

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTUTURAL EM CERÂMICAS
SUPERCONDUTORAS (YBCO) TEXTURIZADAS POR FUSÃO

Luiz Américo Alves Pereira

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Profa. Maria Cecília de Souza Nóbrega, D. Sc.

Prof. Roberto Nicolisky, D. Sc.

Profa. Ángela Gallardo López D.Sc.

Prof. Sergio Sami Hazam Ph. D.

Prof. Flávio Teixeira da Silva, D. Sc.

Prof. Rubens de Andrade Júnior, D. Sc.

Prof. Vitorvani Soares, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

SETEMBRO DE 2001

PEREIRA, LUIZ AMÉRICO ALVES

Caracterização Elétrica e Microestrutural de Cerâmicas Supercondutoras (YBCO) Texturizadas por Fusão [Rio de Janeiro] 2001

XXII, 65 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2001)

Tese - Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Cerâmicas Supercondutoras (YBCO)
2. Caracterização Microestrutural
3. Junções Josephson

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

“ E toda verdadeira interpretação da natureza se cumpre com instâncias e experimentos oportunos e adequados, onde os sentidos julgam somente o experimento e o experimento julga a natureza e a própria coisa “.

Francis Bacon

AGRADECIMENTOS

A Deus, que permite a nós compreender e admirar as leis da natureza.

À minha família pelo incentivo e compreensão.

Aos professores Vitorvani Soares, Maria Cecília e Roberto Nicolsky pelo auxílio e orientação durante a execução desta tese.

Ao amigo Guilherme Sotelo pela cooperação na montagem do aparato experimental.

Ao professor Adir M. Luiz pelo apoio e discussão.

Ao professor Júlio do Instituto de Geociências da UFRJ, pela utilização do microscópio óptico.

A todos os professores que contribuíram para minha formação acadêmica e desenvolvimento pessoal.

Aos meus amigos do Instituto de Física e da COPPE pelo período agradável que passei na UFRJ.

Aos técnicos e funcionários da UFRJ.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários
para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E MICROESTUTURAL DE CERÂMICAS
SUPERCONDUTORAS (YBCO) TEXTURIZADAS POR FUSÃO

Luiz Américo Alves Pereira

Setembro/2001

Orientadores: Maria Cecília de Souza Nógrega

Roberto Nicolisky.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho são analisadas propriedades elétricas e microestruturais de cerâmicas supercondutoras – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ – texturizadas por fusão, utilizadas em levitação magnética. Caracterizações microestruturais foram realizadas através de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e análises de composições através de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). As cerâmicas são constituídas por grãos supercondutores cristalograficamente alinhados formando domínios de dimensões milimétricas. Fases isoladas ricas em bário e cobre e precipitados da fase Y211, também foram observados. Curvas características da voltagem em função da corrente aplicada (CVC) de junções fabricadas a partir das amostras supercondutoras mostraram um comportamento típico de junções Josephson metálicas (SNS).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ELECTRICAL AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF MELTING
TEXTURED SUPERCONDUCTING CERAMICS (YBCO)

Luiz Américo Alves Pereira

September/2001

Advisors: Maria Cecília de Souza Nóbrega

Roberto Nicolsky

Department: Metallurgic and Materials Engineering

This work presents an electrical and microstructural analysis of melting textured superconducting ceramics – $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ – for magnetic levitation applications. Microstructural characterization was made through optical microscopy, scan electronic microscopy and composition analysis by energy disperse spectroscopy (EDS). The ceramics present a good aligned superconducting grains building milimetrics sized domains. Isolated phases rich in barium and cooper, Y211 precipitates are also observed. Current voltage characteristics (CVC) of superconducting ceramic junctions present a SNS Josephson junction signature.

Índice

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 SUPERCONDUTIVIDADE	4
2.2 JUNÇÕES JOSEPHSON.....	9
2.3 CURVAS CARACTERÍSTICAS DA CORRENTE EM FUNÇÃO DA VOLTAGEM DAS JUNÇÕES JOSEPHSON.....	10
2.3.1 <i>Junção Josephson de tunelamento (Junção SIS)</i>	10
2.3.2 <i>Junção Josephson Metálica (Junção SNS)</i>	11
2.3.3 <i>Modelos Para Explicar A CVC de uma Junção SNS</i>	14
2.4 MICROESTRUTURA DE CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS	16
2.4.1 <i>Estruturas cristalinas de materiais supercondutores</i>	17
2.5 PRODUÇÃO DE CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS PARA LEVITAÇÃO MAGNÉTICA.....	21
2.6 APLICAÇÕES DA SUPERCONDUTIVIDADE.....	29
2.6.1 <i>Cabos de transmissão supercondutores</i>	30
2.6.2 <i>Transformadores supercondutores</i>	32
2.6.3 <i>Limitadores de falha de corrente</i>	32
2.6.4 <i>Guias supercondutoras</i>	33
2.6.5 <i>Geradores e motores elétricos</i>	33
2.6.6 <i>Sistemas de transporte e mancais magnéticos</i>	34
2.6.7 <i>Dispositivos eletrônicos</i>	35
3. MÉTODO EXPERIMENTAL.....	36
3.1 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	38
3.2 ANÁLISE MICROESTRUTURAL	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5. CONCLUSÕES	59
6. REFERÊNCIAS.....	60

1. Introdução

Os materiais supercondutores sempre despertaram interesse de pesquisadores de diferentes áreas, tais como física, química, diversos ramos da engenharia e ciência dos materiais. Pesquisas relacionadas com as teorias sobre os mecanismos da supercondutividade, outras relacionadas com a produção de novos materiais, otimização das propriedades dos já existentes e suas aplicações tecnológicas, tem sido realizadas em diversos centros de pesquisa espalhados pelo mundo.

