

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**PROPRIEDADES INTER E INTRAGRANULARES DE AMOSTRAS
MESOSCÓPICAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PREPARADAS POR SÍNTESE
QUÍMICA**

Tese de doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física da Universidade
Federal de São Carlos como um dos
requisitos para obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Cesar Vanderlei Deimling

Orientador: Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz

Co-Orientador Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

São Carlos

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

D324pi

Deimling, Cesar Vanderlei.

Propriedades inter e intragranulares de amostras mesoscópicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ preparadas por síntese química / Cesar Vanderlei Deimling. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

163 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Supercondutividade. 2. Corrente crítica. 3. Granularidade. 4. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. 5. Síntese química. I. Título.

CDD: 537.623 (20^a)

CESAR VANDERLEI DEIMLING

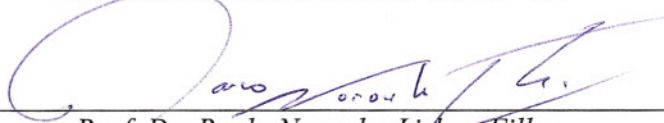
Tese de Doutorado submetida à
Coordenação do Programa de Pós-
Graduação em Física, da Universidade
Federal de São Carlos, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Aprovado em 14 de maio de 2010.

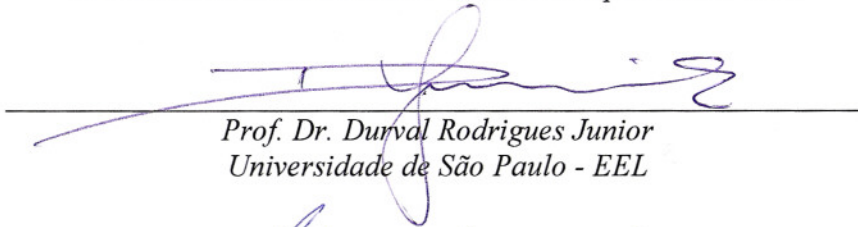
BANCA EXAMINADORA



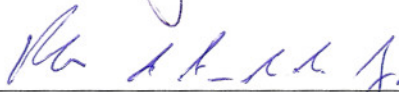
Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz
Universidade Federal de São Carlos - DF



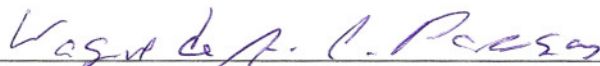
Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho
Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - FC



Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior
Universidade de São Paulo - EEL



Prof. Dr. Rubens de Andrade Junior
Universidade Federal do Rio de Janeiro - DEE



Prof. Dr. Wagner de Assis Cangussu Passos
Universidade Federal do Vale do São Francisco - PGCM



Prof. Dr. Alejandro Silhanek
Katholieke Universiteit Leuven - DF

Agradecimentos

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

- Ao professor Dr. Wilson Aires Ortiz, por ter zelosamente me orientado, enfrentando todos os momentos de dificuldade com muito profissionalismo, extrema dedicação e competência. É um privilégio ser orientado por uma pessoa tão experiente e atenciosa.

- Ao professor Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, por ter aceitado o pedido de co-orientação, por ter inicialmente me encaminhado ao GSM e me ensinado os fundamentos da supercondutividade. Sempre esteve ao meu lado, auxiliando e viabilizando o uso de técnicas facilitadoras para a compreensão dos muitos mistérios que envolviam as amostras. Além de um profissional exemplar, um grande amigo e conselheiro.

- Ao meu Pai, minha Mãe, meus Irmãos e minhas Cunhadas, por terem me apoiado nos estudos, desde a época da graduação. Obrigado pelos inúmeros conselhos nos momentos difíceis, que não foram poucos. Sei que sem vocês minha jornada teria sido mais difícil ou até mesmo impossível.

- À Natalia, minha namorada, que sempre me apoiou nessa jornada, me tranquilizando nos momentos difíceis e apreensivos, que cuidou de mim nos momentos de doença, auxiliando na preparação de planos de aulas, na correção dos textos... muito obrigado amor!

- A todos os meus amigos do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo: Ao André (anos de excelente convívio, grande amigo, colega de sala e de tantas andanças... obrigado pelo livro!); Maycon (meu grande amigo, que sempre se mostrou muito prestativo quanto aos detalhes envolvendo a síntese das amostras de YBCO, colaborador de amostras, e trabalhos... muito obrigado amigo!); Zad (sempre disponível para trocar idéias); Professor Fabiano (quem é que não vai lembrar da prima Leti te chamando de Calanguinho); Aninha (sempre muito séria); Juliana (me tranquilizando, matando a saudade com os costumes Paranaenses); Alexandre (amigo de gambiarras altamente

qualificadas e eficientes); Professor Fernando de Paula (bons conselhos); Professor Adilson (sempre uma piadinha na manga); Drieli (to esperando a picanha de Araçatuba...) e ao Pedrinho (primeiro amigo de sala... saudades de você!). É uma honra participar de um grupo de pesquisas tão unido.

- Aos amigos Vitor e Leonardo, sempre muito próximos e prestativos.

- Aos técnicos Claudio, Ivan, Rafael, Bruno e Rafael dos Santos, pelo auxílio em muitos trabalhos.

- Às agências CAPES e CNPq, pelas bolsas concedidas para a realização deste trabalho.

*Dedico este trabalho
aos meus Pais.*

Resumo

Neste trabalho estudamos de maneira sistemática a evolução das características morfológicas e das propriedades supercondutoras associadas às amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) produzidas pelo Método dos Precursores Poliméricos Modificado (MPPM).

Visando obter amostras de YBCO na forma de pó que apresentasse a menor contribuição intergranular possível, estudamos por meio de micrografias de varredura, difratogramas e de medidas magnéticas, os efeitos da moagem, do tratamento ultrassônico, da pressão de pastilhamento, da influência dos agentes quelantes ácido cítrico, ácido tartárico e etilenodiaminatetraacético e da temperatura de calcinação, sobre a morfologia e as propriedades supercondutoras dessa classe de amostras. Desses estudos, pudemos comprovar que os pós possuem granulometria mesoscópica e são formados por partículas agregadas, difíceis de serem desagregadas sem a inserção de muitos defeitos. Medidas de suscetibilidade-ac em função da temperatura foram utilizadas para monitorar a evolução da linha, $H_c^{wl}(T)$, que delimita em um diagrama de fases magnéticas de campo por temperatura, $H \times T$, a região acima da qual a amostra apresenta densidade de corrente crítica intergranular nula.

Estudando os efeitos de temperaturas de calcinação inferiores a 900°C , verificamos a possibilidade de monitorar as características intergranulares das amostras de YBCO na forma de pó. Acima dessa temperatura os agregados sofrem alta coalescência de forma que a componente intergranular da resposta magnética é totalmente suprimida.

Com o objetivo de produzir amostras que apresentassem estreita distribuição de correntes críticas intergranulares, adotamos a rota de preparo que envolve o agente quelante ácido cítrico, pois dentre as amostras analisadas, foi a que apresentou a menor contribuição intergranular na resposta magnética. Devido à granulometria mesoscópica e à alta coalescência apresentada por esses pós, as sinterizações na faixa de temperaturas de 920°C a 980°C resultaram em pastilhas que apresentam alto grau de inhomogeneidade associada à resposta magnética, impossibilitando a determinação da linha $H_c^{wl}(T)$.

Preparando pastilhas prensadas com 1500 kgf/cm², 3000 kgf/cm², 6000 kgf/cm² e sinterizadas na faixa de temperaturas de 870°C a 900°C, foi possível notar a ocorrência de vários fenômenos, tais como, uma transição supercondutora dupla, o Efeito Meissner Paramagnético (PME, *Paramagnetic Meissner Effect* em inglês) e a ocorrência de dois mínimos em curvas de magnetização versus campo magnético, $M \times H$. Esses efeitos estão relacionados com as propriedades intergranulares, ficando mais evidentes em amostras supercondutoras granulares que apresentam distribuição estreita de corrente crítica intergranular.

Devido à distribuição estreita de corrente crítica intergranular decorrente da similaridade das propriedades supercondutoras dos elos de ligação (WLS, *Weak Links* em inglês), tornou-se possível montar um diagrama de fases magnéticas contendo a linha $H_c^{wl}(T)$ dessas amostras, assim como a linha $H_{c1}(T)$, que separa o estado Meissner do estado Misto. Ambas as linhas são propriedades extrínsecas das amostras, já que dependem dos procedimentos adotados no seu preparo.

Associando a linha $H_c^{wl}(T)$ ao limite superior de supercondutividade da matriz intergranular e a linha $H_{c1}(T)$ à fronteira do estado Meissner, verificamos a presença majoritária de duas classes de WLS, que podem ser modeladas como se fossem supercondutores tipo II. Os parâmetros de Ginzburg-Landau obtidos dessa modelagem são; $\kappa_0^{wl} = 19,7$ para a classe que apresenta $T_c^{wl} = 85,5 K$ e $\kappa_1^{wl} = 238,2$ para a classe que apresenta $T_c^{wl} = 51,4 K$.

Simulações de medidas de suscetibilidade-ac em função do campo de excitação, $\chi_{ac} \times T$, apresentaram bons ajustes para as medidas realizadas nas amostras na forma de pó, revelando que tais espécimes possuem larga distribuição de correntes críticas intergranulares. Para as pastilhas sinterizadas na faixa de 870°C à 900°C, as simulações de $\chi_{ac} \times T$ se mostraram ineficientes, pois não levam em consideração a componente positiva do momento magnético associada ao fluxo aprisionado nas regiões intergranulares de amostras que exibem o PME.

Abstract

This work consists of a systematic study of the evolution of the morphological characteristics and the superconducting properties of YBCO samples prepared using the Modified Polymeric Precursors Method (MPPM).

Aiming at producing YBCO powder exhibiting the smallest possible intergranular contribution, we have studied, through scanning micrographs, x-ray diffractograms and magnetic measurements; the effects of milling, ultrasonic treatments and the pelletizing pressure; the influence of the chelating agents citric acid, tartaric acid ethylenediaminetetraacetic acid; as well as the calcinating temperature, on the morphology and the superconducting properties of this class of samples. From this studies we could conclude that the powder presents mesoscopic granulometry, being formed by aggregates, very difficult to dismantle without insertion a large amount of defects. AC-susceptibility measurements as a function of temperature were used to monitor the evolution of the line, $H_c^{wl}(T)$, which in a field versus temperature magnetic phase diagram, $H \times T$, delineates the region above which the intergranular critical current density of the sample vanishes.

Studying the effects of calcinating temperatures below 900°C, we have verified the possibility of monitoring the intergranular characteristics of powder YBCO samples. Above this temperature, the aggregates coalesce in such a way that the intergranular magnetic response is totally suppressed.

In order to produce samples exhibiting a narrow intergranular critical current distribution, we have adopted the preparation route involving the chelating agent citric acid since, among all studied samples, those prepared using this route gave the best intergranular contribution to the magnetic response. Due to the mesoscopic granulometry and the high coalescence presented by those powders, sintering under temperatures in the interval from 920°C to 980°C resulted in pellets with the largest degree of inhomogeneity associated with the magnetic response, so that the line $H_c^{wl}(T)$ was impossible to determine.

Preparing pellets pressed under 1500 kgf/cm², 3000 kgf/cm², 6000 kgf/cm² and sintered in temperatures ranging from 870°C to 900°C, we could observe several kinds of singular behavior, such as a double superconducting transition, the Paramagnetic Meissner effect (PME) and the occurrence of two minima in magnetization versus magnetic field curves, $M \times H$. Such effects are related with the intergranular properties, being more evident in superconducting granular samples presenting a narrow intergranular critical current distribution.

Due to the narrow intergranular critical current distribution, which is a consequence of similar properties of the weak links (WLs), it became possible to build a phase diagram containing the $H_c^{wl}(T)$ line for such samples, including also $H_{cI}(T)$, which separates the Meissner from the Mixed states. Both lines are extrinsic properties of the samples, since they depend on specific procedures adopted during sample preparation.

Associating $H_c^{wl}(T)$ with the upper limit of superconductivity for the intergranular matrix, and $H_{cI}(T)$ with the frontier of the Meissner state, we have verified two major classes of WLs were present. We were then able to model those boundary lines as if they were type II superconductors. The Ginzburg-Landau parameters obtained from this modeling process are: $\kappa_0^{wl} = 19,7$ for the WL class having $T_c^{wl} = 85,5 K$ and $\kappa_I^{wl} = 238,2$ for the class presenting $T_c^{wl} = 51,4 K$.

Simulations of ac-susceptibility measurements as a function of the excitation field, $\chi_{ac} \times T$, were in good agreement with the experimental results for the powder samples, revealing that such specimens have broad intergranular critical current distributions. For pellets sintered in the 870°C - 900°C temperature interval, simulations of $\chi_{ac} \times T$ are inefficient, since they do not take into account the positive component of the magnetic moment associated to flux trapped at intergranular regions of samples exhibiting PME.

Lista de Figuras

Figura 1: Medida de resistência elétrica em função da temperatura para uma amostra de YBCO demonstrando o patamar nulo de resistência elétrica seguido da transição supercondutora em temperaturas próximas a 92 K.....	25
Figura 2: Ilustração do comportamento da magnetização em função do campo magnético para supercondutores dos tipos I e II.....	26
Figura 3: Gráfico mostrando a dependência de ψ com x . É interessante notar que no interior de um supercondutor, $\psi \rightarrow \psi_0$, quando $x \rightarrow \infty$. Já na interface normal – supercondutor, $\psi \rightarrow 0$ para $x \rightarrow 0$	31
Figura 4: Comportamento do campo interno B em um supercondutor na interface com um meio normal.....	32
Figura 5: Esquema representando a estrutura de um vórtice em (A). Em (B) temos a representação espacial da densidade de elétrons n_s e do campo interno B em um supercondutor.....	35
Figura 6: Imagem de microscopia de tunelamento, para o material NbSe_2 , em campo $H = 10 \text{ kOe}$, em temperatura $T = 1,8 \text{ K}$, revelando a rede de Abrikosov.....	36
Figura 7: Ilustração de um diagrama de fases magnéticas para supercondutores do tipo I e II.....	36
Figura 8: Ilustração de um diagrama de fases magnéticas proposto por S. S. Banerjee e colaboradores, apresentando detalhes do estado misto de um supercondutor com centros de <i>pinning</i> fracos.....	37
Figura 9: Perfil de penetração do campo magnético e das correntes de blindagem segundo o modelo de Bean.....	39
Figura 10: Histerese de magnetização para uma amostra de YBCO produzida por rota química.....	40

Figura 11: Representação esquemática da penetração do campo magnético segundo o modelo exponencial de estado crítico para $k = 1$ e $H_0 = 1$	41
Figura 12: Representação esquemática do perfil do campo magnético em (A) e das correntes de blindagens em (B) gerado por um campo hipotético $H_p < H < H_m^*$, que em seguida foi rebaixado para um valor negativo $ H < -H_p $	42
Figura 13: Representação esquemática do perfil do campo magnético em (A) e das correntes de blindagens em (B) gerado por um campo hipotético $H < H_p$, que em seguida foi rebaixado para um valor negativo $ H < -H_m $	42
Figura 14: Representação esquemática do perfil do campo magnético em (A) e das correntes de blindagens em (B) gerado pelos campos H_p e H_m^* , segundo o Modelo de Kim.....	48
Figura 15: Ilustração de uma amostra policristalina indicando os subsistemas inter e intragranular em (A). Micrografia de uma pastilha de YBCO, sinterizada a 950°C , mostrando os WLs em (B). Trata-se da amostra denominada Amostra 4, estudada na seção 3.4 deste trabalho.....	50
Figura 16: Medida $M \times T$ em campo remanente, mostrando a resposta reentrante de amostras granulares que apresentam o PME.....	52
Figura 17: Medida de $\chi_{ac} \times h$, correspondente à contribuição intergranular de uma amostra de YBCO.....	53
Figura 18: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, de uma amostra de YBCO por rota química, que apresenta uma distribuição estreita de corrente crítica.....	54
Figura 19: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, em campo remanente, para uma amostra de YBCO produzida pelo método RES, apresentando uma larga transição supercondutora intergranular.....	55
Figura 20: Estrutura cristalina do $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. (a) $\delta = 0$, os quadrados representam sítios não ocupados. (b) $\delta = 0.5$, círculos hachurados representam sítios parcialmente ocupados. (c) $\delta = 1$, sítios da cadeia $\text{CuO}(1)$ completamente vazios.....	56
Figura 21: Micrografias de uma amostra de YBCO na forma de pó, mostrando um agregado em (A) composto por partículas e/ou grãos menores em (B).....	57
Figura 22: Esquema representando a reação de queelação.....	59

Figura 23: Esquema representando a reação de poliesterificação.....	59
Figura 24: (A) Solução logo após o término do controle do pH. (B) Gel obtido.....	62
Figura 25: Diagrama que ilustra os tratamentos térmicos usados na calcinação do pó YBCO.....	63
Figura 26: Fluxograma da descrição dos passos de fabricação das amostras. A sigla CA indica ácido cítrico e a sigla EG indica etilenoglicol.....	63
Figura 27: Representação esquemática da difração de uma frente onda monocromática por dois planos atômicos separados por uma distância d	65
Figura 28: Esquema representando o funcionamento de um difratômetro.....	66
Figura 29: Microscópio FEG usado na caracterização microestrutural das amostras.....	68
Figura 30: Estações experimentais PPMS em (A) e MPMS em (B).....	68
Figura 31: Esquema mostrando alguns detalhes que envolvem a região experimental da estação MPMS.....	70
Figura 32: Esquema ilustrando um sensor SQUID. À direita estão escritas as expressões para a diferença de fase, para a densidade de corrente, e para a tensão em uma das junções.....	71
Figura 33: Montagem de amostras em pó no canudo.....	72
Figura 34: Montagem de amostras partilhadas.....	73
Figura 35: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, para diferentes campos de excitação, para uma amostra de YBCO produzida pelo MPPM.....	76
Figura 36: (A) e (B) Micrografias do pó YBCO agregado. (B) Detalhes da amostra com ampliação de 50000 vezes.....	76
Figura 37: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, em campo remanente, para o pó YBCO moído.....	77
Figura 38: (A) e (B) Micrografias do pó YBCO moído. (B) Detalhe da amostra com ampliação de 50000 vezes mostrando as imperfeições superficiais decorrentes da moagem.....	78
Figura 39: Medidas de $M \times T$ em diferentes campos, das amostras provenientes de diferentes tratamentos. As setas indicam a forma como a temperatura variou durante a	

medida (ZFC indica que a magnetização foi obtida durante o aquecimento e FC durante o resfriamento).....	79
Figura 40: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, mostrando a componente intergranular da pastilha 5600 kgf/cm ²	79
Figura 41: Difratogramas indicando a formação majoritária da mesma fase cristalográfica nas amostras CA, TA e EDTA.....	81
Figura 42: Medidas $M \times T$ para as amostras CA, TA e EDTA indicando diferenças em T_{irr} e T_c	81
Figura 43: Medidas de $\chi_{ac} \times T$ indicando diferenças significantes em T_c^{wl} e T_c para as amostras CA, EDTA e TA.....	82
Figura 44: Isotermas de $\chi_{ac} \times h$ para as amostras TA e EDTA, indicando a dependência de h_p com a temperatura.....	83
Figura 45: (A) Micrografia para a amostra TA mostrando a dispersão dos agregados, com detalhe da microestrutura de um agregado em (B).....	84
Figura 46: Densidade de corrente crítica intergranular em função da temperatura, para as amostras TA e EDTA.....	85
Figura 47: Esquema representando a variação da temperatura de sinterização na produção das amostras na forma de pó.....	86
Figura 48: Difratograma revelando a diminuição das fases secundárias com o aumento da temperatura de calcinação nas amostras YBCO 850/4h, YBCO 870/4h, YBCO 900/4h e YBCO 920/4h.....	87
Figura 49: Difratogramas da amostra YBCO 900/4h e da fase YBa ₂ Cu ₃ O _{6,92} (ICDD-JCPDS 81-469).....	87
Figura 50: Difratogramas das amostras YBCO 850/4h, YBCO 850/12h, YBCO 870/4h e YBCO 870/12h, mostrando a diminuição das intensidades dos picos correspondentes às fases secundárias em decorrência do aumento do tempo de calcinação.....	88
Figura 51: Micrografias que mostram o aumento da coalescência para as amostras YBCO 850/4h (A), YBCO 870/4h (B), YBCO 900/4h (C) e YBCO 920/4h (D).....	89
Figura 52: Medidas $M \times T$ mostrando as altas temperaturas de irreversibilidade próximas de T_c das amostras YBCO 850/4h, YBCO 870/4h, YBCO 900/4h e YBCO 920/4h.....	90

Figura 53: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, com $H = 100$ Oe, mostrando a evolução de T_c^{wl} com a temperatura de calcinação nas amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h, e a ausência de T_c^{wl} nas amostras YBCO 900/4h e YBCO 920/4h.....	91
Figura 54: Diagrama de fases magnéticas para as amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h, mostrando as linhas $H_c^{wl}(T)$, $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$	92
Figura 55: Medida de $\chi_{ac} \times h$ indicando a dependência de h_p com a temperatura para a amostra YBCO 870/4h. Note que para temperaturas maiores que $T_c^{wl} = 45$ K o pico desaparece.....	93
Figura 56: Densidade de corrente crítica intergranular em função da temperatura para as amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h.....	94
Figura 57: Micrografias de varredura indicando a microestrutura da Amostra 4. Micrografia do topo da amostra (A) com ampliação de 2000 vezes em (B). Micrografia de uma fratura da amostra (C) com ampliação de 5000 vezes em (D).....	96
Figura 58: Microanálise da Amostra 4, mostrando a região analisada (SE) e as contribuições dos elementos oxigênio (OKa), ítrio (YLa1), bário (BaLa1) e cobre (CuKa).....	96
Figura 59: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, para $H = 100$ Oe e $f = 100$ Hz. As transições largas decorrem da inomogeneidade das amostras.....	97
Figura 60: Medidas $M \times T$ indicando a alta irreversibilidade das Amostras 1, 2 e 3.....	98
Figura 61: Medida $M \times H$ para a Amostra 2, mostrando o comportamento reentrante.....	99
Figura 62: Micrografias das amostras LS 870_1p5 (Topo da pastilha em (A) e fratura em (B)) e LS 890_3 (Topo da pastilha em (C) e fratura em (D)), mostrando o aumento da coalescência com o aumento da temperatura de calcinação e da pressão de pastilhamento.....	101
Figura 63: Medida de $M \times T$ para a amostra LS 870_3, revelando o PME.....	102
Figura 64: Medidas $M \times T$, mostrando a redução da resposta reentrante FC das amostras LS 900_1p5 e LS 900_3 em comparação com a amostra LS 870_3.....	102
Figura 65: Medida de $\chi_{ac} \times T$ para a amostra LS 870_3, mostrando a dupla transição correspondente à contribuição intergranular (abaixo de 75,5 K) e intragranular (entre 75,5 K e 92 K).....	103

Figura 66: Medida de χ_{ac} x T revelando a dependência de T_c^{wl} com a pressão de pastilhamento.....	104
Figura 67: Medida de χ_{ac} x T para a amostra LS 900_3 indicando a impossibilidade de definir T_c^{wl}	105
Figura 68: Diagrama de fases magnéticas das amostras LS 870_1p5, LS 880_3 e LS 890_3.....	105
Figura 69: Medidas de relaxação magnética da amostra LS 880_3, em campos finais abaixo e acima de $H_c^{wl}(T)$	107
Figura 70: Densidade de corrente crítica intergranular em função da temperatura em campo remanente.....	108
Figura 71: Variação da magnetização, ΔM , em função do campo magnético para $T = 10$ K. Detalhe mostra um ciclo isotérmico completo para a amostra LS 900_3.....	109
Figura 72: Isoterma de magnetização para amostra LS880_3 que mostra com detalhes os dois mínimos H_p^{inter} e H_p^{intra}	110
Figura 73: Relaxação magnética FC para campos abaixo, na região e acima de H_p^{inter}	111
Figura 74: Isotermas de magnetização indicando o comportamento linear abaixo de $H_{c1}(T)$	111
Figura 75: Erro do ajuste linear das medidas M x H , indicando o campo H_{c1} correspondente a perda do regime linear.....	112
Figura 76: Medidas da magnetização remanente em função do campo usado no procedimento FC, para a amostra LS 890_3.....	112
Figura 77: Diagrama de fases magnéticas da amostra LS 890_3 mostrando as curvas $H_{c1}(T)$, $H_p^{inter}(T)$, $H_c^{wl}(T)$, $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$	113
Figura 78: Diagrama de fases parcial da amostra LS 890_3, mostrando as linhas $H_{c1}(T)$, $H_p^{inter}(T)$ e $H_c^{wl}(T)$ e seus ajustes.....	115
Figura 79: Diagrama de fases da amostra LS 890_3 em escala linear apresentando o comportamento parabólico das curvas $H_c^{wl}(T)$, $H_p^{inter}(T)$ e $H_{c1}(T)$	115
Figura 80: Comparação entre os perfis de penetração obtidos dos modelos de estado crítico.....	117

Figura 81: Fluxograma que descreve o algoritmo dos códigos fonte de simulação de $\chi_{ac} \times h$	117
Figura 82: Comparação entre as simulações de $\chi_{ac} \times h$ usando os modelos de Kim e Exponencial.....	118
Figura 83 Medidas de $\chi_{ac} \times h$ para as amostras TA e EDTA e suas respectivas simulações usando o modelo Exponencial.....	119
Figura 84: Medidas de $\chi_{ac} \times h$ para as amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h e suas respectivas simulações.....	120
Figura 85: Medida de $\chi_{ac} \times h$ para a amostra LS 870_1p5, mostrando o ajuste obtido pelo modelo Exponencial.....	120

Lista de Tabelas

Tabela 1: Estágios da magnetização dos “Casos de Campo”.....	46
Tabela 2: Descrição dos reagentes.....	61
Tabela 3: Comparação entre as amostras CA, TA e EDTA.....	84
Tabela 4: Nomenclatura das amostras sinterizadas em altas temperaturas.....	95
Tabela 5: Nomenclaturas das amostras sinterizadas em baixas temperaturas.....	100

Lista de Siglas

BCS – Teoria da Supercondutividade proposta por J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer

CA – Ácido Cítrico

DRX – Difração de raios X

EDTA – Ácido Etilenodiaminatetraacético

EDX – Espectroscopia por energia dispersiva de raios X

EG – Etilenoglicol

FC – Protocolo de medida realizado no resfriamento em campo magnético não nulo (do inglês, *Field Cooling*)

FEG – Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (do inglês, *Field Electron Gun*)

GL – Teoria da supercondutividade proposta por V. L. Ginzburg e L. D. Landau

HTSs - Supercondutores de alta temperatura crítica (do inglês, *High Temperature Superconductors*)

LTSs – Supercondutores de baixa temperatura crítica (do inglês, *Low Temperature Superconductors*)

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MPPM – Método dos precursores poliméricos modificado

MV – Matéria de vórtices

PME – Efeito Meissner Paramagnético (do inglês *Paramagnetic Meissner Effect*)

RES – Rota de fabricação de amostras Reação em Estado Sólido

TA – Ácido Tartárico

WLs – Elos de ligação (do inglês *Weak Links*)

YBCO – Formula química do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

ZFC – Protocolo de medida realizada no resfriamento em campo nulo (do inglês, *Zero Field Cooling*)

Sumário

INTRODUÇÃO.....	20
Capítulo 1 - FENOMENOLOGIA DA SUPERCONDUTIVIDADE.....	24
1.1 A Descoberta da Supercondutividade.....	24
1.2 A Teoria de Ginzburg-Landau.....	27
1.3 Supercondutores do Tipo I e II.....	33
1.4 O Estado Crítico.....	38
1.4.1 O Modelo de Bean.....	38
1.4.2 O Modelo de Exponencial.....	40
1.4.2.1 A Suscetibilidade-ac pelo Modelo Exponencial.....	44
1.4.3 O Modelo de Kim.....	47
1.5 Supercondutores Cerâmicos Policristalinos.....	49
1.6 Tamanho de Grão, Estequiometria de O ₂ e Temperatura Crítica.....	55
1.7 Os Métodos Químicos e suas Vantagens.....	58
Capítulo 2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
2.1 Preparação das Amostras.....	61
2.2 Difração de Raio X.....	64
2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
2.4 Medidas Magnéticas.....	68
Capítulo 3 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	75
3.1 Medidas em Pó.....	75
3.2 Variação do Agente Quelante.....	80
3.2.1 Densidade de Corrente Crítica Intergranular.....	83
3.3 Efeito da Temperatura de Calcinação no Pó.....	86
3.3.1 Coalescência dos Agregados Verificada por Medidas de Suscetibilidade-AC.....	90

3.4 Sinterização em Temperaturas Altas.....	94
3.5 Sinterização em Temperaturas mais Baixas.....	100
3.5.1 Efeito Meissner Paramagnético.....	101
3.5.2 Temperatura Crítica dos <i>Weak Links</i>	103
3.5.1 Supercondutividade do Tipo II dos <i>Weak Links</i>	109
3.6 Simulações da Suscetibilidade-ac em Função do Campo de Excitação.....	116
Capítulo 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
Apêndice A - Cálculo dos Termos de Magnetização Segundo o Modelo Exponencial de Estado Crítico.....	129
Apêndice B - Cálculo dos Termos de Magnetização Segundo o Modelo de Kim de Estado Crítico.....	132
Apêndice C - Programa que Calcula κ de Ginzburg-Landau.....	135
Apêndice D - Programa que Simula χ_{ac} x h pelo Modelo Exponencial de Estado Crítico.....	137
Apêndice E - Programa que Simula χ_{ac} x h pelo Modelo de Kim de Estado Crítico.....	151

INTRODUÇÃO

A descoberta da supercondutividade, assim como a da superfluidez, foi proporcionada pelos avanços obtidos em pesquisas na área de baixas temperaturas. Foi em 10 de julho de 1908 que o holandês Heike Kamerlingh Onnes, em seu laboratório de criogenia da Universidade de Leiden, anunciou a liquefação do gás hélio, obtendo uma temperatura de ebulição de aproximadamente 4,2 K.

Três anos mais tarde, demonstrando experimentalmente que o mercúrio possui resistência nula abaixo de uma temperatura crítica T_c , Kamerlingh Onnes marcou o surgimento de um novo ramo da física, denominado Supercondutividade. Devido a essas descobertas foi concedido a ele o prêmio Nobel de Física. Somente 22 anos após a descoberta dos supercondutores, em 1933, Walther Meissner, ao estudar os efeitos da aplicação de um campo magnético sobre uma amostra de nióbio metálico, verificou, além da resistência nula abaixo de T_c , o surgimento de uma magnetização de mesma intensidade, porém sentido oposto ao do campo aplicado, o que leva à exclusão total do fluxo magnético interno da amostra. Esse efeito da exclusão total do fluxo magnético do interior do supercondutor, o diamagnetismo perfeito, recebeu o nome de Efeito Meissner, completando a definição de um supercondutor.

Na tentativa de explicar os fenômenos relacionados à supercondutividade, várias teorias e modelos foram propostos, dentre os quais merecem destaque: a teoria de Ginzburg-Landau (GL) e a teoria BCS. A primeira delas descreve fenomenologicamente as propriedades ligadas ao estado supercondutor por meio da minimização da energia livre do sistema, descritas em termos de um parâmetro de ordem^[1,2,3]. A teoria microscópica BCS^[2,3,4] - que recebeu o nome composto pelas iniciais dos seus autores, J. Bardeen, L. Cooper e J. R. Schrieffer - descreve o estado supercondutor por meio da interação entre pares de elétrons, conhecidos como Pares de Cooper, cuja repulsão mútua é suplantada por uma interação atrativa mediada por fônons da rede cristalina do material.

Sabe-se que ótimos condutores, tais como Au e Cu, não exibem supercondutividade mesmo quando mantidos em baixíssimas temperaturas. Por sua vez, metais puros e ligas

metálicas, tais como Hg, Pb, Nb ou Nb₃Sn, que não são ótimos condutores elétricos, exibem supercondutividade em baixas temperaturas. Essa classe de materiais, também conhecida como LTSs (*Low Temperature Superconductors*, do inglês), apresenta T_c de até poucas dezenas de Kelvins, e seus mecanismos de supercondutividade se baseiam no acoplamento de elétrons, formando pares de Cooper, bem descritos pela teoria BCS.

Em 1986, J. G. Bednorz e K. A. Müller anunciaram a ocorrência do fenômeno supercondutor em um cuprato cerâmico, de composição LaBa₂Cu₃O_{7-x}, cuja temperatura crítica girava em torno de 30 K, a maior registrada até então. Surgia assim uma nova classe de supercondutores de altas temperaturas críticas, HTSs (*High Temperature Superconductors*), cujos mecanismos microscópicos que possibilitam a supercondutividade não são ainda tratados de forma consensual pelas teorias existentes. A partir dessa descoberta, o fenômeno da supercondutividade foi verificado em outros cupratos cerâmicos de mesma estrutura perovskita, em temperaturas cada vez maiores, o que permitiu aplicações com o uso de nitrogênio líquido, 77 K, reduzindo os custos associados ao uso dos supercondutores.

Os supercondutores podem ser classificados em dois tipos: supercondutores do tipo I e do tipo II. Os supercondutores do tipo I são aqueles que apresentam o Efeito Meissner quando resfriados abaixo de T_c . Já os supercondutores do tipo II são aqueles que apresentam, além da fase Meissner, o Estado Misto, caracterizado pela penetração quantizada de fluxo magnético. Esses *quanta* de fluxo magnético são denominados de vórtices ou fluxóides e podem se organizar de modo a minimizar a energia do sistema, formando uma rede bidimensional hexagonal centrada denominada de Rede de Abrikosov. Cabe ressaltar que todos os HTSs são classificados como supercondutores do tipo II.

Uma das características almejadas de um supercondutor é a de que este possa transportar uma elevada densidade de corrente sem transicionar para o estado normal, na maior temperatura possível. A forma mais eficiente de aumentar a densidade de corrente crítica em um supercondutor é evitando o movimento viscoso e dissipativo dos fluxóides. Isso ocorre com a inserção controlada de defeitos, os quais atuam como centros aprisionadores de fluxóides. Esses defeitos podem ser de natureza intrínseca ou extrínseca.

Os defeitos de natureza intrínseca são aqueles relacionados ao material, como para o caso do YBCO a deficiência de oxigênio da amostra. Defeitos de natureza extrínseca são aqueles que podem ser controlados durante o processo de fabricação do material, tais como a qualidade do material intergranular, a existência de planos de maclas e seu alinhamento.

Alternativamente, é possível inserir defeitos artificiais após a preparação, como por exemplo, irradiando a amostra com feixes de íons.

Neste contexto as rotas químicas ganham destaque, pois permitem a obtenção de amostras com granulometria mesoscópica e alta homogeneidade, além de minimizar o surgimento de fases secundárias durante a síntese, o que se torna imprescindível para o controle posterior dos defeitos inseridos nas amostras.

É sabido que em sistemas cerâmicos supercondutores policristalinos, as propriedades de transporte elétrico, assim como as magnéticas, são fortemente afetadas pelas características microestruturais decorrentes do processo de fabricação do material. Isso ocorre porque os portadores de cargas usualmente devem atravessar toda a extensão da amostra, inclusive as regiões intergranulares, formadoras dos contornos de grãos, denominados de elos fracos ou *Weak Links* (WLs), que normalmente não são supercondutores. Nesses casos, torna-se necessária a determinação de uma temperatura, T_c^{wl} , denominada de temperatura crítica dos WLs, para que o transporte de corrente elétrica ocorra sem dissipação de energia.

Tendo em vista a experiência do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da UFSCar acumulada ao longo do tempo na caracterização de amostras supercondutoras que apresentam distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, neste trabalho estudamos a influência das variações no preparo dessa classe de amostras de YBCO, produzidas pelo Método dos Precursores Poliméricos Modificado (MPPM), sobre a morfologia e a resposta supercondutora resultante.

Este trabalho encontra-se dividido em quatro capítulos. No capítulo I apresentamos um levantamento bibliográfico dos conceitos e teorias que fundamentam o trabalho ora exposto.

No capítulo II apresentamos os procedimentos experimentais utilizados na produção e no estudo das amostras, tais como: Método dos Precursores Poliméricos Modificado, difração de raios X, micrografia de varredura e medidas magnéticas.

O capítulo III traz as análises e as discussões dos resultados obtidos. Inicialmente discutimos os resultados obtidos das amostras estudadas na forma de pó. Em seguida são apresentados resultados de amostras sinterizadas em uma faixa de temperaturas que a literatura aponta como ideais, mas que para o nosso caso, resultaram em respostas magnéticas altamente inhomogêneas. Na sequência, são apresentados resultados obtidos com amostras sinterizadas em uma faixa de temperaturas mais baixas, que apresentaram o Efeito Meisner Paramagnético (PME, *Paramagnetic Meissner Effect* do inglês),

relacionado ao aprisionamento de fluxo magnético em regiões intergranulares, que gera uma componente positiva na magnetização. Essas mesmas amostras também apresentaram dois mínimos no ramo virgem da curva de magnetização em função do campo magnético, uma transição dupla entre os estados supercondutor e normal, assim como uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares. Por fim, são apresentados os resultados das simulações da suscetibilidade-ac em função do campo de excitação, $\chi_{ac} \times h$, partindo de dois modelos de Estado Crítico: o Modelo de Kim e o Modelo Exponencial.

No capítulo IV, é apresentado um breve resumo dos resultados e algumas considerações adicionais acerca do que foi feito neste trabalho.

Capítulo 1 - FENOMENOLOGIA DA SUPERCONDUTIVIDADE

1.1 A Descoberta da Supercondutividade

Tendo sido o primeiro pesquisador que conseguiu obter sucesso na liquefação do gás hélio - o que possibilitou que fossem atingidas temperaturas de até 1,5 K fazendo “vácuo” sobre o hélio líquido - Kamerlingh Onnes continuou seu trabalho com muita dedicação, usando como ferramenta seu notório conhecimento sobre criogenia. Procurando entender melhor o comportamento da resistência elétrica dos metais em temperaturas muito baixas, Onnes verificou que o mercúrio exibia um comportamento diferente de outros metais como o ouro e o cobre. Em suas medidas, a resistência elétrica sofreu uma queda abrupta para um patamar imensurável em temperatura abaixo de 4,2 K. Foi dessa forma que ocorreu a descoberta do primeiro supercondutor, no ano de 1911.

Mais tarde a supercondutividade fora verificada em outros metais como o chumbo e o nióbio assim como suas ligas, sendo que depois de 76 anos, no ano de 1987, Bednorz e Müller descobriram que esse fenômeno também era exibido em óxidos cerâmicos, os HTSs. Estudando variações composicionais nesses óxidos, novos materiais supercondutores foram descobertos e cabe ressaltar que o primeiro supercondutor com T_c maior que a temperatura de ebulição do nitrogênio foi o YBCO, cuja transição supercondutora, detectada por uma medida de resistência em função da temperatura, está mostrada na Figura 1. A denominação campo remanente, usado com frequência ao longo desta tese, refere-se ao campo magnético residual da própria estação experimental, que é sempre menor que 10 Oe.

No período entre 1911 e 1933, a única propriedade supercondutora conhecida era a resistência nula abaixo de T_c . Com o descobrimento do Efeito Meissner, um supercondutor passou a ser definido por duas características: a ocorrência de resistência nula à passagem de corrente elétrica^[5] e o Efeito Meissner^[6]. O campo magnético no interior de uma

amostra, também conhecido como indução magnética B , está relacionado com a magnetização M e com o campo magnético aplicado H , conforme a Equação (1).

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1)$$

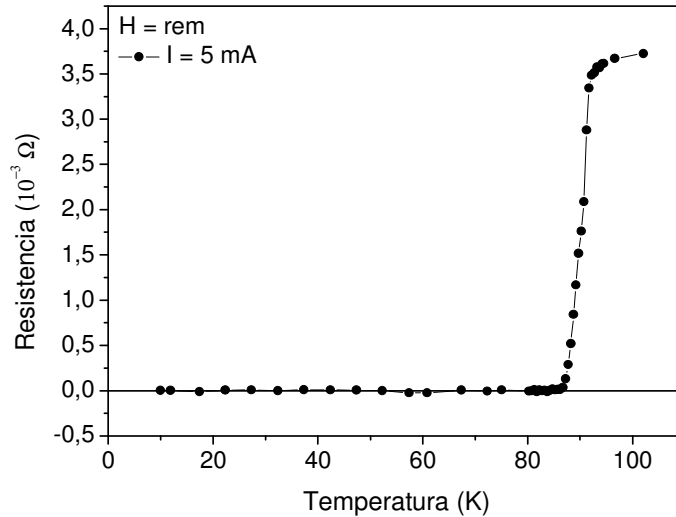


Figura 1: Medida de resistência elétrica em função da temperatura para uma amostra de YBCO demonstrando o patamar nulo de resistência elétrica seguido da transição supercondutora em temperaturas próximas a 92 K.

O Efeito Meissner ($B = 0$), consiste então em uma relação linear entre o campo aplicado e a magnetização induzida na amostra. Em medidas de magnetização em função da temperatura, $M \times T$, ele se manifesta por meio de um patamar negativo, com valor igual a $-H$. Quando um supercondutor é submetido a um campo externo, surgem nele correntes de blindagem, que segundo a lei de Faraday, tem o sentido oposto ao das correntes que geraram o campo. Sendo assim, quando a magnetização é medida em função do campo magnético aplicado, $M \times H$, em uma dada temperatura abaixo de T_c , uma reta de coeficiente angular igual a -1 é obtida, que bruscamente muda seu regime para o valor nulo na transição para o estado normal. Essa magnetização é originada pelas correntes de blindagem, formadas pelo movimento dos portadores de carga. Em decorrência do Efeito Meissner, supercondutores do tipo I admitem apenas o transporte de corrente superficial, resultando em valores reduzidos da densidade de corrente crítica, J_c .

O Efeito Meissner é perceptível nos supercondutores do tipo II apenas no intervalo de campos magnéticos abaixo de H_{c1} . Aplicando campos maiores que H_{c1} torna-se energeticamente favorável a penetração quantizada de fluxo magnético no seu interior, em coexistência com o estado supercondutor, caracterizando o estado misto. O fluxo magnético penetrado no supercondutor tem sentido oposto ao do momento magnético

gerado pelas correntes de blindagem, e sendo assim, reduz a magnetização da amostra até a fronteira superior, H_{c2} , onde o seu valor se anula ocorrendo a transição do estado supercondutor para o estado normal. A Figura 2 ilustra uma medida $M \times H$, indicando os campos críticos H_{c1} e H_{c2} .

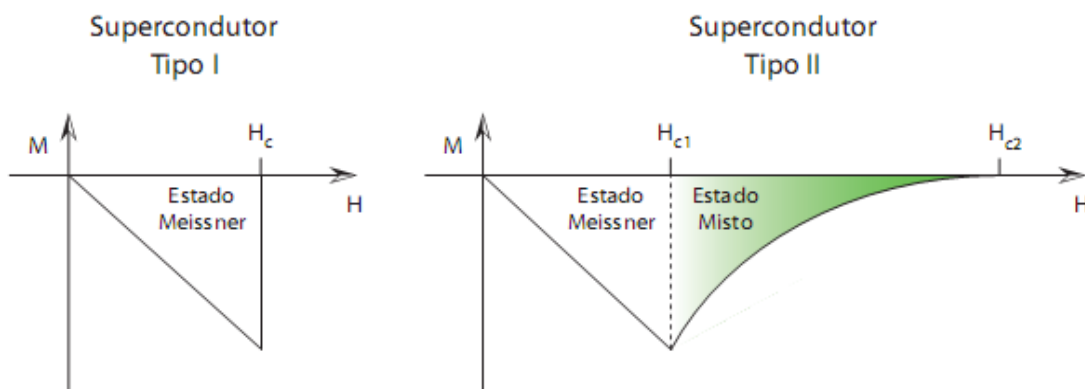


Figura 2: Ilustração do comportamento da magnetização em função do campo magnético para supercondutores dos tipos I e II.

Os supercondutores conhecidos até 1987 eram metais ou ligas metálicas, bem descritos pela teoria BCS^[4], com temperaturas críticas que não excediam 30 K. No entanto, esta teoria se mostrou ineficiente para explicar os mecanismos que regem a supercondutividade de alta temperatura crítica em óxidos cerâmicos^[7].

Um dos primeiros modelos que surgiram para explicar o fenômeno da supercondutividade foi proposto por Cornelius Gorter e Hendrik Casimir^[8], em 1934, onde os portadores de cargas estariam divididos em duas frações; os elétrons “normais” (n) e os elétrons supercondutores ($I-n$). Essas frações de portadores de carga mudariam de acordo com a temperatura e o campo aplicado, de modo que quando a temperatura e o campo tendessem ao limite crítico ($T, H \rightarrow T_c, H_c$), todos portadores se encontrariam no regime normal e quando a temperatura e o campo magnético tendessem ao regime inferior ($T, H \rightarrow 0$), todos portadores se encontrariam no regime supercondutor.

Mais tarde, em 1957, surgiu uma teoria microscópica para a supercondutividade, a Teoria BCS, idealizada por J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, que procurava tratar as origens microscópicas da supercondutividade explicando o comportamento de vários elementos supercondutores. A idéia básica dessa teoria é de que dois elétrons podem se acoplar, formando um par ligado chamado de Par de Cooper. Esse par possui propriedades interessantes, pois é composto de dois elétrons com spins e momentos opostos, separados por uma distância típica de 2ξ , onde ξ recebe o nome de comprimento

de coerência. Esse acoplamento entre os elétrons que formam o Par de Cooper é mediado por fônons* que interagem com os íons positivos da rede cristalina. Ilustrando o fenômeno, a passagem de um elétron pela rede cristalina causa uma mudança na densidade de cargas positivas localmente, o que faz com que um segundo elétron presente nas vizinhanças sinta essa perturbação e se acople ao movimento do primeiro elétron.

Seguindo as idéias de Cooper nesta teoria, a energia de acoplamento entre os dois elétrons que formam o Par de Cooper, é dependente da densidade de estados $N(E_F)$, onde E_F é a energia de Fermi; e V é o potencial efetivo de interação entre os elétrons que formam o Par de Cooper, como expresso na Equação (2),

$$E_b = 2\hbar\omega_D e^{\frac{-2}{N(E_F)V}} \quad (2)$$

onde o parâmetro $N(E_F)$ mostra que a supercondutividade é dependente da estrutura de bandas eletrônicas.

Essa energia de ligação entre os elétrons que formam os Pares de Cooper está intimamente ligada com o *gap* supercondutor, de modo que, qualquer fonte de energia, seja o campo magnético (H_c, H_{c2}), a densidade de corrente elétrica (J_c), a temperatura (T_c) ou radiação eletromagnética, pode ser responsável pela transição para o estado normal, desde que esta seja maior que a energia de ligação dos Pares de Cooper.

No próximo tópico, serão discutidos alguns aspectos interessantes da teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau.

1.2 A Teoria de Ginzburg-Landau

Muitos fenômenos da natureza, tais como, a fusão dos sólidos, a transição entre os estados ferromagnético e paramagnético, envolvem transições de fase de um estado ordenado para outro desordenado. De uma maneira geral, uma transição de fase pode ser caracterizada por um parâmetro que tenha um valor finito no estado ordenado e se anule no estado desordenado. A partir dessa idéia, V. L. Ginzburg e L. Landau, em 1950,

* Nos supercondutores de baixas temperaturas críticas, ditos “supercondutores BCS”, é aceito que a interação seja mediada por fônons. Com a descoberta dos HTSs, algumas alternativas têm sido aventadas, sem que haja ainda um consenso quanto aos mecanismos da supercondutividade.

formularam uma teoria^[1] para descrever fenomenologicamente a transição de fase supercondutora.

A teoria de Ginzburg-Landau (GL) admite que os portadores de carga do estado supercondutor são formados por superelétrons com massa m^* , carga e^* e densidade n_s^* , que estão relacionados com elétrons do estado normal, n_s , segundo as expressões abaixo:

$$m^* = 2m \quad (3)$$

$$e^* = 2e \quad (4)$$

$$n_s^* = (1/2)n_s \quad (5)$$

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

$$\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|e^{i\theta} \quad (6)$$

O módulo da função de onda $\psi(r)$, assim como a densidade de superelétrons n_s^* , são nulos acima de T_c , e seu valor aumenta gradativamente à medida que a temperatura diminui, abaixo de T_c .

Da teoria de Landau, usada em transições de fase de segunda ordem, como é o caso da transição supercondutora em campo nulo, podemos escrever a densidade de energia livre em termos da expansão do quadrado do parâmetro de ordem, (n_s^*) , como é mostrado na Equação (7).

$$G_{s0} = G_n + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 \quad (7)$$

Sendo assim, as propriedades termodinâmicas do estado supercondutor podem ser descritas em função da densidade de energia livre de Gibbs, acrescentando os termos correspondentes da teoria de Landau, segundo a expressão abaixo:

$$G_s(\psi) = G_n + \frac{1}{V} \int d^3r \left[\frac{1}{2m^*} \hat{P}\psi^* \cdot \hat{P}^*\psi + \frac{B^2(\vec{r})}{2\mu_0} - \mu_0 \vec{H}(\vec{r}) \cdot \vec{M}(\vec{r}) + a|\psi(\vec{r})|^2 + \frac{b}{2}|\psi(\vec{r})|^4 + \dots \right] \quad (8)$$

$$\hat{P} = (i\hbar\nabla + e^* \vec{A})$$

onde G_n é a densidade de energia livre de Gibbs do estado normal, \vec{A} é o potencial vetor magnético, a e b são funções da temperatura. Se o material estiver no estado normal, $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, $\vec{M} = 0$ e então a contribuição magnética será $(1/2)\mu_0 H^2$. Para o estado supercondutor $\vec{B} = 0$ e $\vec{M} = -\vec{H}$, sendo que a contribuição magnética é $\mu_0 H^2$.

No estado supercondutor, para valores próximos a T_c , podemos escrevermos as aproximações de a e b segundo as expressões abaixo, notando que em $T = T_c$, $a(T) = 0$, permanecendo negativo abaixo de T_c .

$$a(T) \approx a_0 \left(\frac{T}{T_c} - 1 \right) \quad (9)$$

$$b(T) \approx b_0 \quad (10)$$

A primeira equação de Ginzburg-Landau é obtida pela minimização da energia livre, tomando a derivada variacional do integrando em relação à ψ^* , mantendo ψ e \vec{A} constantes, temos:

$$\partial_{\psi^*} G_s = \frac{1}{V} \int \left[(a\psi + b|\psi|^2\psi)\delta\psi^* + \frac{1}{2m^*} (i\hbar\vec{\nabla}\delta\psi^* - e^*\vec{\varphi} \cdot \vec{A}\delta\psi^*) \right] d^3r = 0 \quad (11)$$

$$\vec{\varphi} = (-i\hbar\nabla\psi - e^*\vec{A}\psi)$$

Usando a identidade,

$$\nabla \cdot (\delta\psi^* \vec{\varphi}) = \vec{\varphi} \cdot (\nabla\delta\psi^*) + \delta\psi^* (\nabla \cdot \vec{\varphi}), \quad (12)$$

e o Teorema do Divergente, podemos reescrever a Equação (11), obtendo,

$$\begin{aligned} \partial_{\psi^*} G_s &= \frac{1}{V} \int \left[(a\psi + b|\psi|^2\psi)\delta\psi^* + \frac{1}{2m^*} (-i\hbar\delta\psi^* (\nabla \cdot \vec{\varphi}) - e^*\vec{\varphi} \cdot \vec{A}\delta\psi^*) \right] d^3r \\ &+ \frac{i\hbar}{2m^*V} \oint \delta\psi^* \vec{\varphi} \cdot \hat{n} da = 0 \end{aligned} \quad (13)$$

onde \hat{n} é um vetor perpendicular à superfície do supercondutor.

