neste trabalho. Adaptado de [10].

2.3 Óxido de Ítrio-Bário-Cobre (YBa₂Cu₃O_{7-δ})

Um dos materiais mais importantes na linha do tempo dos supercondutores é o óxido de ítrio-bário-cobre YBa₂Cu₃O_{7-δ}, que também é comumente chamado de YBCO ou Y123. A numeração “123” refere-se à proporção dos átomos de ítrio (1), bário (2) e cobre (3). Sua descoberta é marcante por ser o primeiro supercondutor a apresentar uma temperatura crítica acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido ($T_c > 77$ K). Esse avanço não só impulsionou o desenvolvimento de aplicações práticas, mas também estimulou pesquisas em supercondutores de alta temperatura crítica, ampliando significativamente o campo de estudo nesta área.

O YBCO possui uma estrutura cristalina que se assemelha a de três perovskitas unificadas. Nesse contexto, considerando a estrutura perovskita (ABX₃), tem-se que ‘A’ = 1Y para cada 2Ba, ‘B’ = Cu e ‘X’ = O. Seguindo essa lógica, a fórmula química obtida ao multiplicar por 3 deveria ser YBa₂Cu₃O₉, entretanto, a supercondutividade desse composto está associada à presença de duas vacâncias de oxigênio, resultando na forma YBaCu₃O₇, que possui uma estrutura ortorrômbica distorcida, como mostrado na Figura 2.10 [2, 17, 18].

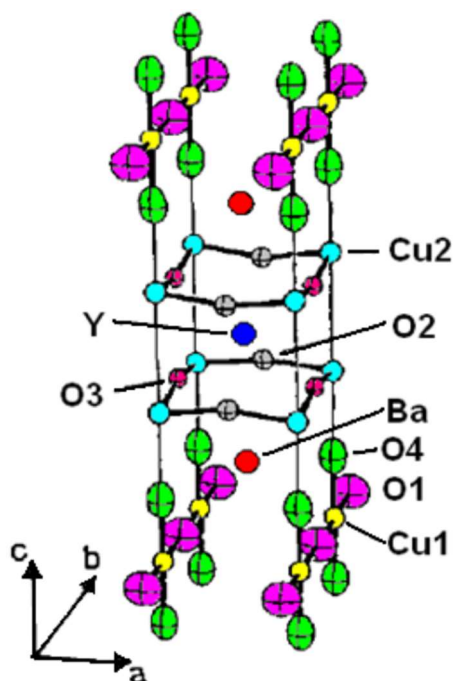


Figura 2.10: Estrutura cristalina ortorrômbica do YBa₂Cu₃O₇. Na escala: $a = 3,82$ Å; $b = 3,99$ Å; $c = 11,67$ Å. A identificação dos átomos de O e Cu na célula unitária foi realizada de acordo com as suas posições [17].

Duas características essenciais para a supercondutividade desse material são a presença de planos de CuO_2 e de cadeias de Cu-O . A função de cada átomo do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ está relacionada com a sua posição na estrutura cristalina. Considerando a classificação mostrada na Figura 2.10, as cadeias de Cu-O resultam da ligação entre $\text{Cu}(1)$ e $\text{O}(1)$, enquanto os planos de CuO_2 são formados pela coordenação de dois oxigênios $\text{O}(2)$ e $\text{O}(3)$ em um arranjo piramidal com ápice no local do $\text{O}(4)$ e com centro em $\text{Cu}(2)$. As cadeias $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$ são fundamentais para a supercondutividade do material em questão. Por outro lado, as ligações $\text{Cu}(2)\text{-O}(2)$ e $\text{Cu}(2)\text{-O}(3)$ não possuem grande influência na temperatura de transição de 90K [2, 17].

Tanto a T_c do YBCO quanto o estado de valência dos cátions de cobre variam de forma quase idêntica com a concentração de oxigênio. Essa correlação pode ser compreendida por meio do modelo de transferência de carga, que sugere que as variações na concentração de oxigênio alteram a densidade eletrônica ao redor dos átomos de cobre, afetando assim seu estado de oxidação e, conseqüentemente, as propriedades supercondutoras do material. É importante ressaltar que as vacâncias de oxigênio ocorrem nas posições $\text{O}(1)$ [2].

Considerando a repetição de várias células unitárias de YBCO conectadas, há a ocorrência de dois tipos de camadas, como mostrado na Figura 2.11.

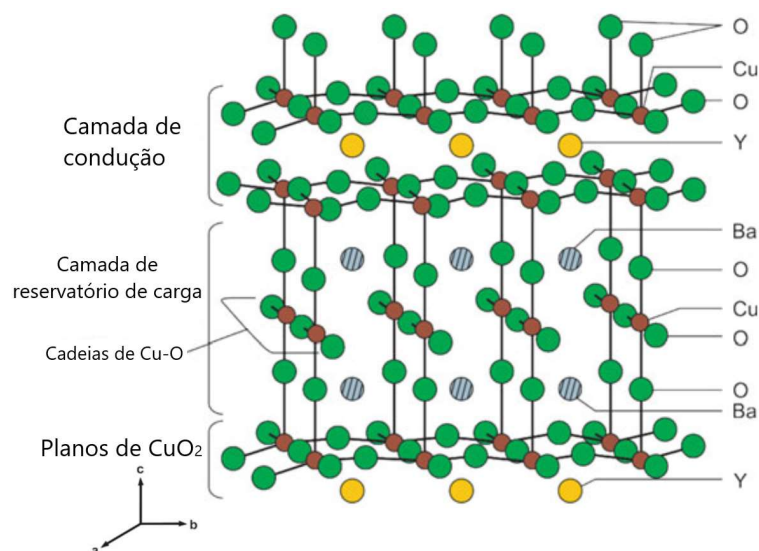


Figura 2.11: Representação gráfica de células unitárias de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os Planos de CuO_2 fazem parte da camada de condução, enquanto as correntes de Cu-O e os planos de Ba-O compõem a camada de reservatório de carga. Adaptado de [2].

A camada de condução é composta por um Y que é “sandwichado” pelos planos de CuO_2 , enquanto a camada de reservatório de carga é formada pelas cadeias de Cu-O e planos de Ba-O.

As vacâncias de oxigênio nas posições O(1) induzem a transferência de elétrons para a camada de reservatório de carga, criando buracos na camada de condução. Isso faz com que o estado de valência do Cu(2) seja alterado, possibilitando o fluxo de supercorrente pela camada de condução [2, 17].

A variação da concentração de oxigênio no YBCO, dada pelo valor de δ , possui efeito na estrutura cristalina do material e pode provocar a transição de fase tetragonal-ortorrômbica. Nesse cenário, o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ apresenta uma deficiência de oxigênio que proporciona a distorção de sua estrutura cristalina, provocando uma diferença nos parâmetros da rede ($a \neq b$), resultando na estrutura ortorrômbica supercondutora. Por outro lado, conforme o número de O é reduzido de 7 para 6, a distribuição de oxigênio nos eixos ‘a’ e ‘b’ é igualada e a estrutura muda de ortorrômbica para tetragonal, que não é supercondutora [2, 17, 19].

Portanto, para assegurar a ocorrência da supercondutividade do composto, o intervalo $0,0 < \delta < 0,4$ é desejado, como mostra a Figura 2.12.

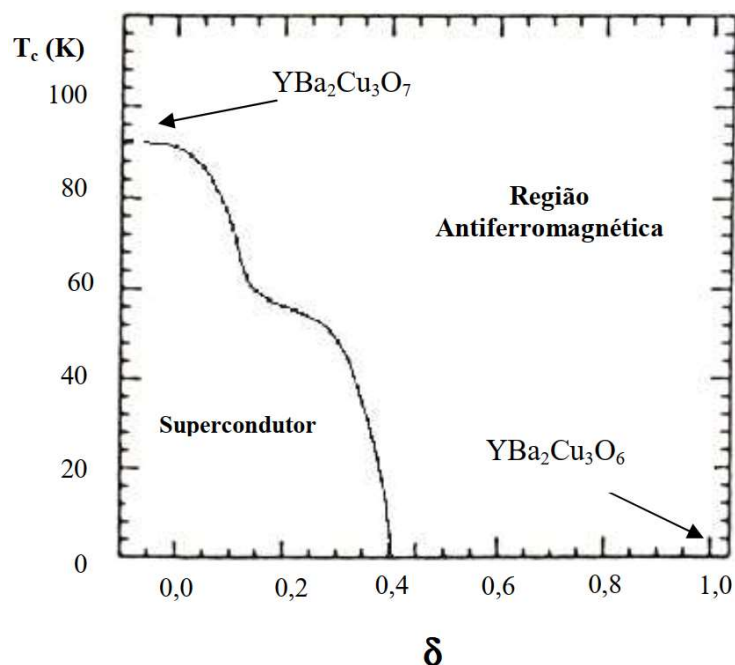


Figura 2.12: Diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Adaptado de [19].

2.4 Síntese de supercondutores cerâmicos

Como visto anteriormente, os HTSC normalmente possuem estrutura do tipo perovskita. Para produzir um material desse tipo e obter a estrutura desejada, é necessário garantir que o pó precursor seja quimicamente homogêneo, de fase única e com uma distribuição de tamanho de partícula bem definida [3].

Nesse contexto, a síntese do pó cerâmico é uma etapa de extrema importância na fabricação de perovskitas. As metodologias mais tradicionais mencionadas na literatura incluem: reação no estado sólido, sol-gel, coprecipitação, reação de combustão, método dos precursores poliméricos e síntese hidrotermal, além de variantes desses processos com modificações pontuais. Apesar da ampla disponibilidade de literatura sobre as técnicas de síntese, é necessária uma análise crítica dessas técnicas para selecionar os métodos apropriados que resultem em um pó supercondutor de alta qualidade [3, 20].

2.5 Síntese por combustão em solução (SCS)

A síntese por combustão em solução (SCS) é um método utilizado para a preparação de uma grande variedade de pós inorgânicos que apresentam alto controle estequiométrico. Durante a SCS, um sólido amorfo intermediário é formado a partir do precursor líquido, que é composto por agentes oxidantes e um ou mais combustíveis. A fase cristalina de interesse é gerada diretamente do sólido amorfo por meio do rearranjo local dos íons, sem a interdifusão de espécies [4, 21].

Os produtos da SCS possuem alta pureza, maior área superficial, otimização de aglomeração e distribuição de tamanho de partícula estreita, resultando em melhores parâmetros de sinterização. Porém, a obtenção de pós de alta área superficial está diretamente relacionada à geração de uma quantidade significativa de gases durante a SCS [22, 23]. Tais gases são tóxicos e, portanto, este método deve ser realizado com as devidas precauções. É importante ressaltar que a SCS também se mostra como uma eficiente forma de síntese de partículas nanométricas [24].

A SCS une conceitos da tecnologia de propelentes de foguetes, processo sol-gel e síntese por combustão auto-sustentada a alta temperatura (SHS). Por essa ótica, a SCS é composta por três etapas principais: (1) Formação da mistura homogênea, (2) Formação do gel, (3) Combustão do gel.