O transporte de corrente elétrica sem dissipação, pelos supercondutores, possibilita a fabricação de bobinas que geram altos campos magnéticos. O uso dessas bobinas podem resultar em motores, geradores e transformadores menores, mais leves e mais eficientes.

Correntes elétricas induzidas no supercondutor, pela aproximação de um magneto produzirão um campo magnético oposto ao aplicado, resultando na repulsão do magneto (levitação magnética). A levitação magnética entre um magneto e um supercondutor pode ser utilizada para reduzir o atrito em sistemas que apresentam partes móveis.

O resfriamento do supercondutor na presença de um campo magnético aplicado irá ocasionar o confinamento de parte do campo magnético no interior do material. Neste caso o supercondutor se comportará como um magneto permanente com campos aprisionados da ordem de teslas.

Os supercondutores possuem também aplicações na fabricação de dispositivos eletrônicos baseados em junções Josephson, denominados Superconducting Quantum Interference Devices (SQUIDS). Estes aparelhos eletrônicos são dispositivos supercondutores capazes de detectar campos magnéticos extremamente baixos, utilizados nos aparelhos de ressonância nuclear magnética.

As propriedades de transporte de corrente elétrica, nos materiais supercondutores cerâmicos, têm sido intensivamente estudadas. Os fatores microestruturais presentes

nesses materiais e suas influências nas propriedades elétricas ainda não estão totalmente esclarecidos.

O transporte de corrente elétrica nos materiais cerâmicos policristalinos é prejudicado pelos contornos entre grãos com altos ângulo de orientação cristalográfico, pela presença de fases secundárias e defeitos estruturais. Esses problemas podem ser evitados ou reduzidos através da otimização do processo de fabricação destes materiais.

Técnicas de processamento têm sido desenvolvidas com o objetivo de melhorar as propriedades de transporte de corrente elétrica dos materiais supercondutores cerâmicos. A técnica denominada de texturização por fusão tem se mostrado eficiente para produzir amostras massivas com grãos supercondutores de grandes dimensões e com contornos entre grão com pequenos ângulos.

Cerâmicas supercondutoras produzidas pelo processo de texturização por fusão têm sido indicadas, na forma de levitadores, para a utilização em sistemas de transporte, em mancais para eixo de motores e em sistemas de armazenagem de energia elétrica na forma de energia cinética.

A utilização de supercondutores cerâmicos em levitação magnética requer materiais com domínios magnéticos de grandes dimensões, formados por contornos entre grãos supercondutores com baixo ângulo.

Densidades de corrente crítica elevadas dentro dos domínios cristalográficos e a existência de centros de aprisionamento de fluxo de campo magnético, para se evitar a dissipação de energia pela interação da corrente elétrica com os fluxos de campo magnético, são fatores importantes para aumentar os valores da força de levitação.

A caracterização de amostras supercondutoras produzidas pelo processo de texturização por fusão, através de estudos relacionados com a microestrutura e suas propriedades elétricas, pode ser uma ferramenta útil no desenvolvimento e otimização da fabricação de levitadores com melhores propriedades.

Como parte desta tese de doutorado, foram realizadas análises de curvas características da voltagem, em função da corrente aplicada, de junções fabricadas a partir de cilindros supercondutores massivos da família do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) produzidos pelo processo de texturização por fusão. As microestruturas dos materiais presentes nessas junções foram caracterizadas através de microscopia óptica com luz polarizada e microscopia eletrônica de varredura. Também foi feita uma análise quantitativa dos elementos químicos presentes nas diferentes fases encontradas nas pastilhas supercondutoras, através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

Os resultados obtidos permitiram identificar as fases existentes nas cerâmicas supercondutoras, dimensões de domínios, presença de maclas e de finos precipitados. Curvas características da voltagem em função da corrente revelaram um comportamento típico de junções Josephson SNS, mostrando que o processo de transporte elétrico entre grãos e domínios supercondutores é predominantemente de natureza metálica e não de tunelamento em uma barreira isolante.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Supercondutividade

O fenômeno da resistividade nula foi descoberto, em 1911, por Onnes [1] através do resfriamento do mercúrio em hélio líquido. Posteriormente foram descobertos outros materiais apresentando esta propriedade.

O estado supercondutor é caracterizado por um estado quântico coletivo onde os elétrons formam pares com momenta e spins contrários, denominados de pares de Cooper [2]. Comprimento de coerência (ξ) é a distância que caracteriza a interação entre dois elétrons formando um par.

Em 1956, Bardeen, Cooper e Schrieffer [3] desenvolveram um modelo teórico para a supercondutividade onde um potencial atrativo é o mediador da interação entre dois elétrons do material, para formarem os pares de Cooper. Este modelo é conhecido como modelo BCS e está representado esquematicamente na Figura 1.

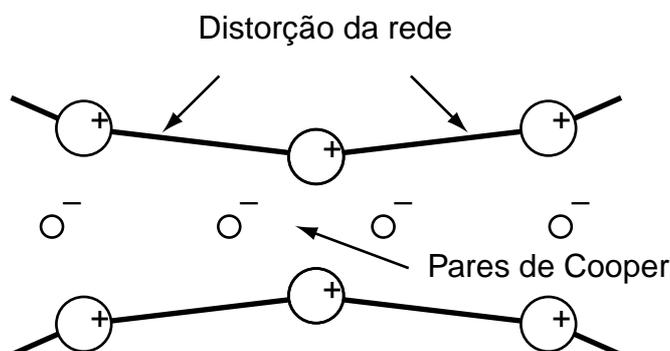


Figura 1: Representação esquemática da formação de um par de Cooper através da distorção da rede cristalina .