Substituindo a constante $\vec{\varphi}$ na expressão, usando a Identidade (12), além do Calibre de Coulomb, $\nabla \cdot \vec{A} = 0$, obtemos a Equação (14):

$$\begin{aligned} \partial_{\psi^*} G_s &= \frac{1}{V} \int \left[(a\psi + b|\psi|^2\psi)\delta\psi^* + \frac{1}{2m^*} (i\hbar\nabla + e^*\vec{A})^2 \psi \right] \delta\psi^* d^3r \\ &+ \frac{i\hbar}{2m^*V} \oint (-i\hbar\nabla\psi - e^*\vec{A}\psi)\delta\psi^* \cdot \hat{n} da = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Para que a Equação (14) corresponda a um ponto de mínimo, os dois integrandos devem ser nulos. Sendo assim, a primeira equação de GL com sua condição de contorno é dada por (15) e (16) respectivamente:

$$\frac{1}{2m^*} (i\hbar\nabla + e^*\vec{A})^2 \psi + a\psi + b|\psi|^2\psi = 0 \quad (15)$$

$$(-i\hbar\nabla\psi - e^*\vec{A}\psi) \cdot \hat{n} = 0 \quad (16)$$

Da condição de contorno da primeira equação de GL, é possível demonstrar que não podem haver supercorrentes que gerem campos perpendiculares à interface normal

supercondutora. De modo similar, minimizando a energia livre em relação ao potencial vetorial magnético, mantendo ψ e ψ^* constantes, obtemos a segunda equação de Ginzburg-Landau, conforme a dedução abaixo:

$$\partial_A G_s = \frac{1}{V} \int \left[\begin{aligned} & \frac{1}{2m^*} (-e^* \delta \vec{A} \psi) (i\hbar \nabla \psi^* - e^* \vec{A} \psi^*) + \\ & \frac{1}{2m^*} (-i\hbar \nabla \psi - e^* \vec{A} \psi) (-e^* \delta \vec{A} \psi^*) + \\ & \nabla \times \delta \vec{A} \left(\frac{\nabla \times \vec{A}}{\mu_0} - \vec{M} \right) \end{aligned} \right] d^3 r = 0 \quad (17)$$

Aplicando a Identidade (18), no terceiro termo da Equação (17), obtemos (19).

$$\vec{a} \cdot \nabla \times \vec{b} = \vec{b} \cdot \nabla \times \vec{a} - \nabla \cdot (\vec{a} \times \vec{b}) \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \partial_A G_s = \frac{1}{V} \int & \left[\frac{ie^* \hbar \delta \vec{A}}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{e^{*2} \vec{A} |\psi|^2 \delta \vec{A}}{m^*} + \nabla \cdot \left(\frac{\nabla \times \vec{A}}{\mu_0} - \vec{M} \right) \delta \vec{A} \right] d^3 r + \\ & \frac{1}{V} \oint \left[\left(\frac{\nabla \times \vec{A}}{\mu_0} - \vec{M} \right) \times \delta \vec{A} \right] \cdot \hat{n} da = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

O termo referente à integral de superfície será nulo, pois assim como o campo é constante, também a magnetização é constante, ou seja, $\delta \vec{A} = 0$. Substituindo a relação $\vec{H} = \vec{B} / \mu_0 - \vec{M}$ na Equação (19) e sabendo que $\nabla \times \vec{H} = \vec{J}$, obtemos a segunda equação de Ginzburg-Landau:

$$\vec{J} = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} \vec{A} |\psi|^2 \quad (20)$$

Segundo o trabalho de Pippard^[9, 10], a densidade de superelétrons não deveria variar abruptamente na interface entre um material normal e outro supercondutor, ou seja, ela aumentaria de zero, na interface, até um valor constante no interior do supercondutor, em uma escala de comprimento típica, ξ , surgindo assim o conceito do *Comprimento de Coerência* de um supercondutor. Analisando o caso de um supercondutor em um campo nulo e conseqüentemente corrente nula, da segunda equação de GL temos:

$$\psi^* \nabla \psi = \psi \nabla \psi^* \quad (21)$$

Substituindo o parâmetro de ordem da Equação (6) na equação (21), fica evidente que nesta situação a fase correspondente ao parâmetro de ordem não pode depender da posição, e conseqüentemente podemos escolher ψ , tal que seja real. Sendo assim, a primeira equação de GL pode ser reescrita conforme a Equação (22).

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \psi + a\psi + b\psi^3 = 0 \quad (22)$$

Fazendo a mudança de variável (23) e reescrevendo a Equação (22) na forma unidimensional, obtemos a Equação (24),

$$f = \frac{\psi}{\psi_0} \text{ e } \psi_0^2 = \frac{-a}{b} \quad (23)$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*|a|} \frac{d^2 f}{dx^2} + f(1-f^2) = 0 \quad (24)$$

Propondo a mudança de variáveis adimensional (25), podemos reescrever a Equação (24) obtendo (26).

$$\eta = \frac{x}{\xi}, \text{ onde } \xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*|a|} \quad (25)$$

$$\frac{d^2 f}{d\eta^2} + f(1-f^2) = 0 \quad (26)$$

A solução da Equação (26) é dada pela Equação (27).

$$\psi = \psi_0 \tanh\left(\frac{x}{\xi\sqrt{2}}\right) \quad (27)$$

Isso quer dizer que o estado ordenado se estabelece no interior de um supercondutor de acordo com uma tangente hiperbólica, como mostra a Figura 3.

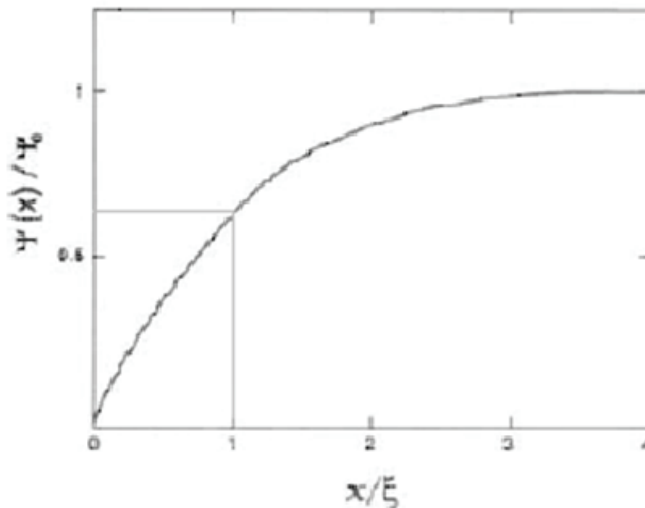


Figura 3: Gráfico mostrando a dependência de ψ com x . É interessante notar que no interior de um supercondutor, $\psi \rightarrow \psi_0$, quando $x \rightarrow \infty$. Já na interface normal – supercondutor, $\psi \rightarrow 0$ quando $x \rightarrow 0$.^[2]

Independente do tipo, I ou II, todos os supercondutores sofrem uma pequena penetração do campo magnético em sua interface com o meio normal, na qual o campo magnético tem seu valor reduzido à medida que nos afastamos da interface rumo ao interior do supercondutor. A escala de comprimento que determina essa penetração é denominada de profundidade de penetração, λ .

Sendo assim com uma pequena manipulação matemática podemos reescrever a segunda equação de GL de acordo com a expressão abaixo:

$$\frac{\nabla \times \vec{B}}{\mu_0} = \frac{e^* \hbar |\psi|^2 (\nabla \theta)}{m^*} - \frac{e^{*2} \vec{A} |\psi|^2}{m^*} \quad (28)$$

Analisando o interior de um supercondutor homogêneo, onde a fase do parâmetro de ordem é constante, temos que $\nabla \theta = 0$, e tomando o rotacional dos dois lados da Equação (28), temos;

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} = \frac{\mu_0 e^{*2} |\psi|^2 \vec{B}}{m^*}, \quad (29)$$

onde,

$$\lambda^2 = \frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} |\psi|^2} \quad (30)$$

Para o caso unidimensional, podemos descrever a dependência espacial do campo B da Equação (29), obtendo (31), cujo comportamento está mostrado na Figura 4.

$$\frac{d^2 B}{dx^2} = \frac{B}{\lambda^2} \quad (31)$$

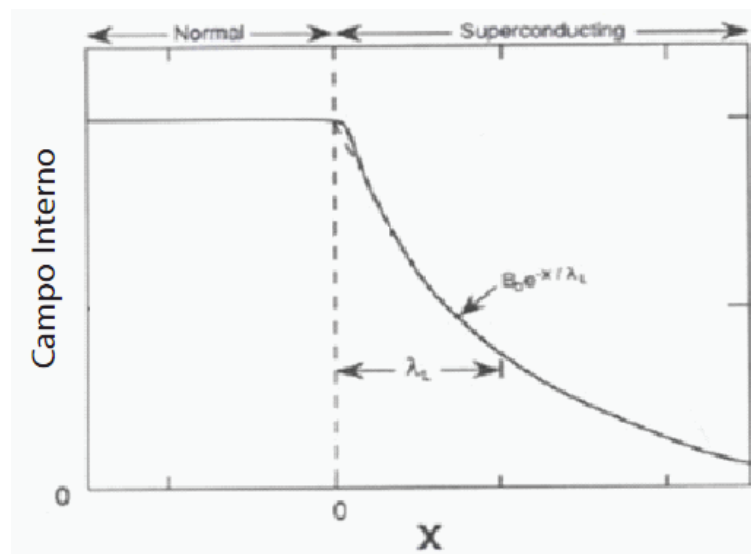


Figura 4: Comportamento do campo interno B em um supercondutor na interface com um meio normal (Figura modificada da ref. [2]).

Uma das possíveis soluções é dada pela Equação (32), que define o comportamento do campo magnético nas vizinhanças da interface do meio normal com o supercondutor, ilustrado na Figura 4.

$$B = B_0 \exp(-x/\lambda) \quad (32)$$

A seguir usaremos os conceitos da teoria de Ginzburg-Landau, classificando de uma maneira mais precisa os supercondutores do Tipo I e II, apresentando detalhes da Matéria de Vórtices que ocorre no estado misto.

1.3 Supercondutores do Tipo I e II

Outro modo mais criterioso de classificar supercondutores do tipo I e II faz uso da densidade superficial de energia de um supercondutor (33) que é definida pela diferença entre as densidades de energia livre do estado supercondutor, (34), e do estado normal, (35), na direção de penetração do campo.

$$\sigma = \int (G_{SH}(x) - G_{NH}(x)) dx \quad (33)$$

$$G_{SH}(x) = G_{NO} + a|\psi|^2 + \frac{b}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - e^*\vec{A})\psi^* \cdot (i\hbar\nabla - e^*\vec{A})\psi + \frac{B^2}{2\mu_0} - \mu_0\vec{H} \cdot \vec{M} \quad (34)$$

$$G_{NH}(x) = G_{NO} + \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \quad (35)$$

Usando as equações de GL, é possível obter a densidade superficial de energia descrita pela Equação (36), onde κ é a constante de Ginzburg-Landau (37), e \bar{x} , \bar{A} e $\bar{\psi}$ são quantidades adimensionais.

$$\sigma = \mu_0 \lambda H_c^2 \int \left[\frac{2}{\kappa^2} \left(\frac{d\bar{\psi}}{d\bar{x}} \right)^2 + \frac{d\bar{A}}{d\bar{x}} \left(\frac{d\bar{A}}{d\bar{x}} - 1 \right) \right] d\bar{x}, \quad (36)$$

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (37)$$

$$\bar{x} = \frac{x}{\lambda}, \quad \bar{A} = \frac{A}{\mu_0 \lambda H_c} \quad \text{e} \quad \bar{\psi} = \frac{\psi}{\psi_\infty}$$

Sabemos que os comprimentos característicos λ e ξ são dependentes do material em estudo. Dessa forma duas situações foram abordadas na resolução deste problema. Quando $\lambda \ll \xi$, $\kappa \ll 1$, o campo decai abruptamente na interface supercondutor normal enquanto

que o parâmetro de ordem cresce suavemente. Nesse caso, a energia de superfície é positiva, descrita pela Equação (38), e sendo assim, torna-se energeticamente desvantajosa a formação de interfaces normal/supercondutor no interior da amostra, o que caracteriza os supercondutores do tipo I.

$$\sigma = \frac{2\sqrt{2}}{3} \frac{\mu_0 \lambda H_c^2}{\kappa} \quad (38)$$

Quando $\lambda \gg \xi$, $\kappa \gg 1$, o campo decai suavemente na interface normal/supercondutor enquanto que o parâmetro de ordem cresce abruptamente. Nesse caso a energia de superfície é negativa, descrita pela Equação (39), e por isso, torna-se energeticamente vantajosa a formação de novas interfaces normal/supercondutor no interior da amostra, o que caracteriza os supercondutores do tipo II.

$$\sigma = -\mu_0 \lambda H_c^2 \sqrt{2} \quad (39)$$

Essas novas interfaces normal/supercondutor são definidas pelos contornos dos vórtices - também conhecidos por fluxóides - penetrados no interior dos supercondutores do tipo II. Cada vórtice corresponde a um *quantum* de fluxo magnético, cuja forma do núcleo pode ser aproximada a um cilíndrico de raio ξ .

O limiar de transição dos tipos de supercondutores, onde $\sigma = 0$, é obtido quando $\kappa = 1/\sqrt{2}$; caso κ seja menor que $1/\sqrt{2}$, o supercondutor será do tipo I e caso κ seja maior que $1/\sqrt{2}$, o supercondutor será do Tipo II.

Uma das formas de estimar κ ocorre por medidas experimentais que possibilitem encontrar H_{c1} e H_{c2} . Desprezando a contribuição do núcleo do vórtice, ou seja, aproximando o vórtice de uma linha contínua de campo^[3], torna-se possível obter uma relação entre H_{c1} , H_{c2} e κ , que pode ser usada com boa aproximação quando o limite $\kappa \gg 1$ for satisfeito, conforme descreve a Equação (40).

$$\frac{H_{c1}}{H_{c2}} = \frac{\ln(\kappa)}{2\kappa^2} \quad (40)$$

É importante notar a Equação (40) resulta em uma solução que não possui interpretação física quando $\kappa \leq 1$, pois para tais valores, o logaritmo neperiano é negativo, o que implica numa razão negativa entre os campos críticos superior e inferior, o que nunca ocorre de fato.

Segundo Brandt^[11] no limite em que κ se aproxima de 1 a relação entre H_{c1} , H_{c2} e κ passa a ser descrita por:

$$\frac{H_{c1}}{H_{c2}} = \frac{\ln(\kappa) + \frac{1}{2} + \frac{1 + \ln 2}{2\kappa - \sqrt{2} + 2}}{2\kappa^2} \quad (41)$$

É importante notar que neste caso, quando $\kappa \rightarrow 1/\sqrt{2}$, a razão entre H_{c1} , H_{c2} tende a 1. Por outro lado, quanto maior κ , menor será a influência do campo magnético sobre as características do estado supercondutor do material.

Um termo muito utilizado nos estudos dos supercondutores do tipo II é Matéria de Vórtices (MV), que surgiu a partir da analogia das propriedades estruturais do estado misto com as da matéria condensada. Existe um fino balanço entre a quantidade de fluxo magnético penetrado em um supercondutor e capacidade de assimilação de fluxo pelo mesmo, de modo que quando um *quantum* de fluxo penetra, o mesmo destrói localmente a supercondutividade, mas ao mesmo tempo cria uma nova fronteira entre o estado normal/supercondutor, o que diminui a energia do sistema, pois nesse caso, a energia de superfície é negativa. Um *quantum* de fluxo, $\Phi_0 = h/2e = 2.07 \times 10^{-15} \text{ Wb}$, corresponde ao fluxo necessário para levar o centro do vórtice para o estado normal ($|\psi|^2 = n_s = 0$). A Figura 5 ilustra como as escalas λ e ξ estão relacionadas com a estrutura dos vórtices.

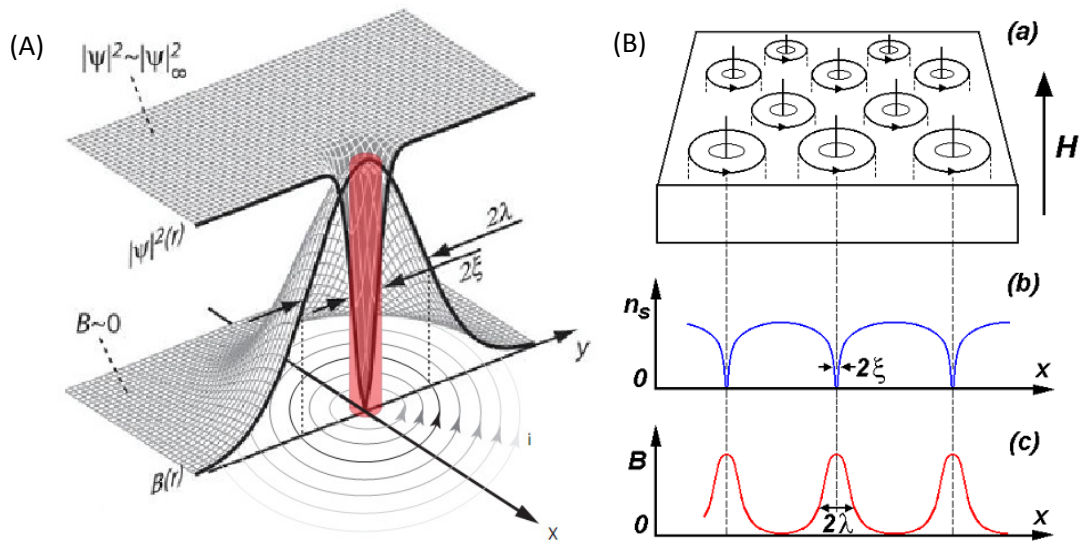


Figura 5: Esquema representando a estrutura de um vórtice em (A). Em (B) temos a representação espacial da densidade de elétrons n_s e do campo interno B em um supercondutor.

Fazendo uma analogia entre um fluxóide e um cilindro, podemos notar que esta é a figura que maximiza o ganho energético, pois 2ξ é a menor dimensão possível do diâmetro do cilindro para criar uma fronteira normal/supercondutora.

Em decorrência da repulsão que existe entre dois vórtices, que tem origem na força de Lorentz, verifica-se a formação de uma estrutura bidimensional, que sempre minimiza a

energia do sistema, e em certas condições, pode levar a uma rede hexagonal centrada, denominada Rede de Abrikosov. A Figura 6 mostra uma microscopia de tunelamento, para o material NbSe₂, em campo $H = 10 \text{ kOe}$, na temperatura $T = 1,8 \text{ K}$, possibilitando a visualização dos fluxóides que formam a Rede de Abrikosov.^[12]

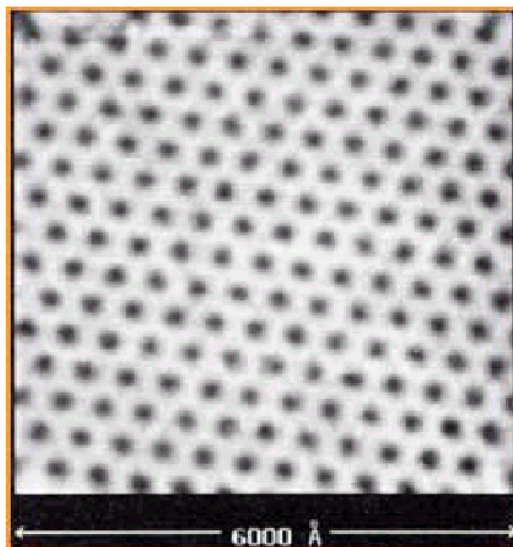


Figura 6: Imagem de microscopia de tunelamento^[13], para o material NbSe₂, em campo $H = 10 \text{ kOe}$, em temperatura $T = 1,8 \text{ K}$, revelando a rede de Abrikosov^[12].

Por meio da construção de um diagrama de fases magnéticas torna-se possível representar com mais detalhes a evolução da matéria de vórtices em função do campo magnético e da temperatura. A Figura 7 ilustra dois típicos diagramas de fases magnéticas referentes à sistemas supercondutores ideais do tipo I e II respectivamente.

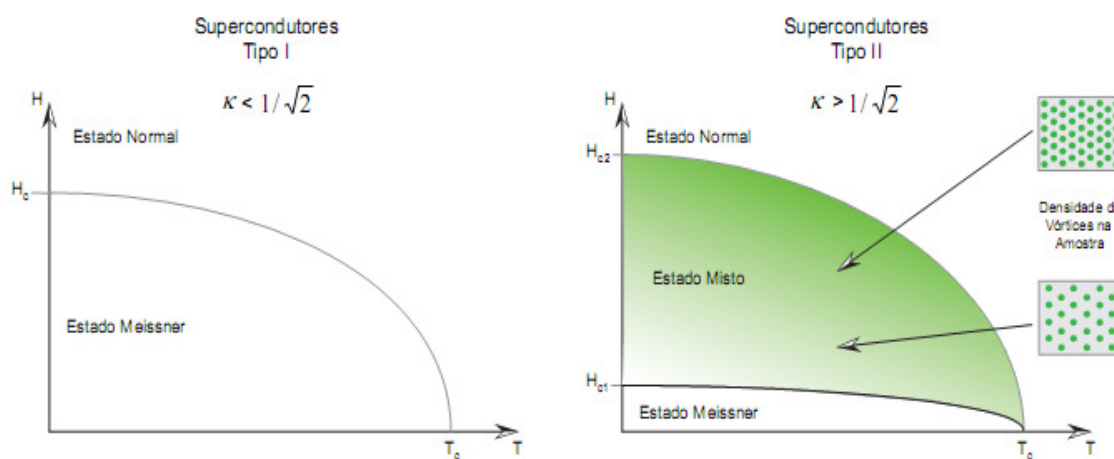


Figura 7: Ilustração de um diagrama de fases magnéticas para supercondutores do tipo I e II.

Estudos mais específicos sobre as propriedades associadas à MV, com amostras que apresentam diferentes classes de defeitos envolvendo diferentes técnicas experimentais,

apontam subdivisões do estado misto, como as apresentadas da Figura 8. A região do diagrama de fases correspondente à fase Vidro de Bragg, do inglês *Bragg Glass*, denota o comportamento de um material com baixa densidade de defeitos pontuais onde os vórtices apresentam um ordenamento de curto alcance formando uma “quase rede”. A fase Vidro de Vórtices, do inglês *Vortex Glass*, corresponde a uma região do diagrama de fases mais desordenada que a fase Vidro de Bragg, ou seja, os vórtices não possuem ordenamento, porém ainda estão ancorados nos defeitos, sem liberdade de movimento. Neste caso, os defeitos também são conhecidos como centros de aprisionamento ou centros de *pinning*.

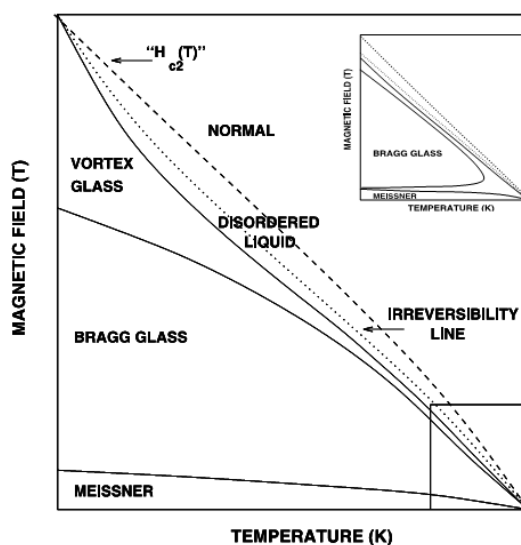


Figura 8: Ilustração de um diagrama de fases magnéticas proposto por S. S. Banerjee e colaboradores^[14], apresentando detalhes do estado misto de um supercondutor com centros de *pinning* fracos.

Em condições próximas à fronteira $H_{c2}(T)$, ocorre a fusão do estado sólido desordenado em que os vórtices se encontravam, caracterizando a região correspondente à fase Líquida Desordenada, do inglês *Disordered Liquid*. É interessante notar que essa fase líquida dos vórtices dissipa energia, ou seja, em uma medida de transporte elétrico, seria possível associar uma resistência não nula à passagem da corrente elétrica. Por meio de medidas $M \times T$ seguindo os procedimentos FC e ZFC, do inglês, *Field Cooling e Zero Field Cooling*, respectivamente, discutidos com mais detalhes na Seção 2.4, torna-se possível obter a linha de irreversibilidade que delimita a fase líquida. No procedimento ZFC a amostra é resfriada sem campo aplicado até a temperatura inicial de medida e só então é aplicado um campo magnético. As medidas são realizadas enquanto a amostra é aquecida. No procedimento FC, a amostra no estado normal é submetida a um campo

magnético e então levada ao estado supercondutor; as medidas são realizadas durante o resfriamento. Para temperaturas maiores que a temperatura de irreversibilidade a magnetização torna-se reversível, ou seja, as respostas FC e ZFC se sobrepõem.

1.4 O Estado Crítico

Com o objetivo de descrever o perfil de penetração do campo magnético dentro do supercondutor, assim como o das correntes de blindagem, vários modelos teóricos foram criados. Esses modelos postulam que, quando um supercondutor, que inicialmente está sem a influência de campo ou corrente, é submetido a um campo baixo, a parte externa de uma amostra está no chamado “estado crítico”, possuindo valores especiais de densidade de corrente e campo magnético, e que o interior dessa amostra está blindado dessas influências. Sendo assim, um modelo de estado crítico parte de um *ansatz* que relaciona a corrente ao campo magnético, e por meio da equação de Ampère, possibilita encontrar qual é o perfil espacial do campo ou da densidade de corrente no interior de um supercondutor.

Abaixo seguem comentários acerca das vantagens e desvantagens entre alguns modelos de estado crítico.

1.4.1 O Modelo de Bean

O Modelo de Bean^[15,16], publicado em 1962, é um dos modelos de estado crítico mais conhecidos da literatura. Ele postula que a penetração do campo magnético no supercondutor ocorre de forma linear e que a região penetrada pelo campo é percorrida por uma densidade de corrente, de módulo igual à densidade de corrente crítica, J_c , que atua na blindagem magnética do supercondutor.

Torna-se surpreendente o fato de que o modelo em questão é simplista, pois a densidade de corrente é constante nas regiões penetradas por fluxo, e mesmo assim em determinadas situações fornece resultados adequados, como por exemplo, para estimar a densidade de corrente crítica. A Figura 9 apresenta o comportamento do campo e das correntes de blindagem, para uma amostra supercondutora cilíndrica de raio w , indicando o campo magnético H_p , definido como o menor valor de campo requerido para haja fluxo no centro da amostra.

Um dos problemas associados a esse modelo decorre da simplicidade de sua concepção. Como a densidade de corrente independe do campo magnético, a inclinação da reta que representa o perfil do campo penetrado nunca se altera, mesmo em regimes de altos campos (quando o campo é próximo de H_{c2}). Sendo assim a amostra é sempre blindada pela mesma densidade de corrente crítica, $J_c(H_p) = J_c(H \rightarrow H_{c2})$.

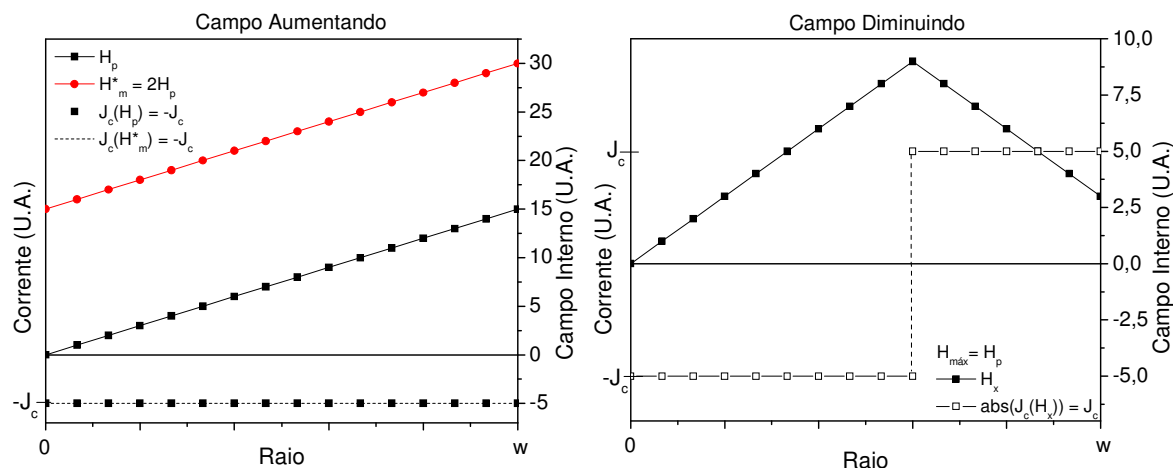


Figura 9: Perfil de penetração do campo magnético e das correntes de blindagem segundo o modelo de Bean.

Usando a lei de Ampère podemos encontrar uma relação entre H_p e J_c , de modo que para uma geometria cilíndrica de raio w , obtemos a Equação (42).

$$H_p = J_c w \tag{42}$$

Conhecendo as médias espaciais do campo magnético no interior da amostra supercondutora, torna-se possível a determinação da magnetização. Por meio do modelo de Bean, em primeira aproximação, tomando a diferença entre as magnetizações de um ciclo de histerese, ΔM , o valor da densidade de corrente crítica de um supercondutor em função da magnetização é descrito conforme a Equação (43). A Figura 10 apresenta um gráfico de $M \times H$, pelo qual podemos observar como ΔM é obtida.

$$J_c = \frac{\Delta M}{w} \tag{43}$$

Cálculos mais apurados^[17], que levam em consideração os aspectos geométricos da amostra e carregam uma dependência de $J_c(\Delta M)$, fornecem um resultado mais realista e que ganha mais importância quanto maior for a dependência de ΔM com o campo magnético aplicado, conforme descreve a Equação (44).

$$J_c = \frac{\Delta M(B_a)}{w(1-\alpha/3)} \left(1 - \frac{\mu_0^2 (1-3\alpha/5)}{24(1-\alpha/3)^3} \frac{d^2}{dB_a^2} [\Delta M(B_a)]^2 \right) \quad (44)$$

Na Equação (44), $\mu_0 B_a$ representa o campo magnético aplicado H_a e α representa uma razão entre as dimensões da amostra, perpendiculares ao campo. $\alpha = 1$ define uma geometria quadrada ou cilíndrica e $\alpha = 0$ corresponde a uma fita infinita.

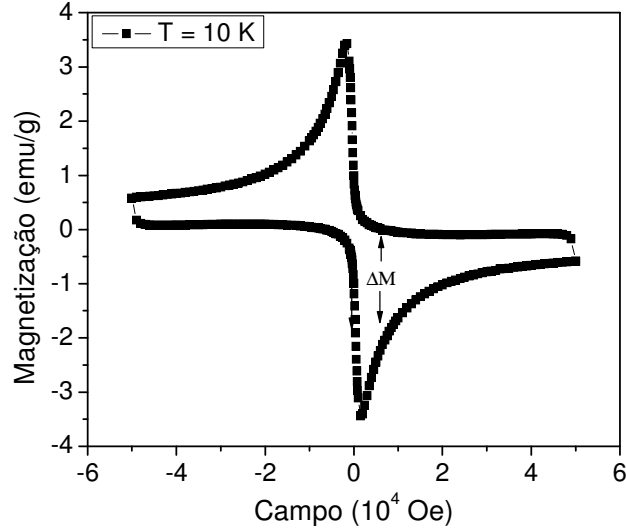


Figura 10: Histerese de magnetização para uma amostra de YBCO produzida por rota química.

1.4.2 O Modelo Exponencial

Este modelo de estado crítico parte do pressuposto de que a relação entre a densidade de corrente crítica, $J_c(T)$, e o campo magnético local penetrado, H_i , é descrita pela Equação (45), onde k é a densidade de corrente crítica a campo nulo e H_0 é uma constante positiva.

$$J_c(H_i) = k \exp(-|H_i|/H_0) \quad (45)$$

Por meio da Lei de Ampère aplicada na Equação (45) podemos obter a Expressão (46), que fornecem o perfil do campo magnético penetrado na amostras.

$$H_i = H_0 \ln \left(\frac{kx}{H_0} + c \right) \quad (46)$$

É interessante notar que a relação do campo com a posição é dada pela função logarítmica. No caso de uma amostra cilíndrica de raio a , obtemos um perfil de campo descrito na Figura 11.

A Figura 11 apresenta duas curvas obtidas para diferentes campos aplicados. A primeira delas (preta) é gerada quando o campo aplicado tiver valor igual a H_p , que permanece com o mesmo significado atribuído anteriormente no modelo de Bean - o

campo aplicado necessário para que as correntes de blindagem atinjam o centro da amostra. A segunda curva (verde) é gerada quando o campo aplicado, H_m^* , for suficientemente alto para que no centro da amostra se estabeleça um campo igual a H_p . É interessante notar que diferente do modelo de Bean, no modelo Exponencial, $2H_p \neq H_m^*$. Outra característica associada ao modelo Exponencial é que no limite de campos altos, quando $H \rightarrow H_{c2}$, o perfil do campo perde a dependência com a posição e se torna constante.

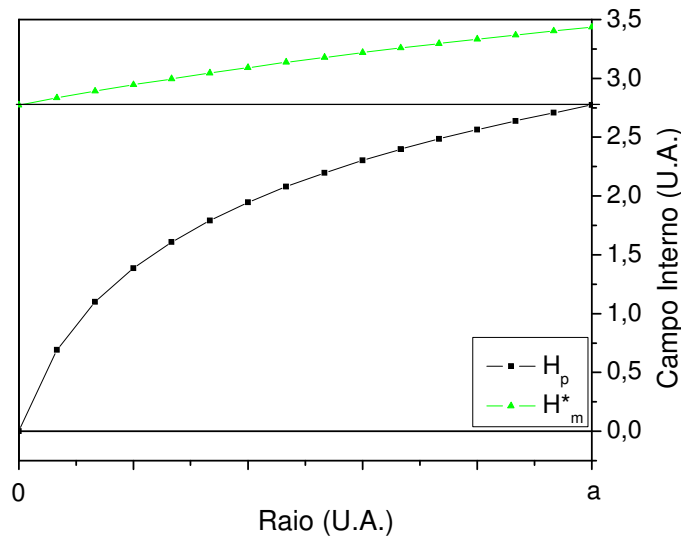


Figura 11: Representação esquemática da penetração do campo magnético segundo o modelo exponencial de estado crítico para $k = 1$ e $H_0 = 1$.

Várias aplicações na física necessitam a ciclagem de campo magnético, como é o caso das medidas de suscetibilidade-ac ou na realização de isotermas $M \times H$, e nestas situações, devemos ter atenção especial para a história magnética que os supercondutores apresentam. Para mostrar com mais detalhes essa situação, preparamos a Figura 12, que demonstra como é o perfil do campo aprisionado em um supercondutor assim como o das correntes de blindagem segundo o modelo exponencial.

Quando um campo chega ao seu limite máximo e começa a ser abaixado, uma nova fronteira de correntes de blindagem se estabelece na borda da amostra, e gradativamente conforme diminui o valor do campo, essa fronteira migra para regiões mais internas, representada pela descontinuidade no ponto x_2 apresentada na Figura 12 (B). Se o campo aplicado continuasse diminuindo a fronteira indicada por x_2 atingiria a o centro da amostra e essa situação define o campo de penetração total reverso.

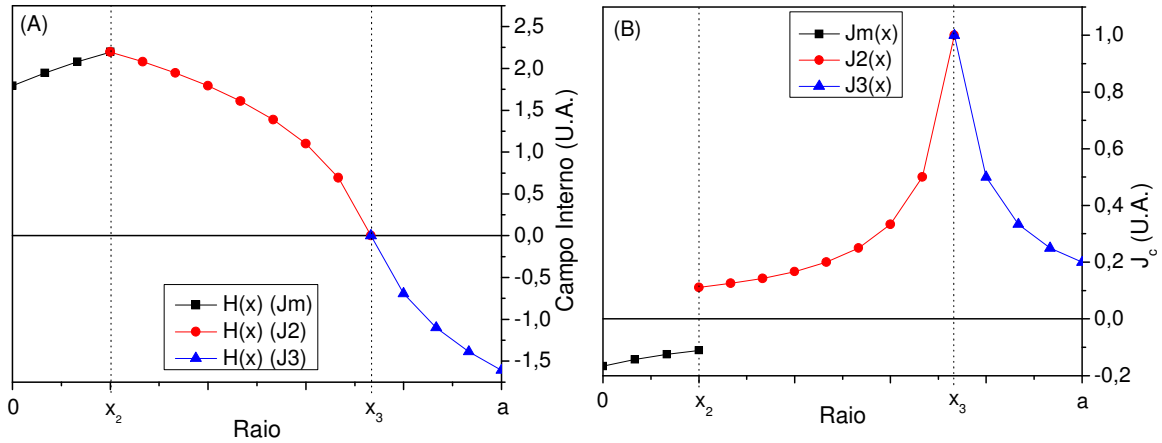


Figura 12: Representação esquemática do perfil do campo magnético em (A) e das correntes de blindagens em (B) gerado por um campo hipotético $H_p < H < H^*_m$, que em seguida foi rebaixado para um valor negativo $|H| < |-H_p|$.

Para exemplificar a situação acima citada e facilitar a matemática empregada, classificamos a ciclagem de campo magnético em três possíveis casos, que são definidos pela sua amplitude máxima: caso baixo, caso médio e caso alto.

O **caso baixo** ocorre quando o campo aplicado máximo utilizado na ciclagem é menor que H_p , ou seja, ainda existe uma porção interna da amostra no estado Meissner. Essa situação é exemplificada pela Figura 13.

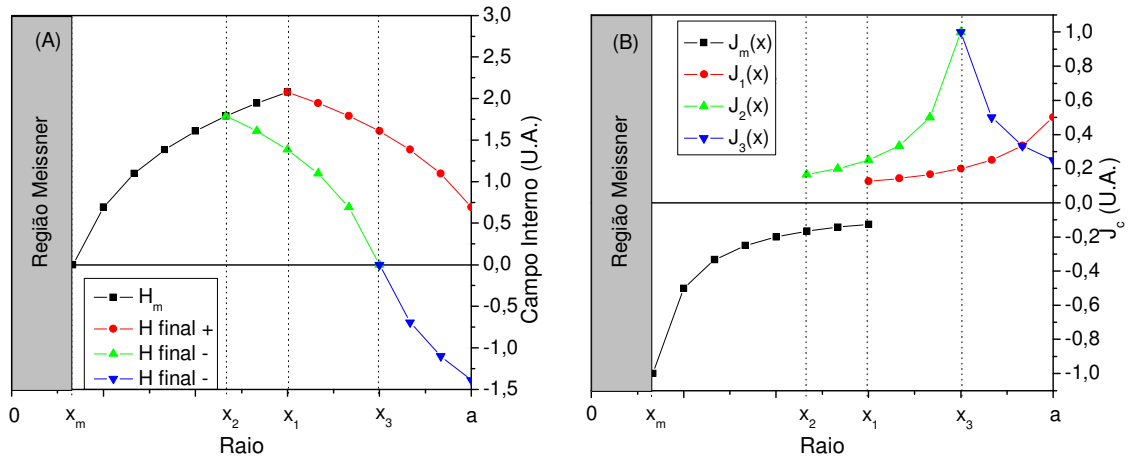


Figura 13: Representação esquemática do perfil do campo magnético em (A) e das correntes de blindagens em (B) gerado por um campo hipotético $H < H_p$, que em seguida foi rebaixado para um valor negativo $|H| < |-H_m|$.

Quando o campo de penetração reversa ainda é positivo, o comportamento do perfil de campo e das correntes de blindagem é descrito pelas curvas pretas e vermelhas. Caso o campo de penetração reversa seja negativo, o comportamento do perfil de campo e das

correntes de blindagem passa a ser descrito pelas curvas pretas, verdes e azuis. Nesse caso o campo de penetração total reversa é dada por $-H_m$.

O **caso médio** ocorre quando o campo máximo aplicado for maior que H_p e menor que H_m^* . Essa situação está bem exemplificada na Figura 12 e nesse caso o campo de penetração reversa total é negativo e recebe o nome de H_{prm} .

Quando o campo máximo aplicado for maior que H_m^* , ocorrerá o **caso alto**. Nesta situação o campo de penetração total reversa é positivo e denominado de H_{prh} . Abaixo seguem as equações que descrevem os campos H_p , H_m^* , H_{prm} e H_{prh} .

$$H_p = H_0 \ln(p + 1) \quad (47)$$

$$H_m^* = H_0 \ln(2p + 1) \quad (48)$$

$$H_{prm} = -H_0 \ln(2 - E_m + 2p) \quad (49)$$

$$H_{prh} = H_0 \ln(E_m - 2p) \quad (50)$$

Nas equações acima os parâmetros p e E_m , são definidos da seguinte forma:

$$p = \frac{ka}{H_0} \quad (51)$$

$$E_m = \exp\left(\frac{H_m}{H_0}\right) \quad (52)$$

Cabe aqui ressaltar que o fator p é associado com características referentes à homogeneidade da amostra assim como com fatores microestruturais que serão descritos com mais detalhes na próxima seção.

Já as posições associadas com os pontos x_m , x_1 , x_2 e x_3 são descritas pelas equações abaixo,

$$x_m = a - \frac{H_0}{k} (E_m - 1) \quad (53)$$

$$x_1 = a - \frac{H_0}{2k} (E_m - E) \quad (54)$$

$$x_2 = a - \frac{H_0}{2k} \left(\frac{1}{E} + E_m - 2\right) \quad (55)$$

$$x_3 = a - \frac{H_0}{k} \left(\frac{1}{E} - 1\right) \quad (56)$$

onde,

$$E = \exp\left(\frac{H}{H_0}\right) \quad (57)$$

As equações para as densidades de corrente crítica J_m , J_1 , J_2 e J_3 estão descritas abaixo.

$$J_m = -k \left(E_m - \frac{k(a-x)}{H_0}\right)^{-1} \quad x_m < x < x_1, x_2 \quad (58)$$

$$J_1 = k \left(E + \frac{k(a-x)}{H_0}\right)^{-1} \quad x_1 < x < a \quad (59)$$

$$J_2 = k \left(1 + \frac{k(x_3 - x)}{H_0} \right)^{-1} \quad x_2 < x < x_3 \quad (60)$$

$$J_3 = k \left(\frac{1}{E} - \frac{k(a - x)}{H_0} \right)^{-1} \quad x_3 < x < a \quad (61)$$

No próximo tópico descreveremos detalhes sobre a simulação da suscetibilidade-ac usando o modelo exponencial de estado crítico.

1.4.2.1 A Suscetibilidade-ac pelo Modelo Exponencial

Deste ponto em diante, usaremos as idéias que envolvem o modelo exponencial de estado crítico aplicado na simulação da suscetibilidade-ac em função do campo de excitação, $\chi_{ac} \times h$, conforme relatam alguns trabalhos descritos na literatura^[18, 19]. Essa técnica experimental tem como princípio a determinação do momento magnético da amostra na presença de um campo de prova alternado. As variáveis usualmente envolvidas nesse tipo de medida são: a temperatura, o campo dc aplicado, a frequência do campo excitador e sua amplitude. A magnetização é obtida experimentalmente a partir da medida do momento magnético de pequenos laços de histerese de amplitude igual à do campo excitador. Dividindo o momento magnético da amostra pelo volume da mesma temos a magnetização-ac e dividindo essa pela amplitude do campo excitador temos a suscetibilidade-ac.

Neste caso o momento magnético, assim como a suscetibilidade-ac são grandezas obtidas da aplicação de um campo alternado e sendo assim, apresentam duas componentes; uma real, χ' , que está em fase com o campo aplicado e outra componente imaginária, χ'' , defasada de 90° em relação ao campo excitador. Nas próximas seções discutiremos mais especificamente o significado físico dessas duas componentes.

Da Lei de Ampère podemos obter a magnetização local no interior de uma amostra, descrita conforme a Equação (62),

$$M_i(x) = \int_x^a J(x') dx' \quad (62)$$

onde x' é a variável que varre todo o espaço da amostra externo ao ponto x , no qual se deseja calcular a magnetização.

Levando em consideração os fatores geométricos de uma amostra longa, de forma colunar e seção reta uniforme, temos a magnetização dada pela Equação (63):

$$M = \left[\frac{ca^2}{2} + (b - a)a \right]^{-1} \int_0^a (cx' + b - a) M_i(x') dx' \quad (63)$$

onde a e b representam dimensões da seção da amostra e c é uma fator que depende da geometria da amostra. Sabendo a área da seção reta da amostra, que é dada pela Equação (64), podemos obter um valor numérico para c :

$$A = 2ca^2 + 4(b - a)a \quad (64)$$

Para o caso de uma geometria de seção circular ou quadrada com $a = b$, podemos reescrever a Equação (63) de modo a obter a Equação (65):

$$M = \frac{2}{a^2} \int_0^a x' M_i(x') dx' \quad (65)$$

Até o momento não levamos em consideração a dependência com o campo de excitação. Caso o campo de excitação seja definido por, $h(\theta) = h_m \cos(\theta)$, podemos obter a suscetibilidade-ac como função desse campo através da análise de Fourier, conforme descrevem as Equações (66) e (67), onde h_m é a amplitude máxima do campo excitador e $\theta = \omega t$.

$$\chi' = \frac{2}{\pi h_m} \int_0^\pi M(\theta) \cos(\theta) d\theta \quad (66)$$

$$\chi'' = \frac{2}{\pi h_m} \int_0^\pi M(\theta) \sin(\theta) d\theta \quad (67)$$

Os conceitos do modelo exponencial de campo crítico combinados com as equações usadas nos cálculos da suscetibilidade-ac foram aplicadas ao **caso baixo**, que ocorre quando o campo máximo aplicado é menor que h_p . O **caso baixo** está dividido em dois estágios. O **primeiro estágio** ocorre quando a condição $0 < h < h_m$ for satisfeita e sendo assim, a magnetização é calculada pela soma de três parcelas, M_1 , M_2 e M_3 , que estão descritas no Apêndice A.

Os termos M_1 , M_2 e M_3 , correspondem apenas à magnetização reversa de uma parte do ciclo do campo, mais especificamente, quando o campo aplicado é positivo. Nessa situação, a amostra está dividida em três diferentes regiões - uma mais interna no estado Meissner, outra intermediária percorrida pelas correntes J_m e outra externa percorrida pelas correntes J_l - conforme mostra a Figura 13. O termo M_1 da magnetização representa a contribuição da região Meissner, sendo proveniente do momento magnético gerado por todas as correntes que circulam na região externa ao ponto x_m , isto é, J_m e J_l . O termo M_2 é formado pela contribuição da região percorrida por J_m , e provém do momento magnético das correntes que circulam a região externa ao ponto x , $x_m < x < x_l$, ou seja, J_m (parcial) e J_l . Por fim, o termo M_3 é formado pela contribuição da região percorrida por J_l e provém do momento gerado pelas correntes que percorrem a região externa ao ponto x , $x_l < x < a$, ou seja, J_l (parcial).

No **segundo estágio** do **caso baixo**, definido pela condição de campo reverso negativo, $-h_m < h < 0$, a magnetização é calculada pela soma de quatro termos, M_4 , M_5 , M_6 e M_7 , que estão descritos no Apêndice A.

De acordo com a Figura 13, nesta situação, a amostra está dividida em quatro regiões, que correspondem aos respectivos termos da magnetização calculados para essa parte do ciclo. O termo M_4 corresponde à parcela da magnetização referente à região Meissner, cujo momento magnético provém da contribuição de todas as correntes que percorrem a região externa ao ponto x_m da amostra, ou seja, J_m , J_2 e J_3 . O segundo termo, M_5 , provém do momento magnético gerado pelas correntes J_m (parcial), J_2 e J_3 , que circulam a região externa a x , onde $x_m < x < x_2$. O terceiro termo, M_6 , provém do momento magnético gerado pelas correntes J_2 (parcial) e J_3 , que circulam a região externa a x , onde $x_2 < x < x_3$. O quarto e último termo da magnetização, M_7 , provém do momento magnético da corrente J_3 (parcial), que circulam a região externa a x , onde $x_3 < x < a$.

É importante notar que os termos M_1 , M_2 , M_3 , M_4 , M_5 , M_6 e M_7 , servem como base de cálculo para a magnetização no **caso baixo**, ou seja, quando o campo aplicado é menor que h_p . Existem mais outros dois casos, o **caso médio** e o **alto**, que estão divididos em estágios intermediários e cujas equações podem ser obtidas a partir do **caso baixo**, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Estágios da magnetização dos “Casos de Campo”

Caso Médio		
Estágio	Magnetização	Condição
1°	$M = M_2(x_m=0) + M_3$	$0 < h < h_m$
2°	$M = M_5(x_m=0) + M_6 + M_7$	$h_{prm} < h < 0$
3°	$M = M_6(x_2=0) + M_7$	$-h_p < h < h_{prm}$
4°	$M = M_7(x_3=0)$	$-h_m < h < -h_p$
Caso Alto		
Estágio	Magnetização	Condição
1°	$M = M_2(x_m=0) + M_3$	$h_{prh} < h < h_m$
2°	$M = M_3(x_1=0)$	$0 < h < h_{prh}$
3°	$M = M_6(x_2=0) + M_7$	$-h_p < h < 0$
4°	$M = M_7(x_3=0)$	$-h_m < h < -h_p$

Até o momento focamos os cálculos para a determinação da magnetização, mais especificamente, aplicada ao longo de meio ciclo de excitação do campo magnético. A suscetibilidade-ac é obtida aplicando as Equações (66) e (67) ao resultado da magnetização de cada estágio. Sendo assim, para cada valor de suscetibilidade-ac é necessário o cálculo

de uma isoterma de magnetização, de amplitude igual a h_m , que pode ser simulada seguindo os passos descritos abaixo.

Dependendo da amplitude máxima do campo de excitação e do valor de h_p definimos o **caso**. O segundo passo é realizar a integral numérica das componentes da suscetibilidade-ac dando pequenos passos de integração até que todo o intervalo de campo seja varrido, de h_m até $-h_m$, o que é feito variando θ . De acordo com o campo de excitação $h=h_m\cos\theta$, é escolhido o **estágio**, ou seja, qual das equações para a magnetização será integrada. Dessa forma, a suscetibilidade-ac é obtida como função de h_m , e sendo assim, podemos facilmente simular esse tipo de medida escolhendo três valores iniciais, que são h_p, f_g e p .