Dito isso, a preparação dessa técnica é iniciada com uma mistura homogênea dos precursores de interesse, água destilada e o combustível selecionado. Em seguida, a mistura inicial é aquecida com uma temperatura moderada para que ocorra a desidratação e formação do gel. Depois disso, a temperatura é aumentada para que os agentes oxidantes (precursores) e o combustível, que estão conectados pela estrutura do gel, entrem em combustão. A combustão do gel deve ocorrer uniformemente e em uma curta faixa de temperatura para garantir que não haja a formação de produtos indesejados. Por fim, a combustão resulta em um corpo poroso de aspecto esponjoso [4, 23]. A Figura 2.13 ilustra todas as etapas da SCS.

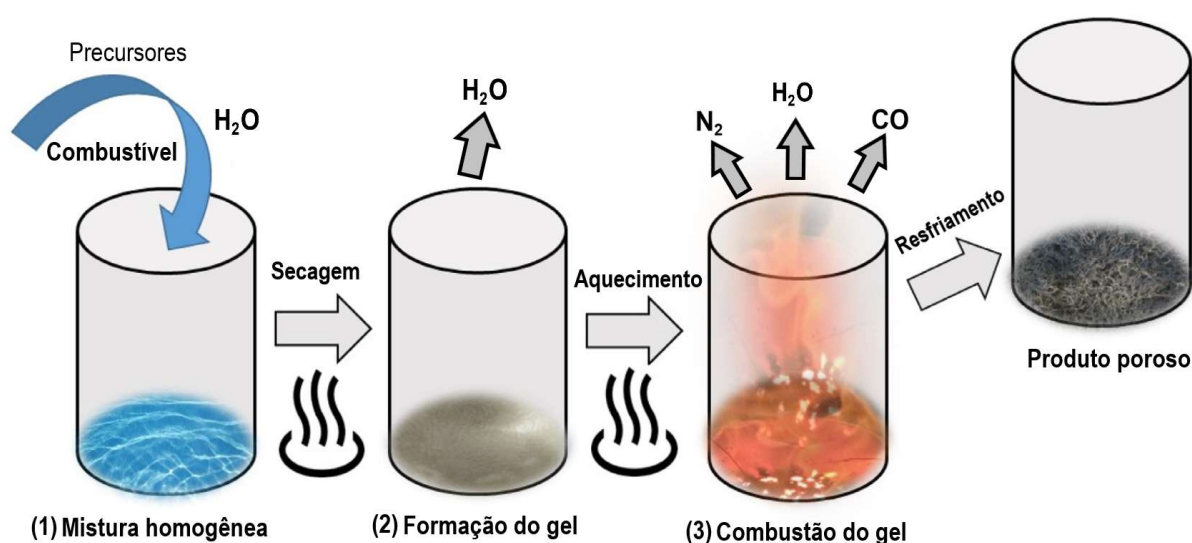


Figura 2.13: Representação das três etapas básicas da SCS. Adaptado de [23].

2.5.1 Precursores

Os precursores empregados na SCS são substâncias utilizadas para introduzir um cátion metálico específico na mistura de combustão. Considerando que a SCS envolve uma reação do tipo redox, os precursores contendo os íons metálicos atuam como agentes oxidantes uma vez que estes fornecem oxigênio para o agente redutor (combustível). Geralmente, os precursores usados na SCS são nitratos, cloretos, oxinitratos, e oxicloretos. Entretanto, o uso de nitratos é preferido já que estes possuem uma alta solubilidade em água, baixo custo, baixa temperatura de decomposição e eficiente oxidação atribuída aos grupos NO³⁻. Em contrapartida, os

cloretos não são recomendados por conta da possível contaminação do pó com íons de cloro [20, 23, 25].

2.5.2 Combustível

Na SCS o combustível é, normalmente, um composto orgânico capaz de reagir com os agentes oxidantes, atuando como agente redutor e iniciando o processo de combustão. Durante a combustão, o combustível é oxidado, resultando em produtos gasosos, enquanto os cátions metálicos absorvem oxigênio para que ocorra a formação de óxidos.

Além de contribuir para a combustão, o combustível também deve possuir função de agente quelante, garantindo sua interação com os precursores metálicos. Nesse contexto, entre as etapas 1 e 2 da SCS, há a ocorrência da complexação dos cátions metálicos, proporcionando a formação de um sol que é convertido em gel durante a secagem da mistura. Essa rede de gel formada é responsável por manter os cátions metálicos homogeneamente distribuídos e fixados em suas posições durante a combustão, evitando a formação de agregados que resultariam em fases indesejadas no produto final.

Uma grande gama de compostos orgânicos solúveis pode ser utilizada como combustíveis, desde que estes satisfaçam as condições citadas anteriormente. Dito isso, os mais comuns são: ureia, glicina, ácido cítrico e sacarose. Entretanto, também é possível o uso de combustíveis insolúveis como: celulose, algodão e nanotubos de carbono. Além disso, um aspecto interessante desse caso é a possibilidade de incorporação de rejeitos orgânicos insolúveis como combustíveis secundários [23].

2.5.3 Razão entre combustíveis e precursores

A energia necessária para que ocorra a reação da SCS é obtida a partir da reação redox entre os precursores dos íons metálicos e o combustível, que é uma reação altamente exotérmica e possibilita a obtenção de altas temperaturas. Nesse contexto, a relação entre a quantidade de combustível e de precursores metálicos é um parâmetro importante, uma vez que ela pode afetar a natureza da combustão, composição do pó final e a microestrutura do material obtido.

Jain et al [26] propuseram a criação de um parâmetro chamado razão de equivalência (Φ) pode ser calculado usando a razão entre valência total dos agentes oxidantes e redutores, como mostrado na Equação 2.4.

$$\Phi = \frac{\Sigma(\text{Coeficiente dos componentes oxidantes} \times \text{valência resultante})}{(-1)\Sigma(\text{Coeficiente dos componentes redutores} \times \text{valência resultante})} \quad (2.4)$$

Uma vez que o parâmetro Φ é definido para a reação estudada, o valor obtido pode ser interpretado de diferentes formas. Quando $\Phi = 1$, há uma proporção estequiométrica balanceada de agentes redutores e oxidantes, $\Phi < 1$ significa que há excesso de combustível na mistura e, por fim, $\Phi > 1$ indica que há deficiência de combustível na reação [4, 26].

Considerando que os combustíveis utilizados na SCS são compostos orgânicos, os principais elementos que fazem parte do cálculo da valência dos componentes redutores são C, H, O e N. Por essa ótica, a valência de cada um desses elementos pode ser aproximada usando a valência dos produtos gasosos H_2O , N_2 , CO_2 . Portanto, tem-se que $H = +1$, $O = -2$, $N = 0$ e $C = +4$ [4].

2.5.4 Influência do pH

O pH da solução inicial na SCS é um parâmetro de grande importância que depende diretamente da composição química da mistura e da razão entre combustíveis e cátions metálicos. Nesse cenário, o pH dita o grau de dissociação dos combustíveis orgânicos e também influencia na capacidade quelante do combustível, uma vez que, se as moléculas de combustível não estiverem completamente dissociadas, a capacidade de complexação delas é comprometida. Além disso, dependendo do valor do pH da solução, podem existir situações nas quais o combustível está solubilizado enquanto os cátions metálicos se encontram na forma sólida ou vice-versa.

Portanto, de modo geral para a SCS, o pH deve ser mantido em um valor levemente ácido ($6,8 < \text{pH} < 7,0$) antes do início da combustão para evitar a precipitação de sais e hidróxidos metálicos, já que a formação de precipitados é algo prejudicial para o processo de combustão [23].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, a síntese do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) pelo método de combustão por solução foi conduzida em dois experimentos, diferenciados pelo tipo de combustível usado. No primeiro caso, o ácido cítrico foi selecionado como o combustível para a reação, já no segundo experimento, a ureia foi usada como combustível.

Após a reação de combustão, a calcinação do pó obtido foi realizada em uma única etapa usando diferentes temperaturas e atmosfera aberta. Depois disso, as amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX) para determinar as fases cristalinas resultantes e selecionar melhor condição de temperatura para a formação da fase de interesse. Uma vez que a temperatura ideal de calcinação foi determinada, o restante dos pós foi calcinado na mesma condição e, posteriormente, foi conformado em pastilhas, com diâmetro de XX.

As pastilhas foram sinterizadas e tiveram suas morfologias analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), assim como os pós obtidos anteriormente. Por fim, o efeito Meissner foi demonstrado pelo teste de levitação.

3.1 Materiais

Tabela 3.1: Lista de reagentes químicos utilizados na síntese do YBCO pelo método de combustão em solução.

Reagente	Fórmula	Fabricante	Pureza
Nitrato de ítrio (III) hexahidratado	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar Johnson Matthey	99,90%
Nitrato de bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	99,00%
Nitrato de cobre (II) trihidratado	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98,00%
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sigma-Aldrich	99,50%
Ureia	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	Synth	99,50%
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Êxodo científica	28,00%

Os materiais utilizados na síntese do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pelo método de combustão em solução estão listados na Tabela 3.1.

3.2 Síntese dos pós por combustão em solução

O método de síntese por combustão em solução (SCS) foi utilizado para se obter pós da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com estrutura ortorrômbica. Os nitratos foram escolhidos como precursores metálicos na síntese do YBCO por conta da sua alta solubilidade em água e baixa temperatura de decomposição, como discutido na seção 2.5.1. Dois experimentos foram realizados variando o tipo de combustível empregado na síntese de combustão, sendo eles ácido cítrico e ureia.

Considerando a pureza dos reagentes disponíveis, o cálculo estequiométrico das massas de nitratos metálicos necessárias foi realizado para obter 0,0125 mol de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, como mostra a Tabela 3.2 a seguir.

Tabela 3.2: Massa dos nitratos utilizados para a síntese de 0,0125 mol de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, considerando a pureza dos reagentes.

Reagente	Massa molar (g/mol)	Nº de mols	Pureza do reagente (%)	Massa de reagente (g)
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	383,01	0,0125	99,90	4,792
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,34	0,0250	99,00	6,599
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	241,60	0,0375	98,00	9,245

A determinação da massa de combustíveis a ser utilizada foi feita levando em consideração os experimentos de síntese por combustão realizados por Blank et al [27] e Gopalan et al [28], que obtiveram sucesso na produção da fase ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ usando ácido cítrico e ureia, respectivamente. Nesse contexto, utilizou-se 15g de ácido cítrico no primeiro experimento e 7g de ureia no segundo. Essas massas equivalem a aproximadamente 0,078 mol de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ e 0,116 mol de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

Os dois experimentos foram iniciados pela mistura dos nitratos metálicos com água destilada em um béquer de vidro borossilicato. As misturas foram aquecidas até 80°C e mantidas nessa temperatura, com agitação constante, durante aproximadamente 40 minutos. Depois disso, o combustível de cada experimento foi adicionado.

No caso da síntese utilizando ácido cítrico, este combustível foi adicionado e a temperatura de 80°C foi mantida por mais 20 minutos. Em seguida, o pH da mistura foi elevado até 7 por meio da adição de hidróxido de amônio. Posteriormente, a temperatura da placa de aquecimento foi aumentada até 250°C para promover a evaporação da água e a formação do gel. Após a formação do gel, a temperatura foi mantida até a ignição da mistura e formação do produto poroso.