Existe uma região de energia proibida entre as densidades de estados para os elétrons no estado supercondutor e normal. Esta região é denominada de lacuna de energia (energy gap) e está representada na Figura 2.

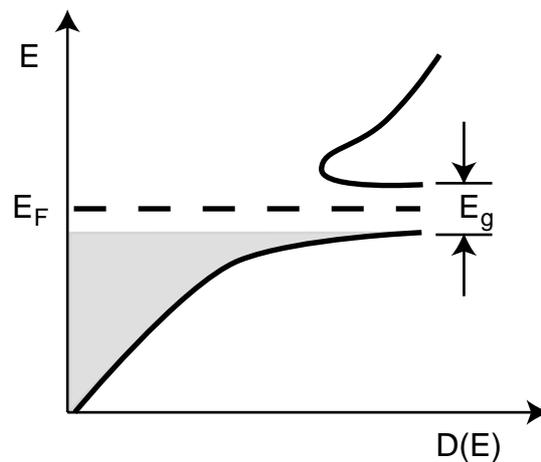


Figura 2: Densidade de estado $D(E)$ em função da energia dos elétrons. No estado supercondutor, para uma temperatura de 0 K, as quase-partículas possuem uma energia menor do que a energia de Fermi.

Os elétrons supercondutores apenas podem ser promovidos para o estado normal se a energia fornecida ao sistema for maior do que a energia da lacuna. A energia capaz de destruir o estado supercondutor pode ser de origem térmica, elétrica ou magnética.

Haverá uma transição da fase supercondutora para a fase normal para valores de temperaturas maiores do que uma temperatura crítica (T_C), densidades de corrente maiores do que um valor crítico (j_C) e campos magnéticos maiores do que o campo magnético crítico (H_C).

O espalhamento dos elétrons pelas impurezas do material não é suficiente para destruir a supercondutividade – enquanto não forem excedidos os parâmetros críticos (T_C , j_C e H_C) – resultando na ausência de resistividade, mesmo na presença de um campo elétrico.

A aplicação de um campo magnético em um supercondutor irá gerar correntes circulares de modo a produzir um campo magnético em sentido oposto ao campo aplicado. Como não há resistência elétrica, o valor do campo induzido terá o mesmo valor do aplicado resultando na blindagem magnética do supercondutor. Na realidade o

campo magnético penetra no supercondutor uma distância específica, chamada de profundidade de penetração (λ).

Nos supercondutores do tipo I, o campo magnético penetra apenas na camada superficial para campos magnéticos abaixo do valor crítico H_C e penetra totalmente no supercondutor para valores superiores ao valor crítico (Figura 3).

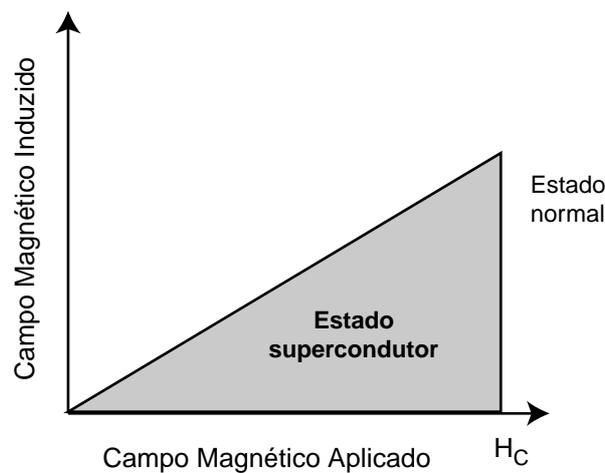


Figura 3: Gráfico da indução magnética em um supercondutor do tipo I em função do campo magnético aplicado. Para campos aplicados menores do que H_{C1} não há linhas de campo magnético no interior do material supercondutor. Para valores de campo magnético maiores do que H_{C1} , o material está na sua fase normal .

Nos supercondutores do tipo II o campo magnético penetra apenas superficialmente até um valor H_{C1} . Para valores superiores à H_{C1} o campo magnético penetra em regiões dentro do material na forma de fluxo de campo magnético quantizado (vórtices) até o valor H_{C2} (vide Figura 4). Os valores H_{C2} dos supercondutores do tipo II são muito maiores do que os valores H_C dos supercondutores do tipo I, permitindo a sua utilização na presença de campos magnéticos externos mais elevados.

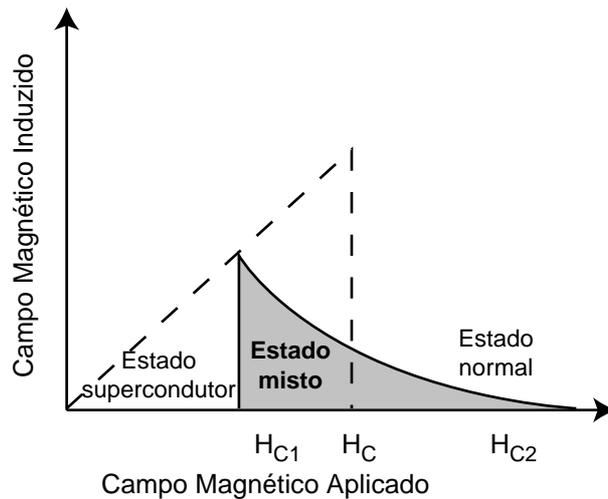


Figura 4: Gráfico do campo magnético induzido no supercondutor em função do campo magnético aplicado. Para valores de campo aplicado menores do que H_{C1} , o material apresenta o efeito Meissner. Para valores entre H_{C1} e H_{C2} há a entrada de campo magnético no supercondutor na forma de fluxóides, e para valores maiores do que H_{C2} o material se torna normal.