Uma das possíveis definições de h_p já foi dada anteriormente com base nos modelos de estado crítico, mas cabe ressaltar que ele pode ser obtido por meio das medidas experimentais, cujo valor corresponde ao campo de excitação onde ocorre o pico da componente χ'' da suscetibilidade-ac. O parâmetro f_g , chamado de fração granular, é proporcional à importância da resposta intragranular em relação à resposta intergranular, e será apresentada com mais detalhes na Seção 1.5. Cabe ressaltar que para o material intragranular ou para um monocristal, f_g será igual a 1.

Por sua vez, quando analisamos uma transição intergranular, o parâmetro p está relacionado com a largura da distribuição de correntes críticas intergranulares, ou seja, com o número de classes de WLS capazes de transportar diferentes densidades de corrente crítica, sendo inversamente proporcional à largura de transição, isto é, quanto maior o valor de p , mais abrupta será a transição intergranular.

1.4.3 O Modelo de Kim

Outro modelo de estado crítico usado para simulação de isotermas de magnetização, assim como a determinação da densidade de corrente crítica, é o Modelo de Kim^[20]. Segundo esse modelo, a densidade de corrente crítica tem dependência inversamente proporcional ao campo magnético, conforme descreve a Equação (68),

$$J_c(H_i) = \frac{k}{(H_0 + |H_i|)} \quad (68)$$

onde k e H_0 são constantes positivas.

Aplicando a lei de Ampère à equação 69 podemos encontrar o perfil do campo no interior da amostra, assim como o perfil da densidade de corrente, conforme descrevem as Equações (69) e (70) respectivamente:

$$H_i = -H_0 + \sqrt{H_0^2 + 2(kx + C)} \quad (69)$$

$$J_{ci} = \frac{-k}{\sqrt{H_0^2 + 2(kx + C)}} \quad (70)$$

onde C é uma constante de integração que define em qual posição o campo será nulo no interior da amostra. O comportamento das Equações (69) e (70) está representado na Figura 14.

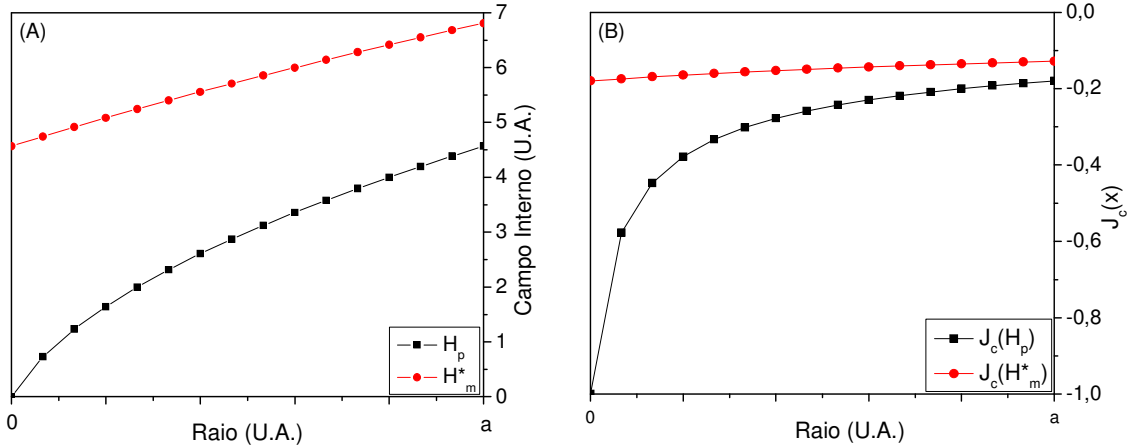


Figura 14: Representação esquemática do perfil do campo magnético em (A) e das correntes de blindagens em (B) gerado pelos campos H_p e H^*_m , segundo o Modelo de Kim.

Seguindo os mesmos passos usados no tratamento do modelo exponencial e aplicando-os no cálculo de H_p , H^*_m , H_{prm} e H_{prh} , temos:

$$H_p = H_0(\sqrt{1 + p^2} - 1) \quad (71)$$

$$H_m^* = H_0(\sqrt{1 + 2p^2} - 1) \quad (72)$$

$$H_{prm} = H_0 - \sqrt{4ka + 2H_0^2 - (H_0 + H_m)^2} \quad (73)$$

$$H_{prh} = \sqrt{(H_0 + H_m)^2 - 4ka} - H_0 \quad (74)$$

$$p = \frac{\sqrt{2ka}}{H_0} \quad (75)$$

onde p é um parâmetro adimensional e k é um parâmetro com unidade de $[A^2/m^3]$ proporcional à densidade de corrente crítica em campo nulo.

As posições correspondentes às fronteiras que delimitam mudanças de regimes nas correntes de blindagem estão descritas pelas Equações (76 - 79).

$$x_m = a - \frac{1}{2k} [(H_0 + H_m)^2 - H_0^2] \quad (76)$$

$$x_1 = a - \frac{1}{4k} [(H_0 + H_m)^2 - (H_0 + H)^2] \quad (77)$$

$$x_2 = a - \frac{1}{4k} [(H_0 + H_m)^2 - (H_0 + H)^2 - 2H_0^2] \quad (78)$$

$$x_3 = a - \frac{1}{2k} [(H_0 - H)^2 - H_0^2] \quad (79)$$

As Equações (80 - 83) definem o comportamento da densidade de corrente crítica calculada nos respectivos intervalos.

$$J_m = \frac{-k}{\sqrt{(H_0 + H_m)^2 - 2k(a-x)}} \quad x_m < x < x_1, x_2 \quad (80)$$

$$J_1 = \frac{k}{\sqrt{(H_0 + H)^2 + 2k(a-x)}} \quad x_1 < x < a \quad (81)$$

$$J_2 = \frac{k}{\sqrt{H_0^2 + 2k(x_3 - x)}} \quad x_2 < x < x_3 \quad (82)$$

$$J_3 = \frac{k}{\sqrt{(H_0 + H)^2 - 2k(a-x)}} \quad x_3 < x < a \quad (83)$$

Neste caso, os termos $M_1, M_2, M_3, M_4, M_5, M_6$ e M_7 , que permitem determinar a magnetização nos **primeiro** e **segundo estágios** do **caso baixo**, são calculados de forma análoga aos termos correspondentes usando o modelo Exponencial e estão descritos no Apêndice B.

As equações correspondentes aos termos M_1 e M_4 são iguais, tanto no modelo Exponencial quanto no modelo de Kim, pois representam a contribuição da magnetização de uma região da amostra que se encontra no estado Meissner. Por meio das equações da magnetização do modelo de Kim, descritas no Apêndice B, relacionamos a suscetibilidade- ac com o campo de excitação de forma idêntica à apresentada na Seção 1.4.2.1.

1.5 Supercondutores Cerâmicos Policristalinos

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

Um defeito é eficiente quando consegue ancorar um ou mais quanta de fluxo magnético, evitando seu movimento viscoso e a consequente dissipação de energia, sem degradar as propriedades supercondutoras da amostra. Isso ocorre quando o supercondutor apresenta um comprimento de coerência ξ menor ou com a mesma ordem de grandeza das dimensões do defeito, que para os cupratos HTSs é da ordem de uma dezena de Å.

É usual descrever uma amostra policristalina de um HTS como uma composição de dois subsistemas, um formado pelos grãos supercondutores e outro formado pelos elos fracos de ligação existentes entre os mesmos, que exercem grande influência sobre as propriedades de transporte elétrico. Podemos imaginar esse policristal como uma coleção de grãos supercondutores incrustados em uma matriz intergranular, composta pelos elos de ligação, os WLs, que não exibem necessariamente propriedades supercondutoras. Quando solicitamos o transporte de altas densidades de corrente, ou condições extremas de campo e/ou temperatura são requeridas, cria-se uma descontinuidade na fase da função de onda supercondutora localizada na região dos WLs, fazendo com que a amostra se comporte como um conjunto de grãos independentes. Essas regiões intergranulares são compostas pelos contornos de grãos, por possíveis fases secundárias decorrentes de material não reagido durante a síntese ou por variações estequiométricas de oxigênio, que atuam como uma barreira, limitando a densidade de corrente crítica. A Figura 15 apresenta uma ilustração de uma amostra policristalina, assim como uma micrografia que mostra os grãos, e também os WLs, para uma pastilha sinterizada de YBCO.

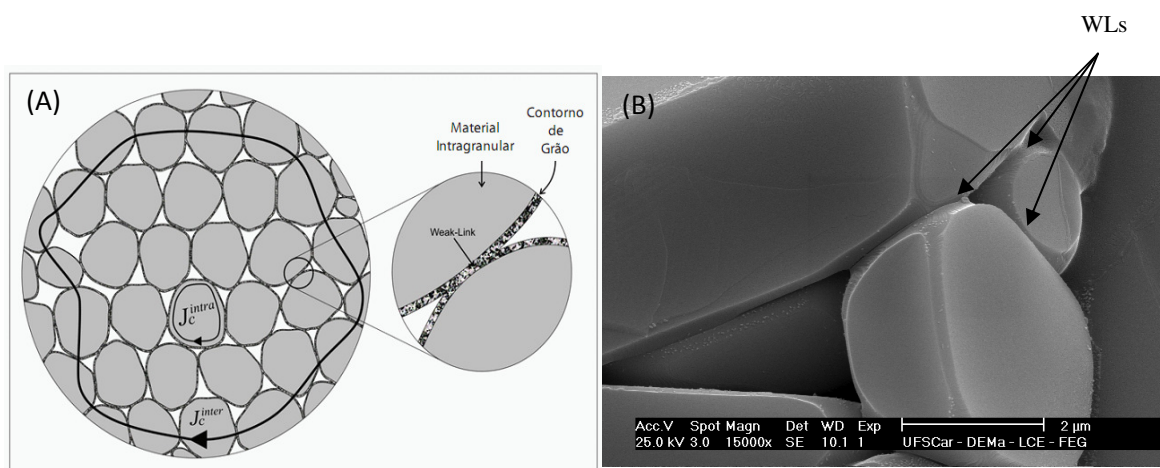


Figura 15: Ilustração de uma amostra policristalina indicando os subsistemas inter e intragranular em (A). Micrografia de uma pastilha de YBCO, sinterizada a 950°C, mostrando os WLs em (B).

Trata-se da amostra denominada Amostra 4, estudada na seção 3.4 deste trabalho.

A contribuição intragranular está associada ao material que compõe os grãos, onde os processos dissipativos são determinados pelo movimento viscoso dos fluxóides. Nesse contexto, os defeitos, que podem ser de estequiometria de oxigênio para os cupratos, desempenham papel fundamental, pois atuam como centros aprisionadores de vórtices, evitando esse movimento. Cabe ressaltar que devido à alta sensibilidade ao teor de

oxigênio dessa classe de materiais, um monocristal pode apresentar respostas magnéticas que se assemelham às de um policristal ordinário.

Tendo em vista a dificuldade de fabricar monocristais de grandes dimensões e a impossibilidade de aplicações de transporte elétrico apenas levando em conta as características intragranulares, esforços têm sido concentrados em obter amostras policristalinas com as melhores propriedades supercondutoras possíveis, otimizando as contribuições intergranulares, utilizando rotas de preparo que resultem em amostras com WLs fortes e com uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares. Quando empregamos um supercondutor policristalino no transporte de corrente elétrica, esperamos que este apresente WLs fortes, com maior J_c possível, sem uma relação direta com a largura da distribuição de correntes críticas intergranulares. Por outro lado, quando visamos o uso de supercondutores policristalinos para o estudo de efeitos diretamente relacionado com características dos WLs, necessitamos que a amostra apresente uma densidade estreita de correntes críticas intergranulares, ou seja, que todos os WLs sejam parecidos uns com os outros. Dessa maneira podemos montar um diagrama de fases $H \times T$, com uma linha $H_c^{wl}(T)$ bem definida, que delimitará a região acima da qual a densidade de supercorrentes intergranulares torna-se nula, ou seja, para cada valor de campo existirá uma temperatura, T_c^{wl} , que delimitará essa fronteira. Quanto mais estreita a distribuição de correntes críticas, mais bem definida será essa fronteira, de modo que é impossível determinar uma linha bem definida $H_c^{wl}(T)$ de uma amostra que apresente uma distribuição larga de correntes críticas intergranulares.

O Efeito Meissner Paramagnético (do inglês *Paramagnetic Meissner Effect*, PME), também conhecido como Efeito Wohleben, é uma das características de amostras que apresentam distribuição estreita de correntes críticas intergranulares.^[21] Esse efeito é evidenciado em medidas $M \times T$ para campos magnéticos baixos, como a apresentada na Figura 16.

Uma característica associada a esse efeito é a resposta reentrante da magnetização, obtida em um procedimento FC, justificada pela competição entre as respostas positiva (fluxo retido no material intergranular) e negativa (diamagnetismo ordinário dos grãos)^[22], dando a impressão de um comportamento paramagnético à amostra[†].

Outra assinatura dessa classe de amostras é a ocorrência de uma dupla transição que pode ser identificada nas medidas das propriedades magnéticas: uma das componentes da

[†] A verdadeira razão para o nome vem da resposta positiva exibida por algumas amostras a campos baixos.

resposta magnética refere-se à contribuição intergranular e desaparece quando os WLS deixam de transportar supercorrentes, acima da temperatura T_c^{wl} , sempre menor que T_c genuíno do material.

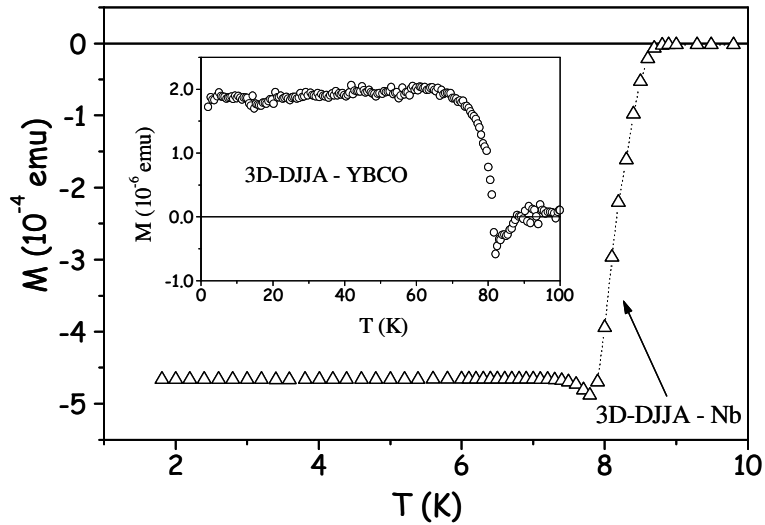


Figura 16: Medidas $M \times T$ em campo remanente, mostrando a resposta reentrante de amostras granulares que apresentam o PME^[23,24].

A Figura 17 mostra uma medida de $\chi_{ac} \times h$, correspondente ao patamar da transição associada a matriz intergranular de uma amostra de YBCO, da qual, podemos obter os parâmetros h_p , f_g , necessários para simulação teórica de curvas desse tipo. Cabe aqui ressaltar que o parâmetro f_g , a fração granular, é usado nos casos em que a amostra em questão é estruturalmente formada de grãos supercondutores, com alto H_{c1} , distribuídos de maneira aleatória numa matriz normal, ou com caráter supercondutor, porém fracamente acoplada. É o parâmetro f_g que determinará o quão relevante é a contribuição intergranular na suscetibilidade total da amostra, conforme descreve a Equação (84).

$$\chi' = \chi'_g f_g + (1 - f_g) \chi'_m \quad (84)$$

Para que a Equação (84) seja completamente válida, é necessário que a amplitude do campo excitador seja menor que o valor de H_{c1} dos grãos, ou seja, os grãos devem estar no estado Meissner. Sendo assim, podemos reescrever essa mesma equação, com $\chi'_g = -1$, conforme a Equação (85),

$$\chi' = -f_g + (1 - f_g) \chi'_m \quad (85)$$

onde χ'_g e χ'_m são as suscetibilidades complexas dos grãos e da matriz intergranular.

A componente imaginária da suscetibilidade-ac de uma amostra no estado Meissner é sempre nula e sendo assim, a partir da Equação (84), encontramos a Equação (86), que relaciona χ'' com a fração granular da amostra.

$$\chi'' = (1 - f_g)\chi''_m \quad (86)$$

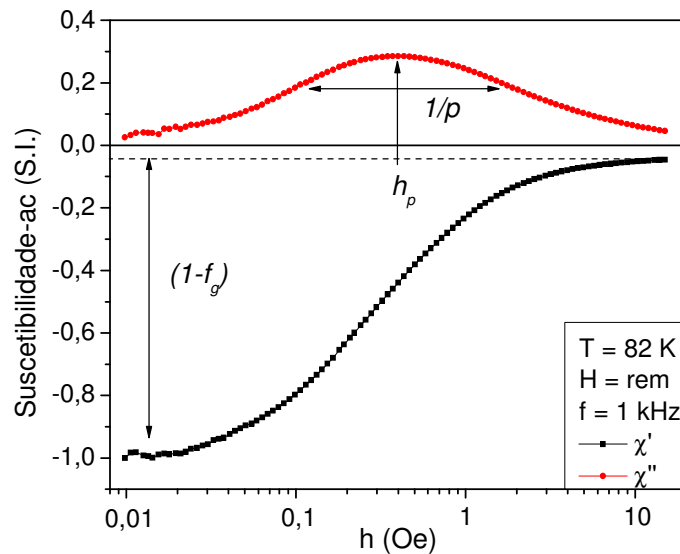


Figura 17: Medida de $\chi_{ac} \times h$, correspondente à contribuição intergranular de uma amostra de YBCO.

O parâmetro p é inversamente proporcional à largura do pico em χ'' , ou seja, quanto mais estreita for a transição supercondutora, maior será o valor de p . Neste caso, quanto menor for o intervalo de campos h em que ocorre a passagem do estado Meissner, $\chi' = -1$, para o patamar $\chi' = -f_g$, mais estreita será considerada a transição supercondutora, e também, mais fino será o pico da componente χ'' .

Medindo isotermas de magnetização em amostras com distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, verificamos o aparecimento de dois mínimos locais. Usualmente os mínimos nesse tipo de medidas são associados a h_p . Sendo assim, o primeiro mínimo de magnetização, que ocorre em regime de baixos campos, é associado à penetração da matriz intergranular e o segundo mínimo, em campos moderados, corresponde à penetração do campo nos grãos. É importante notar que o mínimo local referente ao regime intergranular só ocorre em amostras que apresentam uma distribuição estreita de corrente crítica intergranular, ou seja, todos os WLs devem ser capazes de transportar densidades de corrente crítica parecidas.

Os fenômenos acima citados, o PME, a dupla transição e os dois mínimos nas medidas de $M \times H$ só ocorrem em temperaturas menores que T_c^{wl} , a temperatura crítica dos WLs, acima da qual a densidade de corrente crítica intergranular se anula. Analisando medidas de susceptibilidade-ac em função da temperatura, $\chi_{ac} \times T$, T_c^{wl} é definida pela primeira temperatura acima da qual a componente χ' da susceptibilidade-ac, para diferentes campos de excitação h , se sobrepõem, como mostra a Figura 18.

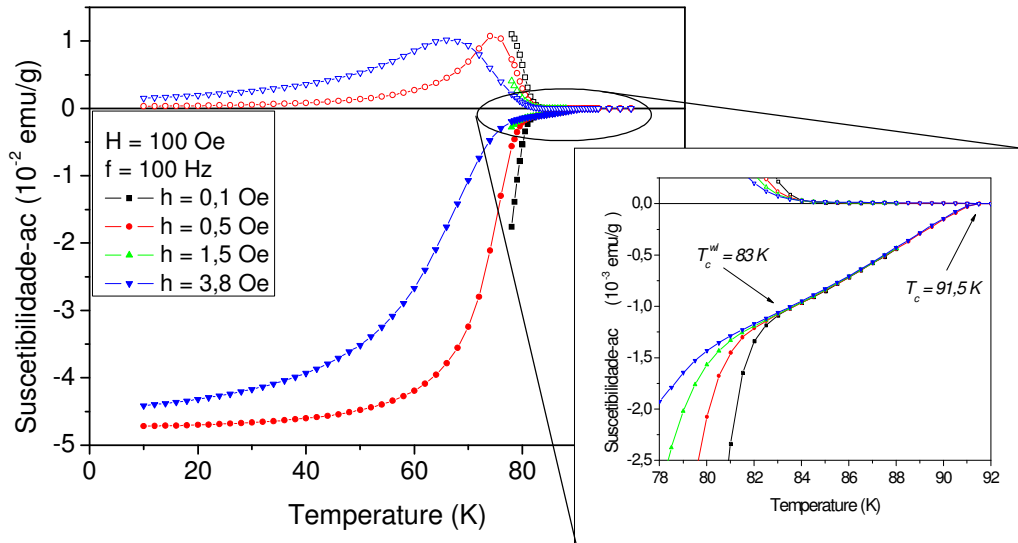


Figura 18: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, de uma amostra de YBCO preparada por rota química, que apresenta uma distribuição estreita de corrente crítica.

O reconhecimento de T_c^{wl} como sendo a temperatura que determina a fronteira na qual as supercorrentes intergranulares deixam de existir leva em consideração a natureza das medidas de suscetibilidade-ac, pois a componente χ' carrega consigo informações referentes à parcela indutiva, relacionada às correntes de blindagem. É sabido que o material intragranular apresenta melhores propriedades supercondutoras que o material intergranular, ou seja, suporta uma densidade de corrente crítica mais elevada. O fato de que acima da temperatura T_c^{wl} a componente χ' da suscetibilidade-ac não depende da amplitude do campo de excitação h , deixa evidente que nestas condições apenas o material intragranular está sendo percorrido pelas correntes de blindagem.

Analisando esse tipo de medidas com mais cuidado, podemos inferir informações qualitativas acerca da largura da transição supercondutora intergranular, como mostrado na Figura 19, que apresenta a componente χ' de uma amostra de YBCO produzida pela técnica de Reação em Estado Sólido com transição intergranular larga. Note que as curvas obtidas para diferentes valores de campos de excitação possuem diferentes T_c^{wl} , ou seja, para cada incremento de densidade de corrente crítica solicitado para blindar o campo de excitação, uma porção de WLs perde a capacidade de transportar supercorrentes. Neste caso, é impossível representar uma linha em um diagrama de fases magnéticas correspondente ao limiar de transporte de supercorrentes pelos WLs, pois a amostra apresenta várias classes de WLs, cada uma com T_c^{wl} diferente da outra.

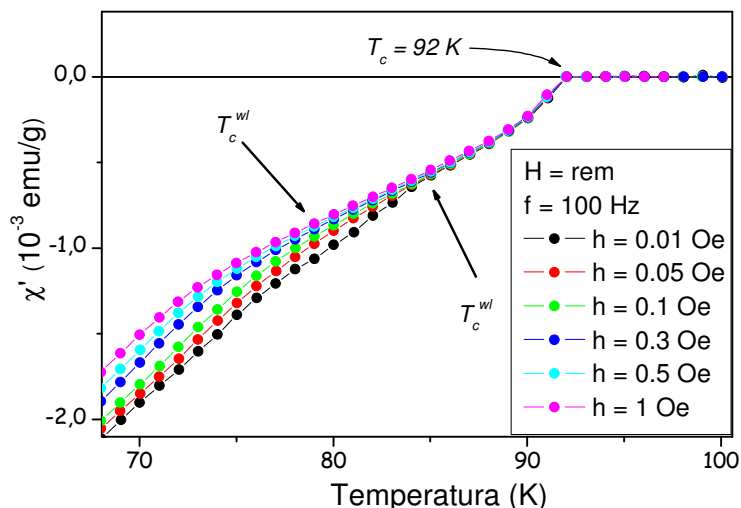


Figura 19: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, em campo remanente, para uma amostra de YBCO produzida pelo método RES, apresentando uma larga transição supercondutora intergranular.

1.6 Tamanho de Grão, Estequiometria de O_2 e Temperatura Crítica

Desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica, é bem conhecido que o teor de oxigênio exerce um papel fundamental nas propriedades estruturais e supercondutoras de tais materiais. Portanto, a estequiometria correta de oxigênio na amostra pode ser verificada pela largura de transição supercondutora e por T_c de *onset*, acima da qual a supercondutividade deixa de ser verificada.

Os cupratos supercondutores podem de uma maneira geral exibir temperaturas críticas bastante variadas, desde valores muito baixos até o seu máximo, que para o caso do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ocorre quando $\delta = 0.06$, $T_c \sim 92$ K, sendo que essa dependência na temperatura está relacionada majoritariamente com o teor de oxigênio, além do seu ordenamento específico nos sítio vinculados às cadeias de $CuO(1)$ do plano basal da sua estrutura cristalina.^[25, 26, 27, 28, 29, 30 e 31] Desta forma, variando o teor de oxigênio de uma amostra é possível mudar a sua estrutura cristalina, bem como mudar a quantidade de portadores de carga, responsáveis pelo controle das propriedades supercondutoras do material.^[32] A Figura 20 ilustra a configuração espacial dos átomos de uma amostra de YBCO, formando diferentes fases cristalinas em função do teor de oxigênio.

Nesta mesma figura podemos ver que as amostras que apresentam baixo teor de oxigênio frequentemente formam a fase cristalina tetragonal, não supercondutora, onde os

sítios de oxigênio do plano basal das cadeias de Cu(1) estão completamente vazios quando $\delta = 1$, apresentando nessa situação parâmetros de rede que podem variar entre os limites, $a = b = 3.8519 - 3.863 \text{ \AA}$, $c = 11.8037 - 11.830 \text{ \AA}$.^[33, 34, 35, 36, 37] Conforme a estequiometria de oxigênio da amostra aumenta, passando de 6 para seu valor otimizado 6.94, ocorre simultaneamente a transição lenta e gradual passando da fase tetragonal para a ortorrômbica. Em muitos estudos que envolvem principalmente amostras com partículas de dimensões nanoscópicas, é perceptível a presença das duas fases simultaneamente, o que é uma assinatura direta de inhomogeneidades relacionadas à distribuição do oxigênio no interior da amostra.^[33, 38] Quando a composição $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ é atingida, as cadeias de CuO(1) são completamente preenchidas e a estrutura ortorrômbica é obtida plenamente, com parâmetros de rede que podem variar nas seguintes faixas: $a = 3.8124 - 3.827 \text{ \AA}$, $b = 3.8804 - 3.893 \text{ \AA}$ e $c = 11,6303 - 11,699 \text{ \AA}$.^[33, 39, 40, 41, 42]

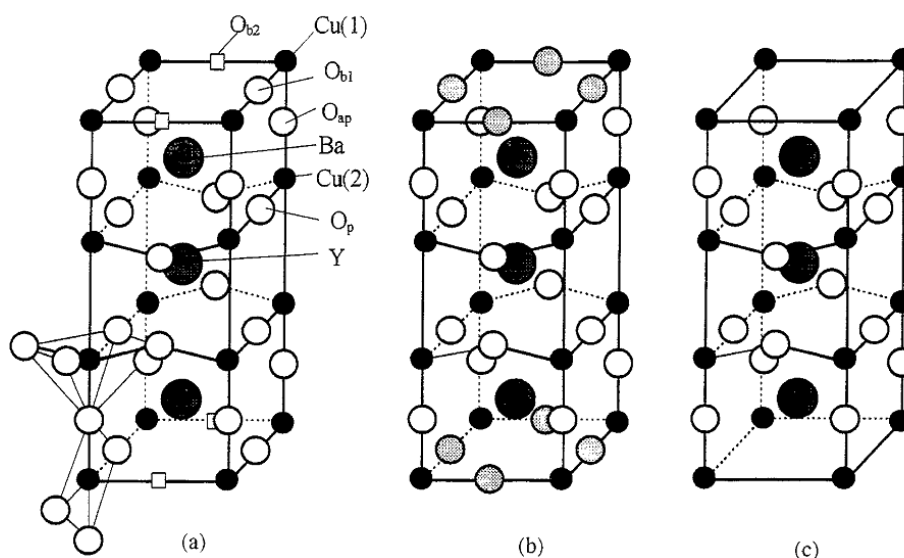


Figura 20: Estrutura cristalina do $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. (a) $\delta = 0$, os quadrados representam sítios não ocupados. (b) $\delta = 0.5$, círculos hachurados representam sítios parcialmente ocupados. (c) $\delta = 1$, sítios da cadeia CuO(1) completamente vazios.^[43]

Combinando o fato que o YBCO apresenta uma alta mobilidade de oxigênio ($\sim 1 \text{ eV}$ é a energia de ativação na difusão)^[44] com a grande área superficial apresentada pelas amostras com granulometria mesoscópica estudadas neste trabalho, torna-se muito difícil garantir a homogeneidade de oxigênio ao longo de toda a amostra, principalmente nos elos de ligação e na superfície dos grãos.^[45]

Um indício da distribuição inhomogênea de oxigênio presente nessas amostras é a larga transição do estado supercondutor para o estado normal. Conforme o teor de oxigênio

diminui, passando de $\delta \approx 0$ para $\delta \approx 1$, a temperatura crítica decresce, passando de $T_c \approx 92\text{K}$ para $T_c \approx 0\text{K}$, respectivamente. Sendo assim, a cada incremento da temperatura, uma pequena porção da amostra passa do estado supercondutor para o estado normal, dando origem a uma transição suave e contínua. Esse comportamento pode ser observado em medidas $M \times T$, por uma perda suave e gradual da resposta diamagnética com o aumento da temperatura, até o limite, em T_c , acima do qual ela se anula.

Outra possível explicação para o alargamento da transição supercondutora está associada ao tamanho de grão gerado no processo de calcinação. A Figura 21 apresenta uma micrografia de uma amostra típica de YBCO produzida pelo Método dos Precursores Poliméricos Modificado, na forma de pó.

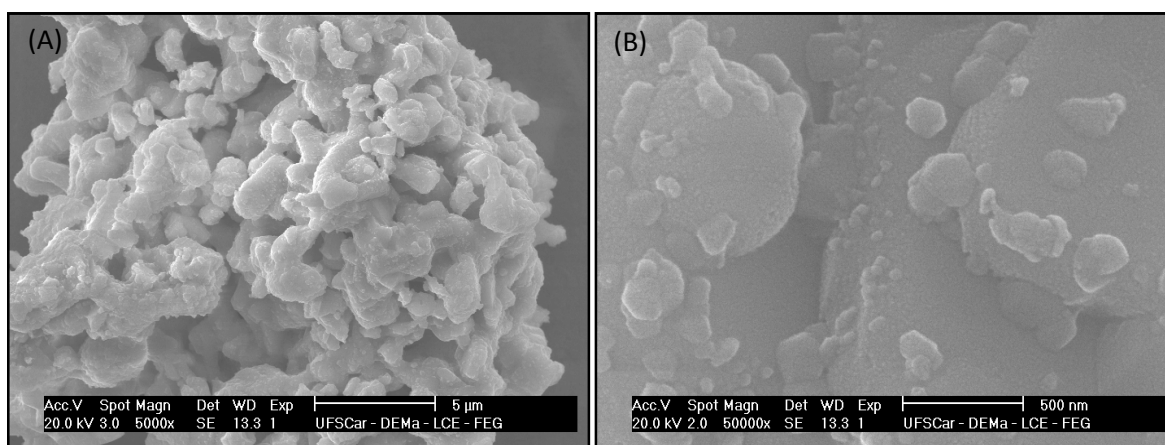


Figura 21: Micrografias de uma amostra de YBCO na forma de pó, mostrando um agregado em (A) composto por partículas e/ou grãos menores em (B).

Como podemos observar, o pó é formado por agregados, que possuem dimensões da ordem de dezenas de microns, que por sua vez são compostos por partículas coalescidas[‡]. Essas partículas são formadas por grãos e/ou partículas menores que possuem tamanhos da ordem de centenas de nanômetros, ou seja, comparáveis com a profundidade de penetração no YBCO.

Alguns estudos realizados em LTSs, que apresentam granulometria com dimensões comparáveis ao comprimento de coerência, demonstram que a redução do tamanho das partículas supercondutoras desempenha um papel fundamental nas características supercondutoras, diminuindo T_c do material^[46,47,48].

[‡] É definido como agregado o conjunto de partículas cuja ligação é dada por um empescoamento típico do processo de sinterização.

Outros autores, em estudos sobre HTSs, observam que a redução do tamanho de grão aumentaria sutilmente a temperatura crítica do material.^[49] Neste sentido, outros estudos especulam mecanismos alternativos que relacionam a T_c em supercondutores nanoscópicos com flutuações no parâmetro de ordem^[50, 51, 52] e também com o perfil das partículas^[53]. Dessa forma, conforme apresentado acima, tanto variações da estequiometria de oxigênio quanto a granulometria nanométrica afetam T_c , promovendo o alargamento da transição supercondutora.

1.7 Os Métodos Químicos e suas Vantagens

A rota mais comum e barata para a produção de amostras cerâmicas é conhecida como Reação em Estado Sólido^[54], RES, na qual óxidos metálicos ou carbonatos são estequiometricamente misturados e posteriormente calcinados. Passos adicionais de moagens manuais ou por meio de moinhos planetários são comumente incluídos no processo para melhorar o resultado final da síntese. Durante o passo de calcinação, que usualmente ocorre em altas temperaturas, é obtida a fase cristalográfica desejada por meio da difusão dos cátions. Sendo assim quanto melhor for a qualidade dos reagentes precursores - maior pureza e menor granulometria – melhores serão os resultados finais obtidos. Mesmo tomando muitos cuidados durante a síntese das amostras, os resultados finais usualmente revelam inomogeneidades químicas, fases cristalográficas indesejáveis, grãos grandes, da ordem de micrometros e de formas irregulares, o que dificulta a densificação e a soldagem durante o processo de sinterização.

Visando o estudo das características supercondutoras de cerâmicas de YBCO com granulometria mesoscópica, o Método dos Precursores Poliméricos Modificado (MPPM), que é uma variação direta do Método Pechini^[55], mostra-se como uma alternativa interessante, pois, dependendo do material sintetizado, é obtido um pó cerâmico bastante homogêneo, muito fino e reativo em temperaturas até 30% mais baixas que os pós obtidos pelas rotas cerâmicas tradicionais.

O MPPM é formado por dois importantes passos: a formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em solução aquosa) com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e a polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliálcoois (etilenoglicol), gerando uma resina polimérica (Gel) como resultado final do processo.

No primeiro passo ocorre a reação de quelação^[56], onde quantidades estequiométricas de sais metálicos são dissolvidos em uma solução de (H₂O + HNO₃), usando a menor quantidade de HNO₃ necessária para dissolver os metais. Em seguida essa solução contendo os sais metálicos é misturada com outra solução aquosa de ácido cítrico em uma razão molar de metal/ácido cítrico de 1/3. A Figura 22 mostra o esquema da reação de quelação.

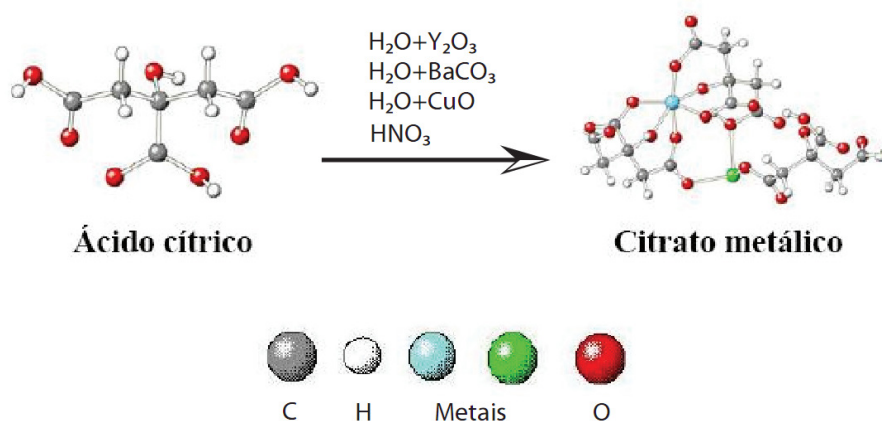


Figura 22: Esquema representando a reação de quelação^[57].

Durante o segundo passo ocorre a reação de poliesterificação^[58], onde o citrato metálico é misturado ao etilenoglicol na razão das massas de ácido cítrico/etilenoglicol de 60/40. Nesse passo as moléculas do citrato metálico são ligadas umas às outras por meio do etilenoglicol formando o polímero, como mostrado na Figura 23. Esse processo melhora a distribuição dos cátions (aleatoriedade) ao nível atômico na estrutura polimérica.

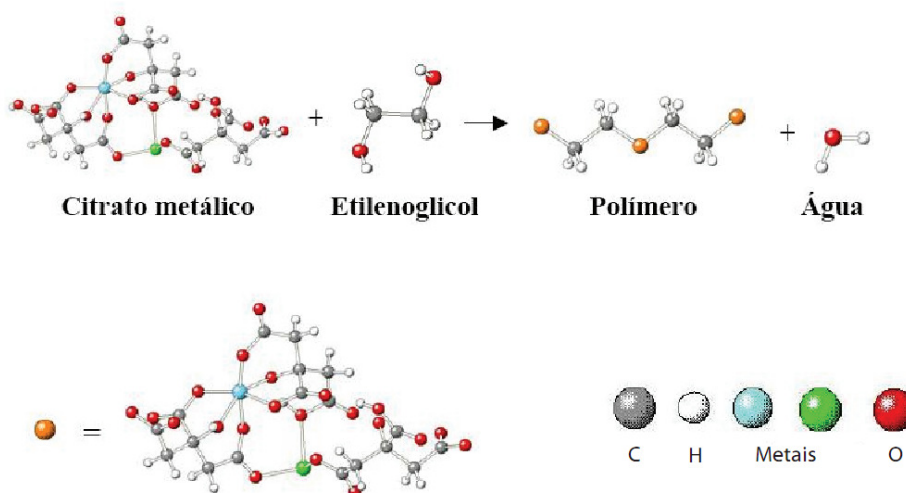


Figura 23: Esquema representando a reação de poliesterificação^[57].

É importante notar que os dois passos acima são efetuados sob temperaturas adequadas, o que auxilia na eliminação do excesso de água e na formação do polímero. Após este estágio, o polímero é decomposto em CO₂ e água, em aproximadamente 300°C, para eliminar o excesso de material orgânico.

Estudos realizados por Motta e colaboradores^[59] relacionam os resultados obtidos a partir da síntese de YBCO, usando diferentes agentes quelantes: ácido cítrico (do inglês Citric Acid, CA), ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e ácido tartárico (TA). A principal diferença entre esses agentes quelantes é a quantidade de grupos carboxílicos (-COOH) presentes em cada molécula. O EDTA possui quatro grupos, o CA possui três e o TA possui dois grupos carboxílicos. São nesses grupos carboxílicos que os metais diluídos na solução se ligam durante o processo de quelação. Tais resultados indicam diferenças significativas na cristalinidade e na granulometria das amostras, refletindo mudanças nas propriedades físicas, tais como a magnetização, a suscetibilidade-ac, T_c , T_{irr} e T_c^{wl} , que serão discutidos juntamente com os resultados deste trabalho.

Outros estudos apontam o controle do pH durante a síntese como um fator importante, sendo que a melhor eficiência no processo de quelação é obtida quando o pH for 7^[57, 60]. Neste sentido, uma distribuição mais homogênea dos metais quelados promove o decréscimo na temperatura de calcinação e conseqüentemente a redução do tamanho das partículas.

Sendo assim, por meio da escolha correta da rota de fabricação de amostras pudemos obter espécimes bastante homogêneos do ponto de vista químico, com distribuição estreita de tamanhos de grãos e granulometria mesoscópica, o que possibilitou o estudo de variações nas propriedades físicas, em especial, variações relacionadas com as propriedades intergranulares, associadas às variáveis extrínsecas decorrentes do processo de obtenção das amostras.

Outra vantagem dos métodos químicos que merece atenção está associada com a qualidade do material intragranular. A redução significativa dos defeitos nas amostras obtidas por tais técnicas é um fator desejável, principalmente quando o foco dos estudos visa à inserção artificial de defeitos, por exemplo, por meio de rotas químicas, gerando amostras com diferentes concentrações de defeitos e tornando possível a análise da influência que os mesmos exercem sobre propriedades físicas, tais como a densidade de corrente crítica.

Capítulo 2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo apresentamos os detalhes acerca da preparação das amostras, assim como as técnicas de caracterização estrutural, microestrutural e magnética usadas na realização deste trabalho.

2.1 Preparação das Amostras

Abaixo descrevemos os detalhes acerca da síntese de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, usando o Método dos Precursores Poliméricos Modificado, MPPM. Iniciamos a síntese determinando a massa estequiométrica dos reagentes Y_2O_3 , CuO e BaCO_3 , usando precisão de 0.1 mg. Após esse passo, cada um dos três reagentes foi adicionado lentamente em um Becker, respectivamente, contendo uma mistura de água deionizada e ácido nítrico, mantida sob agitação constante e temperatura de aproximadamente 70°C . Caso fosse verificada a precipitação de reagentes durante esse processo, uma quantidade de 1 ml de ácido nítrico seria acrescida na solução, até que a diluição se completasse.

As especificações sobre o fabricante e a pureza dos reagentes envolvidos na síntese estão apresentadas na Tabela 2:

Tabela 2: Descrição dos reagentes

	Fabricante	Pureza
Ácido Nítrico	Synth	P.A.
Y_2O_3	Aldrich	99.99%
BaCO_3	Alfa Aesar	99.95%
CuO	Aldrich	99.9%
Ácido Cítrico	Synth	P.A.
Etilenoglicol	Mallinckrodt	P.A.
Etilenodiamina	Nuclear	98%

Para diluir o ácido cítrico usamos um procedimento similar ao descrito no caso dos reagentes, sem a necessidade de ácido nítrico. Depois de diluídos os reagentes e o ácido cítrico, as soluções foram misturadas uma à outra, dando início ao processo de quelação.

Após uma hora de agitação constante à temperatura de aproximadamente 70°C foi adicionado o etilenoglicol, dando início ao processo de poliesterificação. Decorrida mais uma hora de agitação à temperatura constante, foi iniciado o processo de controle do pH, adicionando vagarosamente etilenodiamina, até que o pH 7 fosse obtido. Depois desse passo, a maior parte da água foi evaporada, e um gel de cor roxa escura foi obtido, como mostra a Figura 24.

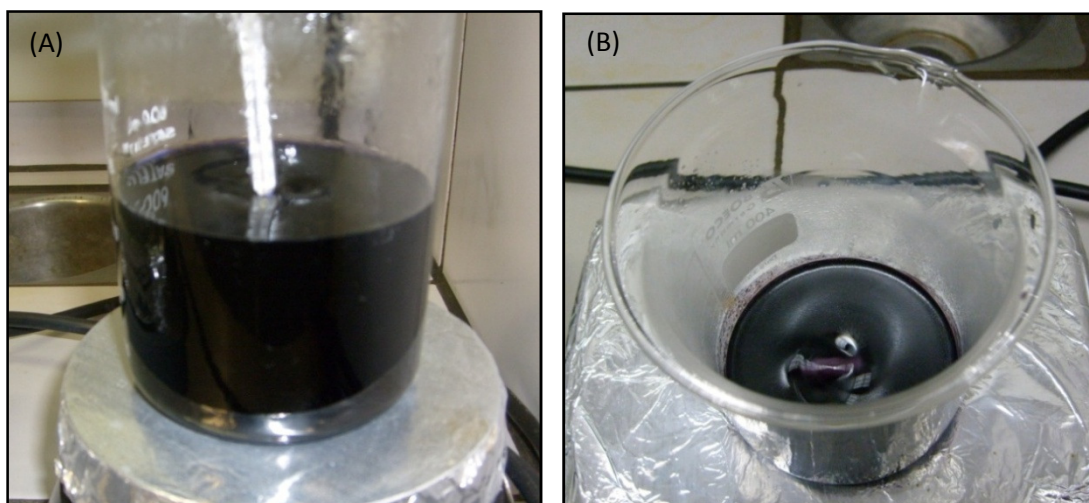


Figura 24: (A) Solução logo após o término do controle do pH. (B) Gel obtido.

Usando uma mufla, foi realizada a primeira pirólise do gel em um becker, sob fluxo de 30 cm³/min de argônio, seguindo o protocolo: aquecimento de 10 °C/min; patamar de 300 °C/4h; resfriamento de 10 °C/min. Como resultado dessa primeira queima, obtemos um carvão, amorfo, facilmente macerado em um almofariz e pistilo de ágata.

As sucessivas queimas foram realizadas com fluxo de 30 cm³/min de argônio, porém usando um cadinho de alumina, seguindo a rampa de tratamento descrita na Figura 25. Para temperaturas superiores a 800 °C, mantendo a mesma taxa de fluxo, o oxigênio foi usado como atmosfera padrão nos sucessivos tratamentos térmicos, tanto para amostras na forma de pó quanto na de pastilha.

A Figura 26 ilustra um fluxograma contendo os passos seguidos no processo de obtenção do pó YBCO.

É importante notar que todas as amostras seguiram protocolos de fabricação idênticos ao citado acima, até o ponto do tratamento térmico de 800 °C. Desse ponto em

diante, pequenas variações no protocolo foram propostas dando origem às varias amostras estudadas neste trabalho.

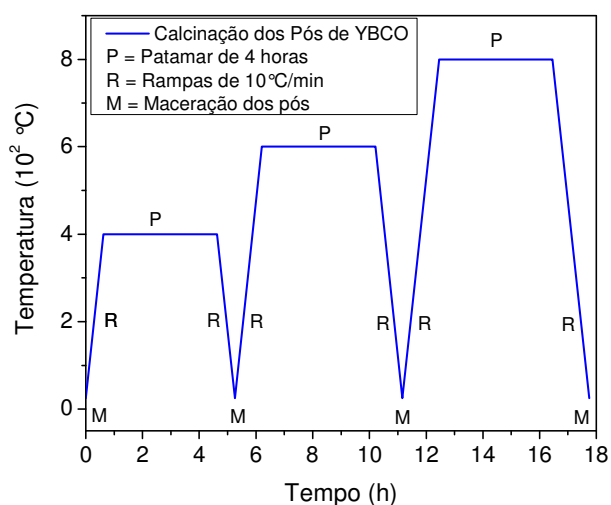


Figura 25: Diagrama que ilustra os tratamentos térmicos usados na calcinação do pó YBCO.

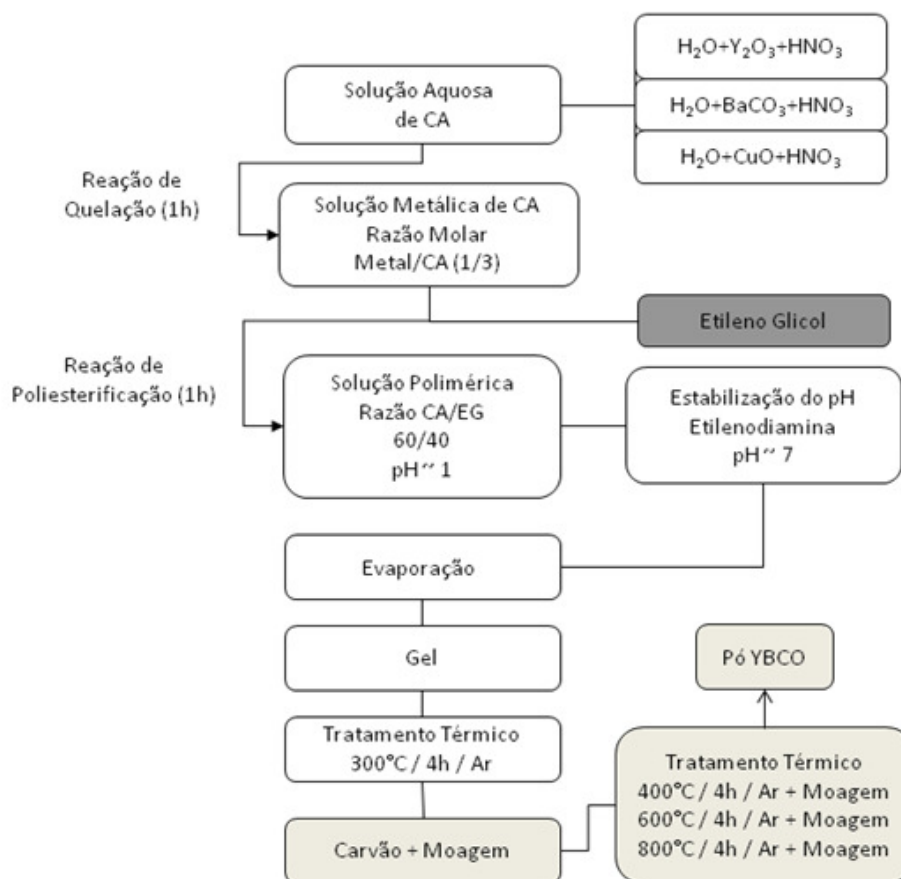


Figura 26: Fluxograma da descrição dos passos de fabricação das amostras. A sigla CA indica ácido cítrico e a sigla EG indica etilenoglicol.

Tendo encontrado as condições ideais de calcinação do pó YBCO, o processo de pastilhamento/sinterização consistiu de uma prensagem uniaxial, por 10 min, seguida da

sinterização em um forno tubular, sob fluxo de aproximadamente 30 cm³/min de O₂. Variando a temperatura de sinterização e a pressão usada no pastilhamento, várias amostras foram produzidas sendo que a variação desses dois parâmetros foi sistematicamente estudada ao longo do trabalho, principalmente nos aspectos relacionados com a microestrutura e a resposta intergranular de cada uma delas.

2.2 Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX, ou do inglês XRD) é uma das mais importantes técnicas de caracterização estrutural de um material, pois permite obter informações acerca da cristalinidade, parâmetros de rede cristalina, estrutura atômica, além da detecção de possíveis fases secundárias presentes na amostra. Essa é uma ferramenta poderosa, que permite a aferição de dimensões muito pequenas, da ordem do comprimento de onda[§] dos raios X, que são comparáveis à separação interatômica nos sólidos.

A fonte de raios X usada em um difratômetro é composta por um tubo de emissão onde está localizado o alvo, geralmente de cobre, que é bombardeado por um feixe de elétrons de um filamento de tungstênio. Esses elétrons são acelerados entre um ânodo e um cátodo e adquirem alta energia (aproximadamente 30 keV). Ao colidirem com o alvo, os átomos deste absorvem parte da energia, promovendo elétrons para níveis excitados de maior energia. Quando estes elétrons excitados decaem para seus níveis fundamentais ocorre a emissão de raios X. Se um feixe de raios X com uma dada frequência incidir sobre um átomo isolado, elétrons desse átomo serão excitados, reemitindo raios X em todas as direções quando decaírem para seus estados fundamentais. No caso da incidência de raios X sobre um sólido cristalino onde os átomos estão regularmente espaçados, os raios emitidos por um dado plano atômico sofrerão interferência construtiva em certas direções e destrutiva em outras com os raios emitidos pelos planos de átomos vizinhos a ele, como ilustra a Figura 27.

Sendo assim, um difratograma é obtido a partir das medidas de intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência, onde são obtidos picos característicos, a partir dos quais torna-se possível determinar a separação dos planos atômicos. A Equação (87), também conhecida como a Lei de Bragg, permite determinar a distância interplanar d ,

[§] Os raios-X provenientes da linha de emissão K_α do Cu possuem comprimento de onda da ordem de 1.5 Å.

a partir do comprimento de onda da radiação, λ , que incide fazendo um ângulo θ com os planos atômicos.