Enquanto isso, no caso da síntese utilizando ureia, após a incorporação do combustível e ajuste do pH para 7 com a adição do hidróxido de amônio, a mistura foi mantida sob agitação em temperatura igual a 250°C para promover a evaporação da água e formação do gel. Diferentemente da síntese descrita anteriormente, após a formação do gel, a mistura foi transferida para um cadinho de sílica vítrea que foi colocado em um forno previamente aquecido em 600°C até que houvesse a ignição do sistema e formação do produto poroso.

A partir daí, os dois produtos porosos obtidos foram calcinados e macerados com um almofariz e pistilo de ágata de modo a produzir pós mais uniformes que, posteriormente, passaram pelas etapas de conformação, sinterização e caracterização. Tais etapas estão descritas detalhadamente nas seções a seguir.

Para incorporar a influência da razão entre os agentes redutores e oxidantes na análise dos resultados, o parâmetro Φ foi calculado.

A primeira etapa deste cálculo foi a determinação das valências resultantes dos reagentes. Os elementos C, H, N e O possuem as valências dos produtos gasosos N₂, H₂O e CO₂, então, as valências individuais são +4, +1, 0 e -2 respectivamente [4]. No caso dos cátions metálicos Y, Ba e Cu, as valências individuais são +3, +2 e +2 respectivamente [29, 30]. Usando os valores citados, a Tabela 3.3 foi elaborada de modo a determinar a valência resultante de cada reagente.

Tabela 3.3: Valência resultante dos reagentes usados na SCS.

Reagente	Valência Resultante
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	-15
$Ba(NO_3)_2$	-10
$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	-10
$C_6H_8O_7$	+18
CH_4N_2O	+6

A segunda etapa da determinação do parâmetro Φ foi realizada aplicando os valores de valência resultante e os respectivos números de mols dos reagentes utilizados na Equação 2.4. Os cálculos realizados para os experimentos com ácido cítrico e ureia estão demonstrados nas Equações 3.1 e 3.2.

$$\Phi_{ac} = \frac{(-15 \times 0,0125) + (-10 \times 0,0250) + (-10 \times 0,0375)}{(-1)(18 \times 0,078)} = 0,58 \quad (3.1)$$

$$\Phi_u = \frac{(-15 \times 0,0125) + (-10 \times 0,0250) + (-10 \times 0,0375)}{(-1)(6 \times 0,116)} = 1,17 \quad (3.2)$$

Portanto, $\Phi_{ac} = 0,58$ indica que houve excesso de combustível na reação com ácido cítrico, enquanto $\Phi_u = 1,17$ significa que houve deficiência de combustível na reação com ureia.

3.2.1 Tratamento térmico (calcinação)

Após a combustão, a calcinação é uma etapa necessária para que ocorra a reação no estado sólido e a consequente cristalização da fase ortorrômbica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Nesse contexto, os pós produzidos pela combustão foram calcinados sem controle de atmosfera em um forno do tipo mufla (EDG 3000). Para avaliar o grau de

cristalização do YBCO em função da temperatura de calcinação, foram realizados dois tratamentos térmicos distintos, diferenciados pela temperatura de patamar. Em ambos os casos, os tratamentos iniciaram com uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingirem as temperaturas estabelecidas de 900°C e 930°C, respectivamente. Posteriormente, as temperaturas foram estabilizadas durante 10h e, por fim, o resfriamento foi feito de forma não controlada, como pode ser observado na Figura 3.1.

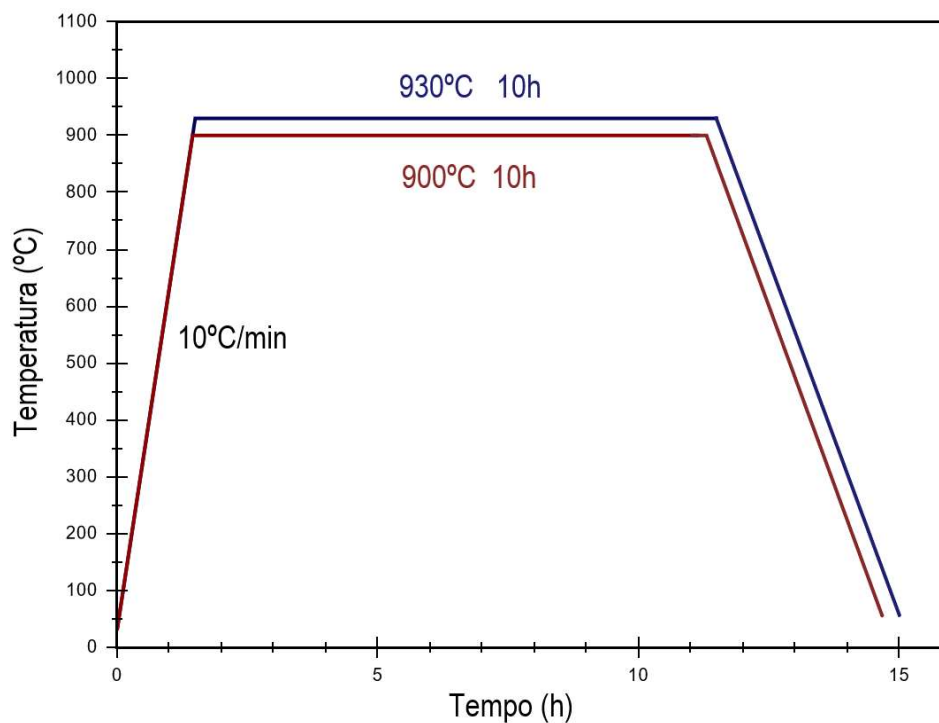


Figura 3.1: Perfil das curvas de tratamento térmico usadas na calcinação do pó obtido pela SCS.

3.2.2 Conformação e sinterização

Após a calcinação, os diferentes pós obtidos para cada combinação de combustível e temperatura de calcinação foram macerados usando um almofariz e pistilo de ágata para quebrar os aglomerados e agregados mais grosseiros. As amostras foram separadas em partes de 0,25 g que foram usadas para preencher um molde cilíndrico. Em seguida, uma prensa uniaxial Charlott foi usada para prensar os pós com uma força de 1 tonelada, conformando-os em pastilhas de aproximadamente 8 mm de diâmetro e 1,30 mm de espessura.

Por fim, as pastilhas foram sinterizadas em 950°C por 10h em um forno do tipo mufla (EDG 3000), em atmosfera não controlada, sob taxa de aquecimento de 10°C/min e sem controle do resfriamento.

3.3 Caracterização dos pós e pastilhas

Os pós e pastilhas de YBCO produzidas por SCS usando ureia e ácido cítrico como combustíveis tiveram sua estrutura e morfologia caracterizadas por meio das técnicas descritas a seguir.

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A análise estrutural dos pós obtidos após a combustão, o estudo da influência das diferentes temperaturas de calcinação (900°C e 930°C) na cristalização do YBCO, e a verificação da existência de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com estrutura ortorrômbica nas pastilhas sinterizadas, foram realizadas usando a técnica de difração de raios X (DRX).

As medidas de DRX foram obtidas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) no DEMa/UFSCar, através do equipamento Difratorômetro Bruker D8 Advance ECO, operando com potência de 1,0 kW (40 kV x 25 mA). As condições para a obtenção dos difratogramas incluíram o uso de uma fonte de radiação $\text{Cu K}\alpha$ com comprimento de onda de 1,54051 Å, 2θ variando entre 10 e 90° com passo de 0,2° e velocidade de 0,10°/s.

Para identificar as fases presentes nas amostras a partir dos seus difratogramas, uma comparação qualitativa foi feita usando as fichas cristalográficas da base de dados JCPDS-ICDD no software *Crystallographica SearchMatch*.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) no DEMa/UFSCar, usando o equipamento MEV Phillips FEG XL30. Essa técnica de caracterização foi escolhida para estimar o tamanho médio de partícula dos pós e analisar suas morfologias. Além disso, as superfícies fraturadas das pastilhas foram analisadas usando o mesmo equipamento, com o intuito de avaliar o grau de porosidade e o perfil de fratura.

Para preparar as amostras para a análise no MEV, os pós foram despejados diretamente em fita carbono e foi realizada a deposição de ouro utilizando o equipamento sputtering. Já as pastilhas fraturadas foram colocadas em fita carbono e, posteriormente, foi realizado o aterramento das amostras com tinta prata e, também, houve o uso do equipamento sputtering para recobrimento com ouro.

Para a obtenção das imagens de micrografia, foram utilizados detectores de elétrons secundários (SE) para a análise topográfica. Em adição, as frações mássicas dos elementos químicos que compõem as amostras analisadas foram obtidas utilizando a espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS). A análise por EDS foi feita usando detectores da marca Oxford que foram acoplados ao MEV.

3.3.3 Teste de levitação

Para verificar a presença da fase supercondutora do YBCO nas amostras, a demonstração do efeito Meissner foi realizada por meio do teste de levitação. Nesse contexto, as amostras foram resfriadas até uma temperatura abaixo de sua T_c (93 K), usando nitrogênio líquido. Em seguida, as amostras foram colocadas sobre um ímã de neodímio na forma de disco com 15 mm de diâmetro e 3 mm de espessura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos após a síntese por combustão, assim como a análise das caracterizações realizadas nas amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

4.1 Análise da síntese de combustão em solução

Como cada um dos dois experimentos realizados utilizou um tipo de combustível para a reação de combustão, os efeitos de cada opção nas características do pó final e na intensidade da reação foram analisados.

Durante os experimentos, o aquecimento do gel proporcionou o início da reação de combustão. No caso do primeiro experimento, com ácido cítrico, a combustão foi iniciada na temperatura de 250°C e apresentou uma ignição de baixa intensidade. Durante a combustão, houve a formação de um produto poroso de alto volume que permaneceu incandescente por aproximadamente 20 segundos após sua formação.

No segundo experimento, com ureia, a combustão do gel ocorreu em temperatura de 600°C dentro de um forno do tipo mufla. Nesse caso, houve uma ignição intensa durante aproximadamente 15 segundos e o pó obtido apresentou a formação de agregados. Os aspectos dos pós dos dois experimentos podem ser observados na Figura 4.1.

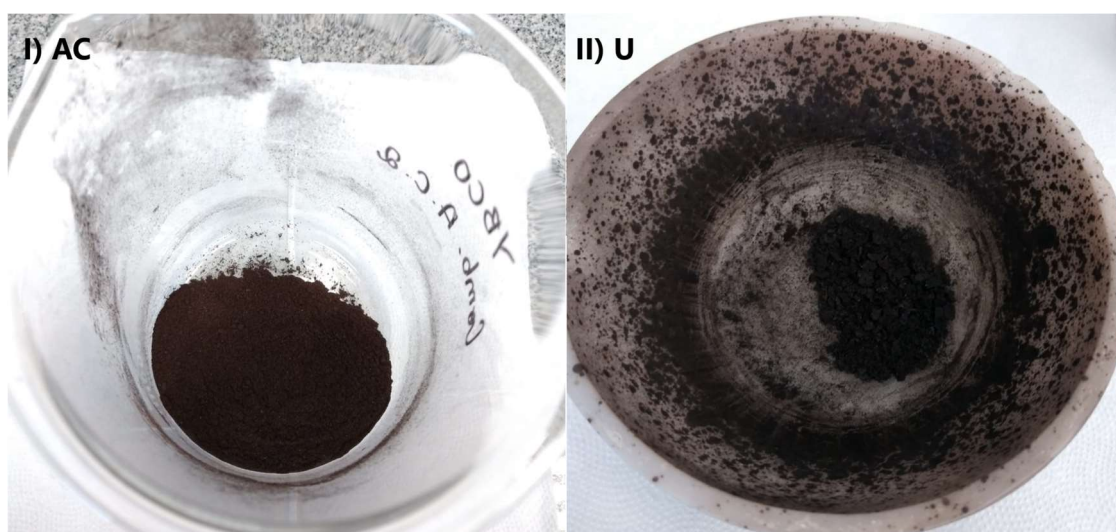


Figura 4.1: Aspectos dos pós provenientes da combustão usando como combustível: I) ácido cítrico e II) ureia.