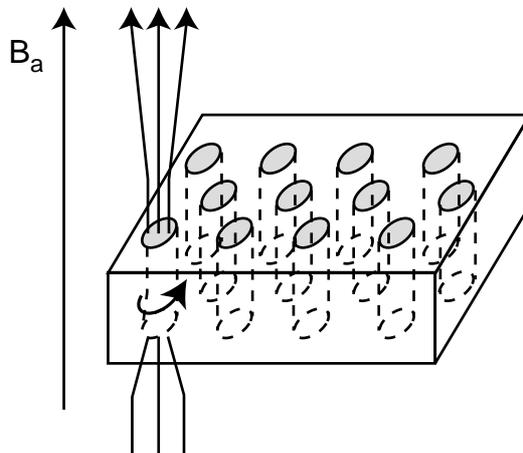


Figura 5: Arranjo regular de fluxos de campo magnético (rede de vórtice) no interior de um supercondutor do tipo II, para campos magnéticos entre H_{C1} e H_{C2} . Os movimentos dos vórtices devido à presença de corrente elétrica produzem dissipação de energia e podem destruir a supercondutividade.

Os vórtices, representados esquematicamente na Figura 5, formam uma rede triangular. Com o aumento do valor do campo magnético aplicado, a quantidade de vórtices que penetram aumenta e as linhas tornam-se mais próximas até que o valor H_{C2} seja superado e o material se torna normal.

O movimento dos vórtices devido à interação com a corrente elétrica pode destruir a supercondutividade. Portanto é necessário prender os vórtices dentro do supercondutor em regiões chamadas de centros de aprisionamento (pinning center), constituídas por regiões não supercondutoras como interface entre regiões supercondutoras, defeitos e impurezas.

Os primeiros materiais supercondutores descobertos eram metais simples com temperaturas críticas baixas da ordem de alguns graus kelvin. Ligas metálicas e materiais intermetálicos apresentam temperaturas críticas mais elevadas, sendo a temperatura máxima de 22,3 K para o Nb_3Ge .

Em 1986, Bednorz e Muller [4] descobriram uma nova classe de supercondutores cerâmicos baseados no sistema La-Ba-Cu-O, com uma temperatura crítica acima de 30 K. Esta descoberta fez com que aumentassem as pesquisas relacionadas com materiais cerâmicos. Essas pesquisas resultaram na descoberta pelo grupo de Wu [5] do supercondutor do sistema Y-Ba-Cu-O, que possui uma temperatura crítica de 93 K. A principal vantagem dessa família de supercondutores é a possibilidade do uso do nitrogênio líquido no sistema de refrigeração, tornando mais simples e barato a sua aplicação tecnológica.

Novas classes de supercondutores com temperaturas críticas cada vez mais elevadas continuaram a ser descobertas, entre as quais podemos citar a família do Bi-Sr-Ca-Cu-O com uma temperatura crítica da ordem de 110 K, da família do Tl-Ba-Ca-Cu-O, com uma temperatura crítica de 125 K, e do Hg-Ba-Ca-Cu-O, com uma temperatura da ordem de 130 K. Até o momento não existe um limite teórico para a temperatura

crítica e nada impede que existam outras famílias de supercondutores à temperatura ambiente.

2.2 Junções Josephson

Em 1962 Josephson [6] propôs que uma junção túnel apresentaria uma corrente elétrica mesmo em voltagem nula devido ao tunelamento de pares de cooper através da barreira de potencial. Se houver uma diferença de potencial V entre a barreira, a corrente resultante será alternada e de frequência igual à $2eV/h$, onde e é a carga do elétron e h é a constante de Planck.

Observa – se experimentalmente que se uma corrente elétrica constante atravessar uma junção Josephson não haverá uma diferença de potencial enquanto a corrente for menor do que a corrente crítica, e esse fenômeno é chamado de efeito Josephson DC. Quando os valores da corrente aplicada forem maiores do que a corrente crítica haverá a presença de uma diferença de potencial e, dependendo da natureza da região entre os supercondutores a corrente poderá ser maior do que a corrente ôhmica, para materiais metálicos, ou menor do que a corrente ôhmica para materiais isolantes.

A corrente contínua que flui através de uma junção Josephson no caso do efeito Josephson DC é dada por:

$$I = I_C \text{sen}(\theta_2 - \theta_1) \quad (1)$$

onde θ_2 e θ_1 , são as fases das funções de onda supercondutoras características dos supercondutores em cada lado da junção e I_C é a corrente crítica.

Denominam-se de junções Josephson [7], dispositivos que possuem regiões supercondutoras em contato com regiões não supercondutoras, que podem ser isolantes (junções SIS), normais (junções SNS), semicondutores (junções SSES) ou ainda supercondutores com um potencial de pares diferente das outras regiões do material (junções SS'S). No caso das junções SNS, a região normal pode ser constituída por um

material normal de natureza diferente do material supercondutor, ou pode ser uma região do próprio supercondutor onde a supercondutividade foi destruída pelo excesso do valor de algum parâmetro, tal como a corrente crítica, o campo magnético crítico ou a temperatura crítica.