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (87)$$

Lei de Bragg

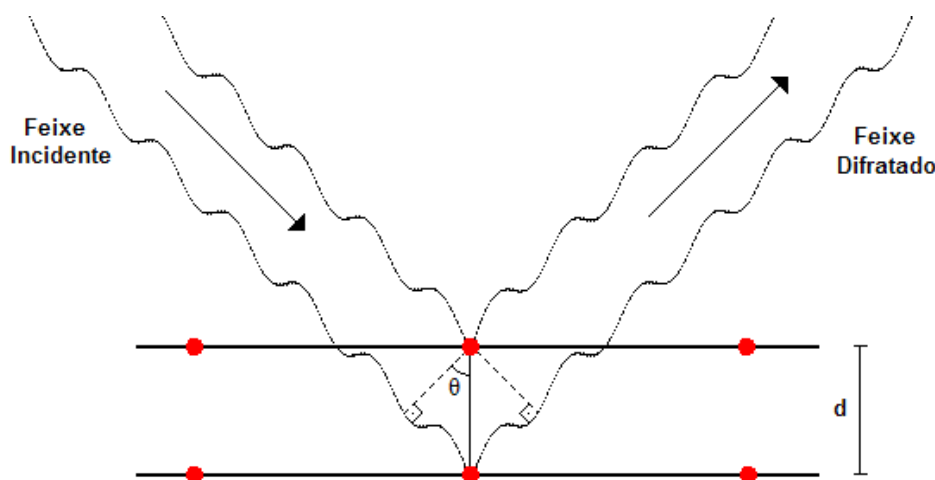


Figura 27: Representação esquemática da difração de uma frente de onda monocromática por dois planos atômicos separados por uma distância d .

Na Equação (87), n corresponde a um número inteiro que indica a ordem de difração, representando a contribuição dos planos vizinhos ao plano atômico difratado. De um modo geral, as contribuições decorrentes de ($n > 1$), são pequenas e apenas elevam as amplitudes dos picos do difratograma. Tendo em vista que uma amostra cristalina possui várias famílias de planos, torna-se conveniente o uso dos coeficientes hkl , que definem os planos de reflexões existentes na amostra. Sendo assim, a Lei de Bragg pode ser reescrita conforme a Equação (88),

$$2d_{hkl}\sin\theta_{hkl} = n\lambda \quad (88)$$

onde θ_{hkl} define os ângulos de reflexão, conhecidos como ângulos de Bragg.

O Método do Pó consiste em uma ferramenta poderosa usada no estudo de amostras policristalinas. Nesse método, o material a ser analisado é reduzido a um pó muito fino, de modo que cada partícula deste seja um pequeno cristal aleatoriamente orientado. Com a variação do ângulo de incidência alguns cristais terão seus planos orientados para refletir o feixe incidente. De fato, a resposta do pó é equivalente à intensidade integrada que seria obtida fazendo-se incidir os raios X em um monocristal, com o ângulo θ sendo variado continuamente entre os limites mínimo e máximo do difratômetro.

Um esquema da montagem básica de um difratômetro pode ser visto na Figura 28. O instrumento é composto basicamente de uma fonte de raios X monocromáticos, um suporte onde é colocada a amostra, e um detector. Enquanto a amostra é girada de um ângulo θ , o detector gira de um ângulo de 2θ , captando o feixe difratado e medindo sua intensidade. Desse modo obtém-se o espectro de difração, isto é, a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência.

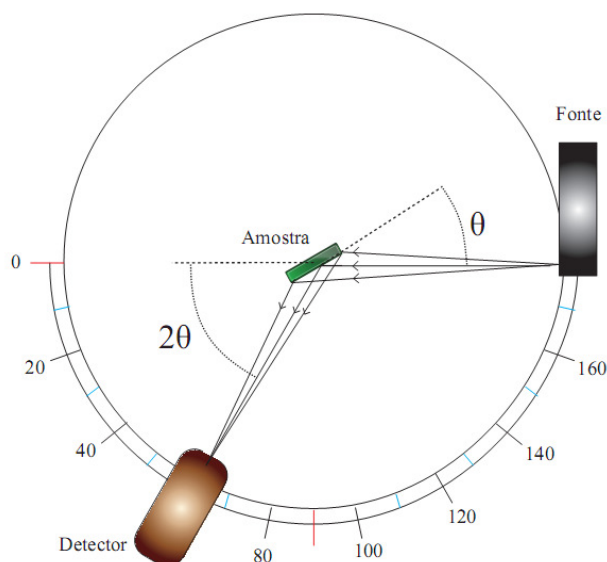


Figura 28: Esquema representando o funcionamento de um difratômetro.

É usual comparar as medidas obtidas no difratômetro com arquivos do JCPDS (“Joint Committee on Powder Diffraction Standards”) onde estão catalogados espectros de difração de inúmeras substâncias cristalinas. Para facilitar a comparação entre os muitos JCPDS existentes, foi utilizado o software Crystallografica Search-Match versão 2.1.1.1. Na caracterização das amostras estudadas neste trabalho, usamos um difratômetro Rigaku, modelo AFC-7, operando com a radiação K_{α} do cobre, do Grupo de Materiais Avançados UNESP-Bauru.

2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

O microscópio eletrônico de varredura (MEV, ou do inglês SEM) é um instrumento projetado para fornecer imagens muito ampliadas da superfície de sólidos. Pelo uso dessa técnica é possível alcançar resoluções típicas de centenas de nanômetros. Em conjunto com esse sistema de microscopia eletrônica, pode operar o sistema para microanálise por

medidas de energia dispersiva de raios X (EDX) que possibilita a determinação qualitativa da concentração de elementos presentes em um material.

O princípio de funcionamento do MEV está baseado na focalização de um feixe de elétrons em um ponto da amostra. A superfície da amostra focalizada pelo feixe promove a emissão de elétrons (em uma faixa larga de energias), que são coletados e têm suas energias convertidas em sinais elétricos. Esses sinais são usados para modular a intensidade de um feixe de elétrons em um tubo de raios catódicos, e assim um ponto da imagem é formado na tela do sistema de vídeo. Usando um conjunto de lentes defletoras, o feixe de elétrons do microscópio varre a superfície que se quer estudar, formando a imagem completa no monitor. Essa imagem é um mapeamento das intensidades das emissões de elétrons da superfície da amostra.

Para melhorar a qualidade das imagens obtidas, foi depositado um filme fino de ouro sobre as amostras, o que garante o aterramento das mesmas, evitando o acúmulo de elétrons em sua superfície. Esse depósito de ouro foi feito por meio de um *sputter*, sendo que sua espessura não foi suficiente para interferir nas micrografias. Nas amostras na forma de pó, um leve desaglomeramento foi realizado por meio de um ultra-som antes que o filme fino de ouro fosse depositado.

A técnica de EDX (do inglês *Energy Dispersive X-ray analysis*), usada na determinação qualitativa dos elementos presentes na amostra consiste na detecção de raios X provenientes da amostra quando a mesma é bombardeada por um feixe de elétrons de alta energia. O processo de emissão de raios X é similar ao efeito fotoelétrico, ou seja, o feixe atinge os átomos da amostra, promovendo elétrons para camadas mais energéticas. Quando esses elétrons decaem para seus estados originais ocorre a emissão de raios X, característico daquela transição. O espectro de energia dos raios X emitidos contém informações relevantes acerca dos elementos presentes em uma amostra. Com base na emissão de raios X de um elemento padrão para calibração do equipamento (Níquel para o nosso caso) podemos determinar quais são os elementos presentes em uma amostra. As emissões de raios X mais intensas e utilizadas para este tipo de medida são as linhas K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , emitidas pelos elementos em transições eletrônicas provenientes das camadas K e L.

As características microestruturais assim como a composição química das amostras estudadas neste trabalho foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução FEG (do inglês *Field Emission Electron Gun*), modelo Philips XL30, acoplado com um sistema de microanálise por energia dispersiva por raios X (EDX - *Inca*

Sight-X Oxford Instruments), pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA, UFSCar. Uma fotografia do mesmo é mostrado na Figura 29.



Figura 29: Microscópio FEG usado na caracterização microestrutural das amostras.

2.4 Medidas Magnéticas

Na caracterização magnética das amostras, foram utilizadas duas estações experimentais; a estação MPMS (*Magnetic Properties Measurement System*) modelo 5S e a PPMS (*Physical Properties Measurement System*), ambas produzidas pela empresa *Quantum Design* e mostradas na Figura 30.

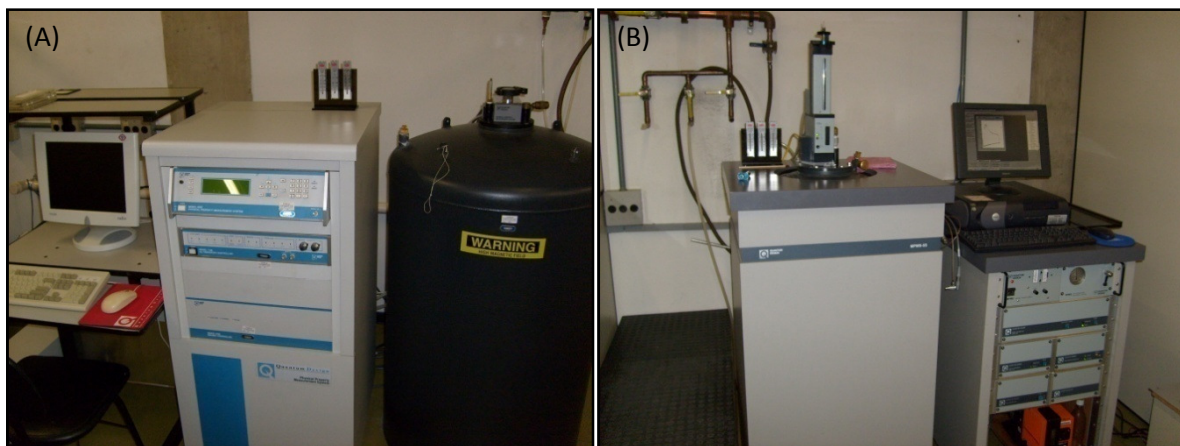


Figura 30: Estações experimentais PPMS (A) e MPMS (B).

A estação MPMS foi projetada para medir a magnetização e a suscetibilidade-ac, de amostras submetidas a campos magnéticos de até 5 Tesla, com o controle da temperatura da região experimental no intervalo de 1.8 K a 800 K. Já a estação PPMS pode gerar campos magnéticos de até 9 Tesla com o controle da temperatura da região experimental no intervalo de 1.8 K a 400 K, permitindo diferentes configurações. Uma dessas configurações é usada para determinar propriedades relacionadas com o transporte de corrente elétrica. Em outra configuração a estação pode ser usada para determinar as propriedades magnéticas da amostra. Nos estudos relacionados a este trabalho a estação PPMS foi utilizada conforme a configuração que possibilita a determinação das propriedades magnéticas.

Nesta configuração, o princípio de funcionamento dessas estações experimentais está relacionado com o controle do campo magnético e da temperatura em uma região experimental e com a obtenção de um sinal de tensão gerado pela extração da amostra em um arranjo de bobinas sensoras, denominado gradiômetro. Abaixo segue uma descrição mais detalhada do funcionamento da estação MPMS.

Uma bobina supercondutora de NbTi mergulhada em hélio líquido é usada para gerar um campo magnético DC de grande homogeneidade na região experimental. A região experimental, com dimensão cilíndrica de 6 cm de altura x 0.5 cm de diâmetro, está sempre evacuada ($P = 10 \text{ Torr}$) e troca calor com o *annulus*, que é uma camisa externa por onde flui hélio, capaz de drenar ou fornecer calor para a região experimental. A região do *annulus* está separada do hélio líquido por uma camisa de vácuo, que evita a troca de calor possibilitando o ajuste de temperatura sem consumo excessivo de hélio líquido. A temperatura da região experimental é controlada por meio do ajuste simultâneo de parâmetros que comandam o fluxo de gás hélio pelo *annulus* e a potência dissipada em fornos colocados em posições estratégicas.

O fluxo de hélio que chega ao *annulus* é controlado por uma série de válvulas mecânicas, que fazem variar a diferença de pressão entre o *annulus* e a região onde fica o hélio líquido. Auxiliando as válvulas mecânicas, existe também uma impedância cerâmica controlada por um forno (fio resistivo) que controla a entrada de hélio líquido ou fluxo de gás para o *annulus*, dependendo apenas da potência que está aplicada sobre o forno. A Figura 31 mostra um esquema da região experimental da estação MPMS.

Na estação MPMS o gradiômetro responsável pela detecção do momento magnético da amostra é composto por um arranjo de quatro bobinas supercondutoras que recebem a denominação de gradiômetro de segunda ordem. A amostra é excursionada

através do gradiômetro, onde é induzida uma corrente elétrica devido ao momento magnético da amostra. Um transformador de fluxo conectado ao gradiômetro transfere o sinal a um sensor do tipo SQUID (do inglês, *Superconducting Quantum Interference Device*), que é constituído de um anel supercondutor interrompido por uma ou duas Junções Josephson. Na região das junções ocorre uma mudança de fase do parâmetro de ordem supercondutor sempre que um *quantum* de fluxo magnético for acrescentado ao anel supercondutor.

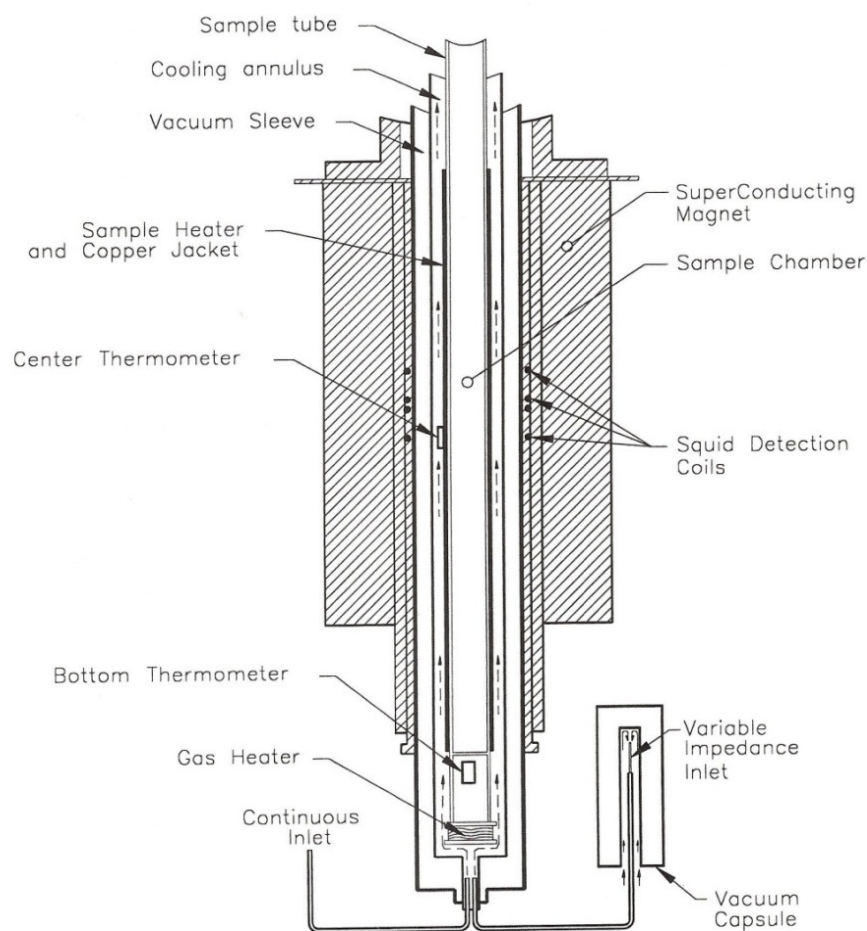
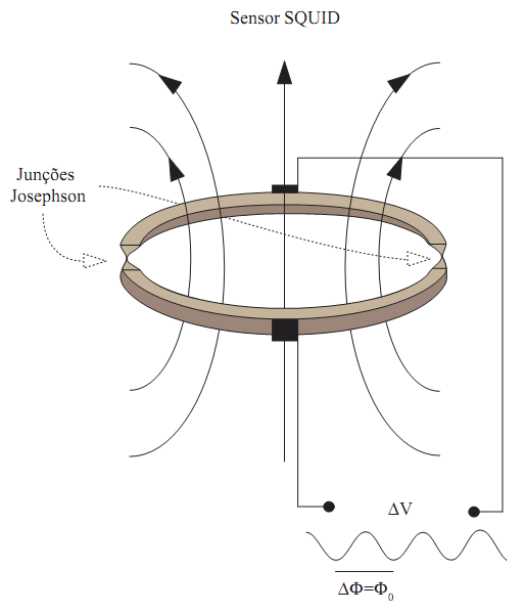


Figura 31: Esquema mostrando alguns detalhes que envolvem a região experimental da estação MPMS.

Quando aplicada uma corrente DC de referência entre as junções, essa mudança na fase do parâmetro de ordem gera um sinal alternado de tensão. Portanto, um dispositivo SQUID projetado para medir campos magnéticos muito pequenos apresenta grandes vantagens frente a outros mecanismos de aferição de campo, pois fornece muita

sensibilidade nas medidas. A Figura 32 mostra um esquema de um sensor SQUID, composto por um anel supercondutor e duas junções Josephson.



$$\theta = \theta_a - \theta_b = \frac{2e}{\hbar c} \Phi = \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} \quad (89)$$

$$J = J_c \sin(\theta) \quad (90)$$

*Primeira equação de Josephson
para uma junção*

$$\frac{\partial}{\partial t} \theta = \frac{2eV}{\hbar} \quad (91)$$

*Segunda equação de Josephson
para uma junção*

Figura 32: Esquema ilustrando um sensor SQUID. À direita estão escritas as expressões para a diferença de fase, para a densidade de corrente, e para a tensão em uma das junções.

A extração da amostra é feita de maneira lenta em incrementos Δz , de modo que por meio da Equação (92)^[61] obtemos uma relação entre a tensão, V , e o momento magnético, μ , em função de cada incremento:

$$\mu = C \sqrt{\Delta z \sum_{i=1}^n V_i^2} \quad (92)$$

O princípio de funcionamento da estação PPMS é praticamente o mesmo da MPMS, porém o seu gradiômetro é composto por um arranjo de duas bobinas sensoras de cobre, que recebe a denominação de gradiômetro de primeira ordem. Para melhorar o desempenho desse equipamento, várias excursões muito rápidas são realizadas, o que aumenta a derivada temporal do fluxo magnético nas bobinas sensoras, melhorando a sensibilidade do equipamento. Ao longo do trabalho usamos a estação MPMS nos regimes de campos magnéticos H e h (50 kOe e 3.8 Oe, respectivamente), reservando a estação PPMS para a realização das medidas nas condições de campos mais altos ($H = 90$ kOe e $h = 15$ Oe), inacessíveis na estação MPMS.

O acoplamento da amostra na vareta, responsável pela ligação entre a região experimental e o ambiente externo do equipamento, é um processo que deve ser realizado com muito cuidado, pois deve garantir que amostra não se mexa durante as extrações,

permitir a troca gasosa (hélio e as vizinhanças da amostra), e principalmente, evitar a contaminação da região experimental da estação de trabalho (amostras na forma de pó).

Inicialmente é determinada a massa de pó para a medida, que para as nossas amostras foi de aproximadamente 30 mg. Esse pó foi então colocado em uma das partes de uma cápsula transparente, normalmente usada na manipulação de medicamentos, e misturado com graxa de vácuo. Quando a mistura fica homogênea, é colocado algodão sobre a mesma e então as duas partes são unidas, fechando o conteúdo da cápsula. Na parte da cápsula que fica em contato com o algodão são feitos pequenos furos para evitar o aprisionamento de ar e permitir que os espaços vazios no interior da cápsula sejam preenchidos com gás hélio. A cápsula é então fixada em um canudo plástico transparente por meio de uma linha de costura de algodão, e este canudo é fixado na vareta do equipamento. É importante notar que o algodão, a graxa de vácuo, a cápsula e o canudo possuem sinais magnéticos desprezíveis quando comparados aos das amostras. A Figura 33 ilustra o processo de montagem da amostra.

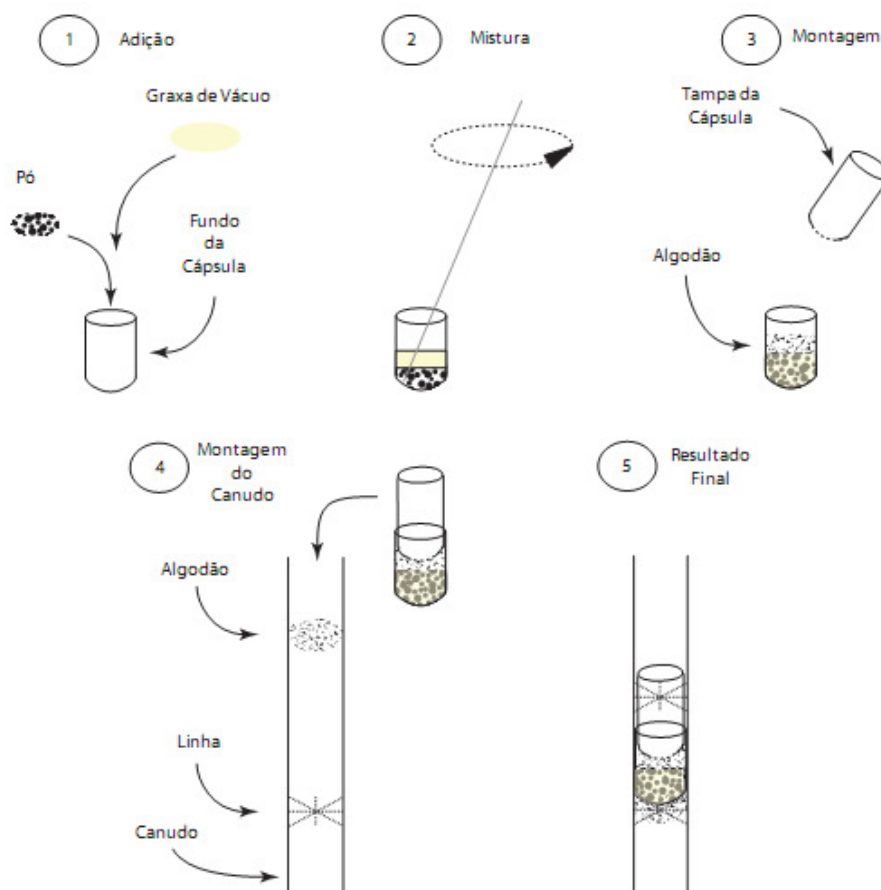


Figura 33: Montagem de amostras em pó no canudo.

A montagem das amostras prensadas e sinterizadas seguiu um protocolo parecido com o descrito para a montagem das amostras na forma de pó. Inicialmente é colocado um pouco de algodão no fundo de uma cápsula, para então acomodar a pastilha sobre o algodão. Outra camada de algodão é colocada sobre a amostra e então a cápsula é fechada e costurada com linha de algodão no canudo. A Figura 34 mostra uma fotografia do canudo montado com uma amostra na forma de pastilha.

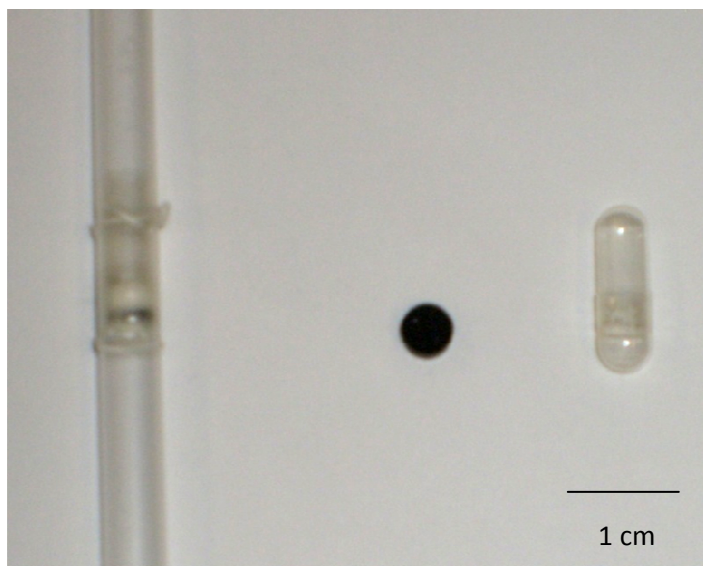


Figura 34: Montagem de amostras partilhadas.

Alguns cuidados especiais foram tomados sempre que medidas em campos baixos fossem realizadas. Uma operação denominada *Degauss Shield*, seguida de outra denominada *Reset Magnet*, garante que o campo residual na região experimental seja menor que 1 Oe.

Medidas de magnetização realizadas em amostras supercondutoras são usualmente irreversíveis, isto é, dependentes do procedimento realizado antes que a medida seja efetuada. Sendo assim, quando tratamos de medidas magnéticas algumas abreviaturas ganham destaque pois definem a forma segundo a qual a medida foi realizada. São elas: ZFC (*Zero Field Cooling*), FCC (*Field Cooled Cooling*) e FCW (*Field Cooled Warming*).

No procedimento ZFC a amostra (inicialmente acima de T_c , sem campo magnético aplicado) é resfriada até a temperatura inicial de medida e só então é aplicado um campo magnético. As medidas são realizadas enquanto a amostra é aquecida em uma taxa lenta para garantir que a amostra esteja em equilíbrio térmico com o termômetro.

Um procedimento ZFC termina quando temperaturas acima de T_c são atingidas. É usual que esse procedimento seja continuado com o FCC, no qual a amostra no estado

normal é submetida a um campo magnético e então levada ao estado supercondutor; as medidas são realizadas durante o resfriamento. Em muitas situações o procedimento FCC é denominado apenas por FC, do inglês, *Field Cooling*. Depois que a temperatura final é alcançada (usualmente temperaturas baixas), ocorre na seqüência o FCW, caracterizado pelo aquecimento da amostra no mesmo campo magnético; as medidas ocorrem durante o aquecimento.

É importante ressaltar que medidas de $\chi_{ac} \times T$ são reversíveis e podem ser conduzidas seguindo qualquer um dos procedimentos citados. Neste trabalho todas as medidas de suscetibilidade-ac foram realizadas segundo o procedimento ZFC.

Capítulo 3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos, assim como discussões acerca da interpretação física dos mesmos. Inicialmente estudamos as amostras na forma de pó, visando encontrar a rota - ou tratamentos posteriores - que minimizassem a contribuição intergranular. Partindo de um pó menos agregado, homogêneo e com pouca dispersão de tamanhos de grãos, seriam maiores as chances de formar WLs parecidos uns aos outros durante a sinterização. Variando a temperatura de calcinação das amostras na forma de pó, monitoramos a parcela da suscetibilidade-ac correspondente à componente intergranular. Esses dados foram associados aos resultados obtidos para amostras (pastilhas) prensadas sob diferentes pressões e sinterizadas em diferentes temperaturas, que estão apresentados a seguir.

3.1 Medidas em Pó

Com o intuito de produzir e estudar o comportamento de amostras de YBCO que apresentem uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, buscamos inicialmente investigar as propriedades associadas aos pós de alta qualidade, que tivessem a menor contribuição intergranular possível, facilitando dessa maneira a formação de uma classe única de WLs, que exibissem as mesmas propriedades, depois que este pó passar pelo processo de pastilhamento e sinterização.

As rotas químicas de preparação de pós supercondutores de YBCO apresentam grandes vantagens em relação às rotas que se baseiam em reações em estado sólido, pois resultam em amostras mais homogêneas, com granulometria mesoscópica e com menor porção de fases secundárias^[62]. No entanto, mesmo os pós obtidos por rotas químicas, como o MPPM, apresentam uma resposta intergranular não desprezível. A Figura 35 apresenta medidas de $\chi_{ac} \times T$ para diferentes campos de excitação, realizada em uma amostra de YBCO na forma de pó, produzida pelo MPPM, que foi calcinada em fluxo de

argônio na temperatura de 880°C e posteriormente oxigenada em 550°C por 96 horas sob pressão atmosférica.

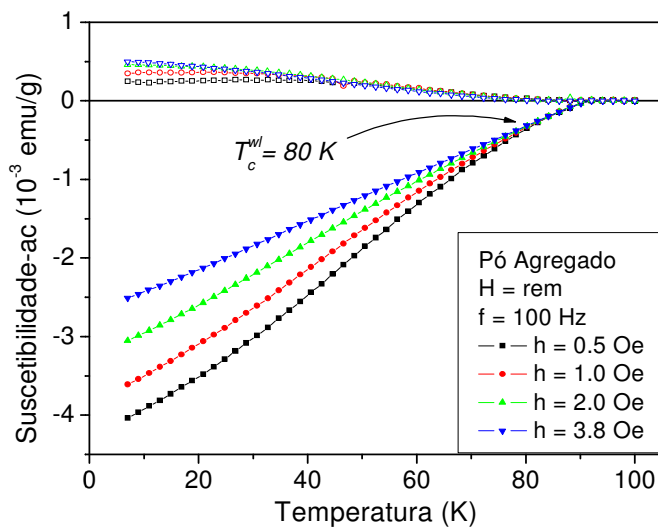


Figura 35: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, para diferentes campos de excitação, para uma amostra de YBCO produzida pelo MPPM.

Analisando a Figura 35 podemos obter a temperatura crítica dos WLs, T_c^{wl} , acima da qual a densidade de corrente crítica intergranular passa a ser nula e por conseqüência a componente χ' da susceptibilidade-ac não exibe dependência com o campo de excitação.

A Figura 36 apresenta micrografias da amostra acima citada, pelas quais podemos visualizar a morfologia do pó, composto de várias partículas unidas umas às outras devido ao início do processo de coalescência durante a calcinação.

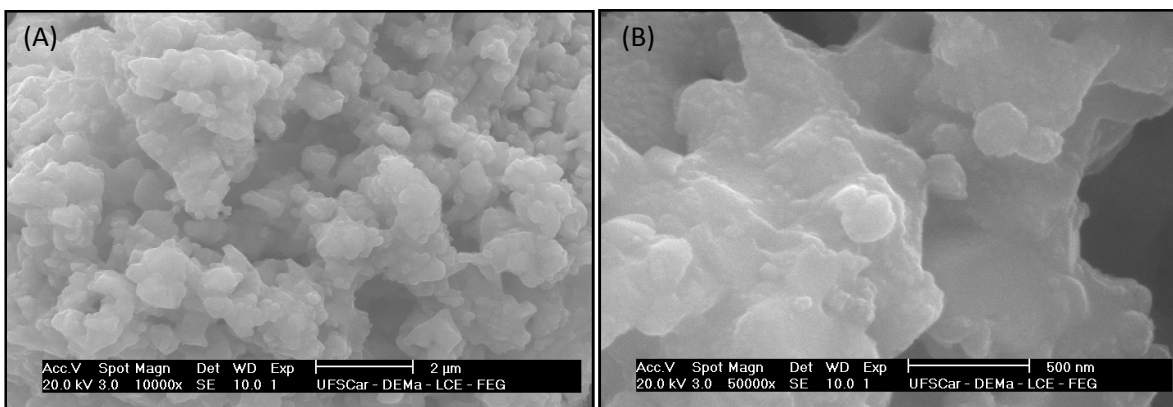


Figura 36: (A) e (B) Micrografias do pó YBCO agregado. (B) Detalhes da amostra com ampliação de 50000 vezes.

Segundo estudos conduzidos por A. Teleki e colaboradores^[63,64], é possível classificar as partículas de uma amostra na forma de pó em agregadas ou aglomeradas. O pó é denominado aglomerado quando as forças interparticulares envolvidas são as *Forças*

de Van der Waals. Quando as forças envolvidas são decorrentes da formação de pescoços sólidos e fortes existentes nos sinterizados, o pó é definido como aglomerado forte ou agregado. Sendo assim, seguindo esta convenção, usaremos a denominação de agregados para essa classe de amostras, pois possuem ligações fortes entre as partículas, derivadas de processos de sinterização, que não são quebradas facilmente por tratamentos ultrassônicos convencionais.

Usando um moinho planetário, processamos 100 mg dessa mesma amostra de YBCO com 3 ml de álcool isopropílico P.A. à 350 rpm durante 32 minutos, usando 15 esferas de zircônia com 3 mm de diâmetro cada.

A Figura 37 mostra uma medida de $\chi_{ac} \times T$ pela qual é possível notar um decréscimo de mais de uma ordem de grandeza na resposta diamagnética da componente χ' da suscetibilidade-ac em relação à resposta anterior à moagem (Figura 35). Essa perda está relacionada com a quebra dos agregados, ou seja, redução da resposta intergranular, além da inserção de defeitos superficiais gerados durante o processo de moagem.

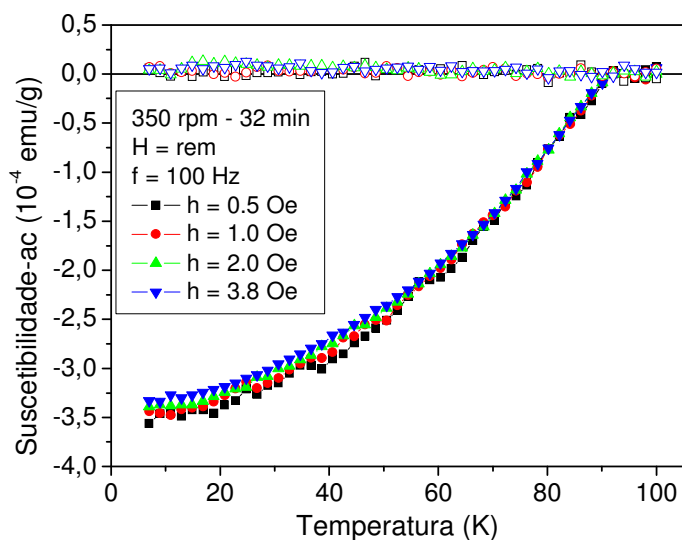


Figura 37: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, em campo remanente, para o pó YBCO moído.

Para temperaturas mais baixas verifica-se uma pequena dependência da componente χ' com o campo de excitação, que pode ser devido à presença de ligações intergranulares que restaram após a moagem. Uma outra causa podem ser os defeitos superficiais causados pela moagem. Esses defeitos fragilizam o estado supercondutor na periferia das partículas, causando uma ligeira diminuição na blindagem para diferentes valores do campo de excitação.

Comparando as micrografias antes (Figura 36) e depois da moagem (Figura 38) podemos notar uma redução significativa do número de partículas aderidas no contorno do

agregado. Mais detalhes mostrados na Figura 38 (B) apontam que o processo de moagem favorece o surgimento de uma superfície defeituosa, com aspecto lamelar, no contorno das partículas.

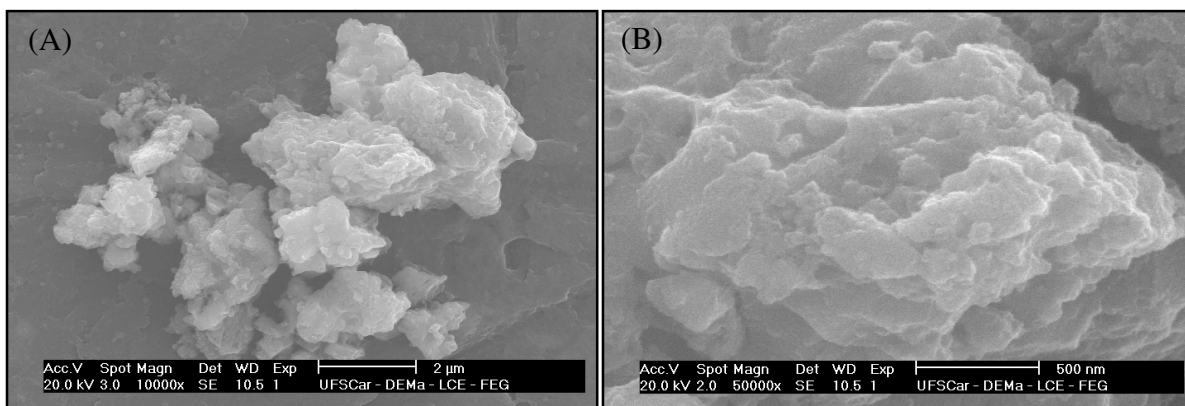


Figura 38: (A) e (B) Micrografias do pó YBCO moído. (B) Detalhe da amostra com ampliação de 50000 vezes mostrando as imperfeições superficiais decorrentes da moagem.

Visando comparar a influência da prensagem e do tratamento ultrassônico sobre o pó de YBCO, um novo lote de amostras foi produzido por meio do MPPM descrito no capítulo 2, porém adotando o EDTA como agente quelante e a temperatura final de calcinação de 850°C, conforme descreve o trabalho de C. V. Deimling e colaboradores^[65]. A partir do pó obtido dessa síntese, foram geradas quatro amostras que se diferenciam uma das outras pelos seguintes aspectos. A primeira amostra foi do próprio pó agregado, da forma como foi obtido da síntese. Na segunda amostra, uma mistura de 100 mg de pó agregado e 10 ml de acetona foram tratados com um processador ultrassônico de alta intensidade da marca Cole Parmer (modelo de 750 W) durante 4 minutos. Na terceira e na quarta amostras, o pó agregado foi pastilhado com pressões uniaxiais de 2800 kgf/cm² e 5600 kgf/cm², respectivamente, sem sinterização posterior.

Analisando a parcela ZFC das medidas apresentadas na Figura 39, constatamos que a amostra prensada com 5600 kgf/cm² apresenta a menor resposta diamagnética, ou seja, o processo de prensagem apenas quebrou parte dos agregados e não criou WLs. No caso da prensagem do pó de nióbio metálico, estudos mostram que WLs são formados durante o processo de pastilhamento^[66]. Outro detalhe importante que decorre dessas curvas é que as magnetizações FC são muito parecidas umas às outras, indicando que o processo de exclusão de fluxo magnético do interior da amostra durante o resfriamento é similar para as quatro amostras.

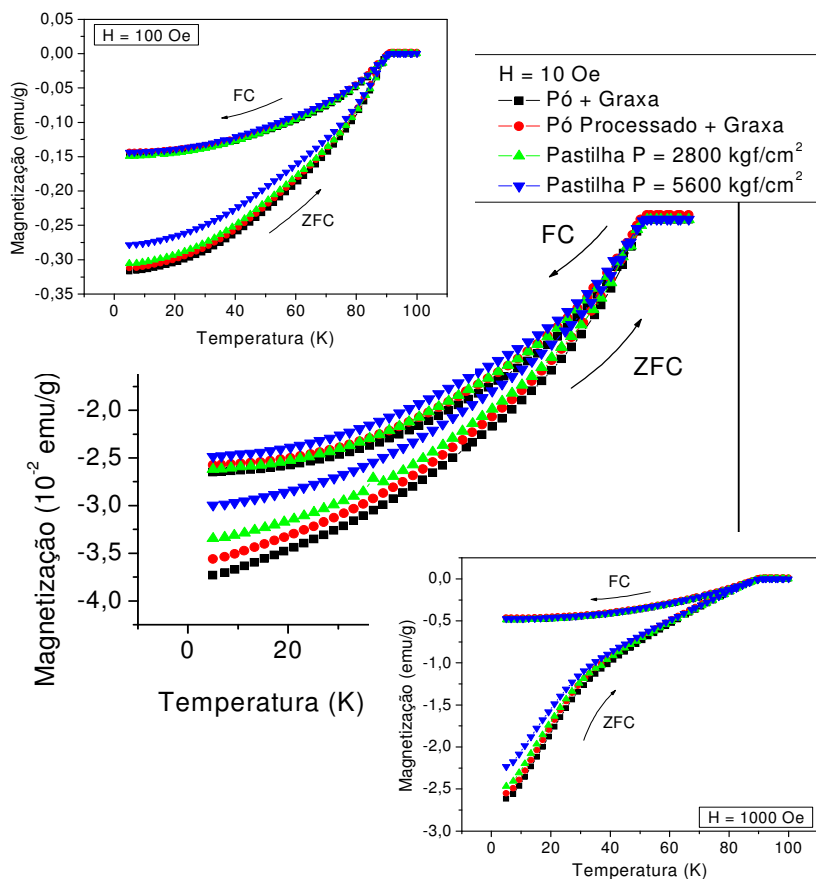


Figura 39: Medidas de $M \times T$ em diferentes campos, das amostras provenientes de diferentes tratamentos. As setas indicam a forma como a temperatura variou durante a medida (ZFC indica que a magnetização foi obtida durante o aquecimento e FC durante o resfriamento).

Pela análise da componente χ' da suscetibilidade-ac da amostra pastilhada com 5600 kgf/cm^2 , constatamos a presença de uma contribuição intergranular não desprezível, mostrada na Figura 40.

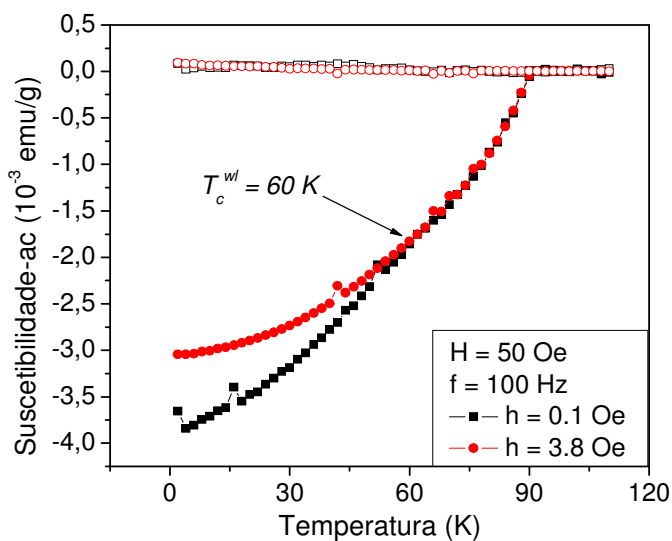


Figura 40: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, mostrando a componente intergranular da pastilha 5600 kgf/cm^2 .

Da Figura 39 podemos facilmente observar que o processo ultrassônico rendeu uma resposta diamagnética intermediária, e combinado ao fato de que a menor resposta diamagnética é apresentada pela pastilha 5600 kgf/cm² que ainda mostra uma componente intergranular não desprezível (Figura 40), nos leva a constatar que tanto a prensagem quanto o tratamento ultrassônico não foram suficientes para promover a quebra de todos os WLs, diminuindo apenas a resposta intergranular do pó original.

3.2 Variação do Agente Quelante

Visando preparar amostras que apresentam uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, exploramos os efeitos da variação do agente quelante usado na síntese do pó de YBCO. Sendo assim por meio do MPPM, três amostras de YBCO foram preparadas, usando ácido cítrico, ácido tartárico e ácido etilenodiaminatetraacético como agentes quelantes, gerando as amostras denominadas CA, TA e EDTA, respectivamente.

A preparação das três amostras seguiu um roteiro similar ao descrito no capítulo 2: porções estequiométricas de Y₂O₃, BaCO₃ e CuO foram dissolvidas em uma solução aquosa de ácido nítrico, sob agitação e temperatura constante de 60°C. Esses sais foram misturados ao agente quelante na proporção metal/agente quelante de 1/3. Em seguida, o etilenoglicol foi adicionado na razão de massa agente quelante/etilenoglicol de 60/40. Por final o pH da solução foi elevado para 7 adicionando NH₄OH. A primeira queima do gel foi realizada em 200°C e calcinações sucessivas foram realizadas até a temperatura final de 900°C durante 4 h. Mais detalhes acerca do preparo e da caracterização dessas amostras podem ser obtidos no trabalho de M. Motta e colaboradores^[59].

Comparando medidas de difração de raios X, como mostrado na Figura 41, podemos observar que a fase YBa₂Cu₃O₇ (ICDD-JCPDS 38-1433) gerada no processo de calcinação é muito parecida para as três amostras. Outro aspecto importante a ser observado é a ausência de fases cristalinas espúrias.

A Figura 42 apresenta uma medida de $M \times T$ da qual constatamos que a amostra CA apresenta a menor T_{irr} e T_c . Modelos de estado crítico predizem que acima de T_{irr} a densidade de corrente crítica volumétrica é nula. Isso implica que a amostra CA também apresenta a menor densidade de corrente crítica.

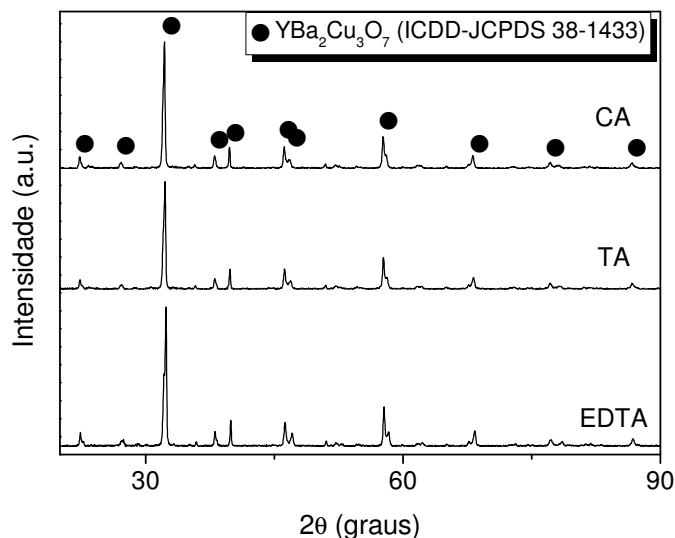


Figura 41: Difratogramas indicando a formação majoritária da mesma fase cristalográfica nas amostras CA, TA e EDTA.

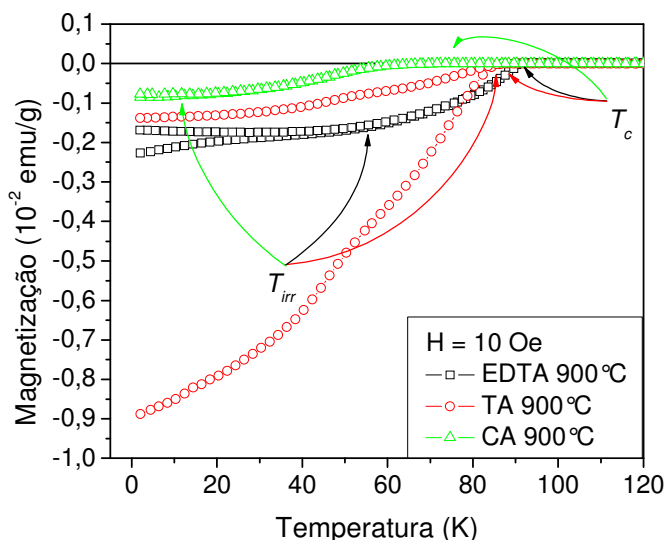


Figura 42: Medidas $M \times T$ para as amostras CA, TA e EDTA indicando diferenças em T_{irr} e T_c .

Outro aspecto importante a ser ressaltado é que supercondutores ideais apresentam respostas reversíveis ($\Delta M = 0$), porque não possuem defeitos capazes de ancorar vórtices, e sendo assim J_c volumétrico é nulo, ou seja, só existem supercorrentes superficiais. Isso parece indicar que a amostra CA apresenta menos defeitos que as demais, EDTA e TA. Por outro lado, da análise das T_c , podemos concluir que a síntese envolvendo o ácido cítrico resultou em uma amostra com teor de oxigênio abaixo do ideal ($T_c \approx 72$ K). Os resultados apresentados nas seções seguintes apontam que mesmo usando ácido cítrico na síntese das amostras, por meio de tratamentos térmicos adicionais com fluxo de oxigênio, a T_c atinge o limite superior de 92 K.

A Figura 43 apresenta medidas de $\chi_{ac} \times T$, para diferentes campos de excitação, pelas quais podemos comparar as contribuições intergranulares das três amostras.

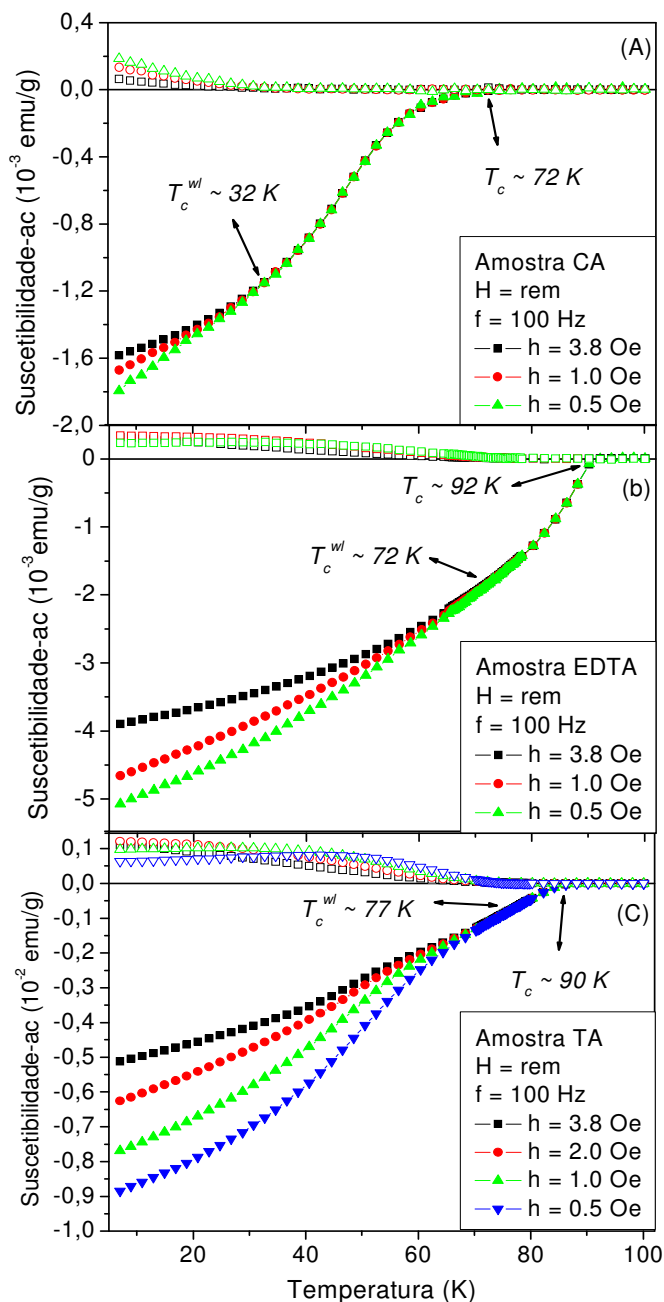


Figura 43: Medidas de $\chi_{ac} \times T$ indicando diferenças significantes em T_c^{wl} e T_c para as amostras CA, EDTA e TA.

Analisando as componentes χ' obtidas para cada uma das amostras, podemos ver que a amostra CA apresenta a menor temperatura crítica dos WLs ($T_c^{wl} = 32 K$), seguida pela amostra EDTA ($T_c^{wl} = 72 K$) e TA ($T_c^{wl} = 77 K$). É importante lembrar que, como acima de T_c^{wl} a densidade de corrente crítica intergranular é nula, mesmo as amostras agregadas se comportam como um conjunto de partículas não interagentes nessa situação.