As características do ácido cítrico e a presença de excesso de combustível ($\Phi_{ac} = 0,58$), no primeiro experimento, foram condições que resultaram na produção de um grande volume de gases ao longo da combustão. Isso fez com que o pó obtido apresentasse um aspecto aerado.

Em adição, não houve a formação de uma quantidade significativa de aglomerados de partículas. Isso possui relação com a alta capacidade quelante do ácido cítrico, uma vez que a complexação dos cátions metálicos promove a distribuição homogênea deles no gel, evitando a formação de aglomerados durante a combustão [23].

No caso do segundo experimento, por mais que a massa de ureia usada correspondesse à uma reação com deficiência de combustível ($\Phi_u = 1,17$), a ignição observada foi intensa. Isso está relacionado com a maior reatividade da ureia, devido à presença de grupos $-NH_2$ em sua estrutura. Além disso, a presença de agregados no pó obtido neste experimento é um resultado da pré sinterização das partículas que foi causada pela alta exotermia da reação [20].

4.2 DRX dos pós obtidos após a combustão

Após a síntese, os pós foram submetidos à difratometria de raios-X para identificar as fases presentes. As Figuras 4.2 e 4.3 mostram os difratogramas dos pós obtidos logo após a combustão utilizando ácido cítrico e ureia, respectivamente.

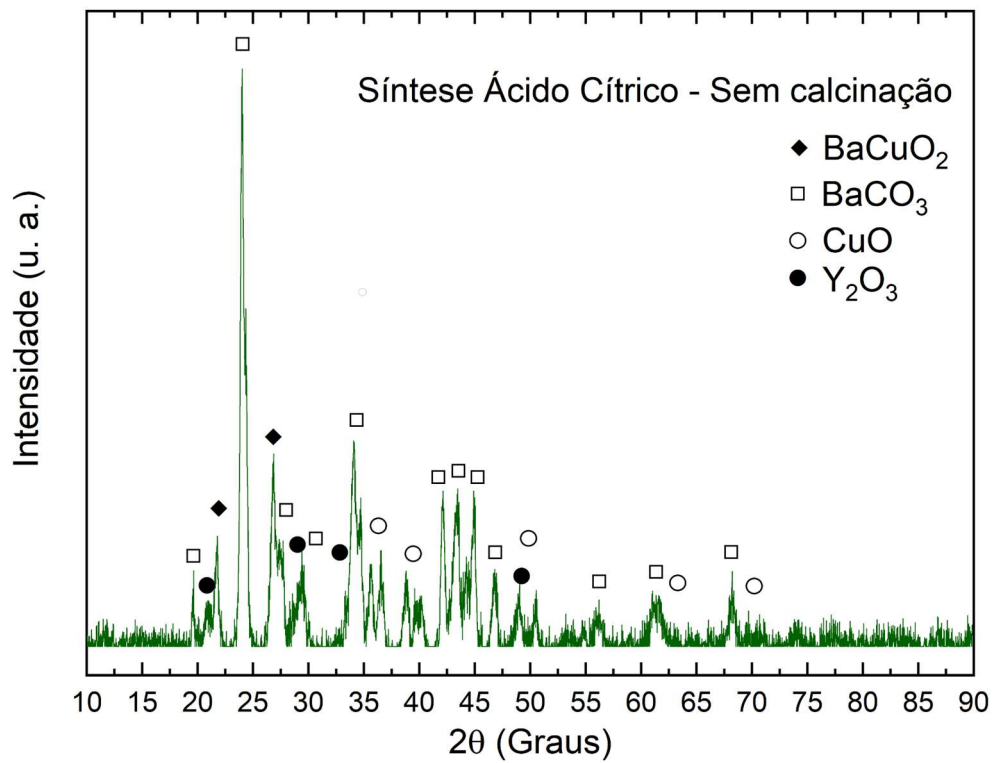


Figura 4.2: Difratoograma do pó obtido no primeiro experimento, usando ácido cítrico.

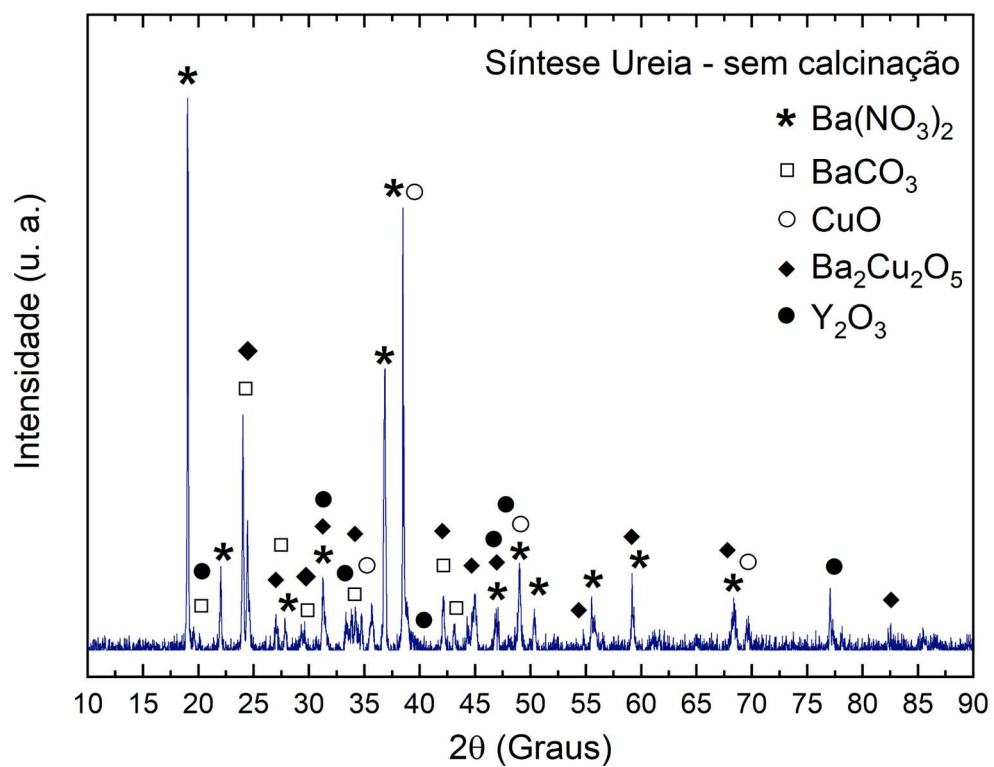


Figura 4.3: Difratoograma do pó obtido no segundo experimento, usando ureia.

A análise dos difratogramas mostrou que os principais compostos presentes nos pós após a combustão foram: carbonato de bário ($BaCO_3$), óxido de cobre (CuO) e óxido de ítrio (Y_2O_3). Em adição, a presença de outros picos nos difratogramas indica a existência de impurezas que podem consistir em resíduos não decompostos dos combustíveis e produtos intermediários à formação da fase YBCO ortorrômbica.

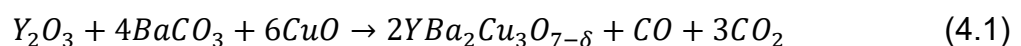
Na síntese com ácido cítrico, o precursor formado após combustão contém maior quantidade de carbonato de bário, óxido de cobre e óxido de ítrio, comparado à síntese com ureia. Provavelmente, isso é decorrente da fórmula química do reagente: com ácido cítrico há maior concentração de carbono, induzindo a formação do carbonato de bário, que é bastante estável.

No caso da ureia, o composto nitrato de bário foi formado em maior quantidade, devido à presença de N na fórmula da ureia, além dos nitratos que foram dissolvidos em água, o que pode ter promovido a formação de nitratos que não se decompueram mesmo após a combustão.

Além disso, os difratogramas também revelam que não houve formação de YBCO nos produtos da combustão. Isso já era esperado pois a energia gerada durante a combustão não é suficiente para que ocorra o rearranjo dos cátions de modo a formar a estrutura complexa do YBCO. Por isso, a etapa de calcinação é necessária.

4.3 Análise da calcinação

A calcinação foi realizada para que ocorresse a reação no estado sólido e a consequente cristalização da fase ortorrômbica do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, assim como a decomposição das impurezas provenientes da combustão. Como mostrado na seção anterior, os pós produzidos pela combustão possuem principalmente Y_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO em suas composições. Portanto, a reação que ocorre no processo de calcinação é mostrada na Equação 4.1 [30].



Diante disso, optou-se pelo uso das curvas de aquecimento mostradas na Figura 3.1 para avaliar o grau de cristalização do YBCO. Nesse contexto, os pós calcinados foram submetidos à difratometria de raios X para identificar as fases

presentes. As Figuras 4.4 e 4.5, a seguir, mostram os difratogramas dos pós após os tratamentos térmicos.

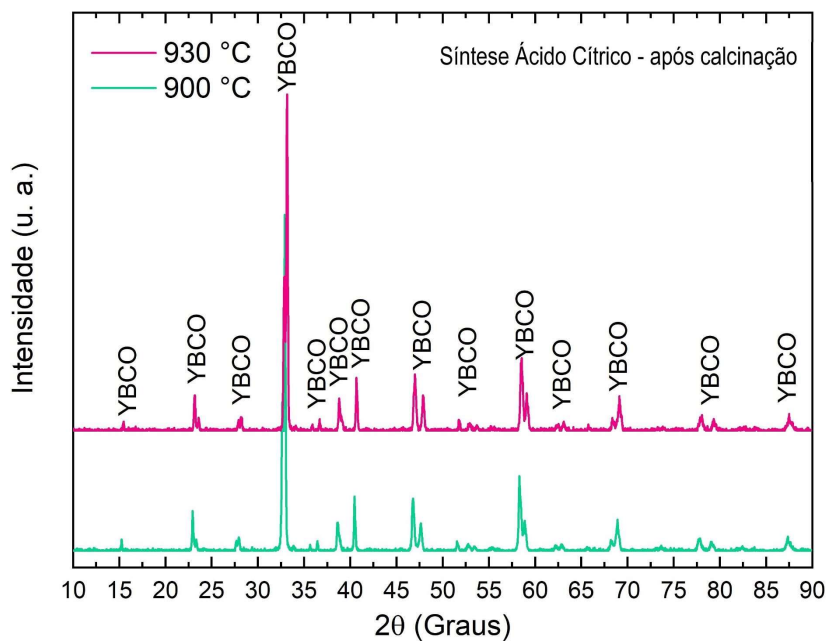


Figura 4.4: Difratograma dos pós, obtidos usando ácido cítrico, após 10h de calcinação a 900°C e 930°C.