2.3 Curvas características da corrente em função da voltagem das junções Josephson

Apesar de terem algumas características similares, tal como a existência de uma corrente na ausência de voltagem, os fenômenos físicos que ocorrem em uma junção Josephson de tunelamento (junção SIS) são de natureza diferente dos que ocorrem em uma junção Josephson metálica (junção SNS). A seguir mostraremos as principais diferenças entre as curvas características (CVC) dessas duas junções.

2.3.1 Junção Josephson de tunelamento (Junção SIS)

Em uma junção Josephson de tunelamento ocorre o tunelamento de *pares de Cooper* através da barreira de potencial devido à presença do material isolante entre as regiões supercondutoras, mesmo em voltagens nulas. Na presença de voltagem a corrente elétrica nessa junção possui valores *menores* do que a corrente ôhmica em virtude da pequena taxa de transmissão pela barreira de potencial (ver Figura 6).

Quando V torna-se maior do que $2\Delta/e$ (V_j) onde Δ é o valor do potencial de energia e e é a carga eletrônica, a corrente cresce abruptamente, porém sempre por valores menores do que V/R_N , onde R_N é o valor da resistência ôhmica da junção SIS, como mostrado através da linha tracejada e pontilhada horizontal da Figura 7. Se a voltagem for agora diminuída, a corrente irá cair abruptamente para valores de voltagem próxima de V_j , e irá tender para zero para valores muito menores do que V_j .

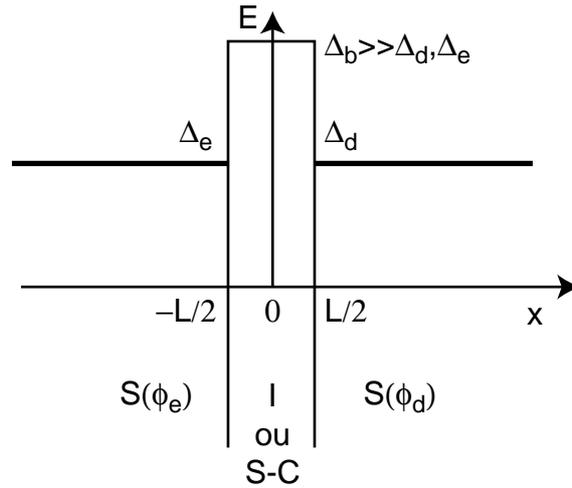


Figura 6 : Representação de uma junção Josephson de tunelamento. Δ_l e Δ_r são os valores da lacuna do potencial de pares do supercondutor situado à esquerda e à direita da barreira de potencial de altura Δ_b [8].

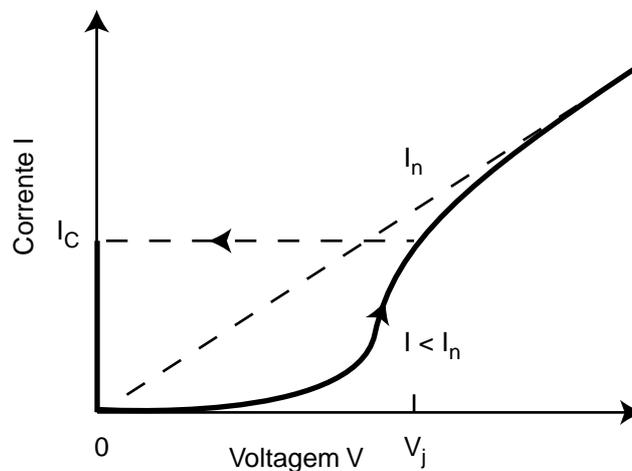


Figura 7: Curvas características da corrente em função da voltagem de junções Josephson SIS. I_c é a corrente crítica e I_n é corrente normal (corrente ôhmica). V_j é dada por $2\Delta/e$ [8].

2.3.2 Junção Josephson Metálica (Junção SNS)

Uma junção SNS pode ser representada por um poço de potencial quadrado, cujas alturas são os potenciais de pares à direita e à esquerda do poço, representada na figura

8. De acordo com a mecânica quântica, os níveis de energia dentro do poço devem ser quantizados e, portanto as energias devem ter valores discretos.

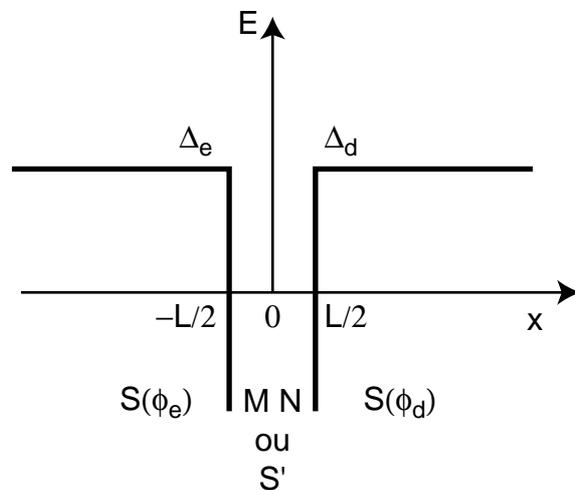


Figura 8: Representação de uma junção SNS, formada por uma região metálica de largura L , entre duas regiões supercondutoras [8].