Com base nas análises químicas de titreação realizadas por M. Motta e colaboradores^[59] a estequiometria de oxigênio das amostras foi determinada e os valores obtidos estão em boa concordância com os resultados qualitativos obtidos a partir da análise de T_c das Figuras (42 e 43); sendo eles 6,855, 6,925 e 6,955 para as amostras CA, TA e EDTA, respectivamente.

3.2.1 Densidade de Corrente Crítica Intergranular

Para complementar o estudo das propriedades intergranulares associadas aos agregados, foram medidas isotermas de $\chi_{ac} \times h$ para diferentes temperaturas, como mostra a Figura 44.

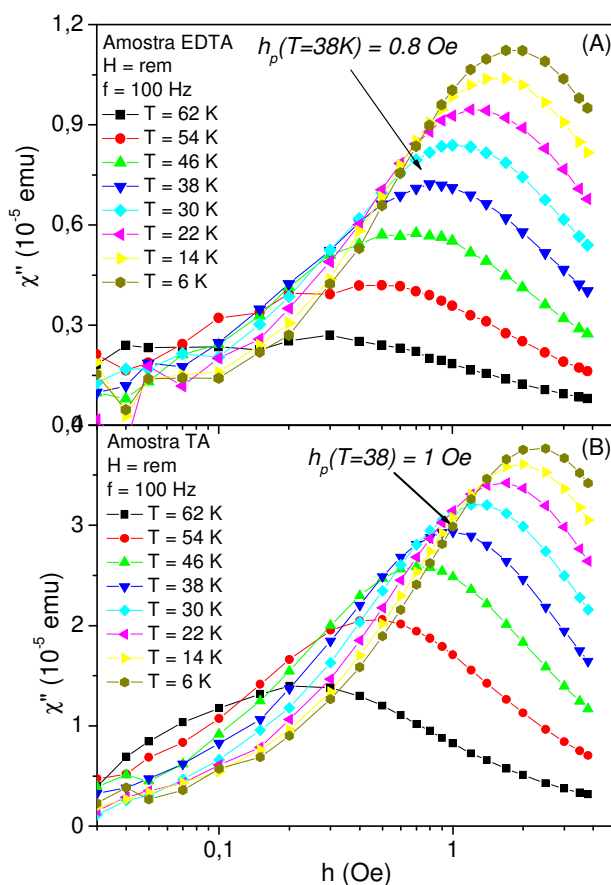


Figura 44: Isotermas de $\chi_{ac} \times h$ para as amostras TA e EDTA, indicando a dependência de h_p com a temperatura.

Somente as amostras TA e EDTA foram medidas, pois a técnica $\chi_{ac} \times h$ utilizada para determinar $J_c^{inter}(T)$ se mostrou inapropriada quando valores baixos de T_c^{wl} são obtidos, pois nessas condições o nível de ruído envolvido na medida é muito alto, como é o caso da amostra CA. Conforme o esperado, podemos ver que a intensidade do pico da componente χ'' diminui com o aumento da temperatura, do modo que para temperaturas

muito próximas de T_c^{wl} , a mesma se anula. Visando estimar a J_c^{inter} , descrita pelo modelo de Bean conforme a Equação (42), foram coletados os valores do campo de pico, h_p , correspondentes a cada temperatura e também os valores correspondentes ao raio médio dos agregados. Usando uma aproximação cilíndrica, o raio médio associado a um grande número de agregados foi obtido da análise das micrografias de cada uma das amostras, como mostra a Figura 45.

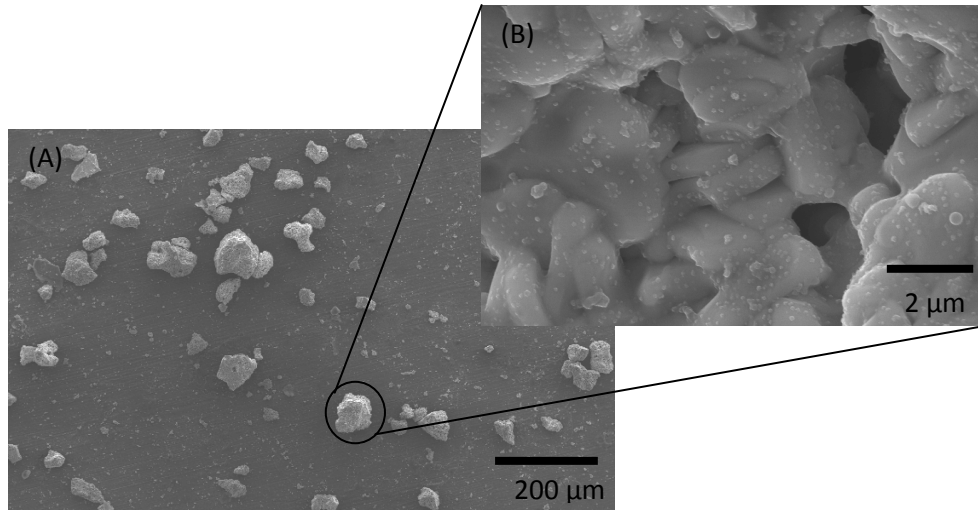


Figura 45: (A) Micrografia para a amostra TA mostrando a dispersão dos agregados, com detalhe da microestrutura de um agregado em (B).

Para facilitar a comparação das características T_{irr} , T_c^{wl} , T_c e o raio médio dos agregados, w , associadas às diferentes amostras, preparamos a Tabela 3, que segue abaixo.

Tabela 3: Comparação entre as amostras CA, TA e EDTA

	CA	TA	EDTA
$T_{irr}(H = 10 Oe)$	34 K	87 K	68 K
$T_c^{wl}(H = rem)$	32 K	77 K	72 K
$T_c(H = rem)$	72 K	90 K	92 K
Teor de O_2	6,855	6,925	6,955
W	13,5 μm	26,7 μm	25.1 μm

A Figura 46 apresenta a densidade de corrente crítica intergranular em função da temperatura no campo magnético remanente do MPMS, calculada a partir dos dados h_p e w referentes aos agregados.

Por meio da análise da Figura 46 podemos notar que a amostra TA apresenta a maior densidade de corrente crítica intergranular. Como descrito por C. P. Poole e co-autores^[2], a dependência com a temperatura da densidade de corrente crítica intragranular, $J_c(T)$, quando $T \rightarrow T_c$, é dada pela Equação (93):

$$J_c(T) = J_c(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (93)$$

onde $J_c(0)$ é a densidade de corrente crítica quando $T \rightarrow 0$.

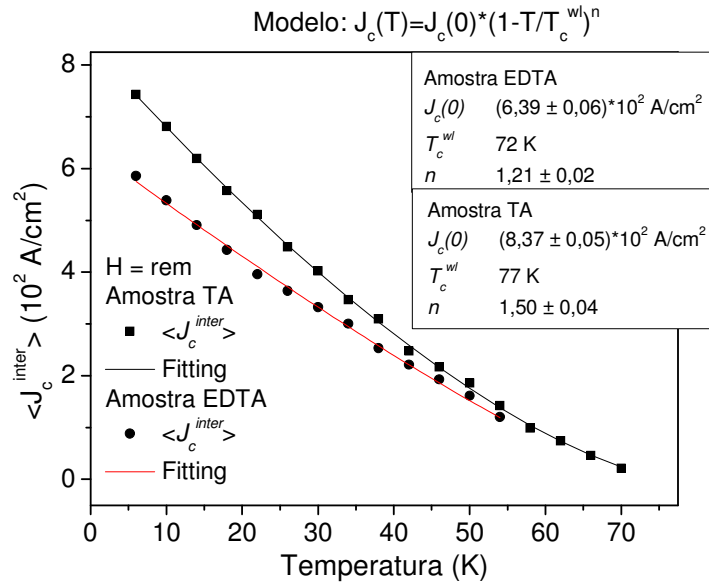


Figura 46: Densidade de corrente crítica intergranular em função da temperatura, para as amostras TA e EDTA.

Substituindo T_c por T_c^{inter} e J_c por J_c^{inter} , podemos ajustar com boa precisão a densidade de corrente crítica intergranular para as duas amostras, obtendo $n = 1,50$ e $n = 1,21$ para as amostras TA e EDTA respectivamente. É importante termos em mente que J_c^{inter} é uma propriedade extrínseca da amostra, dependente da rota de preparo e tratamentos térmicos subsequentes. Por esse motivo, não é obvio esperar, de antemão, essa similaridade entre a densidade de corrente crítica intergranular e as propriedades intragranulares inerentes ao material. Em outras palavras, o material intergranular, que não necessariamente é supercondutor, atuando como uma “cola de grãos” que passa a superconduzir para temperaturas menores que T_c^{wl} , apresenta uma densidade de corrente crítica intergranular que pode ser ajustada por uma expressão típica adotada para descrever o comportamento da densidade de corrente crítica intragranular.

As amostras estudadas nos próximos tópicos foram preparadas usando o ácido cítrico como agente quelante, pois esta rota se mostrou mais apropriada para gerar os pós com baixa contribuição intergranular, o que pode evitar a formação de múltiplas classes de WLs durante um futuro processo de sinterização de pastilhas.

3.3 Efeito da Temperatura de Calcinação no Pó

Com o objetivo de estudar os efeitos da variação da temperatura de calcinação sobre a morfologia e as propriedades associadas à componente intergranular do pó, um novo lote de amostras foi preparado usando o ácido cítrico como agente quelante.

Os passos seguidos no preparo das amostras estão descritos no capítulo 2. Depois do tratamento em 800°C durante 4h em fluxo de argônio, variações complementares na temperatura de calcinação originaram as oito amostras estudadas neste tópico, conforme mostra a Figura 47.

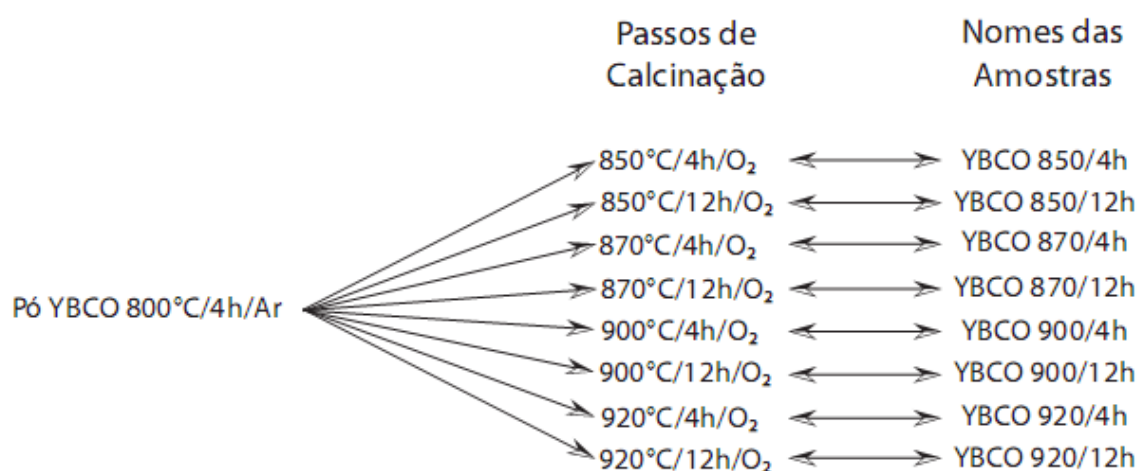


Figura 47: Esquema representando a variação da temperatura de sinterização na produção das amostras na forma de pó.

Por meio de medidas de DRX, estudamos a influência da temperatura e do tempo de calcinação sobre a formação da fase desejada de YBCO-123. A Figura 49 mostra um comparativo entre as medidas realizadas nas amostras com índices “4h”. Sem grandes esforços, podemos notar a presença de muitos picos adicionais, indicando a presença de fases secundárias na amostra YBCO 850/4h. Usando o software Crystallographica Search-Match, constatamos a presença majoritária da fase $Y_1Ba_2Cu_3O_{6.82}$ (ICDD-JCPDS 82-1797), além de traços das fases secundárias $BaCO_3$ (ICDD-JCPDS 45-1471), Y_2BaCuO_5 (ICDD-JCPDS 75-2426), CuO (ICDD-JCPDS 89-5896) e $BaCuO_2$ (ICDD-JCPDS 79-838) na resposta da amostra YBCO 850/4h.

Por meio da Figura 48, podemos acompanhar sistematicamente a diminuição gradual da quantidade e da intensidade dos picos associados às fases secundárias conforme a temperatura de calcinação aumenta, de forma que as amostras YBCO 900/4h e YBCO

920/4h apresentam apenas os picos correspondentes à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ (ICDD-JCPDS 81-469).

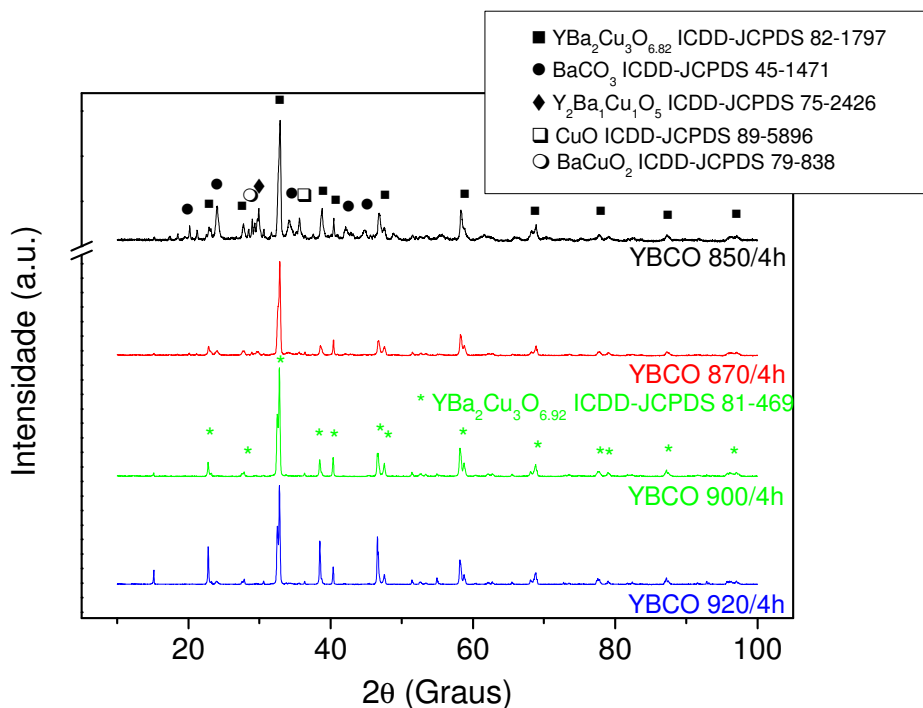


Figura 48: Difratoograma revelando a diminuição das fases secundárias com o aumento da temperatura de calcinação nas amostras YBCO 850/4h, YBCO 870/4h, YBCO 900/4h e YBCO 920/4h.

Por meio da técnica de refinamento Rietveld^[67], também foi possível constatar que a fase formada na amostra YBCO 900/4h apresenta a estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$, com os parâmetros de rede $a = 3,82$ nm, $b = 3,88$ nm e $c = 11,69$ nm, como mostra a Figura 49.

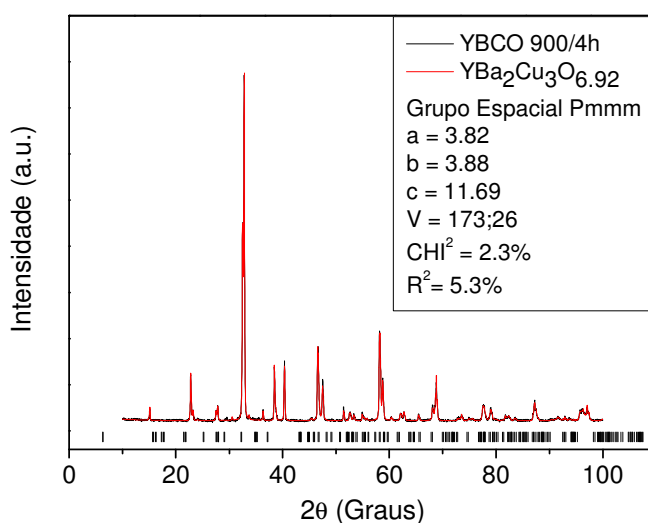


Figura 49: Difratoogramas da amostra YBCO 900/4h e da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ (ICDD-JCPDS 81-469).

Outra análise importante relaciona a influência do tempo de calcinação das amostras com a formação da fase YBCO-123. A Figura 50 apresenta os difratogramas das amostras calcinadas em baixas temperaturas durante 4h e 12h. Pela comparação dos resultados podemos ver que tanto o aumento de temperatura quanto o aumento do tempo de calcinação permitem a diminuição das fases secundárias, além do favorecimento das condições para a formação da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.92}$ (ICDD-JCPDS 81-469). É importante lembrar que a técnica de DRX, usando o método do pó, permite apenas detectar qualitativamente a presença de fases secundárias cristalinas.

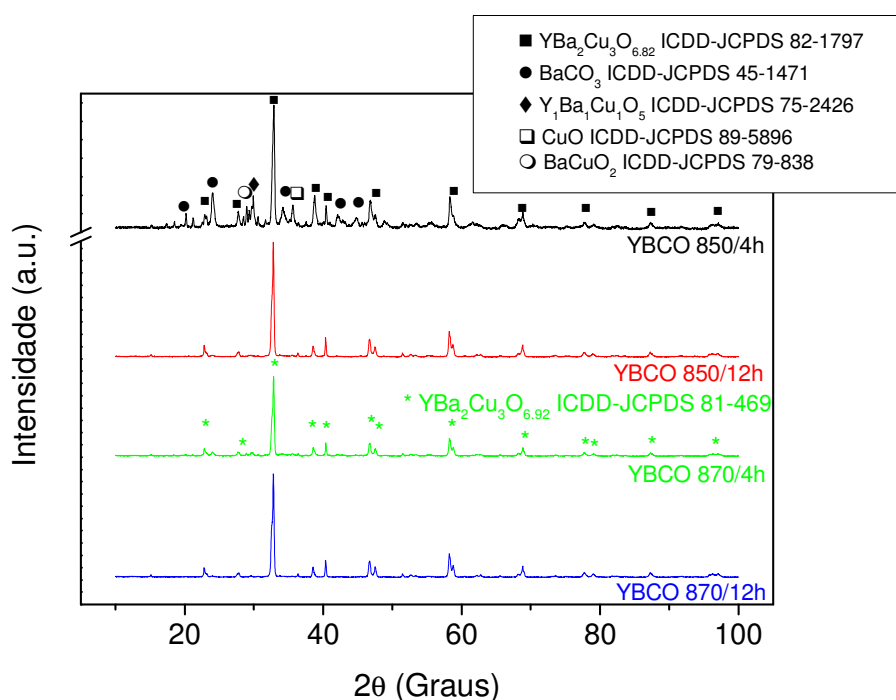


Figura 50: Difratogramas das amostras YBCO 850/4h, YBCO 850/12h, YBCO 870/4h e YBCO 870/12h, mostrando a diminuição das intensidades dos picos correspondentes às fases secundárias em decorrência do aumento do tempo de calcinação.

Por meio das micrografias obtidas em um FEG foi possível visualizar a influência da temperatura de calcinação sobre a morfologia das amostras calcinadas por 4 h, como mostra a Figura 51. Essa figura mostra que o aumento da temperatura de calcinação promove a coalescência das partículas que formam os agregados. As micrografias das amostras YBCO 900/4h e YBCO 920/4h revelam uma morfologia muito diferente da apresentada pelas amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h. Para temperaturas de calcinação mais baixas são obtidos pós formados por agregados, que por sua vez, são compostos de muitas partículas ligadas umas às outras por meio de WLs. Nas amostras calcinadas em temperaturas mais altas esses agregados são densificados devido ao

processo de coalescência, ganhando um novo aspecto granular de “partícula única ou partícula totalmente coalescida”, como se vê nas micrografias das amostras YBCO 900/4h e YBCO 920/4h.

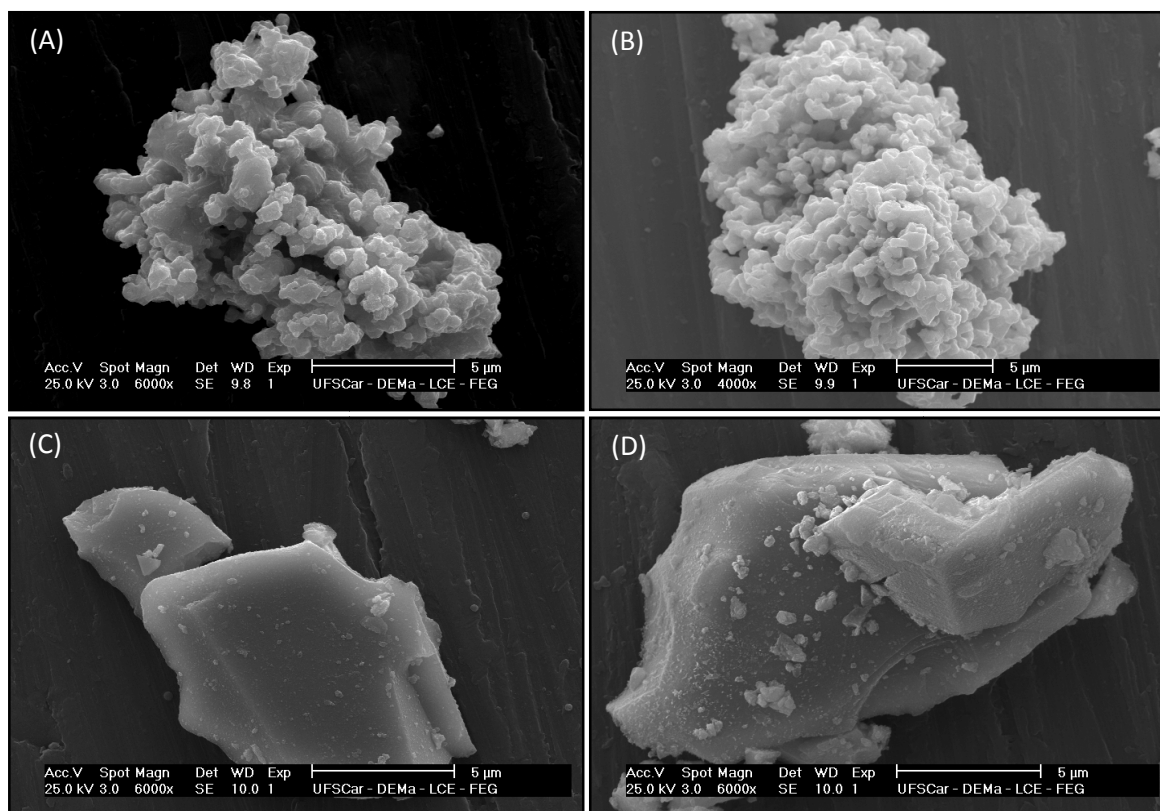


Figura 51: Micrografias que mostram o aumento da coalescência para as amostras YBCO 850/4h (A), YBCO 870/4h (B), YBCO 900/4h (C) e YBCO 920/4h (D).

Por meio de micrografias menos ampliadas de cada uma das amostras, e, usando o software ImageJ 1.37v^[68], determinamos o raio médio característico analisando um número grande de agregados, e obtivemos os seguintes valores; 1,68 μm , 1,85 μm , 2,49 μm e 2,72 μm para as amostras YBCO 850/4h, YBCO 870/4h, YBCO 900/4h e YBCO 920/4h, respectivamente. Esses raios médios serão necessários para os cálculos da densidade de corrente crítica associada a cada uma das amostras.

Por meio de medidas $M \times T$, como as apresentadas na Figura 52, verificamos que as amostras calcinadas por 4h apresentam T_{irr} muito próxima de $T_c \approx 92$ K. Outra das características dessa classe de amostras é a larga transição supercondutora, marcada por uma passagem suave e gradual da fase supercondutora para o estado normal.

Tanto a larga transição supercondutora quanto a alta temperatura de irreversibilidade podem ser associadas a defeitos microestruturais e inomogeneidades químicas (fases secundárias e variações da estequiometria de oxigênio) presentes nas

amostras, que atuam fragilizando localmente o estado supercondutor, gerando centros de *pinning* (causadores da irreversibilidade da magnetização), assim como variações no parâmetro de ordem (inogeneidades químicas associadas ao teor de oxigênio), fazendo com que a amostra transicione aos poucos para o estado normal.

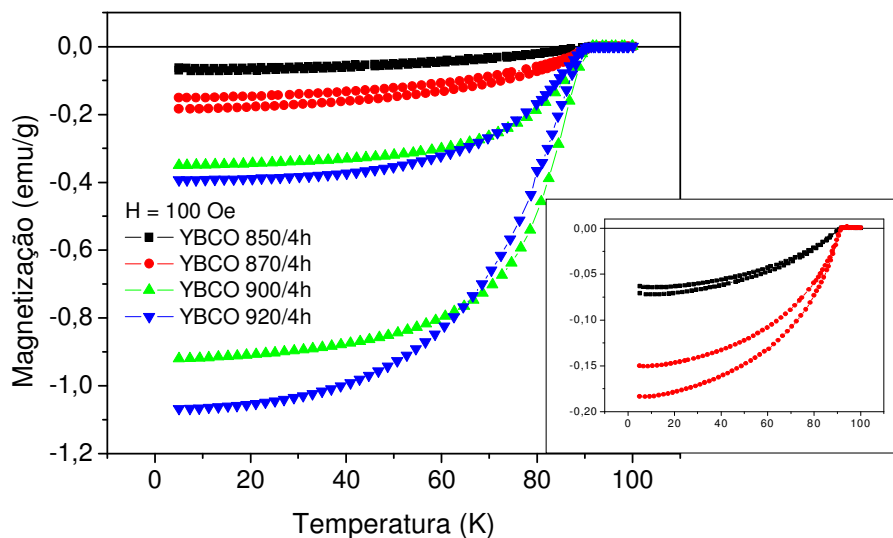


Figura 52: Medidas $M \times T$ mostrando as altas temperaturas de irreversibilidade próximas de T_c das amostras YBCO 850/4h, YBCO 870/4h, YBCO 900/4h e YBCO 920/4h.

Medidas $M \times T$ conduzidas em regime de baixos campos não mostraram evidências do PME para as amostras na formas de pó, o que indica que os agregados dessas amostras não apresentam WLS que exibem comportamento similar necessário para promover o aparecimento de uma reentrância na magnetização.

3.3.1 Coalescência dos Agregados Verificada por Medidas de Suscetibilidade-AC

A Figura 53 foi preparada de modo a comparar as medidas de $\chi_{ac} \times T$ realizadas nas amostras de YBCO calcinadas por 4 h. Podemos notar que T_c^{wl} cresce à medida que a temperatura de calcinação aumenta, passando de $T_c^{wl} = 23 K$ (amostra YBCO 850/4h) para $T_c^{wl} = 40 K$ (amostra YBCO 870/4h) até um limite crítico, acima do qual a componente χ' perde a dependência com o campo de excitação, como ocorre nas amostras YBCO 900/4h e YBCO 920/4h, conforme será apresentado mais adiante.

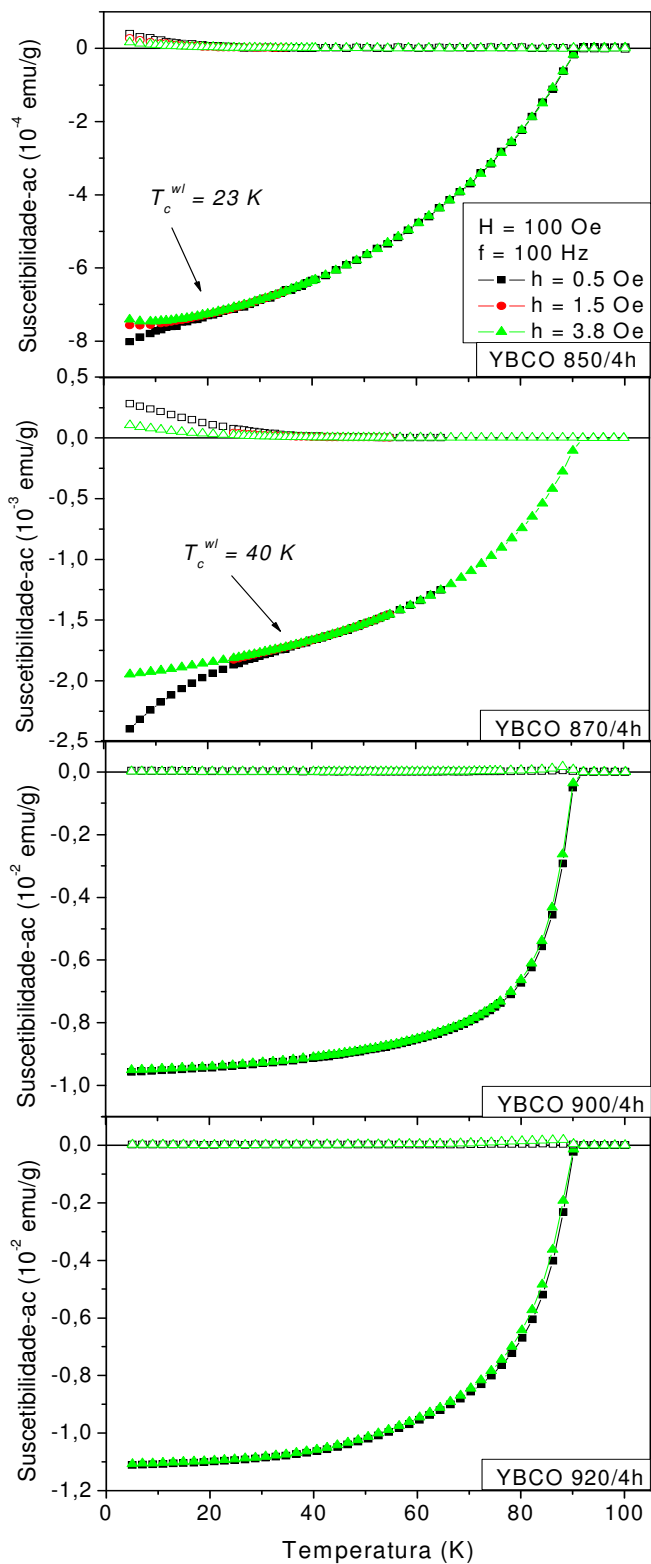


Figura 53: Medidas de $\chi_{ac} \times T$, com $H = 100$ Oe, mostrando a evolução de T_c^{wl} com a temperatura de calcinação nas amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h, e a ausência de T_c^{wl} nas amostras YBCO 900/4h e YBCO 920/4h.

A perda da dependência de χ' com o campo de excitação, associada com as informações das micrografias, nos leva a acreditar que para as amostras YBCO 900/4h e YBCO 920/4h o processo de coalescência decorrente das altas temperaturas eliminou a resposta associada à componente intergranular, convertendo agregados em partículas de alta densidade. Podemos ainda observar das Figuras 52 e 53 que, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, ocorre uma leve tendência de estreitamento da transição supercondutora.

Por meio das medidas de suscetibilidade e magnetização em função da temperatura, verificamos a variação das grandezas T_c^{wl} , T_c e T_{irr} para diferentes valores de campo magnético, dando origem às linhas $H_c^{wl}(T)$, $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$, representadas em um diagrama de fases, mostrado na Figura 54.

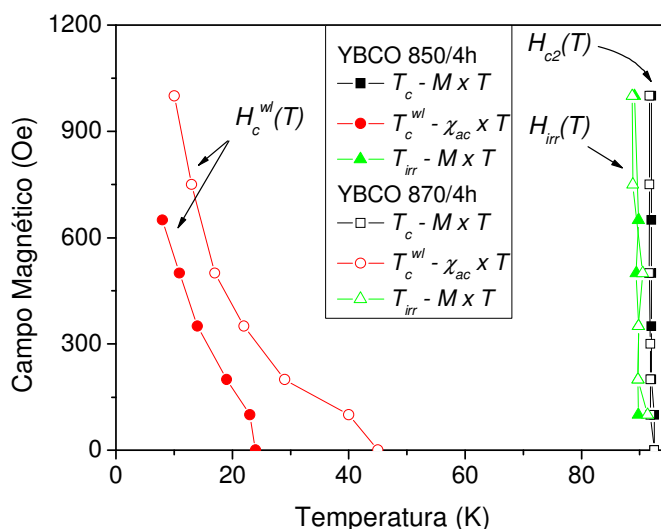


Figura 54: Diagrama de fases magnéticas para as amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h, mostrando as linhas $H_c^{wl}(T)$, $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$.

Para valores de temperatura e campo magnético contidos na região do diagrama de fases abaixo da linha $H_c^{wl}(T)$, supercorrentes intergranulares fluem ao longo de cada uma das partículas que formam o volume associado ao agregado, promovendo a blindagem individual do campo magnético associada aos agregados ($J_c^{intel}(T) \neq 0$). Na região do diagrama de fases entre as linhas $H_c^{wl}(T)$ e $H_{c2}(T)$ as supercorrentes promovem apenas a blindagem das partículas formadoras dos agregados, ou seja, a densidade de corrente crítica capaz de fluir de uma partícula para outra é nula ($J_c^{inter}(T) = 0$). Na grande região do diagrama de fases abaixo da linha $H_{irr}(T)$ as medidas de magnetização, sejam elas em função do campo ou da temperatura, apresentam irreversibilidade, ou seja, diferentes curvas são obtidas nos procedimentos ZFC e FC, indicando que o processo de entrada de

fluxo magnético na amostra é diferente do processo de sua expulsão. Na pequena região compreendida entre as linhas $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$ a magnetização passa a ser reversível, indicando uma equivalência dos processos de entrada e saída de fluxo no que se refere à resposta magnética. Por fim, a linha $H_{c2}(T)$ que se apresenta de maneira idêntica para as duas amostras, delimita a transição entre os estados supercondutor e normal.

Por meio de medidas de $\chi_{ac} \times h$ coletamos os valores de h_p , correspondentes aos picos na componente χ'' , como mostrado na Figura 55. Sabendo que os valores de h_p neste caso estão associados à transição intergranular, podemos claramente observar que para temperaturas próximas e acima de T_c^{wl} , que para a amostra YBCO 870/4h na condição de campo magnético remanente vale 45K, o pico desaparece, indicando que qualquer incremento de campo magnético é suficiente para penetrar completamente a amostra, ou seja, não existe blindagem que impeça ou dificulte tal penetração ($J_c^{inter}(T) = 0$).

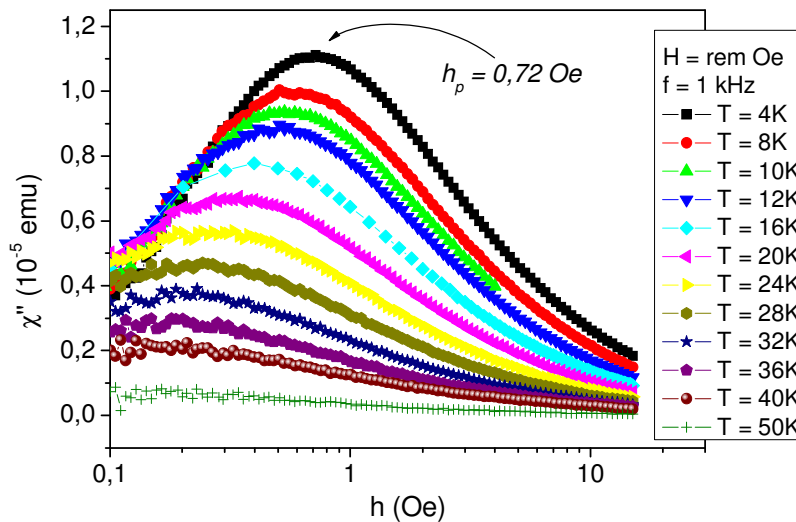


Figura 55: Medida de $\chi_{ac} \times h$ indicando a dependência de h_p com a temperatura para a amostra YBCO 870/4h. Note que para temperaturas maiores que $T_c^{wl} = 45 K$ o pico desaparece.

Usando os raios médios obtidos a partir da análise das micrografias de varredura e a Equação (42), preparamos a Figura 56 que mostra os comportamentos de $J_c^{inter}(T)$ para as amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h, na condição de campo magnético remanente.

Das medidas de $\chi_{ac} \times T$ vimos que a amostra YBCO 870/4h apresentou T_c^{wl} maior que a amostra YBCO 850/4h, o que também é um indicativo de maior densidade de corrente crítica intergranular. Analisando a Figura 56 podemos observar que para qualquer faixa de temperatura menor que T_c^{wl} a amostra YBCO 870/4h apresenta maior $J_c^{inter}(T)$.

Neste contexto relacionado ao estudo da componente intergranular não foram analisadas as amostras YBCO 900/4h e YBCO 920/4h, pois nas medidas da $\chi_{ac} \times T$ não

observamos dependência da componente χ' com o campo de excitação, o que indica a inexistência de componente intergranular, fato que é reforçado pela análise das micrografias de varredura, pelas quais podemos notar que o processo de coalescência associado às altas temperaturas de calcinação gerou novas partículas únicas com dimensões parecidas às dos agregados, compatível com a ausência de sinal proveniente de WLs.

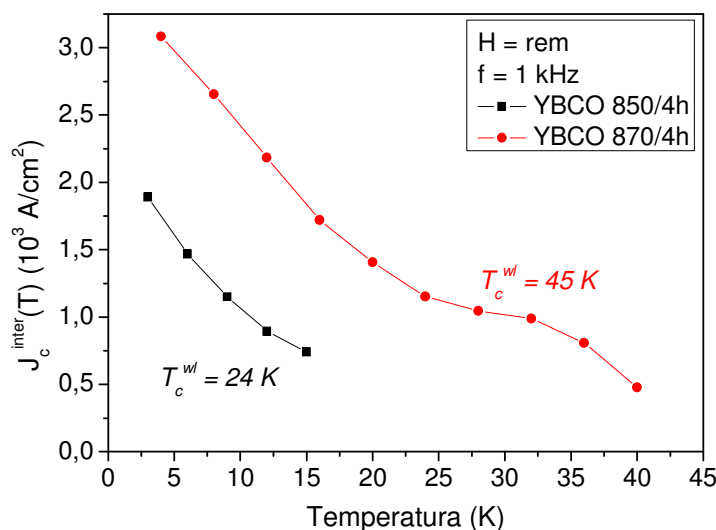


Figura 56: Densidade de corrente crítica intergranular em função da temperatura para as amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h.

3.4 Sinterização em Temperaturas Altas

Nesta seção serão apresentados e comentados os resultados para as pastilhas, produzidas a partir da amostra YBCO 850/4h descrita na Seção 3.3. As pastilhas foram prensadas e sinterizadas em diferentes condições, visando o estudo da evolução das propriedades microestruturais relacionadas com a resposta da componente intergranular das amostras.

Pensando em obter a maior diferença possível, seja nos aspectos microestruturais ou nas respostas relacionadas ao comportamento da componente intergranular das medidas magnéticas, foram preparadas inicialmente quatro amostras, conformadas em um formato

cilíndrico de diâmetro de 4,8 mm^{**}, aplicando pressão uniaxial e sinterizadas durante 4 horas sob fluxo de 30 cm³/min de O₂ conforme lista a Tabela 4.

Tabela 4: Nomenclatura das amostras sinterizadas em altas temperaturas

	T = 920 °C	T = 950°C	T = 980°C
P = 1500 kgf/cm ²	Amostra 1		Amostra 3
P = 3000 kgf/cm ²		Amostra 4	
P = 6000 kgf/cm ²			Amostra 2

A preparação da amostra 4 envolveu um processo adicional em relação às demais. Antes que o pó proveniente da calcinação em 850°C fosse pastilhado, um passo extra de calcinação em 900°C/4h/O₂ foi realizado.

A Figura 57 apresenta as micrografias de varredura da Amostra 4 pelas quais podemos observar que o processo de coalescência decorrente das altas temperaturas cria regiões totalmente fundidas na superfície da amostra (A e B), assim como grãos de formatos irregulares e tamanhos variados (C e D).

No intuito de verificar a existência de fases secundárias, ou inomogeneidades relacionadas com os grãos, ensaios de microanálises usando a técnica EDX foram realizados, como mostra a Figura 58. Os tons de cinza uniformes de cada mapeamento indicam que os grãos apresentam composições químicas similares, e apenas os contornos dos grãos são diferenciados por um tom de cinza mais escuro devido ao ângulo desfavorável desta região para a incidência de elétrons e de emissão de raios X.

Assim como mostra a Figura 58, diferentes formas de microanálise foram realizadas (modo pontual, ou ao longo de uma direção), mas nenhuma dessas formas nos permitiu constatar a presença de uma fase secundária mensurável.

Analisando medidas de $\chi_{ac} \times T$ nas Amostras 1, 2, 3 e 4, como mostra a Figura 59, constatamos o aparecimento de uma resposta inomogênea. Essas medidas podem ser interpretadas como se as amostras em questão apresentassem diferentes classes de WLs; alguns muito fortes, formados nas regiões onde a coalescência foi mais intensa, exibindo propriedades parecidas com as intragranulares, e outros WLs mais fracos, formados nas regiões menos coalescidas.

** Esse é o diâmetro do pastilhador, ou seja, o diâmetro das “pastilhas verdes”, não sinterizadas.

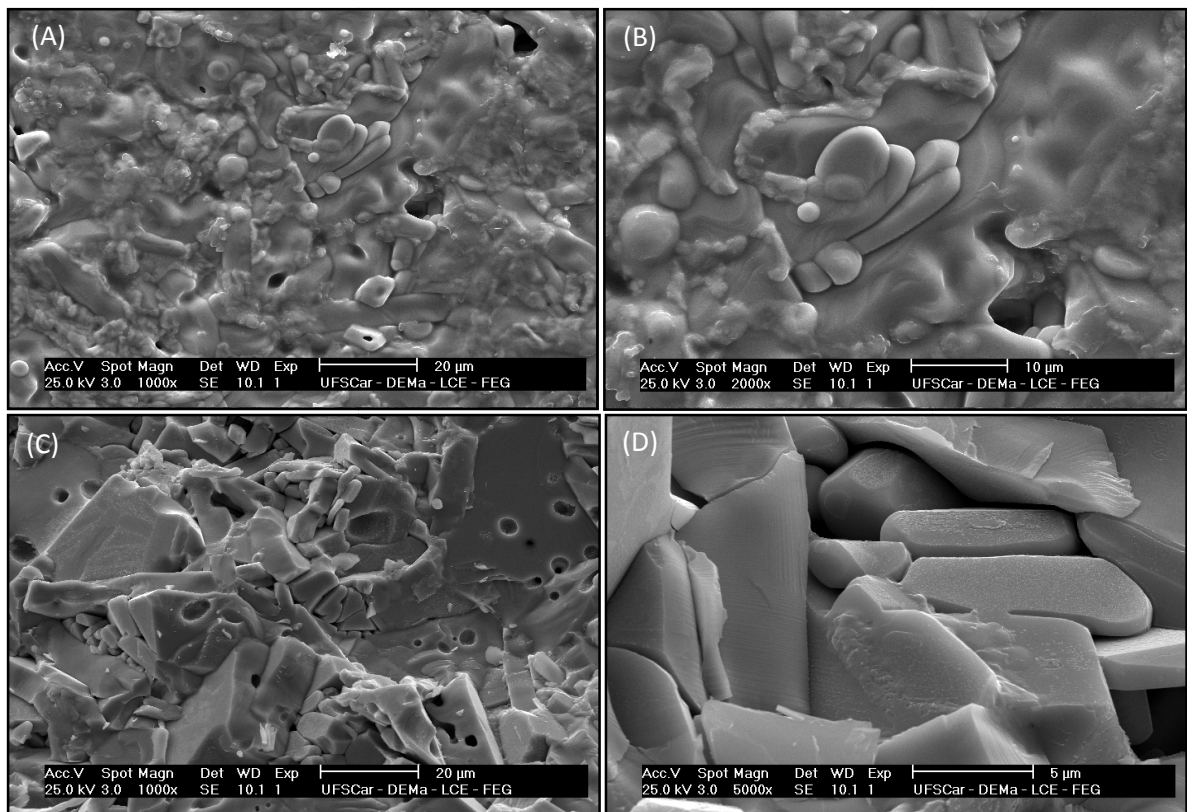


Figura 57: Micrografias de varredura indicando a microestrutura da Amostra 4. Micrografia do topo da amostra (A) com ampliação de 2000 vezes em (B). Micrografia de uma fratura da amostra (C) com ampliação de 5000 vezes em (D).

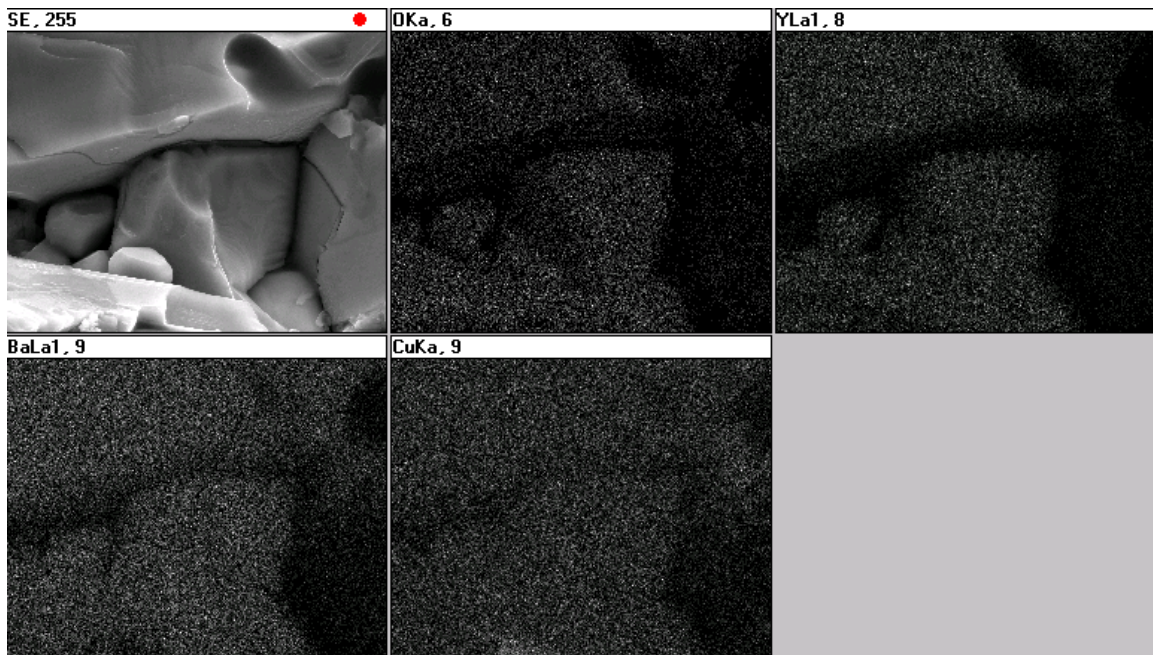


Figura 58: Microanálise da Amostra 4, mostrando a região analisada (SE) e as contribuições dos elementos oxigênio (OKa), ítrio (YLa1), bário (BaLa1) e cobre (CuKa).

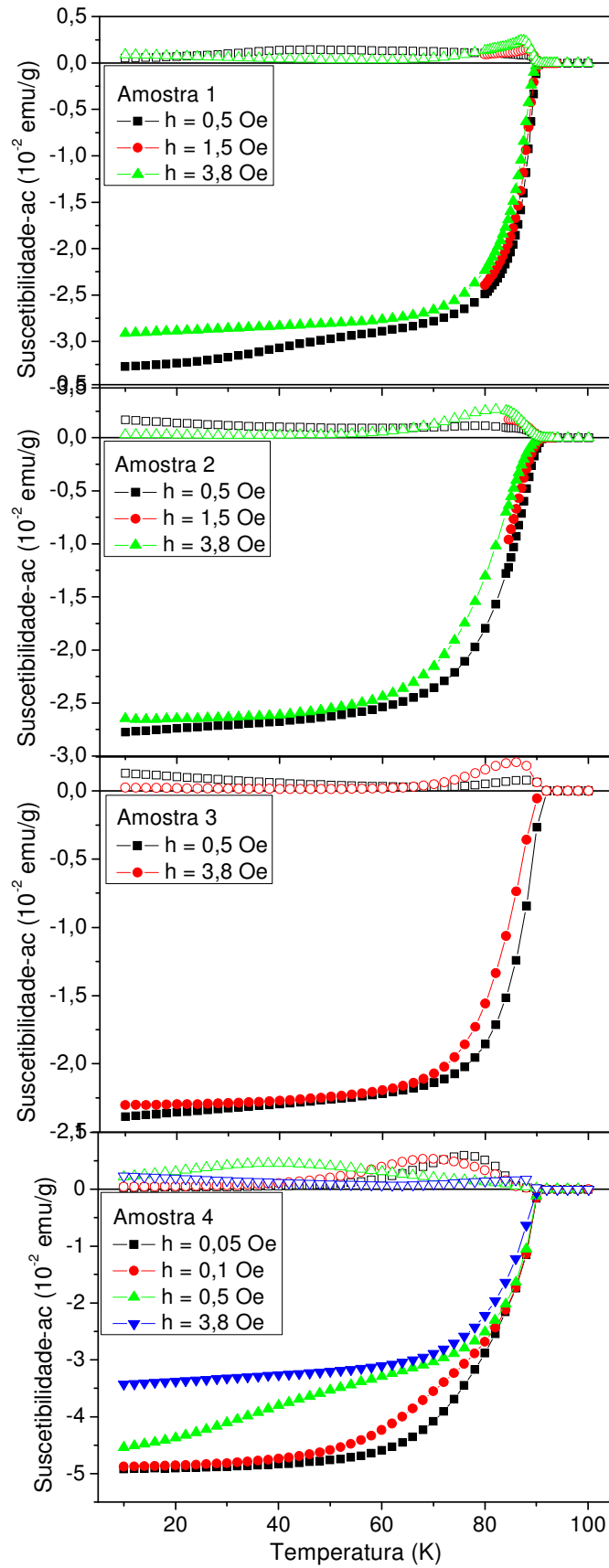


Figura 59: Medidas de $\chi_{ac} \times T$ para $H = 100$ Oe e $f = 100$ Hz. As transições largas decorrem da inhomogeneidade das amostras.

Essas diferentes classes de WLs apresentam diferentes T_c^{wl} , desde valores muito baixos (WLs fracos) até valores próximos de T_c (WLs fortes, correspondentes a regiões onde a amostra foi parcialmente fundida), resultando em uma resposta altamente inhomogênea, caracterizada pela dependência da componente χ' com o campo de excitação que só se anula em T_c .

Podemos dizer então que uma amostra que apresenta várias classes de WLs com diferentes T_c^{wl} também apresentará uma larga distribuição de correntes críticas intergranulares, ou seja, para cada incremento de temperatura uma pequena quantidade de WLs perde a capacidade de transportar supercorrentes. Portanto, a essa classe de amostras é impossível associar uma linha $H_c^{wl}(T)$ em um diagrama de fases magnéticas, uma vez que a perda da capacidade dos WLs transportar supercorrentes ocorre gradualmente ao longo de todo o regime supercondutor.

Assim como foi possível constatar a presença de várias classes de WLs nas medidas de suscetibilidade-ac, nas medidas $M \times T$, essas amostras resultaram uma alta irreversibilidade, com $T_{irr} \sim T_c$, como mostra a Figura 60.