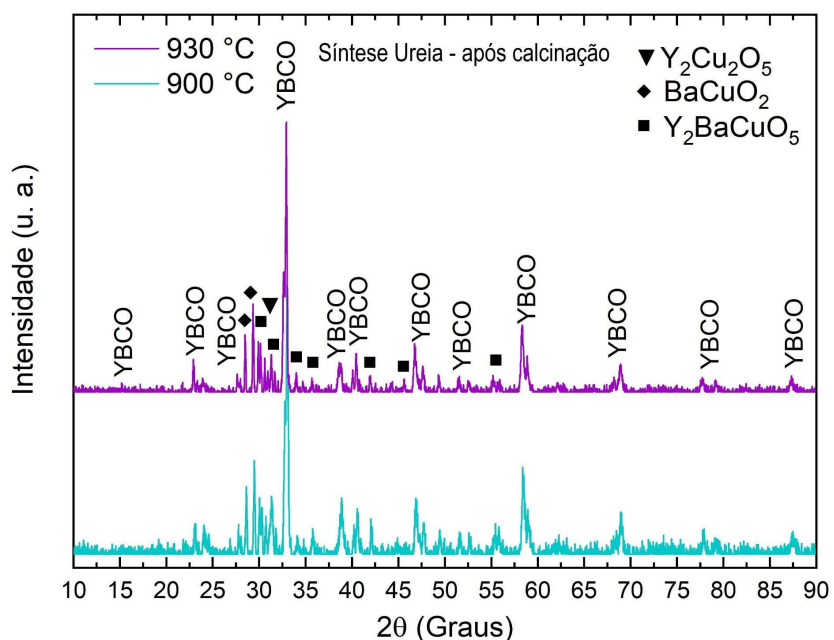


Figura 4.5: Difratograma dos pós, obtidos usando ureia, após 10h de calcinação a 900°C e 930°C.

A fase ortorrômbica do YBCO foi observada nas 4 possíveis combinações de combustível e temperatura de calcinação. Entretanto, os picos da fase de interesse foram mais intensos nas amostras calcinadas a 930°C. Portanto, para ambos os combustíveis, a temperatura de calcinação de 930°C mostrou-se como uma melhor opção quando comparada com a temperatura de 900°C. Neste cenário, apenas os produtos dos pós obtidos pela calcinação a 930°C foram submetidos às etapas seguintes de caracterização.

Além disso, os pós sintetizados com ácido cítrico tiveram pouca ou nenhuma formação de fases secundárias. Isso ocorreu pois o precursor formado na síntese com ácido cítrico foi um sólido esponjoso composto de aglomerados moles e fáceis de serem homogeneizados.

Por outro lado, os pós sintetizados com ureia tiveram formação significativa das fases $Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$ e Y_2BaCuO_5 . Isso pode estar relacionado à morfologia do precursor produzido pela combustão com ureia uma vez que foram formados agregados maiores e de morfologia não homogênea.

Em adição, após o tratamento térmico, o pó produzido com ácido cítrico teve uma notável redução de volume que, provavelmente, ocorreu por conta da presença de resíduos não decompostos do combustível no pó resultante da combustão.

Os aspectos dos pós após a calcinação a 930°C podem ser observados na Figura 4.6 a seguir.

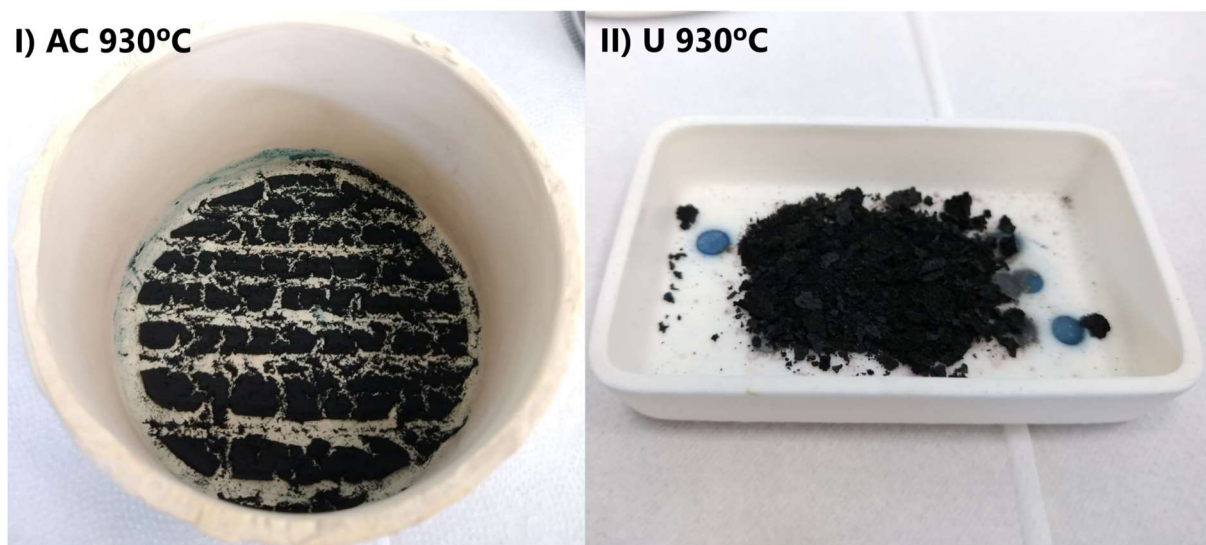


Figura 4.6: Aspectos dos pós após a calcinação em 930°C. I) foi produzido com ácido cítrico e II) com ureia.

4.4 DRX das pastilhas sinterizadas

Os pós calcinados a 930°C foram conformados na forma de pastilhas por prensagem uniaxial e, em seguida, foram sinterizados a 950°C por 10h. Sob estas circunstâncias, como a temperatura de sinterização foi superior à de calcinação, as pastilhas também foram submetidas ao ensaio de difratometria de raios X com o intuito de avaliar um possível aumento na concentração de YBCO, assim como a eliminação de fases secundárias, principalmente nas amostras produzidas usando ureia. As Figuras 4.7 e 4.8, a seguir, mostram os difratogramas das pastilhas sinterizadas.

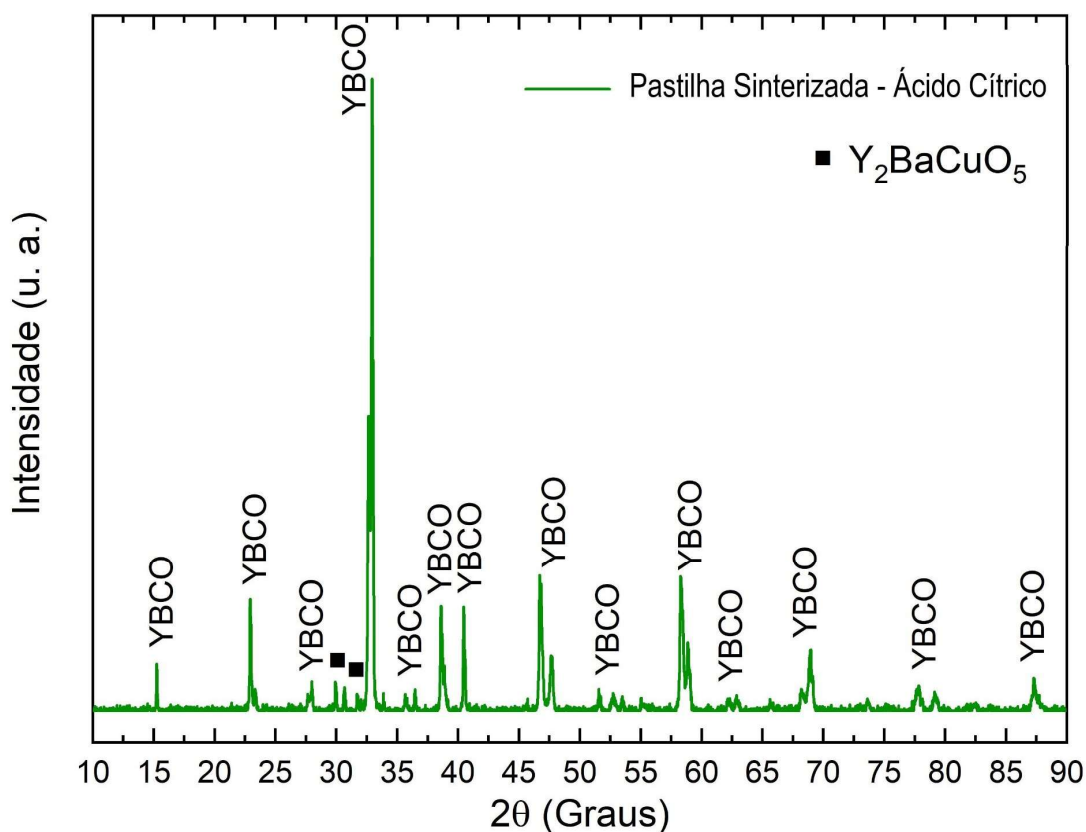


Figura 4.7: Difratograma da pastilha produzida usando ácido cítrico, calcinada a 930°C e sinterizada a 950°C.

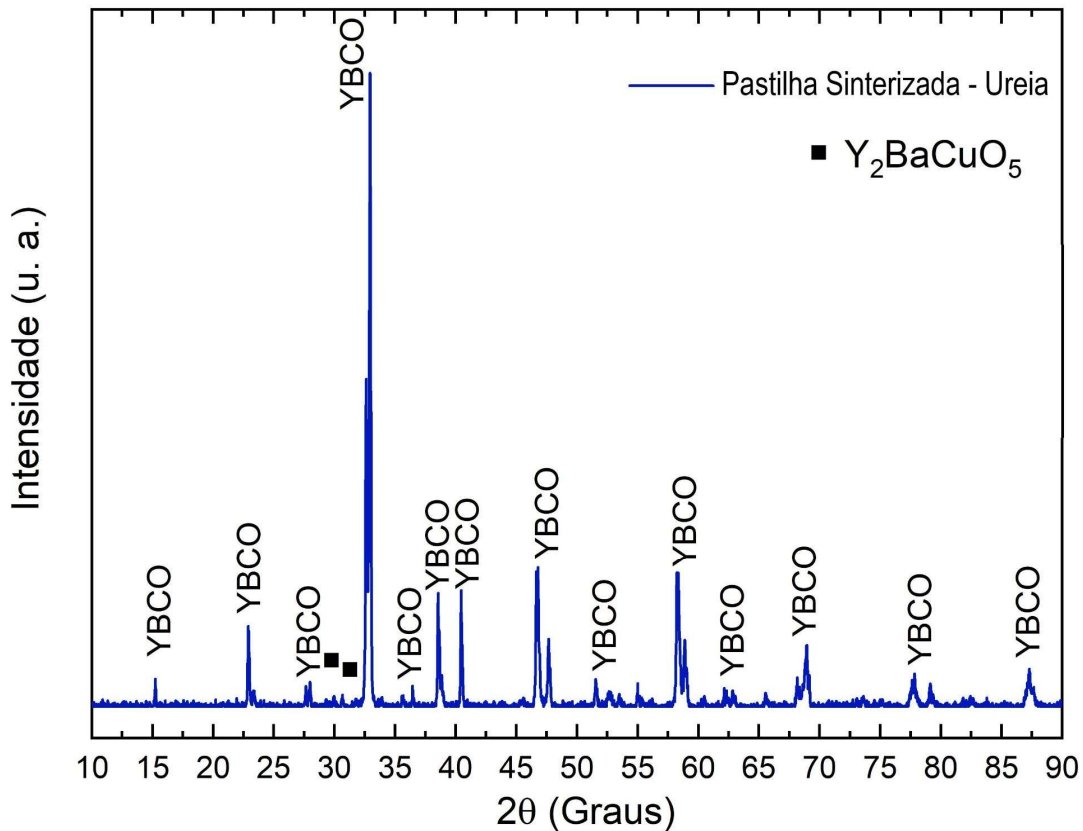


Figura 4.8: Difratoograma da pastilha produzida usando ureia, calcinada a 930°C e sinterizada a 950°C.