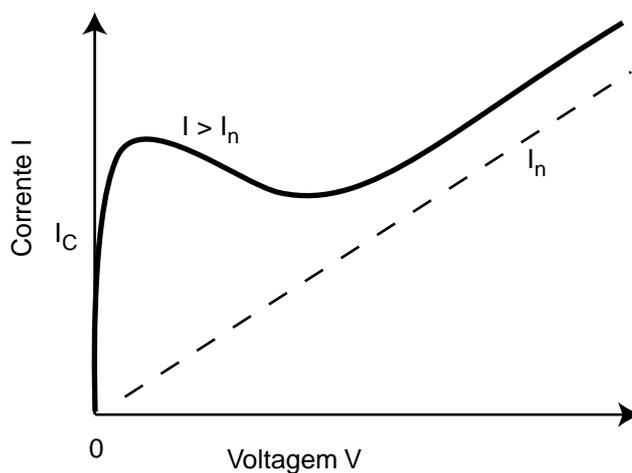


Figura 9: Curva característica da corrente em função da voltagem de junções Josephson SNS. I_c é a corrente crítica e I_n é a corrente ôhmica [8].

Uma diferença marcante entre as CVC das junções SIS e SNS é o fato de que na primeira junção, a corrente para voltagens finitas é menor do que a corrente ôhmica e, na segunda junção, a corrente total é sempre maior do que a corrente ôhmica, conforme pode ser visto comparando-se a Figura 7 com a Figura 9. Portanto, em uma junção SNS com voltagem aplicada a corrente total pode ser dividida em duas partes:

$$I = V/R_N + I_s \quad (2)$$

onde V é a voltagem aplicada, R_N é a resistência da junção e I_s é a corrente devido à supercondutividade .

De modo diferente das junções Josephson de tunelamento, nas junções metálicas os elétrons que atravessam a região normal sofrem *reflexões de Andreev* [9,10] nas interfaces entre o supercondutor e o metal normal, conseqüentemente, um buraco com velocidade oposta ao do elétron é produzido na região normal e um *par de Cooper* é induzido na região supercondutora. Como um buraco se movendo em uma certa direção pode ser considerado como um elétron se movendo no sentido oposto, vemos que a corrente em uma junção SNS será maior do que a corrente ôhmica. Essa corrente depende entre outras coisas, do número de reflexões que uma dada quase-partícula sofre no poço delimitado pelos dois supercondutores e da razão entre a largura da região normal e do livre caminho médio do metal da região normal.

Para voltagens pequenas, o número de reflexões que uma dada quase-partícula sofre pode ser muito grande, porém o fator de amortecimento devido às colisões das quase-partículas durante as reflexões de Andreev nas interfaces também pode ser grande. Portanto a corrente depende da competição entre esses dois fatores.

Para voltagens muito pequenas a contribuição devido ao número grande de reflexões é maior do que a do fator de amortecimento e portanto a corrente cresce abruptamente até o seu valor máximo, chamado de *corrente de pico* (I_p), à medida que

a voltagem aumenta, as reflexões de Andreev diminuem e deste modo, a corrente diminui, até atingir um valor mínimo chamado de *corrente de vale* (I_V). Entre o pico e o vale aparece uma região com *resistência diferencial negativa* (NDR).

Aumentando-se ainda mais a voltagem a corrente começa a aumentar, até que para voltagens maiores do que o potencial dos pares, $2\Delta/e$, quando ocorre apenas uma reflexão de Andreev, a corrente tende a um valor paralelo ao valor da corrente ôhmica. Conforme já assinalamos, essa quantidade de corrente é conhecida como *corrente em excesso* (excess current), e representa a última reflexão de Andreev.

A CVC de junções SNS apresentam ainda as chamadas *estruturas sub-harmônicas do potencial de pares*, que são devidas às amplitudes de probabilidade das reflexões de Andreev para uma dada voltagem; essa região será designada, neste trabalho, pela sigla SGS (oriunda das iniciais da expressão *Subharmonic Gap Structure*).

2.3.3 Modelos Para Explicar a CVC de uma Junção SNS

McCumber [11], Stewart [12] e Jonhson [13] em trabalhos independentes propuseram, para uma junção SNS, um modelo representado por um circuito equivalente no qual a junção está em paralelo com uma resistência linear e uma capacitância. Como na junção SNS a capacitância é muito pequena, o modelo se reduz a uma resistência em paralelo com a junção. Este é o famoso *modelo RSJ* (*Resistively Shunted Junction*).

O modelo RSJ fornece uma descrição razoável para as junções de tunelamento (junções SIS). Porém as CVC de junções SNS, tais como as obtidas por Octavio, Skocpol e Tinkham [14], apresentam muitas regiões que não podem ser explicadas através do modelo RSJ. Elas apresentam o chamado "*Foot*", regiões com *resistência diferencial negativa* (NDR) e *estruturas sub-harmônicas do potencial de pares* (SGS).

Uma vez que o modelo RSJ não foi capaz de descrever as CVC das junções SNS, outros modelos teóricos foram desenvolvidos para tentar descrevê-las. A corrente em

uma junção SNS pode ser tratada através do formalismo das equações de Ginzburg Landau dependentes do tempo (TDGL). Nesse formalismo foi obtida a *corrente em excesso* para junções com uma voltagem constante como na tese de Mestrado de Nicolsky [15] e na tese de Mestrado de Soares [16].

Blonder, Tinkham e Klapwijk [17] propuseram um modelo denominado modelo BTK que explica as *SGS* e a *corrente em excesso*, tendo como base o fenômeno de espalhamento de Andreev de quase - partículas nas interfaces entre o metal normal e o supercondutor. O modelo BTK trata a presença da voltagem aplicada na junção considerando que o potencial químico dos supercondutores estão deslocados em relação ao nível de Fermi (*modelo semiconductor*). Esse modelo obteve êxito para explicar as *SGS* da junções SNS [18] mas não foi capaz de explicar as regiões com *NDR*.