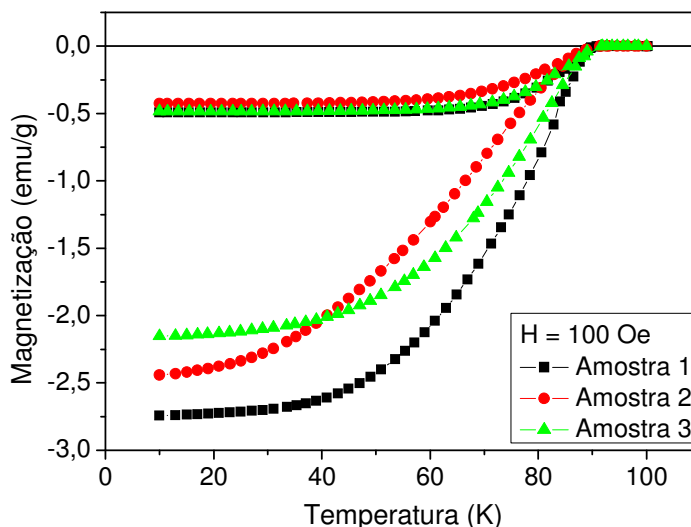


Figura 60: Medidas $M \times T$ indicando a alta irreversibilidade das Amostras 1, 2 e 3.

Como esperado, em decorrência da alta inhomogeneidade, não foram encontrados traços do PME em medidas de magnetização realizadas em regimes de baixos campos magnéticos, pois esse efeito é uma característica típica de amostras que apresentam uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares.

Por meio de medidas $M \times H$ foi constatado um comportamento não convencional, definido por duas reentrâncias visíveis no primeiro e no terceiro ramo dessa medida, como mostra a Figura 61.

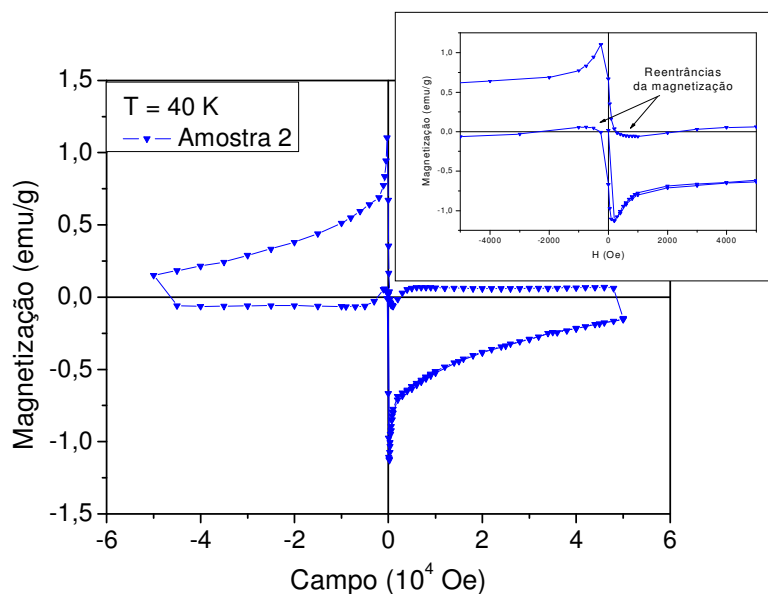


Figura 61: Medida $M \times H$ para a Amostra 2, mostrando o comportamento reentrante.

Uma explicação aventada para esse efeito está relacionada com o fraco aprisionamento do fluxo magnético no interior da amostra. No primeiro e no terceiro ramo o campo magnético está sendo diminuído em módulo por incrementos de ΔH , o que indica que nestas circunstâncias os centros de *pinning* deveriam evitar a saída de fluxo magnético do interior da amostra. Em decorrência das fracas forças de *pinning* assim como da blindagem parcial promovida pelas várias classes de WLs presentes, o fluxo magnético sai da amostra, ocasionando o mínimo local nos laços de magnetização. Todas as amostras analisadas que foram sinterizadas nessa faixa de temperaturas apresentaram características relacionadas a inhomogeneidades, incluindo as reentrâncias nas isotermas de magnetização.

Essas reentrâncias na magnetização não são descritas pelos modelos de estado crítico existentes, e sendo assim, não usaremos dados obtidos por essa técnica para calcular os valores de densidade de corrente crítica.

Tratamentos térmicos adicionais em atmosfera de oxigênio foram realizados, mas a transição manteve-se larga, excluindo a possibilidade de que o teor de oxigênio pudesse ser a explicação para as características da resposta magnética.

Estudos realizados em vários tipos de amostras na forma de pós com granulometria nanoscópica, isto é, dimensões características inferiores ou da ordem de 100 nm, apontaram uma redução significativa para a temperatura na qual inicia-se o processo de sinterização^[69]. Associando essa informação aos resultados obtidos da calcinação do pó, onde acompanhamos o processo de coalescência dos agregados em função da temperatura de calcinação, notamos que para temperaturas superiores a 900°C não encontramos traços

da contribuição intergranular na resposta magnética desses pós. Sendo assim, passamos a analisar o comportamento das amostras sinterizadas em temperaturas abaixo desse limiar de coalescência total, na faixa que varia de 870 até 900°C, gerando os dados que serão apresentados na seção seguinte.

3.5 Sinterização em Temperaturas mais Baixas

Visando compreender os efeitos que a variação da pressão uniaxial de pastilhamento e a sinterização em temperaturas mais baixas exercem sobre as características morfológicas e a resposta magnética, foram preparadas as amostras listadas na Tabela 5.

Tabela 5: Nomenclaturas das amostras sinterizadas em baixas temperaturas

	T = 870°C	T = 880°C	T = 890°C	T = 900°C
P = 0 kgf/cm ²	LS 870_0	LS 880_0	LS 890_0	LS 900_0
P = 1500 kgf/cm ²	LS 870_1p5	LS 880_1p5	LS 890_1p5	LS 900_1p5
P = 3000 kgf/cm ²	LS 870_3	LS 880_3	LS 890_3	LS 900_3
P = 6000 kgf/cm ²		LS 880_6		

O pó de YBCO usado no preparo de todas as amostras descritas nesta seção seguiu o mesmo protocolo usado no preparo da amostra YBCO 850/4h, descrita na Seção 3.3 deste capítulo. Amostras na forma de pó (descritas pelo índice “0”) também foram produzidas, a fim de comparar os efeitos que a pressão de pastilhamento exerce sobre a resposta magnética em amostras preparadas sob a mesma temperatura.

Micrografias de varredura das amostras LS 870_1p5 e LS 890_3 apontaram diferenças significativas na conformação microestrutural, como mostra a Figura 62.

Analisando as imagens da amostra LS 870_1p5 (região correspondente ao topo da pastilha em (A) e a uma fratura em (B)) notamos uma alta porosidade, que foi suprimida consideravelmente na amostra LS 890_3 (topo em (C) e fratura em (D)). Outro detalhe importante que pode ser observado em (C), assim como na morfologia dos pós calcinados em temperaturas superiores a 900°C, são as regiões de alta coalescência decorrentes do aumento da temperatura de sinterização e da pressão de pastilhamento.

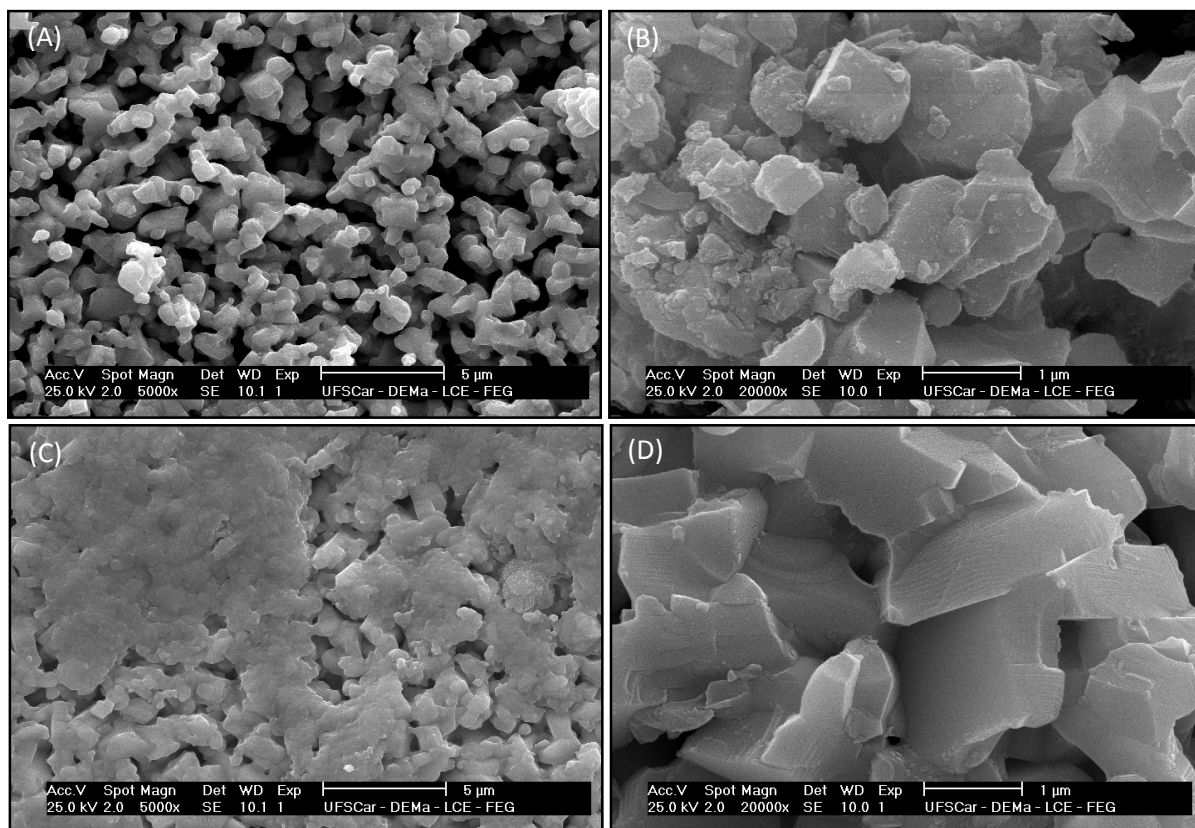


Figura 62: Micrografias das amostras LS 870_1p5 (Topo da pastilha em (A) e fratura em (B)) e LS 890_3 (Topo da pastilha em (C) e fratura em (D)), mostrando o aumento da coalescência com o aumento da temperatura de calcinação e da pressão de pastilhamento.

3.5.1 Efeito Meissner Paramagnético

Por meio de medidas $M \times T$ em campos magnéticos baixos, observamos que todas as pastilhas apresentam uma dupla transição na curva obtida do procedimento ZFC, característica da contribuição inter e intragranular e uma resposta reentrante na curva obtida do procedimento FC, característica do PME. A Figura 63 apresenta uma medida $M \times T$ num campo magnético $H = 10 \text{ Oe}$, para a amostra LS870_3, que mostra com muita clareza a dupla transição e o PME.

De uma forma sucinta, podemos associar o PME com o aprisionamento de fluxo magnético nas regiões intergranulares devido ao resfriamento da amostra e a conseqüente ativação de alguns WLs, fazendo com que correntes de blindagem (supercorrentes intergranulares) fluam de um grão para o outro em caminhos fechados, envolvendo regiões intergranulares onde o fluxo fica então aprisionado.

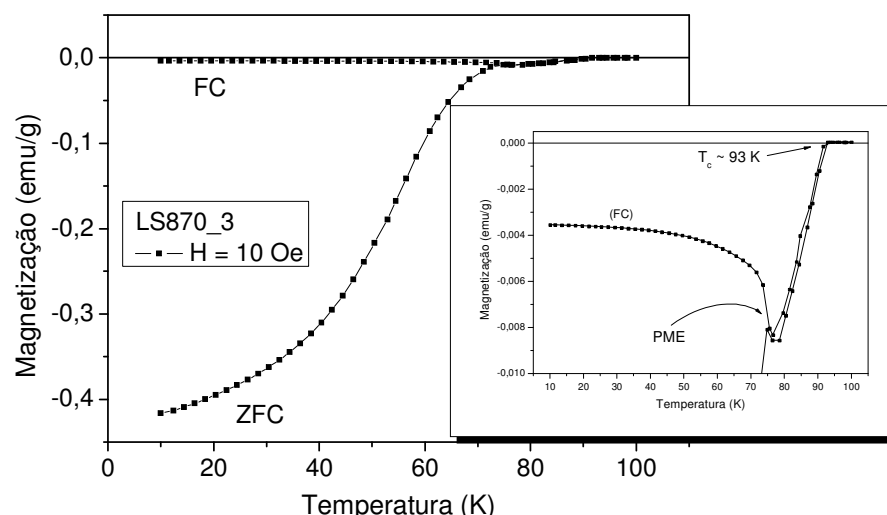


Figura 63: Medida de $M \times T$ para a amostra LS 870_3, revelando o PME.

Para que o PME seja detectado experimentalmente, é necessário que muitos desses laços de corrente ocorram em toda a amostra, o que requer que a mesma apresente WLS parecidos, com distribuição estreita de T_c^{wl} . Sistemáticamente foi observado que a temperatura correspondente ao mínimo na magnetização poderia ser aproximada por T_c^{wl} , obtido por medidas de $\chi_{ac} \times T$ para diferentes campos de excitação, respeitando uma margem de tolerância de aproximadamente 5%.

Comparando as medidas de magnetização realizadas nas amostras LS 900_1p5 e LS 900_3, como mostra a Figura 64, verificamos que o aumento na temperatura de sinterização assim como o aumento na pressão de pastilhamento promove a redução significativa na reentrância da magnetização devido ao alargamento da distribuição de T_c^{wl} .

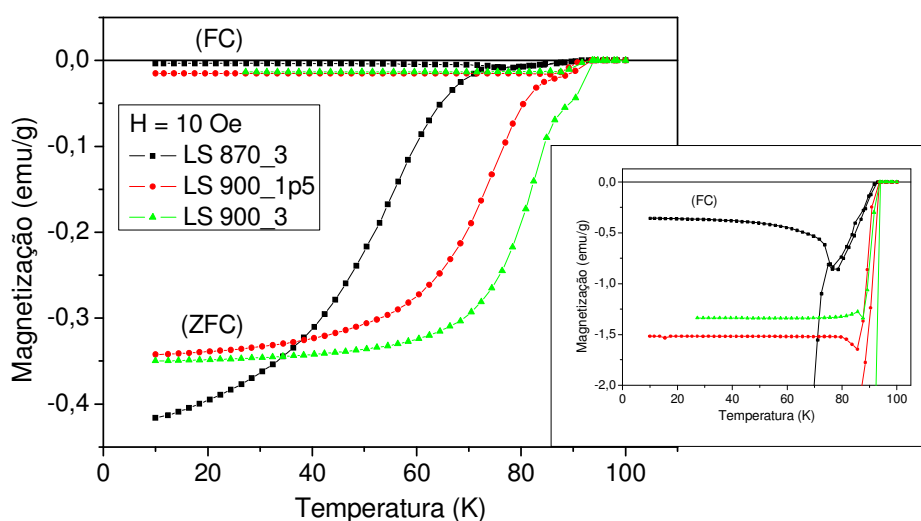


Figura 64: Medidas $M \times T$, mostrando a redução da resposta reentrante FC das amostras LS 900_1p5 e LS 900_3 em comparação com a amostra LS 870_3.

Nas amostras preparadas na forma de pó e nas sinterizadas em temperaturas maiores que 900°C, não foram verificados traços do PME, nem da dupla transição, o que indica que essas condições são desfavoráveis para a obtenção de WLs com distribuição estreita de $J_c^{inter}(T)$.

3.5.2 Temperatura Crítica dos Weak Links

A partir de medidas de $\chi_{ac} \times T$, obtivemos os valores de T_c^{wl} e T_c . Não foram constatadas diferenças significativas na temperatura crítica deste lote de amostras, $T_c \sim 92$ K. Por outro lado, os dados referentes à T_c^{wl} indicam uma forte dependência com a pressão de pastilhamento e a temperatura de sinterização. A Figura 65 apresenta medidas da suscetibilidade-ac da amostra LS870_3, pelas quais podemos observar a transição dupla presente nessa classe de amostras.

O detalhe da Figura 65 mostra que a transição intergranular dessa amostra é realmente estreita, pois todas as curvas colapsam uma sobre a outra em uma única temperatura, $T_c^{wl} = 75.5$ K. Para amostras com distribuições largas de corrente crítica intergranular, o colapso de curvas com diferentes valores de h se dá em uma faixa de temperaturas e não em um ponto.

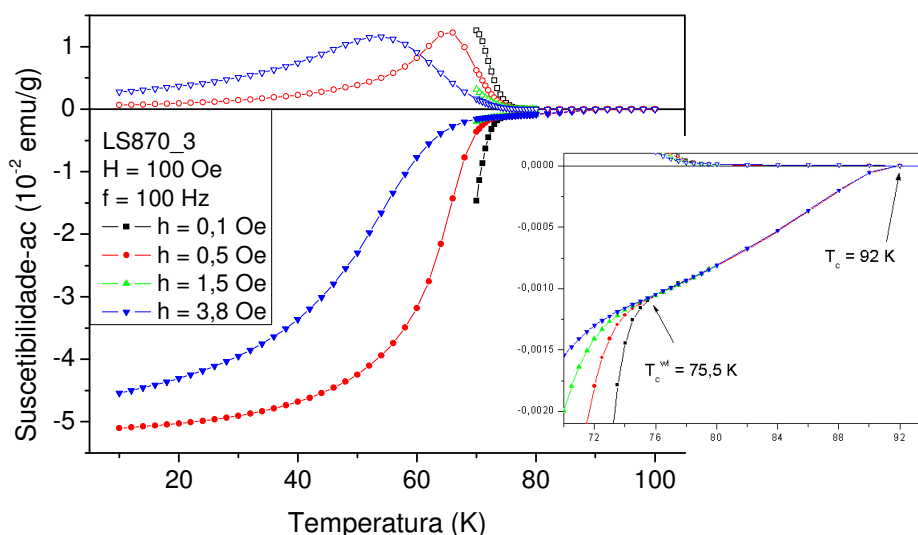


Figura 65: Medida de $\chi_{ac} \times T$ para a amostra LS 870_3, mostrando a dupla transição correspondente à contribuição intergranular (abaixo de 75,5 K) e intragranular (entre 75,5 K e 92 K).

Comparando o comportamento da suscetibilidade-ac das amostras pastilhadas com diferentes pressões e tratadas na mesma temperatura, cujas curvas de $\chi_{ac} \times T$ estão na Figura 66, vemos que a componente intragranular da amostra na forma de pó (LS 880_0)

se assemelha muito à componente da amostra (LS 880_1p5) (temperaturas na faixa acima de ~ 80 K), indicando que os grãos possuem propriedades supercondutoras similares. Com o aumento da pressão verificamos um ganho sutil na resposta diamagnética da componente intragranular da suscetibilidade-ac, assim como um aumento de T_c^{wl} .

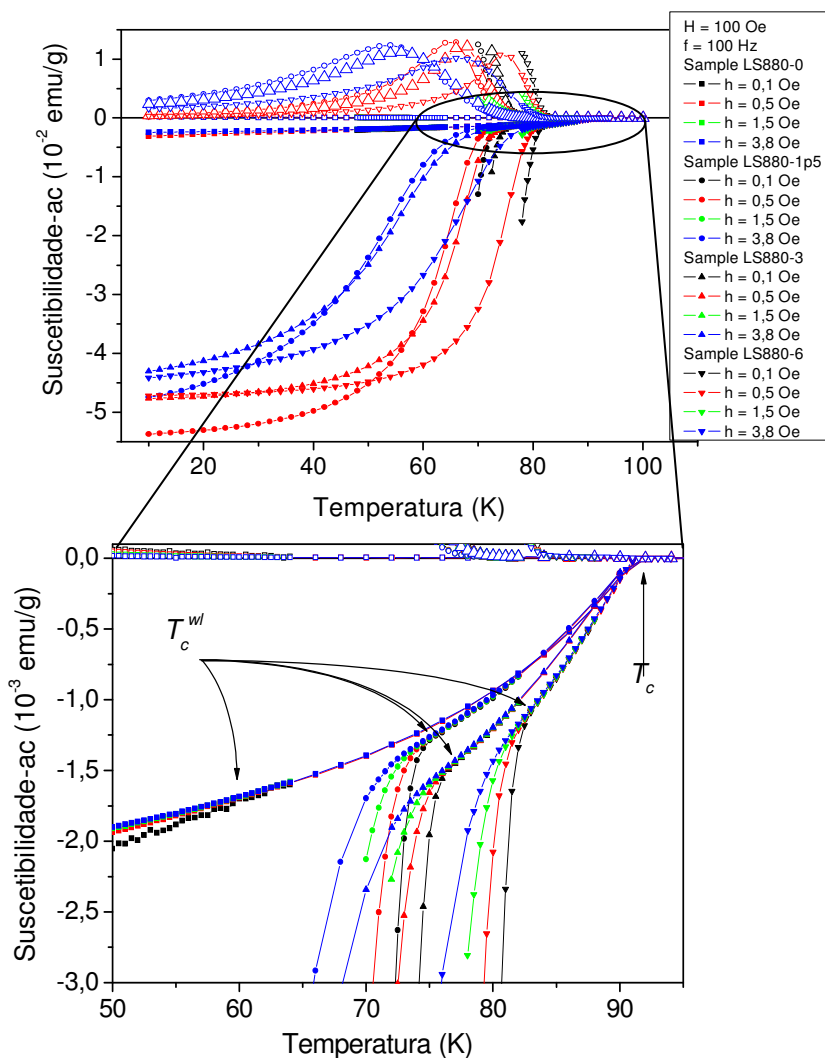


Figura 66: Medida de $\chi_{ac} \times T$ revelando a dependência de T_c^{wl} com a pressão de pastilhamento.

Outro resultado interessante obtido das amostras LS 900_3, LS 900_1p5 e LS 900_0 demonstra que nessas condições de pressão e temperatura de preparo não podemos mais definir a temperatura característica, T_c^{wl} , para a transição intergranular. Nessa situação ocorre o início da formação de regiões de alta coalescência na amostra, resultando em uma resposta magnética inhomogênea, caracterizada pela superposição completa das curvas apenas para temperaturas maiores que T_c . A Figura 67 apresenta medidas de $\chi_{ac} \times T$ para a amostra LS 900_3, das quais não podemos definir T_c^{wl} .

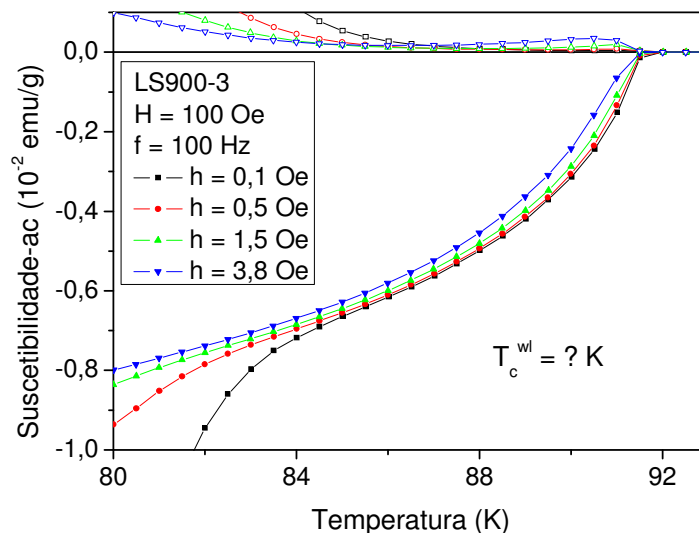


Figura 67: Medida de $\chi_{ac} \times T$ para a amostra LS 900_3 indicando a impossibilidade de definir T_c^{wl} .

Coletando os valores de T_c^{wl} , T_{irr} e T_c para as amostras LS 870_1p5, LS 880_3 e LS 890_3 para diferentes valores de campo magnético aplicado, montamos um diagrama de fases magnéticas pelo qual podemos comparar a evolução das linhas $H_c^{wl}(T)$, $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$, como mostra a Figura 68.

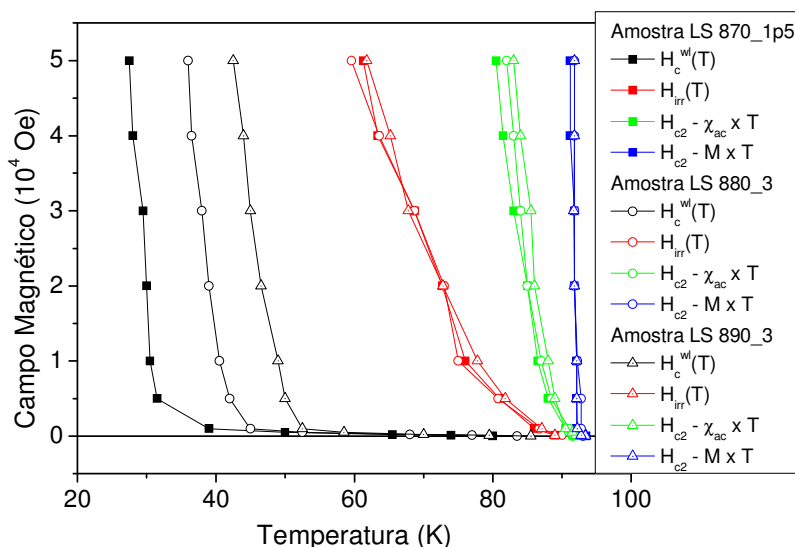


Figura 68: Diagrama de fases magnéticas das amostras LS 870_1p5, LS 880_3 e LS 890_3.

Como já havíamos discutido, a linha $H_c^{wl}(T)$ divide o diagrama de fases em uma região na qual WLS podem transportar supercorrentes (abaixo da fronteira) e outra na qual o transporte de supercorrentes ocorre apenas no interior dos grãos (para valores entre $H_c^{wl}(T)$ e $H_{c2}(T)$). Para regiões onde o campo e a temperatura forem menores que $H_{irr}(T)$ a magnetização apresenta irreversibilidade, passando a ser reversível nas regiões acima de $H_{irr}(T)$. Por fim, dependendo do método, isto é, utilizando medidas $M \times T$ ou $\chi_{ac} \times T$,

diferenças são visualizadas na determinação da fronteira $H_{c2}(T)$ que separa o estado supercondutor do estado normal.

Analisando as fronteiras $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$ vemos que não existem diferenças significativas entre os dados obtidos para as diferentes amostras. Tal resultado sugere que as propriedades, assim como os tipos de defeitos relacionados às regiões intragranulares das diferentes amostras, sejam muito parecidas. Por outro lado, comparando as linhas $H_c^{wl}(T)$ obtidas para as diferentes amostras vemos uma diferença considerável, indicando que com o aumento da pressão de pastilhamento e da temperatura de sinterização a fronteira $H_c^{wl}(T)$ migra para regiões do diagrama de fase de campo e temperaturas mais altas, melhorando a eficiência dos WLs.

Como as curvas $H_c^{wl}(T)$ das diferentes amostras possuem comportamento similar, ou seja, não se cruzam, apenas as medidas de suscetibilidade-ac em $H = 100$ Oe e $H = 10$ kOe foram feitas para o lote completo das amostras. Os valores de T_c^{wl} foram coletados e estão listados nas Tabelas 6 e 7.

Tabela 6: Comparação entre T_c^{wl} ($H = 100$ Oe)

	LS 870	LS 880	LS 890	LS 900
_0	$T_c^{wl} = 62$ K	$T_c^{wl} = 62,5$ K	$T_c^{wl} = 64$ K	-
_1p5	$T_c^{wl} = 74$ K	$T_c^{wl} = 75$ K	$T_c^{wl} = 77$ K	-
_3	$T_c^{wl} = 75,5$ K	$T_c^{wl} = 77$ K	$T_c^{wl} = 79,5$ K	-
_6		$T_c^{wl} = 83$ K		

Tabela 7: comparação entre T_c^{wl} ($H = 10$ kOe)

	LS 870	LS 880	LS 890	LS 900
_0	-	-	-	-
_1p5	$T_c^{wl} = 30,5$ K	$T_c^{wl} = 32$ K	$T_c^{wl} = 44$ K	-
_3	$T_c^{wl} = 35,5$ K	$T_c^{wl} = 40,5$ K	$T_c^{wl} = 49$ K	-
_6		$T_c^{wl} = 55$ K		

Em regime de altos campos, como é o caso de $H = 10$ kOe, verificamos que as amostras de YBCO na forma de pós não exibem componente intergranular associada à resposta magnética, ou seja, as curvas de χ'_{ac} para diferentes valores de h se sobrepõem em todo o regime supercondutor indicando a ausência de T_c^{wl} . Tanto da Tabela 6 quanto da Tabela 7 podemos observar que a amostra LS 880_6 apresenta a maior T_c^{wl} , ou seja, dependendo da situação, o aumento da pressão de pastilhamento é mais vantajoso do que o aumento na temperatura de sinterização no que concerne à eficiência e largura de transição dos WLs criados no preparo das pastilhas.

Analisando medidas de relaxação magnética foram verificadas pequenas diferenças na dinâmica de vórtices abaixo e acima da linha $H_c^{wl}(T)$. A Figura 69 apresenta medidas de relaxação magnética para a amostra LS 880_3, que foram realizadas seguindo o procedimento FC modificado: inicialmente a amostra estava no estado normal, com um campo aplicado de 50 kOe. A temperatura foi reduzida para o valor correspondente à medida e logo após o campo foi reduzido para seu valor final, logo acima ou abaixo de $H_c^{wl}(T)$.

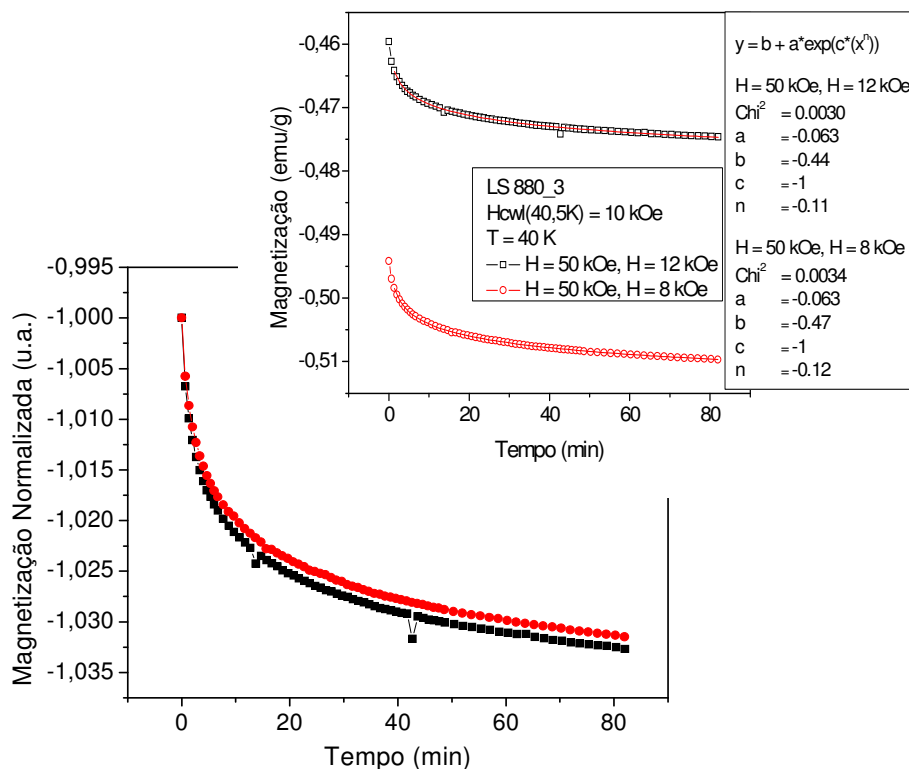


Figura 69: Medidas de relaxação magnética da amostra LS 880_3, em campos finais abaixo e acima de $H_c^{wl}(T)$.

Pela Figura 69 podemos notar que as diferenças entre as curvas para $H = 12$ kOe e $H = 8$ kOe (logo acima e abaixo de $H_c^{wl}(T)$ respectivamente) são muito pequenas, pois nessa situação, as densidades de correntes críticas intergranulares que poderiam causar tal mudança são muito baixas. No entanto, as pequenas variações existentes entre as duas medidas, apontam que abaixo de $H_c^{wl}(T)$, a relaxação é mais lenta devido a contribuição das correntes intergranulares. Outro detalhe interessante é que ambas as medidas podem ser ajustadas por uma expressão do tipo “exponencial esticada”, onde o fator n é um expoente proporcional ao “esticamento”.

Por meio de medidas de χ_{ac} em função de h para diferentes temperaturas menores que T_c^{wl} , foram obtidos os valores de h_p correspondentes ao pico da componente χ'' , que

está ligada à corrente crítica intergranular de cada uma das amostras. Usando a Equação (42), com os valores de h_p e os valores de w correspondentes aos raios das pastilhas, calculamos os valores de J_c^{inter} e preparamos a Figura 70, que relaciona esses valores com a temperatura para as amostras LS 870_1p5, LS 880_3, LS 880_6 e LS 890_3.

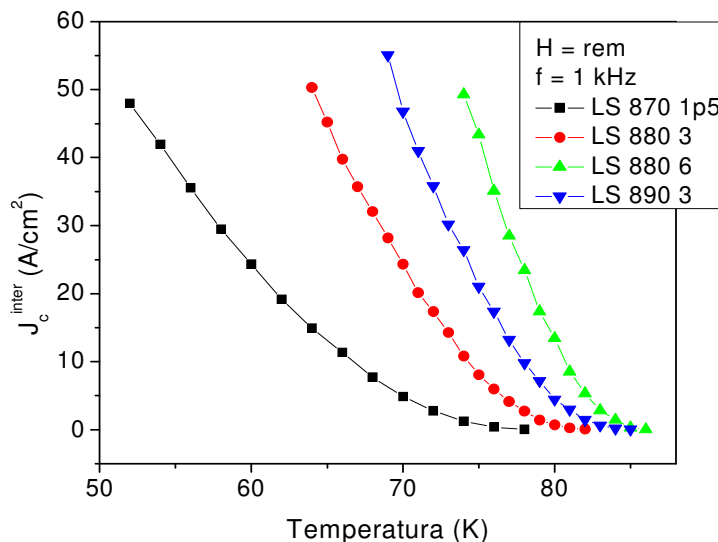


Figura 70: Densidade de corrente crítica intergranular em função da temperatura em campo remanente.

Analisando as curvas $J_c^{inter}(T)$ apresentadas na Figura 70 fica claro que a amostra LS 880_6 apresenta a maior densidade de corrente crítica intergranular, ou seja, o aumento da pressão de pastilhamento propiciou a formação de WLS mais eficientes. Esses resultados também são coerentes com os dados apresentados nas Tabelas 6 e 7, pois o aumento de T_c^{wl} sugere também um aumento de J_c^{inter} .

Por meio de isotermas de magnetização foram obtidas as diferenças da magnetização, ΔM , entre o segundo e o quarto ramo das curvas para as amostras LS 870_1p5, LS 880_3, LS 890_3 e LS 900_3, como mostra a Figura 71. Comparando os resultados obtidos para as diferentes amostras podemos notar claramente o aumento de ΔM , que indica qualitativamente um aumento da densidade de corrente crítica, principalmente quando a pressão de pastilhamento ou a temperatura de sinterização forem suficientes para promover regiões de alta coalescência nas amostras. Optamos por não associar numericamente ΔM com a densidade de corrente crítica, pois como veremos na seção 3.6 deste capítulo, o PME exibido por essa classe de amostras impossibilita o uso de modelos de estado crítico, já que estes não levam em consideração a contribuição do fluxo aprisionado nas regiões intergranulares da amostra

Devido à presença de máximos e mínimos deslocados da origem nas isotermas de magnetização, decorrentes do aprisionamento de fluxo magnético, é obtido um pico nas curvas de ΔM em função de H para diferentes amostras. Cabe ressaltar que esse pico não representa genuinamente a densidade de corrente crítica, sendo fisicamente inconcebível que J_c cresça com o aumento do campo magnético.

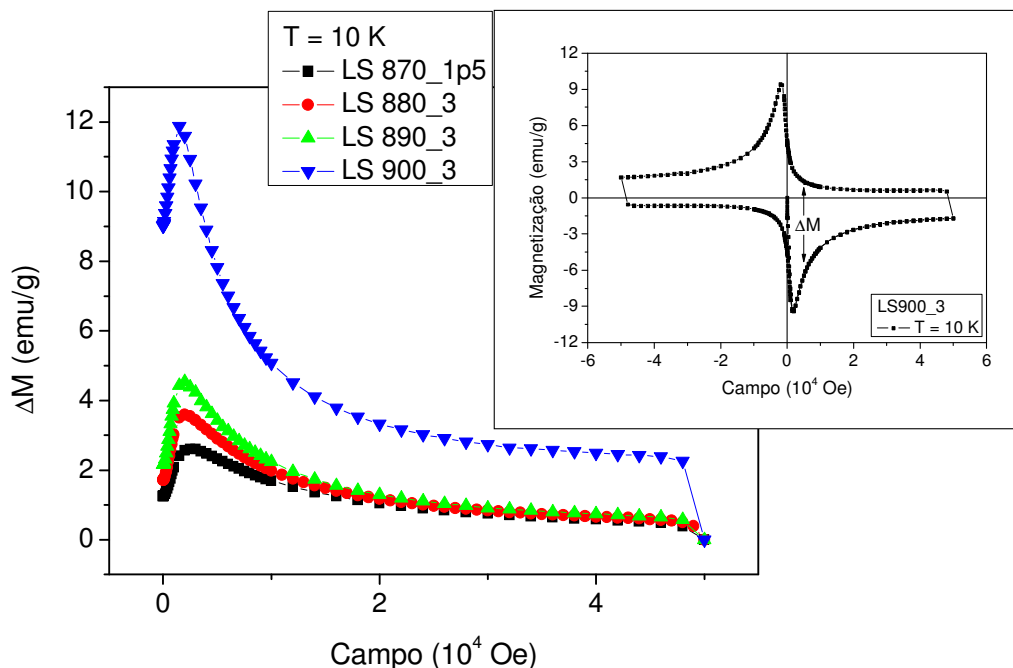


Figura 71: Variação da magnetização, ΔM , em função do campo magnético para $T = 10$ K. Detalhe mostra um ciclo isotérmico completo para a amostra LS 900_3.

3.5.1 Supercondutividade do Tipo II dos Weak Links

Analisando com mais detalhes as isotermas de magnetização, verificamos o surgimento de dois mínimos no ramo virgem da medida; um em campo da ordem de uma dezena de oersteds e outro em campos da ordem de milhares de oersteds. Verificando o comportamento dessas isotermas para diferentes temperaturas, notamos que o mínimo correspondente ao regime de baixo campo desaparece em temperaturas próximas à T_c^{wl} . Sendo assim associamos o primeiro mínimo, H_p^{inter} , ao campo necessário para que o fluxo magnético penetre completamente o material intergranular e o segundo mínimo, H_p^{intra} , ao campo aplicado necessário para que o fluxo penetrado atinja o centro dos grãos. A Figura 72 mostra com detalhes uma isoterma de magnetização que apresenta H_p^{inter} e H_p^{intra} para a amostra LS 880_3.

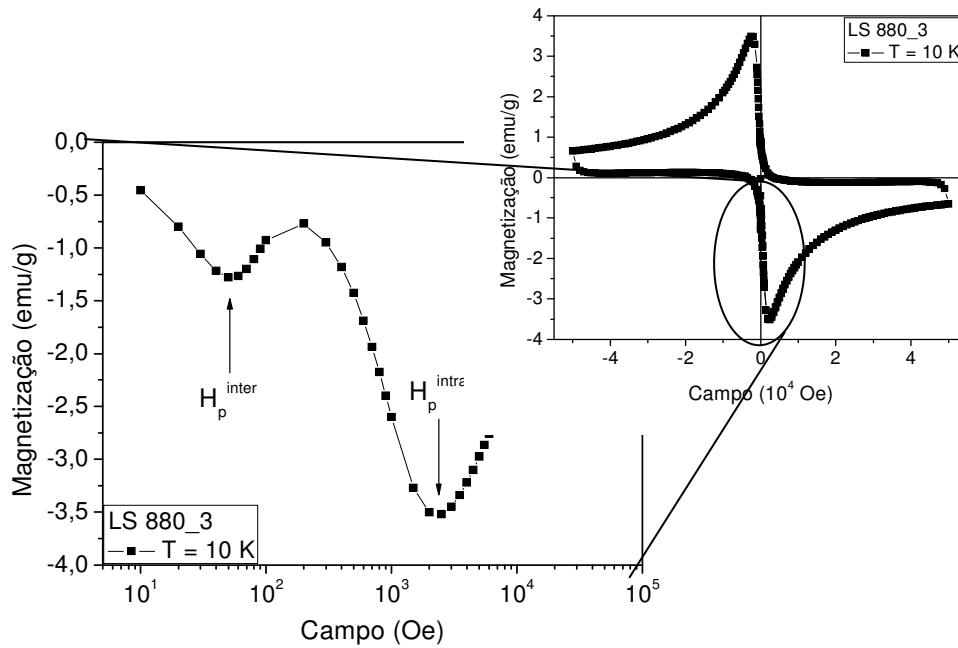


Figura 72: Isotherma de magnetização para amostra LS880_3 que mostra com detalhes os dois mínimos H_p^{inter} e H_p^{intra} .

Justamente pelo fato de exibir uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares é que a amostra LS 880_3 apresenta dois mínimos no ramo virgem da magnetização. Amostras com distribuições largas apresentam uma penetração de fluxo contínua e suave, resultado da ação de várias classes de WLs.

Medidas de relaxação magnética usando o procedimento FC, realizadas para campos abaixo, na região do mínimo e acima do mínimo de H_p^{inter} , apontaram grandes variações no comportamento, como mostra a Figura 73. Associamos essas diferenças à maior ou menor eficiência na blindagem que as supercorrentes intergranulares promovem, evitando a saída de fluxo magnético.

As baixas relaxações das curvas de $H = 10 Oe$ e $H = 8 Oe$, sugerem que nestas condições o fluxo magnético esteja todo ancorado, impossibilitado de se movimentar. Este resultado indica a possibilidade de encontrarmos uma região de estado Meissner genuíno para a pastilha. O estado Meissner, neste caso, é limitado pelas propriedades intergranulares das amostras, ou seja, à medida que as supercorrentes intergranulares permitem a entrada de fluxo magnético ocorre a passagem suave do estado Meissner para o estado Misto.

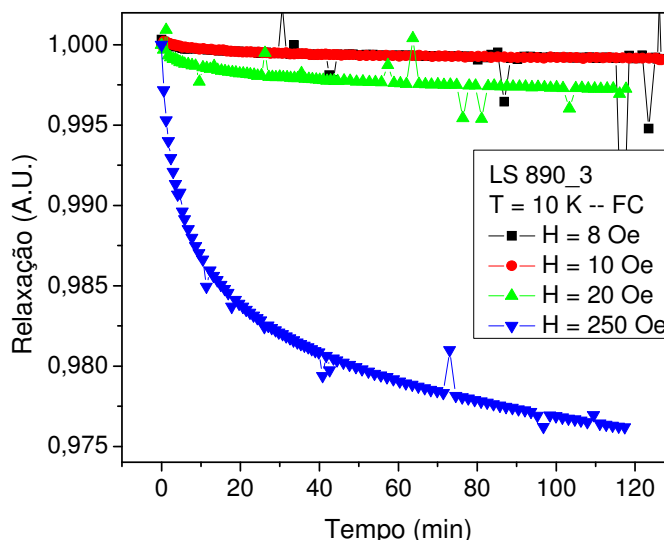


Figura 73: Relaxação magnética FC para campos abaixo, na região e acima de H_p^{inter} .

Refinando as isotermas de magnetização no intervalo de campo menor que H_p^{inter} e para valores de temperatura menores que T_c^{wl} , encontramos um regime linear, característico do estado Meissner, como mostrado na Figura 74. O ponto H_{c1} genuíno das pastilhas foi definido como sendo o maior valor de campo contido no ajuste linear.

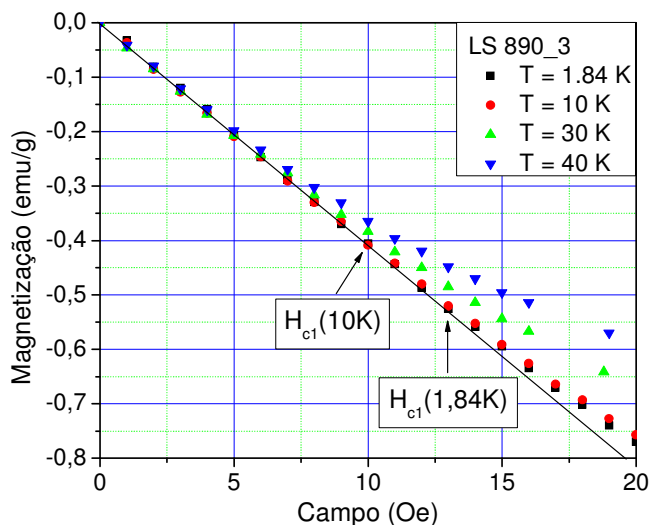


Figura 74: Isotermas de magnetização indicando o comportamento linear abaixo de $H_{c1}(T)$.

Para definir H_{c1} com precisão, fizemos, para cada isoterma, diferentes ajustes de retas, variando o número de pontos de cada ajuste. Empregamos o erro χ^2 , que começa a crescer acima de H_{c1} e permite determinar com segurança o fim do regime linear, como mostra a Figura 75.

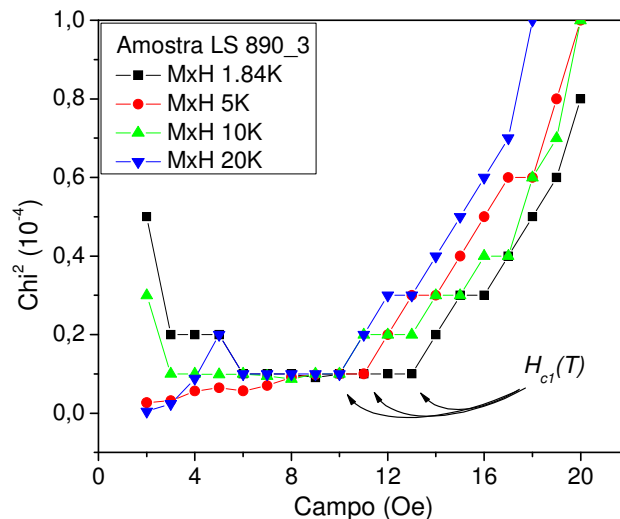


Figura 75: Erro do ajuste linear das medidas $M \times H$, indicando o campo H_{c1} correspondente a perda do regime linear.

Analisando o processo de saída do fluxo magnético da amostra, também foi possível definir o valor H_{c1} genuíno que delimita a região Meissner. A Figura 76 mostra com detalhes os resultados de várias medidas de magnetização remanente, realizadas seguindo o protocolo: inicialmente acima de T_c a amostra foi submetida a um campo magnético H_{FC} , e então foi levada a temperatura de 10 K. Ao atingir essa temperatura, o campo foi reduzido ao valor remanente e a magnetização foi medida. Analisando tais medidas, podemos ver claramente a saída do regime linear a partir do valor de campo correspondente a H_{c1} .

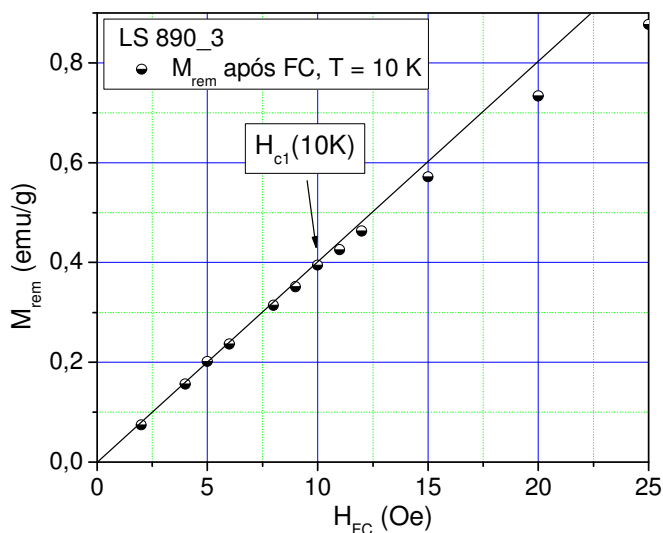


Figura 76: Medidas da magnetização remanente em função do campo usado no procedimento FC, para a amostra LS 890_3.

Adotando a técnica de ajustes de retas descrita acima, e monitorando o valor do erro χ^2 de cada ajuste, foram definidos valores de H_{c1} com boa concordância com os encontrados usando medidas $M \times H$. Embora as medidas $M_{rem} \times H_{FC}$ façam parte de um conjunto de dados dispensável para a determinação da linha $H_{c1}(T)$, neste contexto, elas se tornam especiais, pois devido à similaridade com os resultados obtidos das medidas $M \times H$, podemos afirmar que o fluxo magnético entra na amostra de forma idêntica com que sai dela nas imediações do estado Meissner.

Coletando os dados correspondentes a H_{c1} e H_p^{inter} obtidos das medidas $M \times H$ e M_{rem} após FC para diferentes temperaturas, preparamos o diagrama de fases magnéticas mostrado na Figura 77, que aqui inclui esses resultados e as curvas $H_c^{wl}(T)$, $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$.

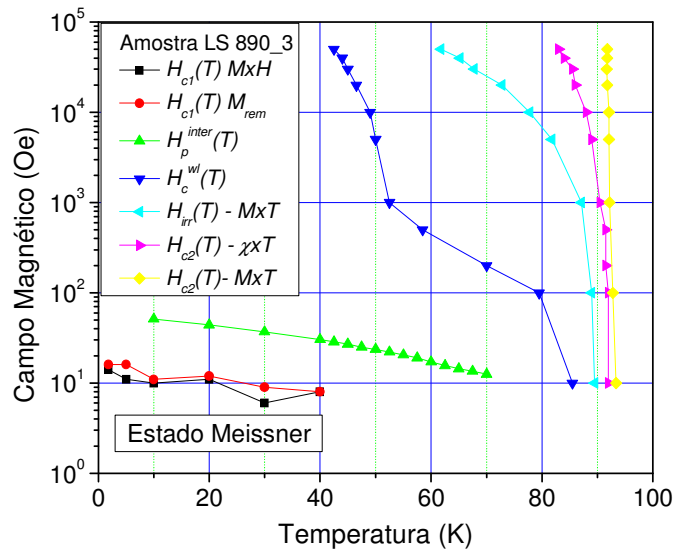


Figura 77: Diagrama de fases magnéticas da amostra LS 890_3 mostrando as curvas $H_{c1}(T)$, $H_p^{inter}(T)$, $H_c^{wl}(T)$, $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$.

O diagrama de fases da amostra LS 890_3 indica haver uma boa concordância entre as curvas $H_{c1}(T)$ obtidas por diferentes métodos, que delimitam a pequena região correspondente ao estado Meissner, controlado neste caso pelas propriedades intergranulares da amostra. Acima da fronteira $H_{c1}(T)$ inicia-se a penetração do fluxo no interior da amostra, sendo que para valores de campo iguais a $H_p^{inter}(T)$, o fluxo atinge o centro da amostra.