Os difratogramas indicaram que, após a sinterização, ambas as pastilhas apresentaram quase 100% da fase YBCO com estrutura ortorrômbica e a única fase secundária observada, com baixa intensidade, foi a Y_2BaCuO_5 . Portanto, no caso com ureia, a sinterização realizada a 950° atuou também como um segundo tratamento térmico, contribuindo para a formação da fase YBCO pela decomposição das fases secundárias que estavam presentes no pó calcinado. Isso indica um excelente resultado, tendo em vista que não foram necessárias mais etapas de tratamentos térmicos.

Um outro importante ponto a ser destacado é o não controle da atmosfera durante a calcinação e sinterização. Normalmente, a produção do YBCO envolve o uso de um fluxo de oxigênio durante a calcinação para garantir a difusão de oxigênio suficiente para a formação da fase $YBa_2Cu_3O_7$. Entretanto, neste experimento foi possível obter uma alta concentração de YBCO sem a aplicação do controle de atmosfera.

4.5 Morfologia dos pós calcinados e pastilhas sinterizadas

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada para analisar e comparar as morfologias dos pós e pastilhas obtidas pelos diferentes combustíveis. As micrografias dos pós calcinados, obtidas pelo MEV, estão dispostas nas figuras 4.9 e 4.10.

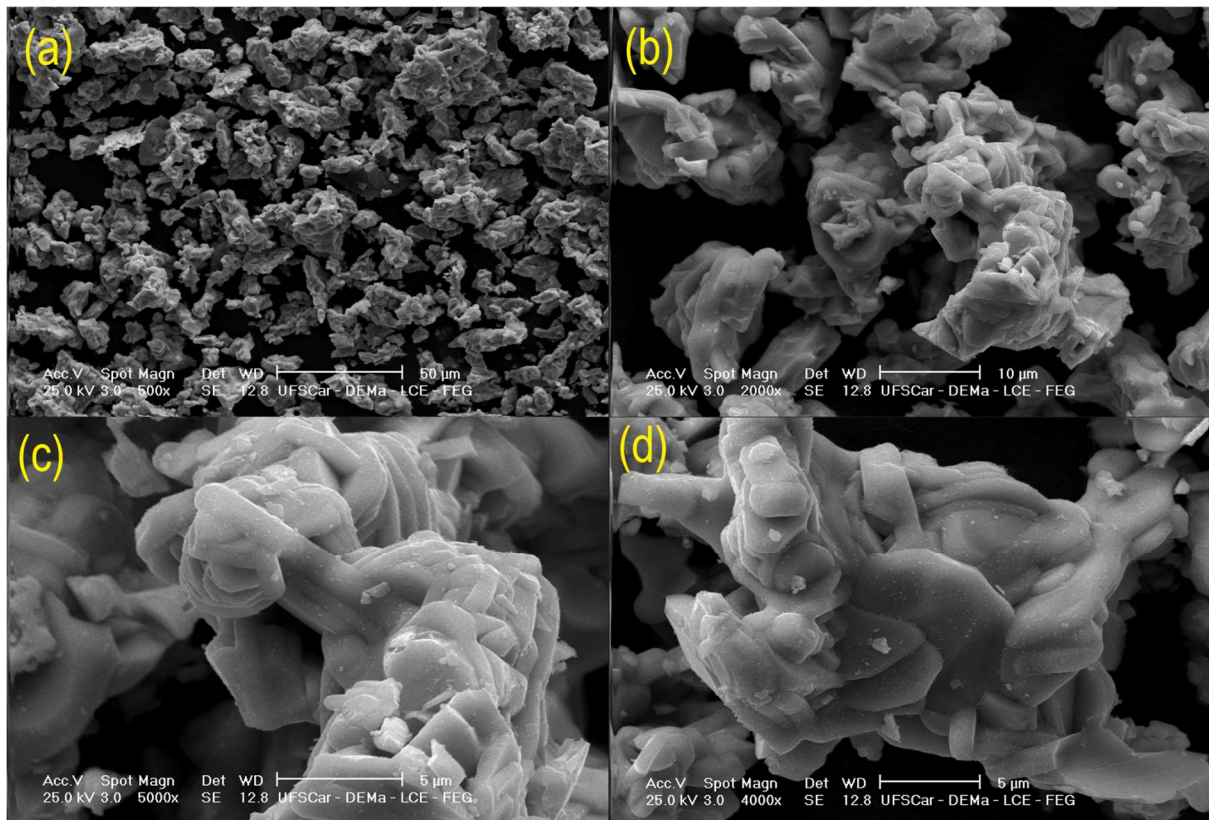


Figura 4.9: Micrografias obtidas por MEV do pó resultante da síntese com ácido cítrico, após calcinação por 10h a 930°C.

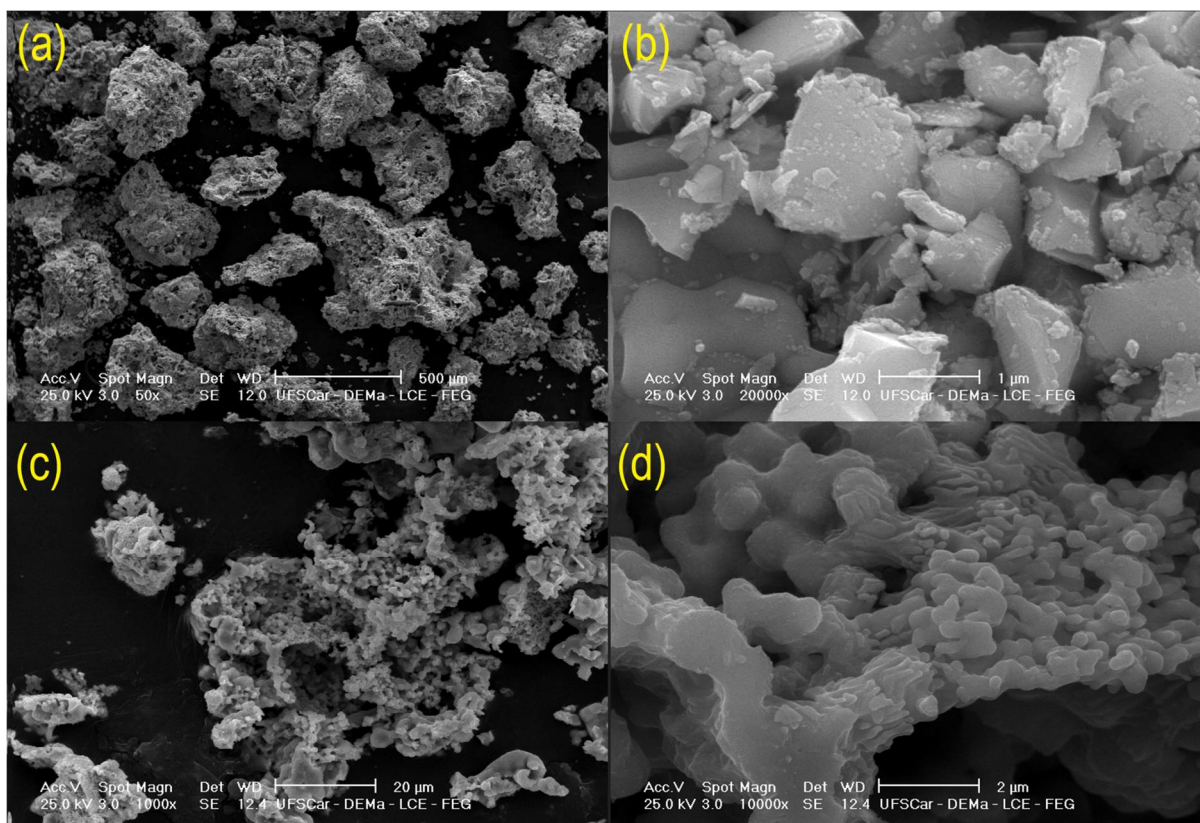


Figura 4.10: Micrografias obtidas por MEV do pó resultante da síntese com ureia, após calcinação por 10h a 930°C.

A partir das micrografias é possível verificar, em ambos os casos, a formação de grandes agregados micrométricos compostos por partículas com tamanhos médios de grãos não homogêneos, e superiores à 1 micron.

Também, nota-se em ambas as amostras a coalescência de novos grãos e o surgimento de “pescoços” entre as partículas, o que indica que a temperatura de 930°C usada na calcinação é suficiente para a ocorrência de pré-sinterização que foi responsável pela grande quantidade de agregados micrométricos observados nas imagens de MEV com baixa magnificação.

As Figuras 4.11 e 4.12, a seguir, mostram as micrografias da superfície de fratura das pastilhas sinterizadas a 950°C por 10h, obtidas por MEV.

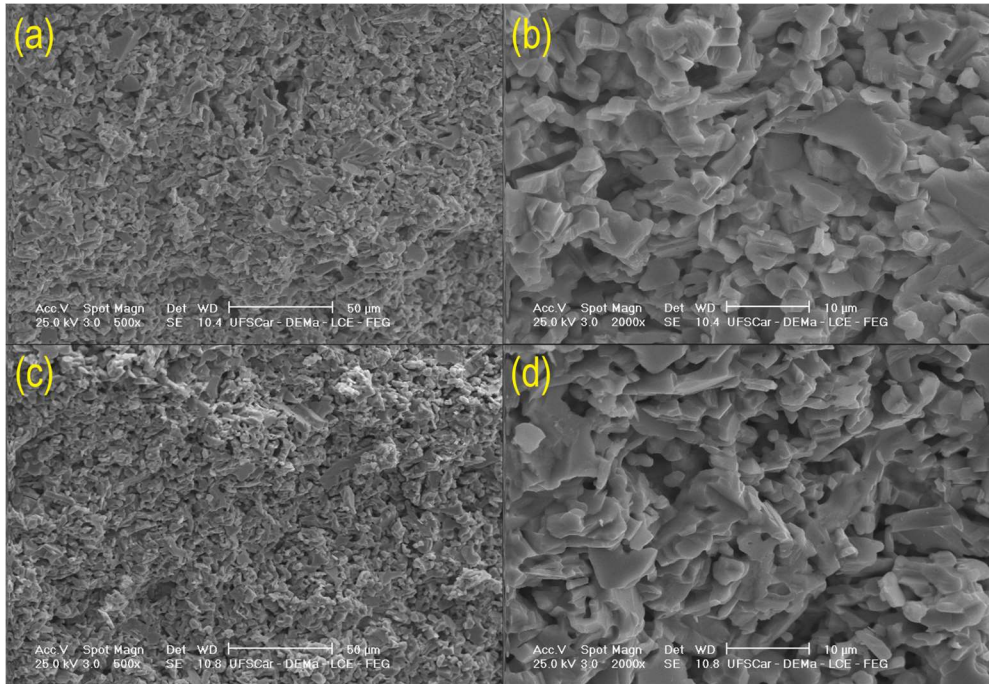


Figura 4.11: Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da pastilha produzida usando ácido cítrico, após 10h de calcinação a 930°C seguida de 10h de sinterização a 950°C.