Kümmel, Gunsenheimer, e Nicolsky [19] trataram o problema de junções SNS em não equilíbrio (na presença de voltagem). Eles encontraram uma expressão para a densidade de corrente média, calculada através das funções de onda das quase - partículas que são soluções das equações de Bogoliubov de Gennes (EBdG). As CVC calculadas a partir desse modelo conseguem explicar bem o “*foot*”, a *NDR*, as *SGS* e a *corrente em excesso* dos supercondutores de baixa temperatura crítica.

Entretanto os fenômenos relacionados com o transporte de corrente em supercondutores cerâmicos ainda não estão totalmente esclarecidos. As CVC de junções fabricadas com supercondutores cerâmicos geralmente não apresentam estruturas sub-harmônicas do potencial de pares (*SGS*).

Podemos constatar que os problemas relacionados com as junções SNS hoje em dia ainda despertam grande interesse. Vamos citar alguns trabalhos recentes realizados com junções SNS. Utilizando o mesmo formalismo desenvolvido em [19], Golub e Horovitz [20] também encontraram os mesmos resultados obtidos em [19] para junções SNS.

Uma aplicação para uma junção SNS que apresenta regiões com NDR consiste em utilizá-la como um componente ativo em um circuito eletrônico de modo a obter um *oscilador ou gerador de ondas eletromagnéticas*. Luiz e Nicolsky [21,22] demonstraram teoricamente a possibilidade da utilização de uma junção SNS na geração de ondas eletromagnéticas. As junções SNS também podem ser usadas como misturadores e como detetores de ondas eletromagnéticas (ver as referências [23] , [24]).

As camadas que separam os planos supercondutores na própria estrutura cristalina dos materiais cerâmicos, podem se comportar como junções Josephson [25] e os contornos entre grãos supercondutores podem se comportar como redes de junções Josephson intrínsecas [26, 27].

2.4 Microestrutura de cerâmicas supercondutoras

Todos os materiais cerâmicos supercondutores de alta temperatura crítica possuem uma microestrutura caracterizada pelo empilhamento de estruturas do tipo perovskita, e/ou do tipo NaCl e/ou do tipo fluorita. A presença de planos de cobre-oxigênio na maioria dos materiais cerâmicos supercondutores, sugere que eles sejam os responsáveis pelo fenômeno da supercondutividade nesses materiais.

Os materiais supercondutores cerâmicos são altamente anisotrópicos e consequentemente propriedades tais como densidade de corrente crítica, comprimento de coerência (ξ) e potencial de pares, dependem da direção cristalográfica considerada, sendo maiores na direção paralela ao plano de cobre-oxigênio (plano a-b) e menor na direção do eixo c.

A estrutura dos supercondutores cerâmicos pode ser dividida em regiões supercondutoras como os planos de cobre e oxigênio e em regiões não-supercondutoras formadas pelos planos dos átomos restantes. Portanto para campos magnéticos aplicados na direção paralela ao plano a-b essas regiões não-supercondutoras funcionam

como centros intrínsecos de aprisionamento de vórtices. Para campos aplicados paralelos ao eixo c , as regiões como contornos entre grãos, defeitos e imperfeições e fases não supercondutoras são as responsáveis pelo aprisionamento dos vórtices.

Um cuidadoso estudo da relação entre etapas de sinterização e os defeitos e imperfeições decorrentes é necessário para se obter amostras com elevados potenciais de aprisionamento de vórtices necessários para se obter elevadas densidades de correntes na presença de campos magnéticos aplicados.

2.4.1 Estruturas cristalinas de materiais supercondutores

A estrutura cristalina dos supercondutores baseados em $TRBaCu_3O_x$ (TR = ítrio ou elemento de terra rara) pode ser representada pelo empilhamento de três blocos do tipo perovskita.

O supercondutor $YBa_2Cu_3O_7$ apresenta uma estrutura do tipo perovskita, deficiente em oxigênio, exibindo uma estrutura ortorrômbica. Possui uma transição de uma fase ortorrômbica para tetragonal em virtude do conteúdo de oxigênio, na fase ortorrômbica o plano a - b possui átomos de oxigênio entre os átomos de cobre apenas na direção do eixo **b**, enquanto na fase tetragonal o plano a - b possui átomos de oxigênio aleatoriamente distribuídos entre os átomos de cobre nas direções **a** e **b**.

Durante a oxigenação do $YBa_2Cu_3O_6$ tetragonal (T) para convertê-lo no supercondutor $YBa_2Cu_3O_7$ ortorrômbico, há uma mudança dimensional anisotrópica, onde os eixos cristalográficos a e b se contraem cerca de 0,8% e o eixo c se contrai cerca de 3,2%. O excesso de contração do eixo c produz uma tensão nas fronteiras (001), levando a formação de microtrincas, as quais reduzem a área efetiva da seção transversal para o transporte de corrente, reduzindo J_c .

As propriedades do estado normal e do estado supercondutor de amostras cerâmicas são altamente dependentes do seu conteúdo de oxigênio, como pode ser observado na Figura 10. As melhores propriedades supercondutoras são obtidas para $x \leq$

0,2 na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Valores mais elevados de x acarretam na diminuição da temperatura crítica do YBCO e para valores de $x > 0,6$ eles apresentam um comportamento semicondutor.