Como acabamos de ver, podemos associar aos WLs uma fronteira inferior, $H_{c1}(T)$, para o início da penetração de fluxo magnético. Eles também possuem uma fronteira superior para o transporte de supercorrentes, que é definida pela linha do diagrama de fases denominada $H_c^{wl}(T)$.

Tendo em vista a região entre as fronteiras $H_{cI}(T)$ e $H_c^{wl}(T)$, onde a penetração de fluxo magnético coexiste com as supercorrentes intergranulares - o estado Misto relacionado com o material intergranular - podemos tratar os WLs como supercondutores do tipo II, e sendo assim, torna-se possível associar um valor do parâmetro de Ginzburg-Landau, κ_{eff} , para essa região supercondutora.

Analisando a curva $H_c^{wl}(T)$ mostrada na Figura 77, podemos ver claramente dois regimes decorrentes da presença de duas classes de WLs. Embora sem conhecer exatamente sua origem, parece-nos plausível que uma classe de WLs já estivesse presente nos agregados formados durante a calcinação do pó e a outra classe tivesse sido formada na sinterização da pastilha. Essas duas classes de WLs se manifestam tão claramente, que permitem um exercício: ajustar os dados com uma soma de duas funções com a forma da Equação (94), que segundo Poole^[2], descreve o comportamento do campo crítico em função da temperatura.

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (94)$$

Como estamos tratando de características associadas ao comportamento intergranular, os termos $H_c(T)$ e T_c da Equação (94) devem ser substituídos por $H_c^{wl}(T)$, $H_p^{inter}(T)$ ou $H_{cI}(T)$ e T_c^{wl} . A Figura 78 apresenta com detalhes os ajustes da Equação (94) sobre a curva $H_c^{wl}(T)$, $H_p^{inter}(T)$ e $H_{cI}(T)$.

Analisando a Figura 78, podemos ver claramente os dois regimes provenientes das duas classes de WLs, com temperaturas críticas de $T_{cI}^{wl} = 51,4 \text{ K}$ e $T_{c0}^{wl} = 85,5 \text{ K}$. A temperatura T_{c0}^{wl} foi obtida a partir de medidas de $\chi_{ac} \times T$, porém, o valor de T_{cI}^{wl} foi obtido da melhor condição de ajuste simultâneo de duas equações, com a forma da Equação (94), sobre a curva $H_c^{wl}(T)$. O surgimento dessas duas classes de WLs possivelmente tem vínculo com os gradientes de pressão e temperatura de sinterização decorrentes do método de preparo das amostras.

Uma das dificuldades do ajuste de equações com a forma da (94) sobre toda a extensão da curva $H_{cI}(T)$ está na determinação experimental dessa fronteira no limite de temperaturas próximas à temperatura T_{c0}^{wl} , pois nessa situação o ruído envolvido nas medidas aumenta, causando uma imprecisão na determinação de $H_{cI}(T)$.

Podemos ver ainda da Figura 78 que a linha $H_{cI}(T)$ segue o comportamento da linha $H_p^{inter}(T)$. Como $H_p^{inter}(T)$ pode ser definida mais facilmente para temperaturas próximas à T_{c0}^{wl} , usamos a mesma proporção entre os campos H_0 e H_1 obtidos dos ajustes da linha $H_p^{inter}(T)$ no ajuste da linha $H_{cI}(T)$. Para facilitar a visualização do comportamento

parabólico dos dados experimentais e dos ajustes preparamos a Figura 79, que apresenta os mesmos dados mostrados na Figura 78 usando uma escala linear para o campo magnético.

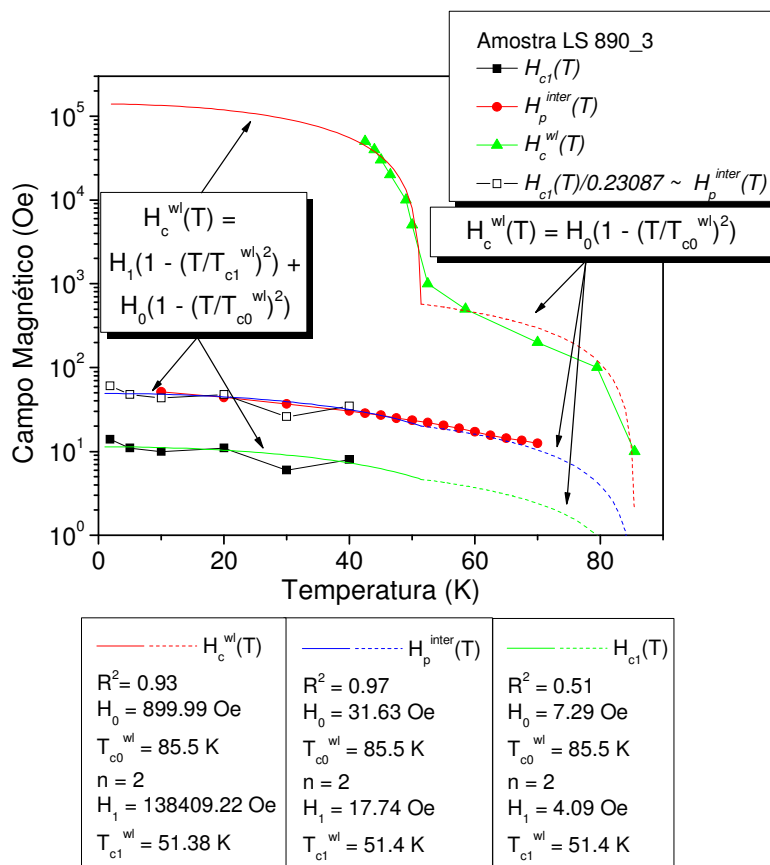


Figura 78: Diagrama de fases parcial da amostra LS 890_3, mostrando as linhas $H_{c1}(T)$, $H_p^{inter}(T)$ e $H_c^{wl}(T)$ e seus ajustes.

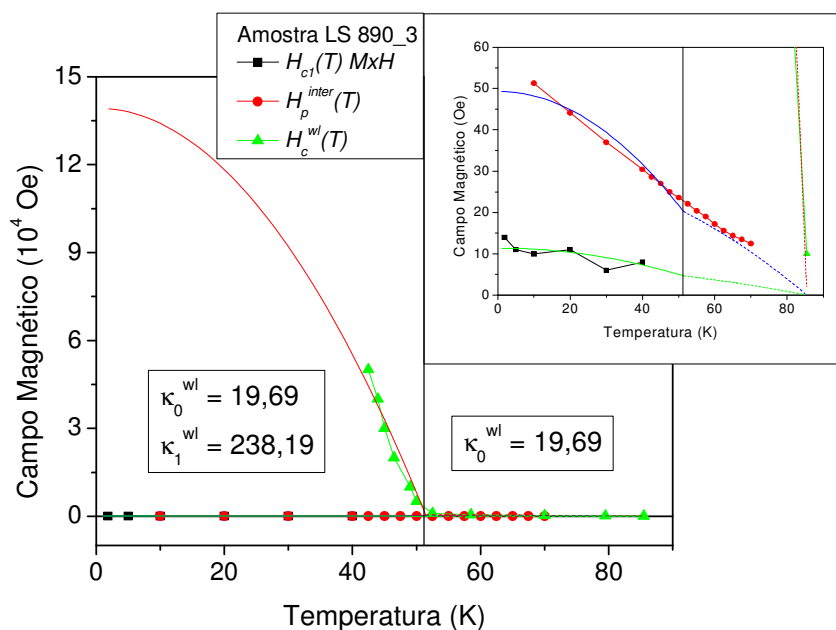


Figura 79: Diagrama de fases da amostra LS 890_3 em escala linear apresentando o comportamento parabólico das curvas $H_c^{wl}(T)$, $H_p^{inter}(T)$ e $H_{c1}(T)$.

Usando os coeficientes H_0 e H_I obtidos dos ajustes das linhas $H_c^{wl}(T)$ e $H_{cI}(T)$ e um código computacional^{††} desenvolvido com o software Maple^[70] que resolve numericamente a equação transcendental (41), calculamos os valores de $\kappa_0^{wl} = 19,69$ e $\kappa_I^{wl} = 238,19$. Valores de $\kappa \approx 100$ são tipicamente encontrados na literatura e correspondem às propriedades intragranulares de amostras policristalinas de $Y_1Ba_2Cu_3O_7$. A título de comparação essas diferenças entre os κ intra e intergranulares, levam em consideração que as regiões intergranulares não exibem supercondutividade isoladamente. Elas têm essas propriedades supercondutoras devido à proximidade de cada grão da pastilha, e sendo assim não existe um compromisso entre os valores de κ intra e intergranulares. Como κ é proporcional à razão entre os campos críticos superior e inferior, que delimitam o estado Misto, quanto maior for essa razão, maior também será κ .

3.6 Simulações da Suscetibilidade-ac em Função do Campo de Excitação

Com o objetivo de associar um valor numérico à largura de transição intergranular, isto é, de quantificar a largura da distribuição de correntes críticas intergranulares de uma amostra, aprimoramos um código fonte que usa o modelo Exponencial de Estado Crítico para calcular $\chi_{ac} \times h$ ^[18, 19], aplicando esse mesmo algoritmo para o caso do modelo de Kim de Estado Crítico.

Como já havíamos citado anteriormente, cada modelo de estado crítico está baseado em uma relação entre o campo magnético e a corrente. Sendo assim podemos obter, por meio da Lei de Ampère, uma relação entre o campo magnético e a densidade de corrente para cada ponto no interior do supercondutor.

A Figura 80 mostra um comparativo entre perfis de penetração de campo normalizados, obtidos de três modelos de estado crítico: Exponencial, de Kim e de Bean. A partir da Figura 80, podemos notar diferenças significativas entre os perfis de campo gerados pelos diferentes modelos, desde um comportamento linear para um modelo de Bean até um decaimento logarítmico para o modelo Exponencial.

Por meio dos modelos de estado crítico, Exponencial e de Kim, foram construídos códigos computacionais^{‡‡} usando o software Maple, que possibilitam o ajuste de curvas teóricas aos dados de $\chi_{ac} \times h$. Esses códigos seguem as mesmas características, apenas

^{††} Este código computacional encontra-se no Apêndice C desse trabalho.

^{‡‡} Os códigos fonte referentes aos modelos Exponencial e de Kim estão apresentados nos Apêndices D e E respectivamente.

partem de relações diferentes entre o campo e a corrente, e estão apresentados nos apêndices deste trabalho. O algoritmo usado na construção dos códigos fonte utilizados nas simulações está apresentado na Figura 81.

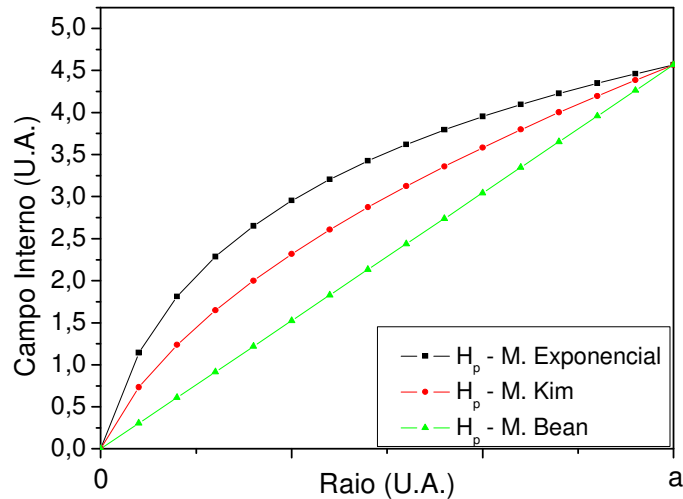


Figura 80: Comparação entre os perfis de penetração obtidos dos modelos de estado crítico.

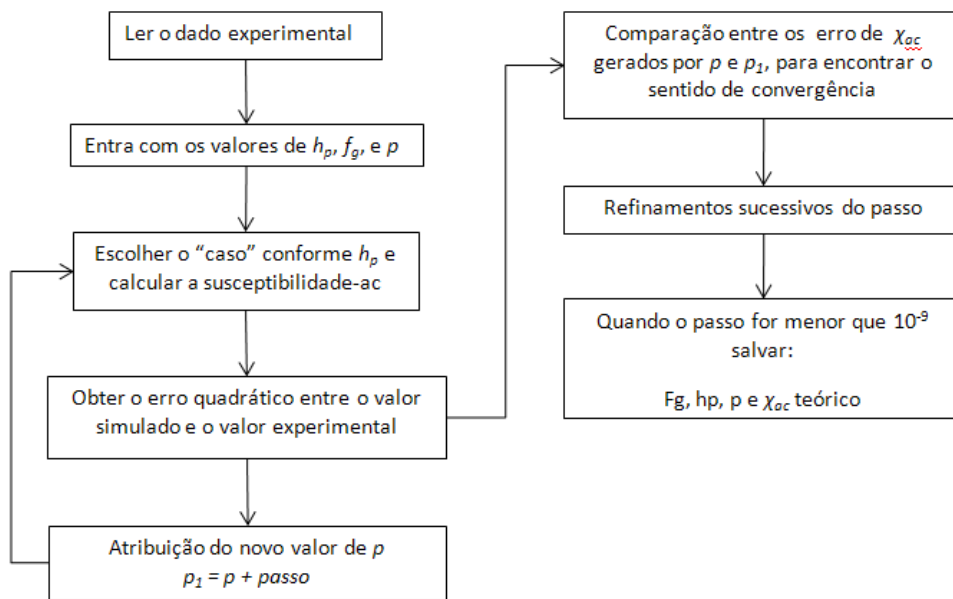


Figura 81: Fluxograma que descreve o algoritmo dos códigos fonte de simulação de $\chi_{ac} \times h$.

Como podemos notar o código fonte necessita de três parâmetros de entrada, f_g , h_p e p . Dois desses parâmetros, f_g e h_p , são obtidos diretamente das medidas experimentais com grande precisão. Já o parâmetro p , inversamente proporcional à largura do pico da componente χ'' , não é facilmente obtido das medidas experimentais. A largura do pico de χ'' é associada à distribuição da densidade de corrente crítica característica ao pico, ou seja, quanto mais largo for o pico, mais larga será a distribuição de J_c .

Sendo assim, atribuindo um valor inicial a p , é obtida a primeira curva de $\chi_{ac} \times h$, da qual será calculado um erro quadrático em relação à medida experimental. Um incremento será somado ao valor de p e um novo erro quadrático será obtido. Caso esse segundo erro seja menor que o primeiro, teremos então a direção de convergência definida. Ao contrário, caso o segundo erro for maior que o primeiro, o incremento no valor de p deve ser negativo. Cabe ressaltar que o código fonte utiliza a medida experimental de $\chi_{ac} \times h$ para calcular as diferenças quadráticas, saber os valores de f_g , h_p e em quais pontos de h devem ser calculadas as suscetibilidades-ac.

Visando comparar os resultados obtidos a partir das simulações de $\chi_{ac} \times h$ segundo o modelo de Kim e o modelo Exponencial, preparamos a Figura 82, que mostra os dois ajustes teóricos em boa concordância com a medida experimental para uma pastilha de YBCO, preparada a partir de pó coalescido, pastilhada com 6000 kgf/cm^2 , sinterizada em 950°C , que não apresenta PME.

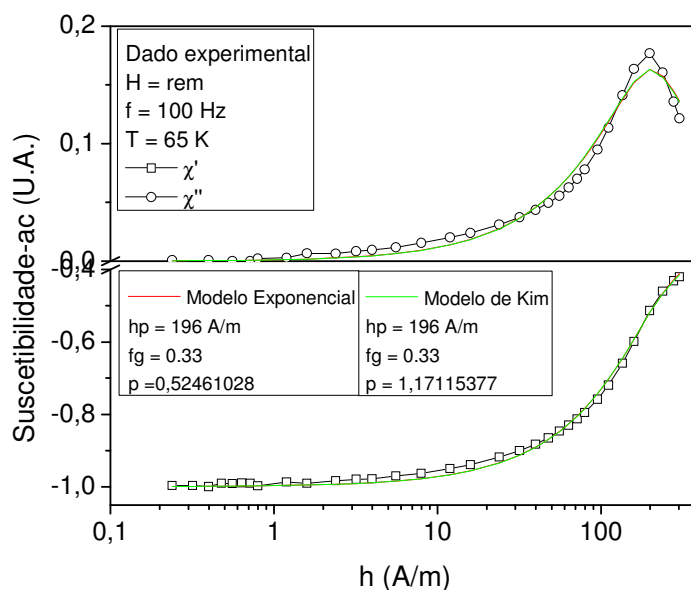


Figura 82: Comparação entre as simulações de $\chi_{ac} \times h$ usando os modelos de Kim e Exponencial.

Pela Figura 82 podemos notar que ambos os modelos ajustam com boa precisão o resultado experimental. Outro ponto importante a ser observado são as curvas de susceptibilidade-ac idênticas geradas pelos dois modelos, sendo que apenas o parâmetro p é diferenciado nos dois casos. Na realidade a diferenciação do parâmetro p está vinculada à sua definição, como mostrado nas Equações (51) e (75) aplicadas aos modelos Exponencial e de Kim, respectivamente.

Como nenhuma diferença significativa foi encontrada nas simulações geradas a partir dos dois modelos, deste ponto do trabalho em diante, usaremos apenas os resultados das simulações do modelo Exponencial de Estado Crítico.

Comparando as simulações obtidas das medidas de $\chi_{ac} \times h$ das amostras na forma de pó, preparadas com os diferentes agentes quelantes TA e EDTA, vemos que ambas amostras permitem bons ajustes, o que indica que o campo penetra nos agregados gerando um perfil que pode ser descrito por modelos de estado crítico. A Figura 83 apresenta medidas experimentais e simulações das amostras TA e EDTA para a temperatura de 6 K.

Analisando a Figura 83, podemos ver que a amostra TA apresenta menor f_g , o que indica que a contribuição da resposta intergranular neste caso é maior que da amostra EDTA. Outra observação importante diz respeito ao parâmetro p , que é maior para a amostra EDTA. Sendo assim podemos afirmar que a amostra EDTA possui uma distribuição de correntes críticas intergranulares mais estreita que a amostra TA.

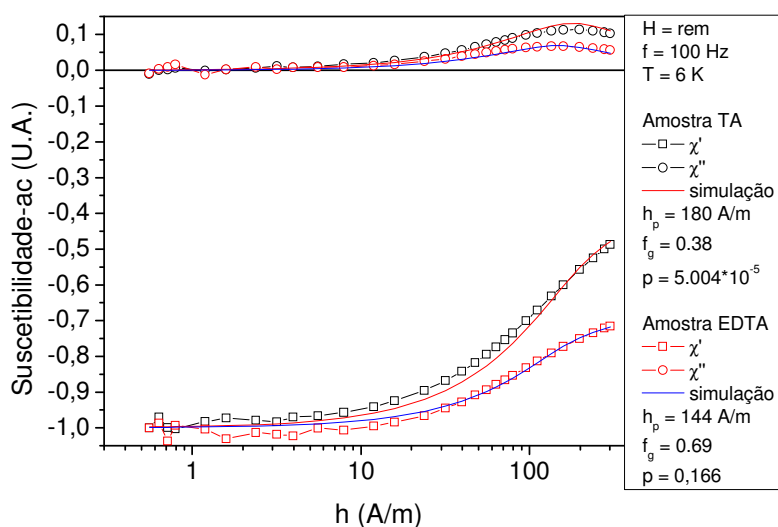


Figura 83 Medidas de $\chi_{ac} \times h$ para as amostras TA e EDTA e suas respectivas simulações usando o modelo Exponencial.

As simulações realizadas a partir das medidas de $\chi_{ac} \times h$ das amostras produzidas com o agente quelante ácido cítrico na forma de pó apresentadas na seção 3.3, revelam que p praticamente não varia conforme a temperatura de calcinação aumenta. O valor nominal associado a p indica a ocorrência de uma larga distribuição de correntes críticas intergranulares, resultado de diversas classes de WLs. A Figura 84 apresenta uma comparação entre medidas experimentais na temperatura de 12 K e simulações das amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h.

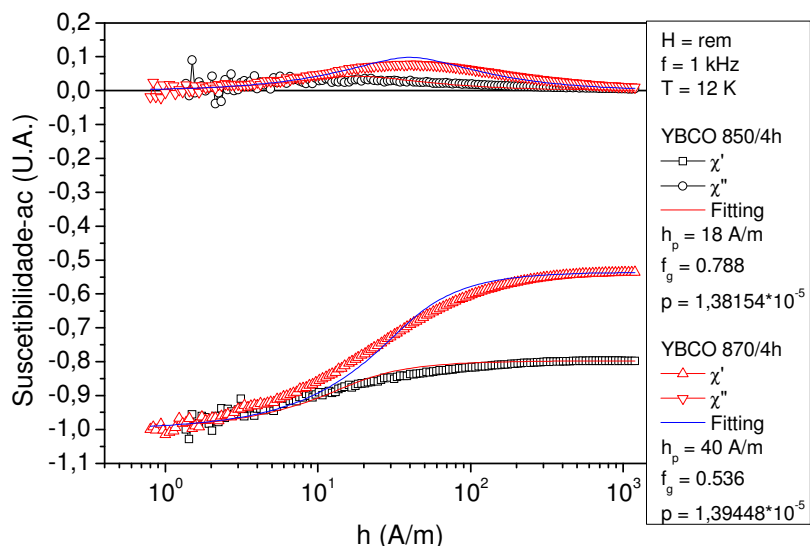


Figura 84: Medidas de $\chi_{ac} \times h$ para as amostras YBCO 850/4h e YBCO 870/4h e suas respectivas simulações.

Como χ' foi normalizado para que seu valor em baixas temperaturas fosse -1, o menor valor em módulo de f_g associado à amostra YBCO 870/4h indica que neste caso a componente intergranular adquire maior relevância na composição da resposta total da amostra.

Foi verificado sistematicamente que as simulações realizadas nas medidas correspondentes às pastilhas sinterizadas em baixas temperaturas, descritas na seção 3.5, não se mostraram muito promissoras. A Figura 85 mostra uma medida de $\chi_{ac} \times h$ para a amostra LS 870_1p5 com seu respectivo ajuste, que não descreve com fidelidade o comportamento experimental.

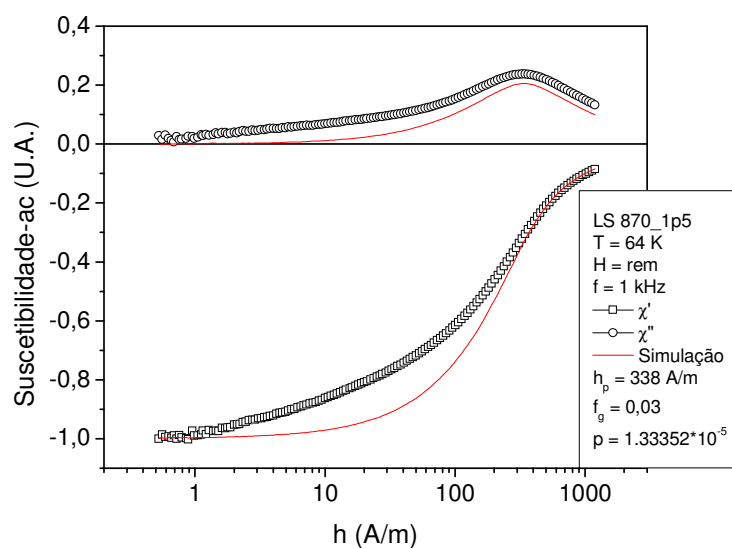


Figura 85: Medida de $\chi_{ac} \times h$ para a amostra LS 870_1p5, mostrando o ajuste obtido pelo modelo Exponencial.

O PME, apenas perceptível nas amostras que apresentam uma distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, foi considerado como o principal efeito relacionado à incapacidade de ajuste do modelo. Nas imediações de T_c^{wl} a amostra aprisiona fluxo no seu interior de uma forma particular, resultado da ligação simultânea de um grande número de WLs. Esse aprisionamento gera uma componente positiva, paramagnética, que não é levada em consideração nos cálculos dos modelos de estado crítico o que resulta na incapacidade de simulação dos dados experimentais.

Outra possível explicação para tal comportamento baseia-se no fato de que nesta temperatura os grãos associados a essas amostras não estariam mais no estado Meissner, ou seja, $\chi^{intra} \neq -1$, resultando na perda da validade do modelo. Tal linha de raciocínio foi descartada, tendo em vista que nesta mesma temperatura, em outras pastilhas que não apresentam o PME, conseguimos bons ajustes das simulações sobre os dados experimentais.

Na tentativa de atribuir manualmente um valor muito pequeno ao parâmetro p , verificamos que abaixo de um valor limiar ($p \sim 10^{-6}$) as simulações divergem. De fato, analisando as Equações (47) e (71) usadas na obtenção das constantes H_0 pelo modelo Exponencial e de Kim, respectivamente, vemos que no limite que $p \rightarrow 0$, $H_0 \rightarrow \infty$. Como H_0 é uma constante muito usada nos cálculos de χ_{ac} , torna-se plausível o surgimento dessa divergência quando $p \rightarrow 0$.

De uma maneira geral, os modelos de estado crítico consideram distribuições contínuas de fluxo magnético para os cálculos de corrente e magnetização. Nossa explicação para o PME, baseada no fluxo retido pelos WLs de amostras que apresentam distribuição estreita de correntes críticas intergranulares, viola essa hipótese de distribuição contínua, resultando na incapacidade de ajuste da susceptibilidade-ac dessa classe de amostras.

Capítulo 4 - CONSIDERAÇÕES FINAIS

Muitas das propriedades exibidas por sistemas supercondutores granulares estão intimamente ligadas à microestrutura obtida durante o seu preparo. Mais especialmente para a classe dos supercondutores cerâmicos, é sabido que a densidade de corrente crítica, útil para aplicações como o transporte elétrico, é limitada pelos WLs mais fracos presentes na amostra. Quando os WLs de uma amostra suportam majoritariamente a mesma densidade de corrente crítica, dizemos que a amostra apresenta uma distribuição estreita de corrente crítica intergranular. É usual que em amostras dessa classe sejam verificadas características típicas, tais como a temperatura T_c^{wl} , a dupla transição entre os estados supercondutor e normal, o aprisionamento de fluxo magnético e o PME.

Nesse contexto, estudos que relacionam as rotas usadas no preparo de supercondutores cerâmicos à microestrutura e aos resultados das medidas magnéticas podem ser de grande relevância, especialmente quando revelam procedimentos que favorecem a otimização das propriedades supercondutoras. Neste trabalho, estudamos as características microestruturais e a resposta supercondutora de amostras de YBCO, preparadas pelo MPPM, variando as condições de calcinação, prensagem e sinterização.

Os resultados iniciais obtidos das medidas de suscetibilidade-ac indicaram que as amostras na forma de pó apresentam uma componente intergranular típica de sistemas granulares, ou seja, que os pós são formados de partículas agregadas. Tal resultado foi confirmado por meio de micrografias, que também revelaram a formação de uma microestrutura com escala mesoscópica. Tentativas de desagregação em diferentes condições de moagens causaram danos à superfície e levaram a uma redução significativa do sinal diamagnético associado à suscetibilidade-ac. O simples pastilhamento ou o tratamento em um processador ultrassônico de alta potência se mostraram ineficientes quanto à melhora na resposta magnética, pois a amostra que apresentou o menor sinal diamagnético em medidas $M \times T$ ainda mostrava traços da contribuição intergranular em medidas de $\chi_{ac} \times T$.

Analisando os resultados das amostras preparadas com os agentes quelantes CA, TA e EDTA e calcinadas sob mesmas condições, pudemos constatar que nenhuma das três amostras apresentou traços de fases secundárias. Medidas $M \times T$ demonstraram que a amostra CA apresenta a menor T_c , sugerindo que o teor de oxigênio estava abaixo do ideal. Este resultado foi confirmado pelos ensaios químicos usando a técnica de titreação, que apontaram os valores de 6.855, 6.925 e 6.955 para a estequiometria de O_2 das amostras CA, TA e EDTA, respectivamente. Neste contexto a amostra CA também apresentou a menor T_{irr} , o que está geralmente associado com uma quantidade mais reduzida de defeitos capazes de ancorar vórtices.

Usando medidas de $\chi_{ac} \times h$, verificamos que a amostra TA apresentou a maior densidade de corrente crítica intergranular e que a mesma pode ser ajustada por uma expressão que tipicamente é empregada na descrição do comportamento intragranular. Dados obtidos das medidas $\chi_{ac} \times T$ demonstram que a amostra CA apresenta a menor T_c^{wl} , o que indica qualitativamente a presença de WLs mais fracos que as demais amostras. Sendo assim, visando preparar amostras com distribuição mais estreita de correntes críticas intergranulares, evitando a propagação de qualquer resposta que possa ser associada com a componente intergranular das amostras na forma de pó, adotamos o CA como agente quelante na síntese do pó precursor usado no preparo das pastilhas de YBCO.

Difratogramas das amostras na forma de pó, produzidas com o agente quelante CA e calcinadas sob diferentes condições de temperatura, demonstram que o aumento da temperatura de calcinação promove a diminuição das fases secundárias. Medidas de $\chi_{ac} \times T$ das amostras calcinadas nas temperaturas de 850°C e 870°C revelaram uma clara resposta intergranular, onde T_c^{wl} cresce com o aumento da temperatura de calcinação. Micrografias de varredura das amostras calcinadas nas temperaturas de 900°C e 920°C apontaram um regime de alta coalescência das partículas que formam os agregados, o que também foi verificado em medidas de $\chi_{ac} \times T$ para diferentes campos de excitação, pela sobreposição da componente χ' em todo o intervalo de temperaturas menores que T_c .

Por meio das micrografias de varredura das pastilhas sinterizadas em temperaturas na faixa de 920°C a 980°C, foram encontradas regiões superficiais de alta coalescência, assim como uma larga distribuição de tamanhos de grãos no interior das amostras. Experimentos de DRX e microanálises revelaram a ausência de fases secundárias quantificáveis nessas amostras. Medidas de $\chi_{ac} \times T$ apontaram alta inomogeneidade, pois as diferentes componentes χ' da suscetibilidade-ac se sobrepõem apenas em T_c , resultado da formação de muitas classes diferentes de WLs.

Estudos conduzidos nas pastilhas de YBCO sinterizadas em temperaturas mais baixas, na faixa de 870°C a 900°C, revelaram a presença de uma transição dupla entre os estados supercondutor e normal, decorrente das contribuições inter e intragranular; verificamos também o aparecimento de PME nas medidas $M \times T$ em baixos campos magnéticos e a ocorrência de dois mínimos no ramo virgem das curvas de $M \times H$. Tanto o PME quanto a ocorrência dos dois mínimos nas medidas $M \times H$ são fenômenos que estão diretamente associados à distribuição estreita de correntes críticas intergranulares apresentadas por essa classe de amostras e ocorrem apenas em temperaturas menores que T_c^{wl} . Quanto maior a temperatura de sinterização, menor será a contribuição desses efeitos sobre a resposta magnética total das amostras, pois mais larga será a distribuição de correntes críticas desses WLs. Constatamos também que quanto maior a pressão de pastilhamento e a temperatura de sinterização, mais eficientes serão os WLs gerados, porque maior será T_c^{wl} , assim como a densidade de corrente crítica intergranular.

Analisando a linha $H_c^{wl}(T)$, que é a fronteira superior para o transporte de supercorrentes pelos WLs, notamos que seu comportamento pode ser ajustado por uma expressão típica de transição entre os estados supercondutor e normal. Na realidade, a forma de $H_c^{wl}(T)$ revela a existência de duas classes de WLs para temperaturas inferiores a $T = 51,4$ K, e apenas uma classe entre essa temperatura e $T = 85,5$ K. Coletando os pontos referentes à saída do regime linear associados ao primeiro mínimo das curvas $M \times H$, foi possível montar a linha $H_{cI}(T)$ da amostra LS 890_3. Medidas de relaxação magnética realizadas nessa amostra, abaixo e nas imediações de $H_{cI}(T)$, revelaram baixa mobilidade do fluxo magnético, o que reforça a interpretação de um estado Meissner associado ao WLs. Sendo assim, definimos um “supercondutor efetivo do tipo II”, que representa a matriz intergranular, tendo a linha $H_c^{wl}(T)$ como fronteira superior do estado supercondutor, e a linha $H_{cI}(T)$ como limitante inferior, que separa os estados Meissner e Misto desse supercondutor intergranular.

Por meio dos ajustes das linhas $H_c^{wl}(T)$ e $H_{cI}(T)$, foram obtidos os parâmetros de Ginzburg-Landau associados às duas classes de WLs, sendo o valor $\kappa_0^{wl} = 19,7$ obtido para a classe que apresenta $T_c^{wl} = 85,5$ K e $\kappa_I^{wl} = 238,2$ para a classe que apresenta $T_c^{wl} = 51,4$ K. Cabe aqui ressaltar que todas as propriedades intergranulares são extrínsecas, pois dependem dos procedimentos adotados no preparo das amostras.

Simulações de $\chi_{ac} \times h$ revelaram que tanto o modelo de Estado Crítico de Kim quanto o Exponencial, geram ajustes similares. Verificamos que todas as medidas de $\chi_{ac} \times h$ realizadas nas amostras na forma de pó, exibem uma larga distribuição de correntes

críticas intergranulares ($p \sim 10^{-5}$) e podem ser ajustadas com boa precisão pelas simulações que partem dos modelos de estado crítico. Esse é justamente o esperado para amostras granulares com distribuições largas de correntes críticas intergranulares. Quanto às amostras sinterizadas em temperaturas mais baixas, não foi possível simular os resultados experimentais pois a resposta de tais amostras inclui uma componente positiva, associada ao fluxo aprisionado, que se manifesta na forma de PME. É natural, portanto, que a resposta magnética de amostras supercondutoras granulares que apresentam distribuição estreita de corrente crítica intergranular não se adaptem aos resultados decorrentes de modelos de estado crítico.

Estudos complementares ainda podem ser desenvolvidos nessa linha de trabalho. Por exemplo, usando a técnica de magnetoótica, já operacional no GSM, visualizar como ocorre a entrada do fluxo magnético na amostra - se existem veios preferenciais para a entrada de fluxo, ou se ela ocorre de maneira contínua - assim como, investigar a formação dos laços fechados de correntes de blindagem responsáveis pelo aprisionamento de fluxo magnético em condições próximas ao PME, comparando estes resultados com existentes obtidos a partir de medidas magnéticas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ V. L. Ginzburg, L. D. Landau, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. 20, (1950) 1064.
- ² C. P. Poole Jr, H. A. Farach and R. J. Creswick, Superconductivity, Academic Press, San Diego, USA (1995).
- ³ M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, Dover Publications, Inc., New York, USA, ed.2 (2004).
- ⁴ J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. 108 (1957) 1175.
- ⁵ H. Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden 119 (1911) 120.
- ⁶ W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwiss. 21 (1933) 787.
- ⁷ J. G. Bednorz, K. A. Muller, Z. Phys. B 64 (1986) 189.
- ⁸ C. J. Gorter e H. G. B. Casimir Phys. Z. 35 (1934) 963; Z. Tech. Phys. 15 (1934) 539.
- ⁹ A. B. Pippard *Physica* 19 (1973) 765.
- ¹⁰ A. C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, *Introduction to Superconductivity*, Pergamon Press, 1978.
- ¹¹ E. H. Brandt, Supercond. Sci. Technol. 22 (2009) 34019
- ¹² A. A. Abrikosov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 35 (1957) 1442; Sov. Phys. JETP 5 (1957) 1174.
- ¹³ H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles Jr., J. V. Vaszczak Phys. Rev. Lett. 62 (1989) 214.
- ¹⁴ S. S. Banerjee, et al, *Physica C*, v.355 n.4 (2001) 39-50.
- ¹⁵ C. P. Bean, Phys. Rev. Lett. 8 (1962) 250.
- ¹⁶ C. P. Bean, Rev. Mod. Phys 36 (1964) 31.
- ¹⁷ T. H. Johansen, H. Bratsberg, J. Appl. Phys. 77 (1995) 8.
- ¹⁸ F. M. Araújo-Moreira, W. A. Ortiz, O. F. de Lima, J. Appl. Phys. 80 (1996) 3390.
- ¹⁹ D.-X. Chen, A. Sanches, J. S. Muñoz, J. Appl. Phys. 67 (1990) 3430.
- ²⁰ D.-X. Chen, A. Sanches, J. Appl. Phys. 70 (1991) 5463.
- ²¹ W. A. Ortiz, P. N. Lisboa-Filho, W. A. C. Passos, F. M. Araújo-Moreira, *Physica C*, 361 (2001) 267-273.
- ²² W. A. C. Passos, P. N. Lisboa-Filho, R. Caparroz, C. C. de Faria, P. C. Venturini, F.M. Araujo-Moreira, S. Sergeenkov, W.A. Ortiz, *Physica C* 354 (2001) 189.
- ²³ W. A. C. Passos, F. M. Araújo-Moreira, W. A. Ortiz, J. Appl. Phys. 87 (2000) 5555-5557
- ²⁴ W. A. C. Passos, P. N. Lisboa-Filho, W. A. Ortiz, *Physica C* 341-348 (2000) 2723-2724

- ²⁵ J. D. Jorgensen et al., Phys Rev. B 36 (1987) 5731.
- ²⁶ B. W. Veal et al., Phys Rev. B 42 (1990) 4770.
- ²⁷ J. D. Jorgensen et al., Physica C 167 (1990) 571.
- ²⁸ J. D. Jorgensen et al., Physica C 153 (1988) 578.
- ²⁹ R. J. Cava et al., Physica C 156 (1988) 523.
- ³⁰ R. J. Cava et al., Physica C 165 (1990) 419.
- ³¹ R. Beyers et al., Nature 340 (1989) 619.
- ³² V. G. Fleisher, R. Laiho, E. Lähderanta, Yu. P. Stepanov, K. B. Traito, Physica C 264 (1996) 295.
- ³³ D. M. Ginsberg, Physical Properties of High Temperature Superconductors II, World Scientific, (1990) p 141-144.
- ³⁴ M. F. Garbalkas, R. W. Green, R. H. Arendt e J. S. Kasper, Inorg. Chem. 27 (1988) 871.
- ³⁵ A. Santoro, S. Miraglia, F. Beech, S. A. Sunshine, D. W. Murphy, L. F. Schneemeyer e J. V. Waszczak, Mat. Res. Bull. 22 (1987) 1007.
- ³⁶ C. C. Torardi, E. M. McCarron, P. E. Bierstedt, A. W. Sleight e D. E. Cox, Solid State Commun. 64 (1987) 497.
- ³⁷ J. S. Swinnea e H. Steinfink, J. Mater. Res. 2 (1987) 424.
- ³⁸ R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak e D. Werder, Phys. Rev. B 36 (1987) 10
- ³⁹ J. J. Capponi, C. Chaillout, A. W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. L. Soubeyroux, J. L. Tholence e R. Tournier, Europhys. Lett. 3 (1987) 1301.
- ⁴⁰ F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro e R. S. Roth, Phys. Rev. B 35 (1987) 8778.
- ⁴¹ G. Calestani e C. Rizzoli, Nature, 328 (1987) 606.
- ⁴² D. E. Cox, A. R. Moodenbaugh, J. J. Hurst e R. H. Jones, J. Phys. Chem. Solids 49 (1988) 47.
- ⁴³ J. M. S. SKAKLE, *Materials Sci. Eng.* R23 (1998) 1.
- ⁴⁴ B. H. Moeckly, D. K. Lathrop e R. A. Buhrman Phys. Rev. B 47 (1993) 1.
- ⁴⁵ S. E. Russek, D. K. Lathrop, B. H. Moeckly, R. A. Buhrman, D. H. Shin e J. Silcox Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 1155.
- ⁴⁶ R. W. Cohen, B. Abeles Physical Review 168 (1967) 444.
- ⁴⁷ W. KraH, F. Baumann, Surface Science 106 (1981) 373.
- ⁴⁸ W. H. Li, C. C. Yang, F. C. Tsao, S. Y. Wu, P. J. Huang, M. K. Chung e Y. D. Yao Phys. Rev. B 72 (2005) 214516.
- ⁴⁹ L. Menon, D. Yu, P. F. Williams, S. Bandyopadhyay, Y. Liu, B. Jaiaram Solid State Commun. 117 (2001) 615.
- ⁵⁰ B. Mühlshlegel, Surface Science, 106 (1981) 350
- ⁵¹ B. Mühlshlegel, D. J. Scalapino, R. Denton, Physical Review B 6 (1972) 1767

- ⁵² A. Kawabata, *Surface Science* 106 (1981) 358.
- ⁵³ V. V. Moshchalkov, L. Glelen, C. Strunk, R. Jonckheere, X. Qiu, C. Van Haesendonck, Y. Bruynsraede, *Nature (London)*, 373 (1995) 319.
- ⁵⁴ C. N. R. Rao, R. Nagarajan and R. Vijayaraghavan, *Superconductor Science & Technology*, 6 (1993) 1.
- ⁵⁵ M. P. Pechini, U.S. Patent 3 330 (1967) 697.
- ⁵⁶ M. Kakihana, *Journal of Sol-Gel Technology*, 6 (1996) 7
- ⁵⁷ D. AMARAL, M. J. Saeki, P. N. Lisboa-Filho, Otimização das condições de síntese de amostras cerâmicas do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ através do Método Pechini, UNESP Bauru, Dissertação de Mestrado, 2007.
- ⁵⁸ L.-W. Tai, P. Lessing, *J. Mater. Sci*, 7 (1992) 502
- ⁵⁹ M. Motta, C. V. Deimling, M. J. Saeki e P. N. Lisboa-Filho, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 46, n. 2, (2008) 201-207.
- ⁶⁰ S. R. Sheen, D. H. Chen, Y Huang, M. K. Wu, Effects of solution pH on the synthesis of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconductor via an EDTA solution process. *Journal of Materials Science*, v32, (1997) 6681-6685.
- ⁶¹ Quantum Design, MPMS XL Hardware & Software Reference Manuals, San Diego, 2000.
- ⁶² J. Raittila, H. Huhtinen, P. Paturi, Yu. P. Stepanov, *Physica C* 371 (2002) 90–96.
- ⁶³ A. Teleki, R. Wengeler, L. Wengeler, H. Nirschl, S. E. Pratsinis, *Powder Technology*, 181 (2008) 292-300.
- ⁶⁴ S. Tsantilis, S.E. Pratsinis, Soft- and hard agglomerates aerosols made at high temperature, *Langmuir*, 20 (14) (2004) 5933-5939.
- ⁶⁵ C. V. Deimling, M. Motta, P. N. Lisboa-Filho, W. A. Ortiz, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (2008) e507-e509.
- ⁶⁶ W. A. C. Passos, F. M. Araujo-Moreira, W. A. Ortiz, *Journal of Applied Physics* 87, 9, (2000) 5555-5557.
- ⁶⁷ A. C. Larson and R. B. Von Dreele, General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (2004).
- ⁶⁸ W.S. Rasband, ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 1997-2009.
- ⁶⁹ J.R. Groza, *Nanostructured Materials*, 12 (1999) 987-992.
- ⁷⁰ Software Maple V, Release 4, marca registrada da © Waterloo Maple Inc., licenciado para toda a UFSCar.

**Apêndice A – Cálculo dos Termos de Magnetização
Segundo o Modelo Exponencial de Estado Crítico**

Conforme citado na Seção 1.4.2, a magnetização no **primeiro estágio** do **caso baixo** é calculada pela soma de três termos, M_1 , M_2 e M_3 , conforme descreve a Equação (A1).

$$M = M_1 + M_2 + M_3 \quad (\text{A1})$$

Esses três termos são obtidos a partir das integrais das contribuições locais da magnetização, conforme descrevem as Equações (A2 – A4),

$$M_1 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_0^{x_m} (cx' + b - a) \left[\int_{x_m}^{x_1} J_m(x) dx + \int_{x_1}^a J_1(x) dx \right] dx' \quad (\text{A2})$$

$$M_1 = -\frac{h}{G} \left[\frac{cx_m^2}{2} + (b-a)x_m \right]$$

$$M_2 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_m}^{x_1} (cx' + b - a) \left[\int_{x_1}^{x_1} J_m(x) dx + \int_{x_1}^a J_1(x) dx \right] dx' \quad (\text{A3})$$

$$M_2 = \frac{h}{G} \left[\frac{c(x_m^2 - x_1^2)}{2} + (b-a)x_m - (b-a)x_1 \right]$$

$$+ \frac{h_0^2 ca}{2pkG} \left[F_2^2 \left(\ln(F_2) - \left(\frac{1}{2} \right) \right) - F_3^2 \left(\ln(F_3) - \left(\frac{1}{2} \right) \right) \right]$$

$$+ \frac{h_0^2}{kG} \left[(c-1)a + b - \frac{cE_m h_0}{k} \right] [F_2 \ln(F_2) - F_2 - F_3 \ln(F_3) + F_3]$$

$$M_3 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_1}^a (cx' + b - a) \left[\int_{x_1}^a J_1(x) dx \right] dx' \quad (\text{A4})$$

$$M_3 = -\frac{h}{G} \left[ab + \left(\frac{c}{2} - 1 \right) a^2 - \frac{cx_1^2}{2} - (b-a)x_1 \right] + \frac{h_0^2 ca}{2pkG} \left[E^2 \left(\frac{h}{h_0} - \frac{1}{2} \right) - F_4^2 \left(\ln(F_4) - \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$- \frac{h_0^2}{kG} \left[(c-1)a + b + \frac{ch_0 E}{k} \right] \left[\frac{Eh}{h_0} - E - F_4 \ln(F_4) + F_4 \right]$$

onde:

$$G = \frac{ca^2}{2} + (b-a)a \quad (\text{A5})$$

$$F_2 = E_m - \frac{k(a-x_1)}{h_0} \quad (\text{A6})$$

$$F_3 = E_m - \frac{k(a-x_m)}{h_0} \quad (\text{A7})$$

$$F_4 = E + \frac{k(a-x_1)}{h_0} \quad (\text{A8})$$

No **segundo estágio** do **caso baixo**, a magnetização é calculada pela soma de quatro termos, M_4 , M_5 , M_6 , e M_7 , conforme descreve a Equação (A9).

$$M = M_4 + M_5 + M_6 + M_7 \quad (\text{A9})$$

Os termos M_4 , M_5 , M_6 , e M_7 são descritos pelas equações (A10 – A13),

$$M_4 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_0^{x_m} (cx' + b - a) \left[\int_{x_m}^{x_2} J_m(x) dx + \int_{x_2}^{x_3} J_2(x) dx + \int_{x_3}^a J_3(x) dx \right] dx' \quad (\text{A10})$$

$$M_4 = -\frac{h}{G} \left[\frac{cx_m^2}{2} + (b-a)x_m \right]$$

$$M_5 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_m}^{x_2} (cx' + b - a) \left[\int_{x'}^{x_2} J_m(x) dx + \int_{x_2}^{x_3} J_2(x) dx + \int_{x_3}^a J_3(x) dx \right] dx' \quad (\text{A11})$$

$$M_5 = \frac{h}{G} \left[\frac{c(x_m^2 - x_2^2)}{2} + (b-a)x_2 - (b-a)x_1 \right]$$

$$+ \frac{h_0^2 ca}{2pkG} \left[F_5^2 \left(\ln(F_5) - \left(\frac{1}{2} \right) \right) - F_3^2 \left(\ln(F_3) - \left(\frac{1}{2} \right) \right) \right]$$

$$+ \frac{h_0^2}{kG} \left[(c-1)a + b - \frac{cE_m h_0}{k} \right] [F_5 \ln(F_5) - F_5 - F_3 \ln(F_3) + F_3]$$

$$M_6 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_2}^{x_3} (cx' + b - a) \left[\int_{x'}^{x_3} J_2(x) dx + \int_{x_3}^a J_3(x) dx \right] dx' \quad (\text{A12})$$

$$M_6 = -\frac{h_0}{G} \left[\frac{h}{h_0} + \ln(F_6) \right] \left[\frac{cx_3^2}{2} + (b-a)x_3 - \frac{cx_2^2}{2} - (b-a)x_2 \right]$$

$$+ \frac{h_0^2}{kG} \left[\frac{ch_0}{k} + cx_3 + b - a \right] [1 - F_7 \ln(F_7) - F_7] - \frac{cah_0^2}{2pkG} \left[\frac{1}{2} + F_7 \left(\ln(F_7) - \frac{1}{2} \right) \right]$$

$$M_7 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_3}^a (cx' + b - a) \left[\int_{x'}^a J_3(x) dx \right] dx' \quad (\text{A13})$$

$$M_7 = -\frac{h_0}{G} \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a - \frac{cx_3^2}{2} - (b-a)x_3 \right]$$

$$- \frac{h_0^2 ca}{2pkG} \left[\frac{1}{E} \left(-\frac{h}{h_0} - \frac{1}{2} \right) + 2 \left(-\frac{1}{E} + \frac{ka}{h_0} \right) \left(-\frac{h}{Eh_0} - \frac{1}{E} + F_6 \ln(F_6) + F_6 \right) \right]$$

$$+ \frac{h_0^2 ca}{2pkG} F_6 \left[\ln(F_6) - \frac{1}{2} \right] + \frac{h_0^2 (b-a)}{kG} \left[F_6 \ln(F_6) - F_6 + \frac{h}{Eh_0} + \frac{1}{E} \right]$$

onde:

$$F_5 = E_m - \frac{k(a-x_2)}{h_0} \quad (\text{A14})$$

$$F_6 = \frac{1}{E} - \frac{k(a-x_3)}{h_0} \quad (\text{A15})$$

$$F_7 = 1 + \frac{k(x_3-x_2)}{h_0} \quad (\text{A16})$$

Apêndice B – Cálculo dos Termos de Magnetização Segundo o Modelo de Kim de Estado Crítico

Conforme citado na Seção 1.4.3, a magnetização no **primeiro estágio** do **caso baixo** é calculada pela soma de três termos, M_1 , M_2 e M_3 , descritos pelas Equações (B1 – B3).

$$M_1 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_0^{x_m} (cx' + b-a) \left[\int_{x_m}^{x_1} J_m(x) dx + \int_{x_1}^a J_1(x) dx \right] dx' \quad (B1)$$

$$M_1 = -\frac{h}{G} \left[\frac{cx_m^2}{2} + (b-a)x_m \right]$$

$$M_2 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_m}^{x_1} (cx' + b-a) \left[\int_{x'}^{x_1} J_m(x) dx + \int_{x_1}^a J_1(x) dx \right] dx' \quad (B2)$$

$$M_2 = \frac{1}{G} \left\{ \begin{array}{l} -(h_0 + h) \left[\frac{cx_1^2}{2} + (b-a)x_1 \right] + (h_0 + h) \left[\frac{cx_m^2}{2} + (b-a)x_m \right] \\ + \frac{(b-a)}{3k} \sqrt{[(h_0 + h_m)^2 - 2ka + 2kx_1]^3} \\ - \frac{(b-a)}{3k} \sqrt{[(h_0 + h_m)^2 - 2ka + 2kx_m]^3} \\ + \frac{c}{15k^2} [3kx_1 - (h_0 + h_m)^2 + 2ka] \sqrt{[(h_0 + h_m)^2 - 2ka + 2kx_1]^3} \\ - \frac{c}{15k^2} [3kx_m - (h_0 + h_m)^2 + 2ka] \sqrt{[(h_0 + h_m)^2 - 2ka + 2kx_m]^3} \end{array} \right\}$$

$$M_3 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_1}^a (cx' + b-a) \left[\int_{x'}^a J_1(x) dx \right] dx' \quad (B3)$$

$$M_3 = \frac{1}{G} \left\{ \begin{array}{l} (h_0 + h) \left[\frac{cx_1^2}{2} + (b-a)x_1 \right] - (h_0 + h) \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right] \\ + \frac{(b-a)}{3k} \sqrt{[(h_0 + h)^2 + 2ka - 2kx_1]^3} - \frac{(b-a)}{3k} (h_0 + h)^3 \\ + \frac{c}{15k^2} [-5ka - (h_0 + h)^2] (h_0 + h)^3 \\ + \frac{c}{15k^2} [3kx_1 + (h_0 + h)^2 + 2ka] \sqrt{[(h_0 + h)^2 + 2ka - 2kx_1]^3} \end{array} \right\}$$

Nas equações acima, c é uma constante relacionada com a área A da amostra, descrita pela Equação (B4)

$$A = 2ca^2 + 4(b-a)a \quad (B4)$$

Os quatro termos que definem a magnetização no **segundo estágio** do **caso baixo** são:

$$M_4 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_0^{x_m} (cx' + b-a) \left[\int_{x_m}^{x_2} J_m(x) dx + \int_{x_2}^{x_3} J_2(x) dx + \int_{x_3}^a J_3(x) dx \right] dx' \quad (B5)$$

$$M_4 = -\frac{h}{G} \left[\frac{cx_m^2}{2} + (b-a)x_m \right]$$

$$M_5 =$$

$$\left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_m}^{x_2} (cx' + b - a) \left[\int_{x'}^{x_2} J_m(x) dx + \int_{x_2}^{x_3} J_2(x) dx + \int_{x_3}^a J_3(x) dx \right] dx' \quad (\text{B6})$$

$$M_5 = \frac{1}{G} \left\{ \begin{array}{l} -(h_0 + h) \left[\frac{cx_2^2}{2} + (b-a)x_2 \right] + (h_0 + h) \left[\frac{cx_m^2}{2} + (b-a)x_m \right] \\ + \frac{(b-a)}{3k} \sqrt{[(h_0 + h_m)^2 - 2ka + 2kx_2]^3} \\ - \frac{(b-a)}{3k} \sqrt{[(h_0 + h_m)^2 - 2ka + 2kx_m]^3} \\ + \frac{c}{15k^2} [3kx_2 - (h_0 + h_m)^2 + 2ka] \sqrt{[(h_0 + h_m)^2 - 2ka + 2kx_2]^3} \\ - \frac{c}{15k^2} [3kx_m - (h_0 + h_m)^2 + 2ka] \sqrt{[(h_0 + h_m)^2 - 2ka + 2kx_m]^3} \end{array} \right\}$$

$$M_6 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_2}^{x_3} (cx' + b - a) \left[\int_{x'}^{x_3} J_2(x) dx + \int_{x_3}^a J_3(x) dx \right] dx' \quad (\text{B7})$$

$$M_6 = \frac{1}{G} \left\{ \begin{array}{l} -(h_0 + h) \left[\frac{cx_3^2}{2} + (b-a)x_3 \right] + (h_0 + h) \left[\frac{cx_2^2}{2} + (b-a)x_2 \right] \\ - \frac{(b-a)}{3k} (h_0)^3 + \frac{(b-a)}{3k} \sqrt{[h_0^2 + 2kx_3 - 2kx_2]^3} \\ - \frac{c}{15k^2} [5kx_2 + h_0^2] (h_0)^3 \\ + \frac{c}{15k^2} [3kx_2 + h_0^2 + 2kx_3] \sqrt{[h_0^2 + 2kx_3 - 2kx_2]^3} \end{array} \right\}$$

$$M_7 = \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right]^{-1} \int_{x_3}^a (cx' + b - a) \left[\int_{x'}^a J_3(x) dx \right] dx' \quad (\text{B8})$$

$$M_7 = \frac{1}{G} \left\{ \begin{array}{l} -(h_0 - h) \left[\frac{cx_3^2}{2} + (b-a)x_3 \right] + (h_0 - h) \left[\frac{ca^2}{2} + (b-a)a \right] \\ + \frac{(b-a)}{3k} \sqrt{[(h_0 - h)^2 - 2ka + 2kx_3]^3} - \frac{(b-a)}{3k} (h_0 - h)^3 \\ - \frac{c}{15k^2} [5ka - (h_0 - h)^2] (h_0 - h)^3 \\ + \frac{c}{15k^2} [3kx_3 - (h_0 - h)^2 + 2ka] \sqrt{[(h_0 - h)^2 - 2ka + 2kx_3]^3} \end{array} \right\}$$

Apêndice C – Programa que Calcula κ de Ginzburg-Landau

Programa que Calcula Kappa GL Brandt Compilado por CVDeimling

```
> restart;  
Digits:=20;
```

Parâmetros iniciais

```
> hc1:=7.29;  
hc2:=138409.22;
```

```
hc1 := 7.29
```

```
hc2 := 1.3840922 105
```

Primeira interação

```
> k := evalf(1/sqrt(2));
```

```
passo := 0.1;
```

```
A(k):=(hc2/(2*(k^2)))*(ln(k)+(0.5+((1+ln(2))/(2*k-(2^0.5)+2))))-hc1:
```

```
condição:=evalf(%);
```

```
> while (condição > 0.000001) do
```

```
k := k + passo;
```

```
A(k):=(hc2/(2*(k^2)))*(ln(k)+(0.5+((1+ln(2))/(2*k-(2^0.5)+2))))-hc1:
```

```
condição:=evalf(%);
```

```
if (condição<0) then
```

```
k:=k-passo;
```

```
passo:=passo/2;
```

```
A(k):=(hc2/(2*(k^2)))*(ln(k)+(0.5+((1+ln(2))/(2*k-(2^0.5)+2))))-hc1:
```

```
condição:=evalf(%);
```

```
end if:
```

```
k;
```

```
end do;
```

**Apêndice D – Programa que Simula χ_{ac} x h pelo
Modelo Exponencial de Estado Crítico**

Programa de ajuste de chi-ac x h
Modelo Exponencial de Estado Crítico MMQ
Compilado por Cesar Vanderlei Deimling
Aluno de Doutorado do GSM
Universidade Federal de São Carlos

> restart;

Digits:=20;

Entrada de dados da simulação:

hp, campo de penetração total em (A/m); conversão 1 Oe = 1000/4*Pi A/m

fg, fração granular que varia de 0 até 1

transição, constante que controla a transição intra (1), ou intergranular (2)

> hp:=338;

fg:=0.05;

transicao:=2;

hp := 338

fg := 0.05

Entrada de dados da amostra:

Área da amostra cilíndrica em (m²);

bb, é o comprimento da amostra;

aa, é o raio ou a largura da amostra.