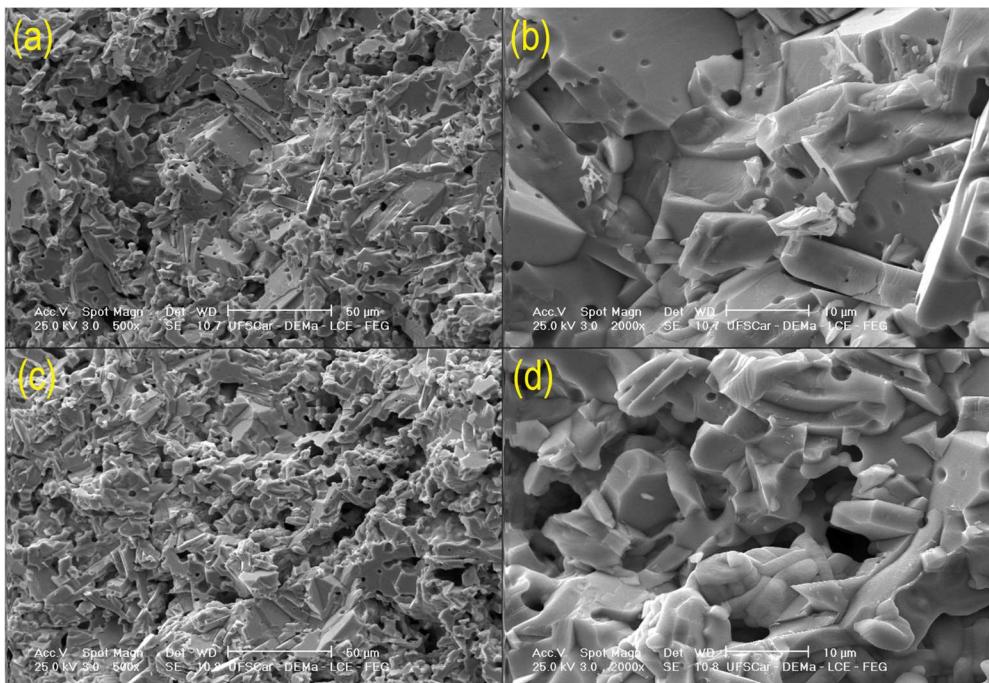


Figura 4.12: Micrografias obtidas por MEV da superfície de fratura da pastilha produzida usando ureia, após 10h de calcinação a 930°C seguida de 10h de sinterização a 950°C.

No caso das pastilhas sinterizadas, comparando as características observadas nas figuras 4.11 e 4.12, é possível notar que a pastilha da síntese com ácido cítrico possui maior porosidade e menor tamanho médio de grão. Em contrapartida, a pastilha sintetizada com ureia apresentou grãos maiores, com tamanhos de grão não homogêneos e menor grau de porosidade, quando comparada com a amostra anterior.

Em ambos os casos, houve a presença de porosidade aberta, indicando uma densificação não otimizada. Isso pode ter ocorrido devido ao uso da prensagem uniaxial durante a conformação das pastilhas. Além disso, o comportamento de fratura das duas pastilhas analisadas envolveu principalmente a fratura intergranular. Este tipo de fratura é consequência da densificação não otimizada uma vez que a propagação de trincas ocorre nos contornos de grão.

Sob essa perspectiva, a análise dos parâmetros de sinterização visando a otimização da densificação das pastilhas se mostra como uma proposta interessante para pesquisas futuras.

4.6 Espectroscopia de raios-x por dispersão de energia (EDS)

Durante a análise das amostras no MEV, a técnica de espectroscopia de raios x por dispersão de energia (EDS) foi realizada para determinar as frações mássicas dos elementos químicos que compõem as amostras. As figuras 4.13 e 4.14, a seguir, mostram as imagens das regiões analisadas e seus respectivos espectros de EDS.

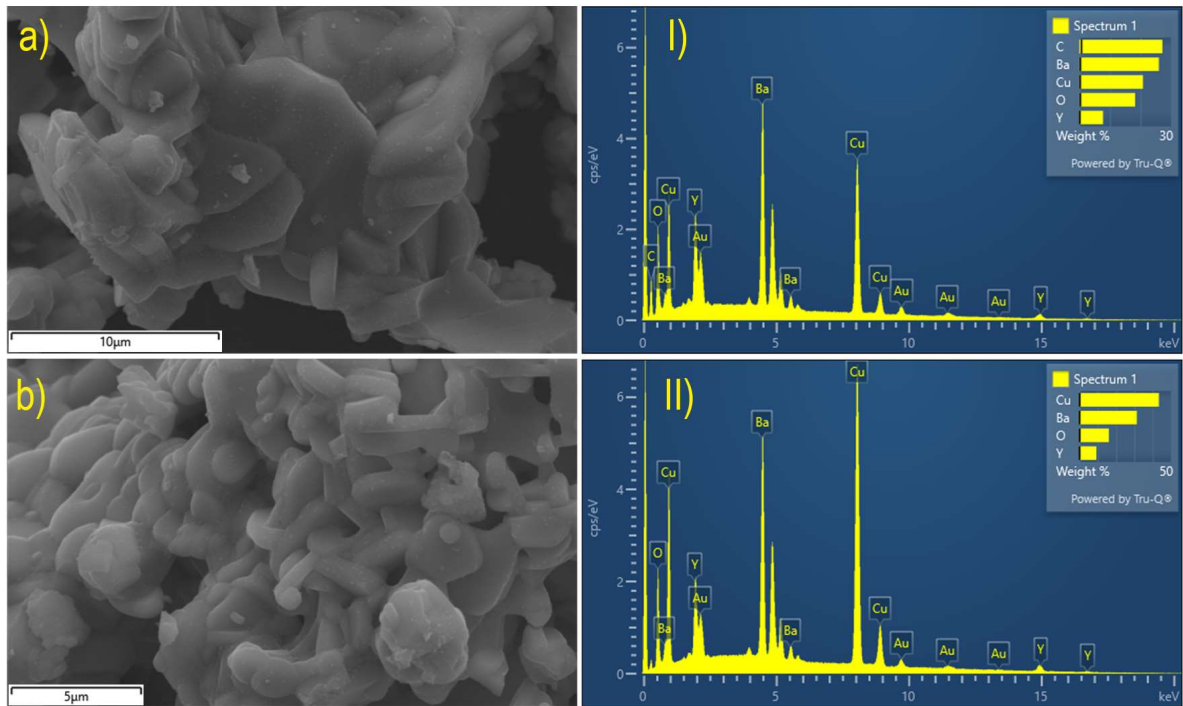


Figura 4.13: Micrografias obtidas por MEV dos pós calcinados a 930° sintetizados com: a) ácido cítrico; b) ureia. As imagens I) e II) detalham os espectros EDS das regiões mostradas em a) e b), respectivamente.

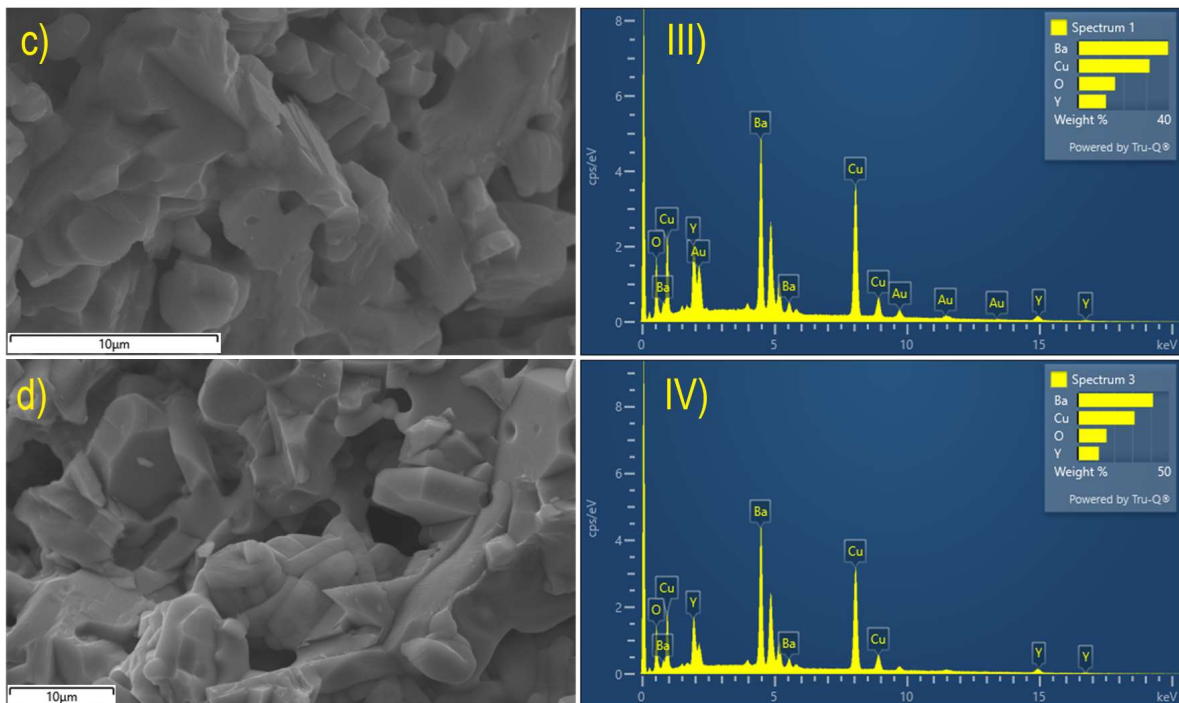


Figura 4.14: Micrografias obtidas por MEV das pastilhas sinterizadas a partir dos pós calcinados produzidos com: c) ácido cítrico; d) ureia. As imagens III) e IV) detalham os espectros EDS das regiões mostradas em c) e d), respectivamente.

É importante destacar que a presença do elemento C no espectro de EDS na imagem I) da Figura 4.13 pode ser atribuída ao uso da fita de carbono no porta-amostras e, portanto, este elemento pode ser desconsiderado.

Utilizando as frações atômicas de cada elemento, resultantes da análise por EDS, a Tabela 4.1 abaixo foi elaborada para estimar a razão dos elementos Y, Ba e Cu, nas amostras.

Tabela 4.1: Frações atômicas, obtidas por EDS, dos elementos presentes nas amostras. Os números indicados na coluna “EDS” correspondem às imagens I), II), III) e IV) das Figuras 4.13 e 4.14.

EDS	Tipo de amostra	Combustível	% atômica				Razão atômica
			Y	Ba	Cu	O	Y:Ba:Cu
I	Pó calcinado	AC	7,03	13,07	21,84	58,06	1,00:1,86:3,11
II	Pó calcinado	U	5,15	11,28	33,78	49,79	1,00:2,19:6,56
III	Pastilha sinterizada	AC	7,19	14,82	25,43	52,56	1,00:2,06:3,54
IV	Pastilha sinterizada	U	6,89	15,70	25,70	51,71	1,00:2,28:3,73

É possível observar que os espectros que mais se aproximaram da razão 1:2:3 foram os do EDS I e III. Isso mostra que a maior homogeneidade dos pós sintetizados usando ácido cítrico contribui para a otimização da produção de YBCO.

O EDS II apresentou o maior desvio da razão atômica de interesse. Isso ocorreu por conta da presença de impurezas como $Y_2Cu_2O_5$, $BaCuO_2$ e Y_2BaCuO_5 . Tais impurezas podem se concentrar em regiões específicas da amostra e, portanto, há a ocorrência de um grande desvio na razão atômica desse espectro (II).

Por fim, comparando os espectros II e IV, é possível afirmar novamente que a sinterização atuou na decomposição das impurezas presentes na amostra de pó calcinado produzido com ureia, já que a razão atômica do EDS IV se aproximou da razão 1:2:3.

4.7 Verificação do efeito Meissner

Além das técnicas de caracterização descritas nas seções anteriores, o teste de levitação foi um método não convencional utilizado para confirmar a existência da fase ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e, conseqüentemente, a presença do estado de supercondutividade. A Figura 4.15, a seguir, mostra o resultado do teste de levitação.



Figura 4.15: Teste de levitação das pastilhas.

Após serem resfriadas com nitrogênio líquido, ambas as amostras levitaram quando foram colocadas sobre o imã de neodímio, indicando a presença da fase ortorrômbica do YBCO, responsável pela propriedade supercondutora deste material ao ser resfriado abaixo de sua temperatura crítica..

Portanto, o resfriamento com nitrogênio líquido foi suficiente para resfriar as amostras até uma temperatura menor do que suas T_c . Além disso, também é possível afirmar que o campo magnético gerado pelo imã usado não excedeu H_c uma vez que a levitação ocorre apenas no estado Meissner ($B = 0$).

5 CONCLUSÕES

O estudo em questão teve como objetivo a síntese do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ utilizando o método de combustão em solução. Para explorar a influência de diferentes agentes redutores no processo de síntese, foram utilizados dois combustíveis distintos: ácido cítrico e ureia.

A análise da SCS mostrou que o ácido cítrico é um combustível que proporciona uma ignição de baixa intensidade, com geração de alto volume de gases que resultam em um pó homogêneo e com aspecto aerado. Por outro lado, a ureia proporcionou uma ignição de alta intensidade que garantiu maior exotermicidade para a reação, resultando em um pó com aglomerados duros e maior tamanho de partícula.

Após a combustão, a temperatura de 930° mostrou maior viabilidade em relação à temperatura de 900°C para a realização do processo de calcinação. Depois desse tratamento térmico, a difratometria por raios-x evidenciou uma concentração significativa da fase YBCO nas duas amostras. Isso foi um excelente resultado uma vez que não houve controle da atmosfera de calcinação. Ainda, podemos destacar o fato que para a amostra de pó calcinado sintetizado com ureia houve maior presença de fases secundárias, enquanto a síntese utilizando ácido cítrico resultou exclusivamente na obtenção da fase YBCO ortorrômbica.

A análise por EDS mostrou que as amostras da síntese usando ácido cítrico foram as que mais se aproximaram da razão 1:2:3 de Y:Ba:Cu. Em adição, também foi possível notar a atuação da sinterização como um segundo tratamento térmico que promoveu a decomposição das fases secundárias indesejadas no pó calcinado produzido com ureia.

Assim, a metodologia empregada mostrou-se adequada para produzir a fase ortorrômbica do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. A fase ortorrômbica é particularmente importante nas propriedades supercondutoras do YBCO, portanto, o sucesso na obtenção dessa fase específica destaca a utilidade e a eficácia do método de síntese escolhido. Assim como destaca-se que foi possível fazer a demonstração do efeito Meissner utilizando uma metodologia relativamente menos complexa por não ter sido utilizado controle de atmosfera durante os tratamentos térmicos, bem como não foram necessárias etapas de *annealing*.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência do uso de métodos não convencionais de sinterização nas propriedades do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
- Estudar os efeitos do uso de combustíveis não hidrossolúveis na síntese por combustão $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.
- Avaliar a viabilidade do uso de resíduos orgânicos como combustíveis na síntese por combustão do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Carter, C. B., & Norton, M. G. **Industry and the Environment**. Ceramic Materials. Springer New York, 2012.
- [2] SHARMA, R. G. **Superconductivity**: Basics and Applications to Magnets, 2. ed. 631 p. Cham, Springer, 2021.
- [3] Pathak, L. C., & Mishra, S. K. A review on the synthesis of Y–Ba–Cu-oxide powder. **Superconductor Science and Technology**. v. 18, n. 9, p. R67–R89. IOP Publishing, 2005. doi.org/10.1088/0953-2048/18/9/r01
- [4] Kiminami, R. H. G. A. Combustion Synthesis of Nanopowder Ceramic Powders. **KONA Powder and Particle Journal**. v. 19, p. 156–165. Hosokawa Powder Technology Foundation, 2001. doi.org/10.14356/kona.2001019
- [5] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering : an Introduction**. 8. ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.
- [6] GROVER, Jasmine. **Resistivity Temperature Dependence**: Definition, Unit, Temperature. Disponível em <<https://collegedunia.com/exams/resistivity-temperature-dependence-physics-articleid-1209>>. Acesso em 13/11/2023.
- [7] ROSE-INNES, A. C., & RHODERICK, E. H. **Introduction to Superconductivity**. Elsevier, 1978.
- [8] Sheahen, T. P. **Introduction to High-Temperature Superconductivity**. Springer US, 2002.
- [9] PUREUR. Supercondutividade: cem anos de desafios. **Revista USP**, São Paulo, n. 92, p. 142-156, 2012.
- [10] RAY, P. **Structural investigation of La_{2-x}Sr_xCuO_{4+y} Following staging as a function of temperature**. Tese (Mestrado em física) - Niels Bohr Institute. Copenhagen, 2015.
- [11] OSTERMANN, F. FERREIRA, L. CAVALCANTI, C. **Supercondutividade**: Uma proposta de inserção no ensino médio. Textos de apoio ao professor de física Nº8, 1998.

- [12] Dissemination of IT for the Promotion of Materials Science. **Superconductivity**. University of Cambridge. Disponível em: <<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/superconductivity/index.php>>. Acesso em: 25 out. 2023.
- [13] SERWAY, R. A.; MOSES, C. J.; MOYER, C. A. **Modern physics**. 3 ed. Belmont, Ca: Thomson Brooks/Cole, 2005.
- [14] Superconducting Ceramics. **Classic and Advanced Ceramics**. p. 319–346. Wiley, 2010. doi.org/10.1002/9783527630172.ch9
- [15] Fagaly, R. L. & Technologies, T. **SQUID Instruments and Applications**. Review of Scientific Instruments Preprint, San Diego, 2005.
- [16] BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity**. John Wiley & Sons, 2008.
- [17] Sánchez, E. **Estudo experimental e numérico da força de levitação magnética em supercondutores de alta temperatura crítica**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de São Carlos, 2009.
- [18] Bondarenko, S. I., Koverya, V. P., Krevsun, A. V., & Link, S. I. High-temperature superconductors of the family (RE)Ba₂Cu₃O_{7-δ} and their application (Review Article). **Low Temperature Physic**. v. 43, n. 10, p. 1125–1151. AIP Publishing, 2017. doi.org/10.1063/1.5008405
- [19] SILVA, S. **PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS SUPERCONDUTORAS UTILIZANDO O CONCENTRADO DE XENOTIMA**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.
- [20] VERZA, J. **SÍNTESE DA PEROVSKITA KBiFe₂O₅ (KBFO), VIA DIFERENTES ROTAS, COM POTENCIAL APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, 2020.
- [21] Zhang, Y., & Stangle, G. C. Ignition criteria for self-propagating combustion synthesis. **Journal of Materials Research**. v. 8, n 7, p. 1703–1711. Springer Science and Business Media LLC, 1993. doi.org/10.1557/jmr.1993.1703

- [22] Rodriguez, J., & Lazo, A. Synthesis of YBCO superconductor by the method of combustion reaction in solution. **Journal of Physics: Conference Series**. v, 1143, p, 12029. IOP Publishing, 2018. doi.org/10.1088/1742-6596/1143/1/012029
- [23] Deganello, F., & Tyagi, A. K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**. v. 64, n. 2, p. 23–61. Elsevier BV, 2018. https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001
- [24] Kopp Alves, A., Bergmann, C. P., & Berutti, F. A. Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials. **Engineering Materials**. Springer Berlin Heidelberg, 2013. doi.org/10.1007/978-3-642-41275-2
- [25] Li, F., Ran, J., Jaroniec, M., & Qiao, S. Z. **Solution combustion synthesis of metal oxide nanomaterials for energy storage and conversion**. *Nanoscale*. v. 7, n. 42, p. 17590–17610. Royal Society of Chemistry (RSC), 2015. doi.org/10.1039/c5nr05299h
- [26] Jain, S.R. & Adiga, Kayyani & Verneker, V.R. **A New Approach to Thermo-Chemical Calculations of Condensed Fuel–Oxidizer Mixtures**. *Combustion and Flame*. 40. 71-79, 1981. doi.org/10.1016/0010-2180(81)90111-5
- [27] Blank, D. H. A., Kruidhof, H., & Flokstra, J. Preparation of YBa₂Cu₃O_{7-δ} by citrate synthesis and pyrolysis. **Journal of Physics D: Applied Physics**. v. n.21, 1, p. 226–227. IOP Publishing, 1988. doi.org/10.1088/0022-3727/21/1/036
- [28] Gopalan, R., Murthy, Y. S. N., Rajasekharan, T., Ravi, S., & Seshu Bai, V. Combustion process for the synthesis of YBa₂Cu₃O_{7-δ} high-T_c superconductor. **Materials Letters**. v. 8, n. 10, p. 441–443. Elsevier BV, 1989. doi.org/10.1016/0167-577x(89)90069-4
- [29] Fumo, D. A., Morelli, M. R., & Segadães, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**. v. 31, n. 10, pp. 1243–1255. Elsevier BV, 1996. doi.org/10.1016/0025-5408(96)00112-2
- [30] SUAN, M. **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF YBa₂Cu₃O_{7-δ} SUPERCONDUCTOR WITH ADDED Al₂O₃ NANOPARTICLES VIA CITRATE-**

NITRATE AUTO-COMBUSTION REACTION. Dissertação (Doutorado em Engenharia de Materiais) - University of Malaya Kuala Lumpur, 2014.