> aa:=2.24e-3:

bb:=2.24e-3:

area:=evalf(Pi*(aa^2));

cc:=(area-4*aa*(bb-aa))/(2*aa*aa):

g:=(cc*(aa^2)/2)+(bb-aa)*aa:

Leitura de arquivo de entrada. Lembrar sempre de trocar vírgula por ponto e normalizar a suscetibilidade χ' e χ'' de modo que χ' inicial = -1. A sequência de coluna é: h , χ' e χ'' .

> data:=readdata('D:/Programa de Ajuste de Chi ac/Modelo Exponencial Maple/Modelo Exp Chi-ac MMQ/data.dat',float,5):

Low Loop

Usado quando o campo é menor que h_p

> lowloop:=proc(angulo,hm)

local soma,h,e,em,xm,x1,x2,x3,f2,f3,f4,f5,f6,f7,
termo1,termo2,termo3,termo4,termo5,termo6,termo7;

global mm1,mm2;

h:=(hm*cos(angulo));

e:=exp(h/ho);

em:=exp(hm/ho);

xm:=aa-(ho*(em-1)/k);

f3:=em-(k*(aa-xm)/ho);

Condição do estágio low I

if ((0 <= h) and (h <= hm)) then

$$x1 := aa - (ho * (em - e) / (2 * k));$$

$$f2 := em - (k * (aa - x1) / ho);$$

$$f4 := e + (k * (aa - x1) / ho);$$

$$\text{termo1} := -h * (cc * 0.5 * (xm^2) + (bb - aa) * xm) / g;$$

$$\begin{aligned} \text{termo2} := & (-h * (cc * 0.5 * (x1^2) + (bb - aa) * x1 - cc * 0.5 * (xm^2) \\ & - (bb - aa) * xm) / g) + ((ho^2) * cc * aa * ((f2^2) * (\ln(f2) \\ & - 0.5) - (f3^2) * (\ln(f3) - 0.5)) / (2 * p * k * g)) + ((ho^2) \\ & * (((cc - 1) * aa) + bb - (cc * em * ho / k)) * (f2 * \ln(f2) - f2 - (f3 * \\ & \ln(f3)) + f3) / (k * g)); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{termo3} := & (-h * (aa * bb + ((cc / 2) - 1) * (aa^2) - 0.5 * cc * (x1^2) - (bb - aa) \\ & * x1) / g) + ((ho^2) * cc * aa * ((e^2) * ((h / ho) - 0.5) - (f4^2) \\ & * (\ln(f4) - 0.5)) / (2 * p * k * g)) - ((ho^2) * ((cc - 1) * aa + bb + (cc * \\ & ho * e / k)) * ((e * h / ho) - e - f4 * \ln(f4) + f4) / (k * g)); \end{aligned}$$

$$\text{soma} := \text{termo1} + \text{termo2} + \text{termo3};$$

end if;

Condição do estágio low II

if (((-hm) <= h) and (h < 0)) then

$$x2 := aa - ho * (1 / e + em - 2) / (2 * k);$$

$$x3 := aa - ho * (1 / e - 1) / k;$$

$$f5 := em - k * (aa - x2) / ho;$$

$$f6 := 1 / e - k * (aa - x3) / ho;$$

$$f7 := 1 + k * (x3 - x2) / ho;$$

$$\text{termo4} := -h * (cc * 0.5 * (xm^2) + (bb - aa) * xm) / g;$$

$$\begin{aligned} \text{termo5} := & (- (h / g) * (cc * 0.5 * (x2^2) + (bb - aa) * x2 - cc * 0.5 * \\ & (xm^2) - (bb - aa) * xm)) + (cc * (ho^2) * aa / (2 * p * k * g)) * \\ & ((f5^2) * (\ln(f5) - 0.5) - (f3^2) * (\ln(f3) - 0.5)) + \\ & ((ho^2) / (k * g)) * ((cc - 1) * aa + bb - (cc * ho * em / k)) * \\ & (f5 * \ln(f5) - f5 - f3 * \ln(f3) + f3); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{termo6} := & ((ho / g) * ((-h / ho) - \ln(f6)) * (cc * 0.5 * (x3^2) + (bb - aa) * \\ & x3 - cc * 0.5 * (x2^2) - (bb - aa) * x2)) + ((ho^2) / (k * g)) * \\ & ((cc * ho / k) + cc * x3 + bb - aa) * (1 + f7 * \ln(f7) - f7) - ((ho^2) \\ & * cc * aa / (2 * p * k * g)) * (0.5 + (f7^2) * (\ln(f7) - 0.5)); \end{aligned}$$

$$\text{termo7} := (- (h / g) * (cc * 0.5 * (aa^2) + (bb - aa) * aa - cc * 0.5 * (x3^2)$$

```

-(bb-aa)*x3)) - (cc*(ho^2)*aa/(2*p*k*g)) * ((1/(e^2))
*((-h/ho)-0.5)+2*((-1/e)+(k*aa/ho))*((-1/e)*(h/ho)
-(1/e)-f6*ln(f6)+f6)-(f6^2)*(ln(f6)-0.5)) + ((ho^2)*
(bb-aa)/(k*g))*(f6*ln(f6)-f6+(1/e)*(h/ho)+(1/e));

```

```
soma := termo4 + termo5+ termo6 + termo7;
```

```
end if:
```

```

mm1:=soma*cos(angulo);
mm2:=soma*sin(angulo);

```

```
end:
```

Medium Loop

Usado quando o campo é intermediário, $h_p < h < (h_m = h_{mm})$

```
> mediumloop:=proc(angulo,hm)
```

```

local soma,h,e,em,x1,x2,x3,f2,f3,f4,f5,f6,f7,
termo2,termo3,termo5,termo6,termo7,hprm;

```

```
global mm1,mm2;
```

```

h:=(hm*cos(angulo));
e:=exp(h/ho);
em:=exp(hm/ho);

```

Condição do estágio medium I

```
if ( (0 <= h) and (h <= hm) ) then
```

```

x1:=aa-ho*(em-e)/(2*k);
f2:=em-k*(aa-x1)/ho;
f3:=em-k*(aa)/ho;
f4:=e+k*(aa-x1)/ho;

```

```

termo2 := (-h*(cc*0.5*(x1^2)+(bb-aa)*x1)/g) + ((ho^2)*
cc*aa*((f2^2)*(ln(f2)-0.5)-(f3^2)*(ln(f3)-0.5))
/(2*p*k*g)) + (ho^2)*((cc-1)*aa+bb-(cc*em*ho/k))
*(f2*ln(f2)-f2-f3*ln(f3)+f3)/(k*g);

```

```

termo3 := (-h*(aa*bb+((cc/2)-1)*(aa^2)-0.5*cc*(x1^2)-(bb-aa)
*x1)/g) + ((ho^2)*cc*aa*((e^2)*((h/ho)-0.5)-(f4^2)
*(ln(f4)-0.5))/(2*p*k*g)) - ((ho^2)*((cc-1)*aa+bb+
(cc*ho*e/k))*((e*h/ho)-e-f4*ln(f4)+f4)/(k*g));

```

```
soma := termo2 + termo3;
```

end if:

if $((2-em+2*p)>0)$ then

hprm: campo de penetração total reversa, sempre negativo nessa situação.

hprm:=-ho*ln(2-em+2*p);

Condição do estágio medium II

if $(hprm \leq h)$ and $(h < 0)$ then

x2:=aa-ho*((1/e)+em-2)/(2*k);

x3:=aa-ho*(1/e-1)/k;

f3:=em-k*(aa)/ho;

f5:=em-k*(aa-x2)/ho;

f6:=1/e-k*(aa-x3)/ho;

f7:=1+k*(x3-x2)/ho;

termo5 := $(-h/g)*(cc*0.5*(x2^2)+(bb-aa)*x2) + (cc*(ho^2)*aa/(2*p*k*g))*((f5^2)*ln(f5)-0.5)-(f3^2)*ln(f3)-0.5) + ((ho^2)/(k*g))*((cc-1)*aa+bb-cc*ho*em/k)*(f5*ln(f5)-f5-f3*ln(f3)+f3);$

termo6 := $((ho/g)*((-h/ho)-ln(f6))*(cc*0.5*(x3^2)+(bb-aa)*x3-cc*0.5*(x2^2)-(bb-aa)*x2) + ((ho^2)/(k*g))*((cc*ho/k)+cc*x3+bb-aa)*(1+f7*ln(f7)-f7) - ((ho^2)*cc*aa/(2*p*k*g))*(0.5+(f7^2)*ln(f7)-0.5));$

termo7 := $(-h/g)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa-cc*0.5*(x3^2)-(bb-aa)*x3) - (cc*(ho^2)*aa/(2*p*k*g)) * ((1/(e^2))*((-h/ho)-0.5)+2*((-1/e)+(k*aa/ho))*((-1/e)*(h/ho)-(1/e)-f6*ln(f6)+f6)-(f6^2)*ln(f6)-0.5) + ((ho^2)*(bb-aa)/(k*g))*(f6*ln(f6)-f6+(1/e)*(h/ho)+(1/e));$

soma := termo5 + termo6 + termo7;

end if:

Condição do estágio medium III

if $((-hp) \leq h)$ and $(h < hprm)$ then

x3:=aa-ho*(1/e-1)/k;

f6:=1/e-k*(aa-x3)/ho;

f7:=1+k*(x3)/ho;

termo6 := $(ho/g)*((-h/ho)-ln(f6))*(cc*0.5*(x3^2)+(bb-aa)*x3) + ((ho^2)/(k*g))*((cc*ho/k)+cc*x3+bb-aa)*$

```

(1+f7*ln(f7)-f7) - ((ho^2)*cc*aa/(2*p*k*g))*
(0.5+(f7^2)*(ln(f7)-0.5));

termo7 := (-(h/g)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa-cc*0.5*(x3^2)
-(bb-aa)*x3) - (cc*(ho^2)*aa/(2*p*k*g) * ((1/(e^2))
*((-h/ho)-0.5)+2*((-1/e)+(k*aa/ho))*((-1/e)*(h/ho)
-(1/e)-f6*ln(f6)+f6)-(f6^2)*(ln(f6)-0.5)) + ((ho^2)*
(bb-aa)/(k*g))*(f6*ln(f6)-f6+(1/e)*(h/ho)+(1/e));

soma := termo6+termo7;

end if:
end if:

```

Condição do estágio medium IV

```
if ( ((-hm) <= h) and (h < (-hp)) ) then
```

```
f6:=1/e-k*(aa)/ho;
```

```
soma := (-(h/g)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa) - (cc*(ho^2)*
aa/(2*p*k*g))*((1/(e^2))*((-h/ho)-0.5)+2*((-1/e)+
(k*aa/ho))*((-1/e)*(h/ho)-(1/e)-f6*ln(f6)+f6)-
(f6^2)*(ln(f6)-0.5)) + ((ho^2)*(bb-aa)/(k*g))*
(f6*ln(f6)-f6+(1/e)*(h/ho)+1/e);
```

```
end if:
```

```
mm1:=soma*cos(angulo);
```

```
mm2:=soma*sin(angulo);
```

```
end:
```

High Loop

Usado quando o campo é alto, $h > (h_m^* = h_{mm})$

```
> highloop:=proc(angulo,hm)
```

```
local soma,h,e,em,x1,x3,f2,f3,f4,f6,f7,
termo1,termo2,termo3,termo6,termo7,hprh;
```

```
global mm1,mm2;
```

```
h:=(hm*cos(angulo));
```

```
e:=exp(h/ho);
```

```
em:=exp(hm/ho);
```

```
if ( (em-2*p)>0 ) then
```


hprh: campo de penetração total reversa, sempre positivo nessa situação.

$$\text{hprh} := \text{ho} * \ln(\text{em} - 2 * \text{p});$$

Condição do estágio high I

if ((hprh <= h) and (h <= hm)) then

$$\text{x1} := \text{aa} - \text{ho} * (\text{em} - \text{e}) / (2 * \text{k});$$

$$\text{f2} := \text{em} - \text{k} * (\text{aa} - \text{x1}) / \text{ho};$$

$$\text{f3} := \text{em} - \text{k} * (\text{aa}) / \text{ho};$$

$$\text{f4} := \text{e} + \text{k} * (\text{aa} - \text{x1}) / \text{ho};$$

$$\begin{aligned} \text{termo2} := & (-\text{h} * (\text{cc} * 0.5 * (\text{x1}^2) + (\text{bb} - \text{aa}) * \text{x1}) / \text{g}) + ((\text{ho}^2) * \\ & \text{cc} * \text{aa} * ((\text{f2}^2) * (\ln(\text{f2}) - 0.5) - (\text{f3}^2) * (\ln(\text{f3}) - 0.5)) \\ & / (2 * \text{p} * \text{k} * \text{g})) + (\text{ho}^2) * ((\text{cc} - 1) * \text{aa} + \text{bb} - (\text{cc} * \text{em} * \text{ho} / \text{k})) \\ & * (\text{f2} * \ln(\text{f2}) - \text{f2} - \text{f3} * \ln(\text{f3}) + \text{f3}) / (\text{k} * \text{g}); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{termo3} := & (-\text{h} * (\text{aa} * \text{bb} + ((\text{cc} / 2) - 1) * (\text{aa}^2) - 0.5 * \text{cc} * (\text{x1}^2) - (\text{bb} - \text{aa}) \\ & * \text{x1}) / \text{g}) + ((\text{ho}^2) * \text{cc} * \text{aa} * ((\text{e}^2) * ((\text{h} / \text{ho}) - 0.5) - (\text{f4}^2) \\ & * (\ln(\text{f4}) - 0.5)) / (2 * \text{p} * \text{k} * \text{g})) - ((\text{ho}^2) * ((\text{cc} - 1) * \text{aa} + \text{bb} + \\ & (\text{cc} * \text{ho} * \text{e} / \text{k})) * ((\text{e} * \text{h} / \text{ho}) - \text{e} - \text{f4} * \ln(\text{f4}) + \text{f4}) / (\text{k} * \text{g})); \end{aligned}$$

$$\text{soma} := \text{termo2} + \text{termo3};$$

end if;

Condição do estágio high II

if ((0 <= h) and (h < hprh)) then

$$\text{f4} := \text{e} + \text{k} * (\text{aa}) / \text{ho};$$

$$\begin{aligned} \text{soma} := & (-\text{h} * (\text{aa} * \text{bb} + ((\text{cc} / 2) - 1) * (\text{aa}^2)) / \text{g}) + ((\text{ho}^2) * \text{cc} * \text{aa} \\ & * ((\text{e}^2) * ((\text{h} / \text{ho}) - 0.5) - (\text{f4}^2) * (\ln(\text{f4}) - 0.5)) / \\ & (2 * \text{p} * \text{k} * \text{g})) - (\text{ho}^2) * ((\text{cc} - 1) * \text{aa} + \text{bb} + (\text{cc} * \text{ho} * \text{e} / \text{k})) * \\ & ((\text{e} * \text{h} / \text{ho}) - \text{e} - \text{f4} * \ln(\text{f4}) + \text{f4}) / (\text{k} * \text{g}); \end{aligned}$$

end if;

end if;

Condição do estágio high III

if (((-hp) <= h) and (h < 0)) then

$$\text{x3} := \text{aa} - \text{ho} * (1 / \text{e} - 1) / \text{k};$$

$$\text{f6} := 1 / \text{e} - \text{k} * (\text{aa} - \text{x3}) / \text{ho};$$

$$\text{f7} := 1 + \text{k} * (\text{x3}) / \text{ho};$$

```

termo6 := (ho/g)*((-h/ho)-ln(f6))*(cc*0.5*(x3^2)+(bb-aa)
*x3) + ((ho^2)/(k*g))*((cc*ho/k)+cc*x3+bb-aa)*
(1+f7*ln(f7)-f7) - ((ho^2)*cc*aa/(2*p*k*g))*
(0.5+(f7^2)*(ln(f7)-0.5));

```

```

termo7 := (-h/g)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa-cc*0.5*(x3^2)
-(bb-aa)*x3) - (cc*(ho^2)*aa/(2*p*k*g)) * ((1/(e^2))
*(-h/ho)-0.5)+2*((-1/e)+(k*aa/ho))*((-1/e)*(h/ho)
-(1/e)-f6*ln(f6)+f6)-(f6^2)*(ln(f6)-0.5) + ((ho^2)*
(bb-aa)/(k*g))*(f6*ln(f6)-f6+(1/e)*(h/ho)+(1/e));

```

```
soma := termo6 + termo7;
```

```
end if;
```

Condição do estágio high IV

```
if ( ((-hm) <= h) and (h < (-hp)) ) then
```

```
f6:=1/e-k*(aa)/ho;
```

```
soma := (-h/g)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa) - (cc*(ho^2)*
aa/(2*p*k*g))*((1/(e^2))*((-h/ho)-0.5)+2*((-1/e)+
(k*aa/ho))*((-1/e)*(h/ho)-(1/e)-f6*ln(f6)+f6)-
(f6^2)*(ln(f6)-0.5)) + ((ho^2)*(bb-aa)/(k*g))*
(f6*ln(f6)-f6+(1/e)*(h/ho)+1/e);
```

```
end if;
```

```
mm1 := soma*cos(angulo);
```

```
mm2 := soma*sin(angulo);
```

```
end;
```

A Integral de Simpson do Campo de Excitação

Para cada incremento do ângulo que vai de 0 até pi, um novo h é gerado e as condições de penetração reversa devem ser re-testadas.

tpi é o passo de integração;

n é o numero de pontos de integração, onde a e b são os limites da integral;

Definições de campos críticos de penetração e algumas constantes independentes dos dados de entrada:

p, parâmetro que determina quão estreita é a distribuição de corrente;

ho, é uma constante relacionada com o campo;

k, é uma constante relacionada com a densidade de corrente;

hmm, campo de penetração total reversa, ou seja, no centro da amostra haverá um campo = hp;

g, é uma constante de simplificação de expressão.

```

> integra:=proc(pa)
local
tpi,b,a,n,x1,x2,i,s1,s2,r1,r2,u1,u2,t,pp,ii1,kk1,qui1lm,qui2lm,ii2,kk2,ii3,kk3,qui1l,qui2l;
global simula,p,ho,k,hmm,hm;

p:=pa;
ho:=hp/ln(p+1);
k:=(ho*p)/aa;
hmm:=ho*ln(1+2*p);

tpi:=0.01;
b:=3.14;
a:=0;
n:=(b-a)/tpi;
x1:=n/2;
x2:=(n/2)-1;

for i from 1 to nops( data )
do
hm:=data[i][1];

s1:=0;
s2:=0;
r1:=0;
r2:=0;
u1:=0;
u2:=0;

A integral do Low Loop

if (hm <= hp) then

lowloop(a,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;

lowloop(b,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;

Contribuição dos termos ímpares
t:=0;
pp:=0;
for ii1 from 1 to x1
do
pp:=a+(2*t+1)*tpi;
lowloop(pp,hm);
r1:=r1+4*(tpi/3)*mm1;

```

```

r2:=r2+4*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;

```

Contribuição dos termos pares

```

t:=1;
pp:=0;
for kk1 from 1 to x2
do
pp:=a+(2*t*tpi);
lowloop(pp,hm);
u1:=u1+2*(tpi/3)*mm1;
u2:=u2+2*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;

```

```

qui1lm:=(2/(Pi*hm))*(s1+r1+u1);
qui2lm:=(2/(Pi*hm))*(s2+r2+u2);

```

```

end if;

```

A integral do Medium Loop

```

if ( (hp < hm) and (hm <= hmm) ) then

```

```

mediumloop(a,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;

```

```

mediumloop(b,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;

```

Contribuição dos termos ímpares

```

t:=0;
pp:=0;
for ii2 from 1 to x1 by 1
do
pp:=a+(2*t+1)*tpi;
mediumloop(pp,hm);
r1:=r1+4*(tpi/3)*mm1;
r2:=r2+4*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;

```

Contribuição dos termos pares

```

t:=1;
pp:=0;
for kk2 from 1 to x2 by 1

```

```

do
pp:=a+(2*t*tpi);
mediumloop(pp,hm);
u1:=u1+2*(tpi/3)*mm1;
u2:=u2+2*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;

qui1lm:=(2/(Pi*hm))*(s1+r1+u1);
qui2lm:=(2/(Pi*hm))*(s2+r2+u2);

end if;

```

A integral do High Loop

```

if (hm > hmm) then

highloop(a,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;

highloop(b,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;

```

Contribuição dos termos ímpares

```

t:=0;
pp:=0;
for ii3 from 1 to x1 by 1
do
pp:=a+(2*t+1)*tpi;
highloop(pp,hm);
r1:=r1+4*(tpi/3)*mm1;
r2:=r2+4*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;

```

Contribuição dos termos pares

```

t:=1;
pp:=0;
for kk3 from 1 to x2 by 1
do
pp:=a+(2*t*tpi);
highloop(pp,hm);
u1:=u1+2*(tpi/3)*mm1;
u2:=u2+2*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;

```

```
qui1lm:=(2/(Pi*hm))*(s1+r1+u1);
qui2lm:=(2/(Pi*hm))*(s2+r2+u2);
```

```
end if;
```

Tipo de transição inter ou intragranular

```
if (transicao = 1) then
```

```
    qui1l:=(fg)*qui1lm;
    qui2l:=(fg)*qui2lm;
```

```
else
```

```
    qui1l:=-fg+(1-fg)*qui1lm;
    qui2l:=(1-fg)*qui2lm;
```

```
end if;
```

```
simula[i,1]:= hm;
simula[i,2]:= evalf(qui1l);
simula[i,3]:= evalf(qui2l);
simula[i,4]:= p;
```

```
end do:
```

```
end:
```

Mínimos Quadrados em "p"

Cálculo da diferença quadrática

```
> erro:=proc()
local i;
global errox;

errox:=0;
for i from 1 to nops( data )
do
errox:=errox+((data[i][2]-simula[i,2])^2);
end do;
end:
```

Método de minimização de erro, com passo decrescente.

```
> p1:=0.5;
passo:=20.0;
while (passo > 1.000000002) do

passo:=sqrt(sqrt(passo));

pp1:=p1;
integra(p1):
```

```

erro1:=erro();
p2:=p1*passo;
pp2:=p2;
integra(p2);
erro2:=erro();

if (erro2 > erro1) then
p2:=p1;
p1:=p1/passo;
else
p1:=p2;
p2:=p2*passo;
end if;

difin:=erro2-erro1;
dif:=difin;

while ( (difin/dif)>0 ) do

difin:=dif;

pp1:=p1;
integra(p1);
erro1:=erro();
pp2:=p2;
integra(p2);
erro2:=erro();

if (erro2 > erro1) then
p2:=p1;
p1:=p1/passo;
else
p1:=p2;
p2:=p2*passo;
end if;

dif:=erro2-erro1;

end do;

if (difin < 0) then
p1:=pp1;
else
p1:=pp2;
end if;

end do;

```

Salvando os Dados

```
> Digits:=14:
for i from 1 to nops( data )
do
simula[i,5]:= hp;
simula[i,6]:= fg;
end do:
simulac:=[seq([simula[i,1],simula[i,2],simula[i,3],simula[i,4],simula[i,5],simula[i,6]],i=1..
nops(data))]:
writedata(`D:/Programa de Ajuste de Chi ac/Modelo Exponencial Maple/Modelo Exp Chi-
ac MMQ/simulacao.dat`,simulac):
```


**Apêndice E – Programa que Simula χ_{ac} x h pelo
Modelo de Kim de Estado Crítico**

Programa de ajuste de chi-ac x h
Modelo de Kim MMQ
Compilado por Cesar Vanderlei Deimling
Aluno de Doutorado do GSM
Universidade Federal de São Carlos

> restart;

Digits:=25:

Entrada de dados da simulação:

hp, campo de penetração total em (A/m); conversão 1 Oe = 1000/4*Pi A/m

fg, fração granular que varia de 0 até 1

transição, constante que controla a transição intra (1), ou intergranular (2)

> hp:=196;

fg:=0.33;

transicao:=2:

hp := 196

fg := 0.33

Entrada de dados:

Área da amostra cilíndrica em (m²);

bb, é o comprimento da amostra;

aa, é o raio, ou a largura da amostra.

> aa:=1.5e-3:

bb:=1.5e-3:

area:=evalf(Pi*(aa²));

cc:=(area-4*aa*(bb-aa))/(2*aa*aa):

g:=(cc*(aa²)/2)+(bb-aa)*aa:

Leitura de arquivo de entrada. Lembrar sempre de trocar vírgula por ponto e normalizar a suscetibilidade χ' e χ'' de modo que χ' inicial = -1. A sequência de coluna é: h , χ' e χ'' .

> data:=readdata('D:/Programa de Ajuste de Chi ac/Modelo de Kim Maple/Modelo de Kim MMQ Chiac/data.dat',float,5):

Low Loop

Usado quando o campo é menor que h_p

> lowloop:=proc(angulo,hm)

local soma,h,xm,x1,x2,x3,termo1,termo2,termo3,termo4,termo5,termo6,termo7;

global mm1,mm2;

h:=hm*cos(angulo);

xm:=aa-(((ho+hm)²)-(ho²))/(2*k);

Condição do estágio low I

if ((0 <= h) and (h <= hm)) then

x1:=aa-(((ho+hm)^2)-((ho+h)^2))/(4*k);

termo1 := -h*(cc*0.5*(xm^2)+(bb-aa)*xm)/g;

termo2 := ((ho+h)*(cc*0.5*(xm^2)+(bb-aa)*xm-cc*0.5*(x1^2)-(bb-aa)*x1)/g
+ ((bb-aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*x1)^1.5)/(3*k*g)) - ((bb-aa)*((
(ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*xm)^1.5)/(3*k*g)) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x1-
(ho+hm)^2)+2*k*aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*x1)^1.5) - (3*k*xm-((ho+hm)
^2)+2*k*aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*xm)^1.5));

termo3 := ((ho+h)*(cc*0.5*(x1^2)+(bb-aa)*x1-cc*0.5*(aa^2)-(bb-aa)*aa)/g
+ ((bb-aa)*(((ho+h)^2)+2*k*aa-2*k*x1)^1.5)/(3*k*g)) - ((bb-aa)*((ho+h)
^3)/(3*k*g)) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x1+((ho+h)^2)+2*k*aa)*(((ho+h)^2)+
2*k*aa-2*k*x1)^1.5) - (5*k*aa+((ho+h)^2))*((ho+h)^3));

soma := termo1 + termo2 + termo3;

end if;

Condição do estágio low II

if (((-hm) <= h) and (h < 0)) then

x2:=aa-(((ho+hm)^2)+((ho-h)^2)-2*(ho^2))/(4*k);

x3:=aa-(((ho-h)^2)-(ho^2))/(2*k);

termo4 := -h*(cc*0.5*(xm^2)+(bb-aa)*xm)/g;

termo5 := ((ho+h)*(cc*0.5*(xm^2)+(bb-aa)*xm-cc*0.5*(x2^2)-(bb-aa)*x2)/g
+ ((bb-aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*x2)^1.5)/(3*k*g)) - ((bb-aa)*((
(ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*xm)^1.5)/(3*k*g)) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x2-
(ho+hm)^2)+2*k*aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*x2)^1.5) - (3*k*xm-
(ho+hm)^2)+2*k*aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*xm)^1.5));

termo6 := ((ho+h)*(cc*0.5*(x2^2)+(bb-aa)*x2-cc*0.5*(x3^2)-(bb-aa)*x3)/g
+ ((bb-aa)*(((ho^2)+2*k*x3-2*k*x2)^1.5)/(3*k*g)) - ((bb-aa)*((ho^3)/
(3*k*g)) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x2+(ho^2)+2*k*x3)*(((ho^2)+2*k*x3-
2*k*x2)^1.5) - (5*k*x3+(ho^2))*((ho^3))));

termo7 := ((ho-h)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa-cc*0.5*(x3^2)-(bb-aa)*x3)/g
+ ((bb-aa)*(((ho-h)^2)-2*k*aa+2*k*x3)^1.5)/(3*k*g)) - ((bb-aa)*((ho-h)
^3)/(3*k*g)) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x3-((ho-h)^2)+2*k*aa)*(((ho-h)
^2)-2*k*aa+2*k*x3)^1.5) - (5*k*aa-((ho-h)^2))*((ho-h)^3));

soma := termo4 + termo5 + termo6 + termo7;

end if;

```
mm1:=soma*cos(angulo);
mm2:=soma*sin(angulo);
```

```
end:
```

Medium Loop

Usado quando o campo é intermediário, $h_p < h < (h_m^* = h_{mm})$

```
> mediumloop:=proc(angulo,hm)
```

```
local soma,h,x1,x2,x3,termo2,termo3,termo5,termo6,termo7,hprm;
```

```
global mm1,mm2;
```

```
h:=(hm*cos(angulo));
```

Condição do estágio medium I

```
if ( (0 <= h) and (h <= hm) ) then
```

```
x1:=aa-(((ho+hm)^2)-((ho+h)^2))/(4*k);
```

```
termo2 := (- (ho+h)*(cc*0.5*(x1^2)+(bb-aa)*x1)/g) + ((bb-aa)*(((ho+hm)^2)
-2*k*aa+2*k*x1)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa)^1.5)/
(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x1-((ho+hm)^2)+2*k*aa)*(((ho+hm)^2)
-2*k*aa+2*k*x1)^1.5) - (2*k*aa-((ho+hm)^2))*(((ho+hm)^2)-2*k*aa)^1.5);
```

```
termo3 := ((ho+h)*(cc*0.5*(x1^2)+(bb-aa)*x1-cc*0.5*(aa^2)-(bb-aa)*aa)/g)
+ ((bb-aa)*(((ho+h)^2)+2*k*aa-2*k*x1)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*((ho+h)
^3)/(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x1+((ho+h)^2)+2*k*aa)*(((ho+h)^2)
+2*k*aa-2*k*x1)^1.5) - (5*k*aa+((ho+h)^2))*((ho+h)^3));
```

```
soma := termo2 + termo3;
```

```
end if:
```

```
if ((4*k*aa+2*(ho^2)-((ho+hm)^2)) > 0) then
```

hprm: campo de penetração total reversa, sempre negativo nessa situação.

```
hprm:=ho-sqrt(4*k*aa+2*(ho^2)-((ho+hm)^2));
```

Condição do estágio medium II

```
if ( (hprm <= h) and (h < 0) ) then
```

```
x2:=aa-(((ho+hm)^2)+((ho-h)^2)-2*(ho^2))/(4*k);
```

```
x3:=aa-(((ho-h)^2)-(ho^2))/(2*k);
```

```

termo5 := (- (ho+h)*(cc*0.5*(x2^2)+(bb-aa)*x2)/g) + ((bb-aa)*(((ho+hm)^2)
-2*k*aa+2*k*x2)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa)^1.5)/
(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x2-((ho+hm)^2)+2*k*aa)*(((ho+hm)^2)
-2*k*aa+2*k*x2)^1.5) - (2*k*aa-((ho+hm)^2))*(((ho+hm)^2)-2*k*aa)^1.5);

```

```

termo6 := ((ho+h)*(cc*0.5*(x2^2)+(bb-aa)*x2-cc*0.5*(x3^2)-(bb-aa)*x3)/g)
+ ((bb-aa)*(((ho^2)+2*k*x3-2*k*x2)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*(ho^3)/
(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x2+(ho^2)+2*k*x3)*(((ho^2)+2*k*x3
-2*k*x2)^1.5) - (5*k*x3+(ho^2))*(ho^3)));

```

```

termo7 := ((ho-h)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa-cc*0.5*(x3^2)-(bb-aa)*x3)/g)
+ ((bb-aa)*(((ho-h)^2)-2*k*aa+2*k*x3)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*((ho-h)
^3)/(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x3-((ho-h)^2)+2*k*aa)*(((ho-h)^2)
-2*k*aa+2*k*x3)^1.5) - (5*k*aa-((ho-h)^2))*((ho-h)^3));

```

```
soma := termo5 + termo6 + termo7;
```

```
end if:
```

Condição do estágio medium III

```
if ( (-hp) <= h) and (h < hprm) ) then
```

```
x3:=aa-(((ho-h)^2)-(ho^2))/(2*k);
```

```
termo6 := (- (ho+h)*(cc*0.5*(x3^2)+(bb-aa)*x3)/g) + ((bb-aa)*(((ho^2)+
2*k*x3)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*(ho^3)/(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*
(((ho^2)+2*k*x3)*(((ho^2)+2*k*x3)^1.5) - (5*k*x3+(ho^2))*(ho^3)));

```

```
termo7 := ((ho-h)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa-cc*0.5*(x3^2)-(bb-aa)*x3)/g)
+ ((bb-aa)*(((ho-h)^2)-2*k*aa+2*k*x3)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*((ho-h)
^3)/(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x3-((ho-h)^2)+2*k*aa)*((
(ho-h)^2)-2*k*aa+2*k*x3)^1.5) - (5*k*aa-((ho-h)^2))*((ho-h)^3));

```

```
soma := termo6 + termo7;
```

```
end if:
```

```
end if:
```

Condição do estágio medium IV

```
if ( (-hm) <= h) and (h < (-hp)) ) then
```

```
soma := ((ho-h)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa)/g) + ((bb-aa)*(((ho-h)^2)
-2*k*aa)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*((ho-h)^3)/(3*k*g) + (cc/(15*g*
(k^2)))*((2*k*aa-((ho-h)^2))*(((ho-h)^2)-2*k*aa)^1.5) - (5*k*aa
-((ho-h)^2))*((ho-h)^3));

```

```
end if:
```

```
mm1:=soma*cos(angulo);
mm2:=soma*sin(angulo);
```

```
end;
```

High Loop

Usado quando o campo é alto, $h > (H_m^* = hmm)$

```
> highloop:=proc(angulo,hm)
```

```
local soma,h,x1,x3,termo1,termo2,termo3,termo6,termo7,hprh;
```

```
global mm1,mm2;
```

```
h:=(hm*cos(angulo));
```

```
if ( (((ho+hm)^2)-4*k*aa)>0 ) then
```

hprh: campo de penetração total reversa, sempre positivo nessa situação!

```
hprh := sqrt(((ho+hm)^2)-4*k*aa)-ho;
```

Condição do estágio high I

```
if ( (hprh <= h) and (h <= hm) ) then
```

```
x1:=aa-(((ho+hm)^2)-((ho+h)^2))/(4*k);
```

```
termo2 := (- (ho+h)*(cc*0.5*(x1^2)+(bb-aa)*x1)/g) + ((bb-aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*x1)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa)^1.5)/(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x1-((ho+hm)^2)+2*k*aa)*(((ho+hm)^2)-2*k*aa+2*k*x1)^1.5) - (2*k*aa-((ho+hm)^2))*(((ho+hm)^2)-2*k*aa)^1.5);
```

```
termo3 := ((ho+h)*(cc*0.5*(x1^2)+(bb-aa)*x1-cc*0.5*(aa^2)-(bb-aa)*aa)/g) + ((bb-aa)*(((ho+h)^2)+2*k*aa-2*k*x1)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*((ho+h)^3)/(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x1+((ho+h)^2)+2*k*aa)*(((ho+h)^2)+2*k*aa-2*k*x1)^1.5) - (5*k*aa+((ho+h)^2))*((ho+h)^3));
```

```
soma := termo2 + termo3;
```

```
end if;
```

Condição do estágio high II

```
if ( (0 <= h) and (h < hprh) ) then
```

```
soma := (- (ho+h)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa)/g) + ((bb-aa)*(((ho+h)^2)+2*k*aa)^1.5)/(3*k*g) - ((bb-aa)*((ho+h)^3)/(3*k*g) + (cc/(15*g*
```

```
(k^2)) * (((ho+h)^2)+2*k*aa) * (((ho+h)^2)+2*k*aa)^1.5
- (5*k*aa+((ho+h)^2)) * ((ho+h)^3));
```

```
end if;
```

```
end if;
```

Condição do estágio high III

```
if ( ((-hp) <= h) and (h < 0) ) then
```

```
x3:=aa-(((ho-h)^2)-(ho^2))/(2*k);
```

```
termo6 := -(ho+h)*(cc*0.5*(x3^2)+(bb-aa)*x3)/g + (bb-aa)*(((ho^2)+
2*k*x3)^1.5)/(3*k*g) - (bb-aa)*(ho^3)/(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2))) *
(((ho^2)+2*k*x3)*((ho^2)+2*k*x3)^1.5) - (5*k*x3+(ho^2))*(ho^3));
```

```
termo7 := ((ho-h)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa-cc*0.5*(x3^2)-(bb-aa)*x3)/g)
+ (bb-aa)*(((ho-h)^2)-2*k*aa+2*k*x3)^1.5)/(3*k*g) - (bb-aa)*((ho-h)^3)
/(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2)))*((3*k*x3-((ho-h)^2)+2*k*aa)*(((ho-h)^2)
-2*k*aa+2*k*x3)^1.5) - (5*k*aa-((ho-h)^2))*((ho-h)^3));
```

```
soma := termo6 + termo7;
```

```
end if;
```

Condição do estágio high IV

```
if ( ((-hm) <= h) and (h < (-hp)) ) then
```

```
soma := ((ho-h)*(cc*0.5*(aa^2)+(bb-aa)*aa)/g) + (bb-aa)*(((ho-h)^2)
-2*k*aa)^1.5)/(3*k*g) - (bb-aa)*((ho-h)^3)/(3*k*g) + (cc/(15*g*(k^2))) *
((2*k*aa-((ho-h)^2))*(((ho-h)^2)-2*k*aa)^1.5) - (5*k*aa-((ho-h)^2))*
((ho-h)^3));
```

```
end if;
```

```
mm1 := soma*cos(angulo);
```

```
mm2 := soma*sin(angulo);
```

```
end;
```

A Integral de Simpson do Campo de Excitação

Para cada incremento do ângulo que vai de 0 até pi, um novo h é gerado e as condições de penetração reversa devem ser re-testadas.

tpi é o passo de integração;

n é o numero de pontos de integração, onde a e b são os limites da integral;

Definições de campos críticos de penetração e algumas constantes independentes dos dados de entrada:

p, parâmetro que determina quão estreita é a distribuição de corrente;

ho, é uma constante relacionada com o campo;

k, é uma constante relacionada com a densidade de corrente;

hmm, campo de penetração total reversa, ou seja, no centro da amostra haverá um campo = hp;

g, é uma constante de simplificação de expressão.

```
> integra:=proc(pa)
```

```
local
```

```
tpi,b,a,n,x1,x2,i,s1,s2,r1,r2,u1,u2,t,pp,ii1,kk1,qui1lm,qui2lm,ii2,kk2,ii3,kk3,qui1l,qui2l;
```

```
global simula,p,ho,k,hmm,hm;
```

```
p:=pa;
```

```
ho:=hp/(sqrt(1+(p^2))-1);
```

```
k:=((ho*p)^2)/(2*aa);
```

```
hmm:=ho*(sqrt(1+(2*(p^2)))-1);
```

```
tpi:=0.01;
```

```
b:=3.14;
```

```
a:=0;
```

```
n:=(b-a)/tpi;
```

```
x1:=n/2;
```

```
x2:=(n/2)-1;
```

```
for i from 1 to nops( data )
```

```
do
```

```
hm:=data[i][1];
```

```
s1:=0;
```

```
s2:=0;
```

```
r1:=0;
```

```
r2:=0;
```

```
u1:=0;
```

```
u2:=0;
```

```
A integral do Low Loop
```

```
if (hm <= hp) then
```

```
lowloop(a,hm);
```

```
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
```

```
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;
```

```
lowloop(b,hm);
```

```
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
```

```
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;
```


Contribuição dos termos ímpares

```
t:=0;
pp:=0;
for ii1 from 1 to x1
do
pp:=a+(2*t+1)*tpi;
lowloop(pp,hm);
r1:=r1+4*(tpi/3)*mm1;
r2:=r2+4*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;
```

Contribuição dos termos pares

```
t:=1;
pp:=0;
for kk1 from 1 to x2
do
pp:=a+(2*t*tpi);
lowloop(pp,hm);
u1:=u1+2*(tpi/3)*mm1;
u2:=u2+2*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;
```

```
qui1lm:=(2/(Pi*hm))*(s1+r1+u1);
qui2lm:=(2/(Pi*hm))*(s2+r2+u2);
```

```
end if;
```

A integral do Medium Loop

```
if ( (hp < hm) and (hm <= hmm) ) then
```

```
mediumloop(a,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;
```

```
mediumloop(b,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;
```

Contribuição dos termos ímpares

```
t:=0;
pp:=0;
for ii2 from 1 to x1 by 1
```

```

do
pp:=a+(2*t+1)*tpi;
mediumloop(pp,hm);
r1:=r1+4*(tpi/3)*mm1;
r2:=r2+4*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;

```

Contribuição dos termos pares

```

t:=1;
pp:=0;
for kk2 from 1 to x2 by 1
do
pp:=a+(2*t*tpi);
mediumloop(pp,hm);
u1:=u1+2*(tpi/3)*mm1;
u2:=u2+2*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;
end do;

```

```

qui1lm:=(2/(Pi*hm))*(s1+r1+u1);
qui2lm:=(2/(Pi*hm))*(s2+r2+u2);

```

```

end if;

```

A integral do High Loop

```

if (hm > hmm) then

```

```

highloop(a,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;

```

```

highloop(b,hm);
s1:=s1+(tpi/3)*mm1;
s2:=s2+(tpi/3)*mm2;

```

Contribuição dos termos ímpares

```

t:=0;
pp:=0;
for ii3 from 1 to x1 by 1
do
pp:=a+(2*t+1)*tpi;
highloop(pp,hm);
r1:=r1+4*(tpi/3)*mm1;
r2:=r2+4*(tpi/3)*mm2;
t:=t+1;

```

```
end do;
```

Contribuição dos termos pares

```
t:=1;  
pp:=0;  
for kk3 from 1 to x2 by 1  
do  
pp:=a+(2*t*tpi);  
highloop(pp,hm);  
u1:=u1+2*(tpi/3)*mm1;  
u2:=u2+2*(tpi/3)*mm2;  
t:=t+1;  
end do;
```

```
qui1lm:=(2/(Pi*hm))*(s1+r1+u1);  
qui2lm:=(2/(Pi*hm))*(s2+r2+u2);
```

```
end if;
```

Tipo de transição inter ou intragranular

```
if (transicao = 1) then
```

```
    qui1l:=(fg)*qui1lm;  
    qui2l:=(fg)*qui2lm;  
else  
    qui1l:=-fg+(1-fg)*qui1lm;  
    qui2l:=(1-fg)*qui2lm;
```

```
end if;
```

```
simula[i,1]:= hm;  
simula[i,2]:= evalf(qui1l);  
simula[i,3]:= evalf(qui2l);  
simula[i,4]:= p;
```

```
end do:
```

```
end:
```

Mínimos Quadrados em "p"

Cálculo da diferença quadrática

```
> erro:=proc()  
local i;  
global errox;  
  
errox:=0;
```

```

for i from 1 to nops( data )
do
errox:=errox+((data[i][2]-simula[i,2])^2);
end do;
end:

```

Método de minimização de erro, com passo decrescente.

```

> p1:=0.5;
passo:=20.0;
while (passo > 1.000000002) do

```

```

passo := sqrt(sqrt(passo));

```

```

pp1:=p1;
integra(p1):
erro1:=erro();
p2:=p1*passo;
pp2:=p2;
integra(p2):
erro2:=erro();

```

```

if (erro2 > erro1) then
p2:=p1;
p1:=p1/passos;
else
p1:=p2;
p2:=p2*passo;
end if;

```

```

difin:=erro2-erro1;
dif:=difin;

```

```

while ( (difin/dif)>0 ) do

```

```

difin:=dif;

```

```

pp1:=p1;
integra(p1):
erro1:=erro();
pp2:=p2;
integra(p2):
erro2:=erro();

```

```

if (erro2 > erro1) then
p2:=p1;
p1:=p1/passos;
else
p1:=p2;

```

```

p2:=p2*passo;
end if;

dif:=erro2-erro1;

end do;

if (difin < 0) then
p1:=pp1;
else
p1:=pp2;
end if;

end do;

```

Salvando os Dados

```

> Digits:=14:
for i from 1 to nops( data )
do
simula[i,5]:= hp;
simula[i,6]:= fg;
end do:
simulac:=[seq([simula[i,1],simula[i,2],simula[i,3],simula[i,4],simula[i,5],simula[i,6]],i=1..
nops(data))]:
writedata(`D:/Programa de Ajuste de Chi ac/Modelo de Kim Maple/Modelo de Kim MMQ
Chiac/simulacao.dat`,simulac):

```