Maclas são o defeito estrutural mais encontrado em supercondutores Y123 devido a transição de fase estrutural tetragonal-ortorrômbica, representadas esquematicamente na Figura 11. As maclas são formadas para reduzir a tensão devido a mudança na forma e volume resultante da transição de fase, elas são bons centros de aprisionamento para campos magnéticos aplicados na direção do eixo c e corrente ao longo do plano a - b .

As fronteiras das maclas de amostras totalmente oxigenadas apresentam redes de discordâncias, enquanto que em amostras deficientes em oxigênio não se encontram redes de discordâncias.

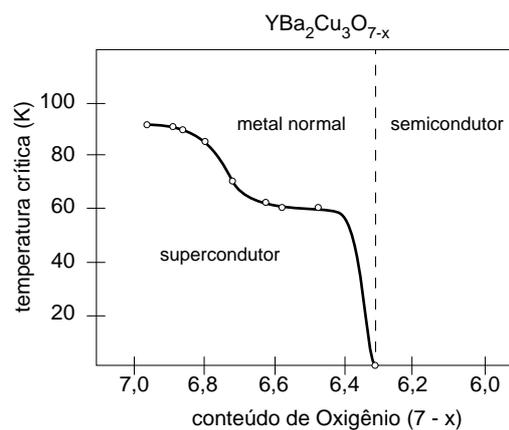


Figura 10: Dependência da temperatura crítica em função do conteúdo de oxigênio supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Adaptada da Ref. [28]).

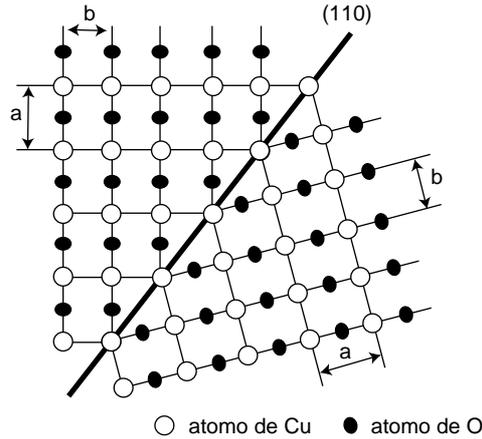


Figura 11: Estrutura atômica real mostrando os eixos a e b e o contorno entre maclas (110) idealizada (Adaptada da Ref. [29]).

Na Figura 12 é representada as estruturas cristalinas do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, mostrando as localizações dos diferentes átomos, e os eixos cristalográficos **a**, **b** e **c**.

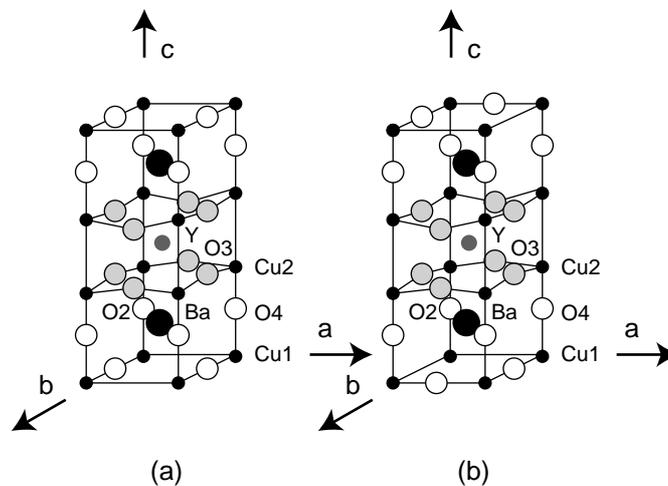


Figura 12: Estrutura cristalina idealizada do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [28]. (a) Ortorrômbica, (b) Tetragonal.

Os contornos entre grãos desempenham um papel fundamental nas propriedades de transporte nos materiais supercondutores cerâmicos. Para a aplicação dos supercondutores maciços, onde são requerido grandes valores da densidade de corrente,

é necessário eliminar os contornos entre grãos através de técnicas que produzam grãos supercondutores de grandes dimensões e que possuam fronteiras entre grãos com pequenos ângulos (até 5°) entre os seus eixos cristalográficos [30].

Outro fator importante é a presença de fases secundárias nos contornos entre grãos, que por possuírem uma natureza isolante diminuem consideravelmente o valor da densidade de corrente crítica nesses materiais. Principalmente nos processos de texturização por fusão, que será comentado na próxima seção, que envolvem a presença de fase líquida, pode haver a formação de BaCuO_2 e CuO entre os grãos supercondutores durante o processo de resfriamento.

No processo de texturização por fusão há também a formação da fase não supercondutora Y_2BaCuO_5 (Y211), esta fase no entanto não molha os contornos de grãos supercondutores, ela aparece como partículas dispersas ou precipitados e não prejudica as propriedades de transporte, ao contrário, em quantidades e tamanhos adequados, as interfaces entre as fases Y123 e Y211 funcionam como centros aprisionadores de fluxo magnético, contribuindo para o aumento de densidade de corrente crítica.

A adição de partículas de Y211, de tamanhos adequados, na matriz supercondutora Y123 produz a obtenção de maiores densidades de corrente crítica nesses materiais. Isto se dá pela criação de centros de aprisionamento de fluxo magnético, devido a interface entre as fases Y123 e Y211 ou aos defeitos relacionados a presença do Y211, tais como discordâncias e falhas de empilhamento [31].

As investigações da microestrutura das interfaces Y123/Y211 são importantes para se determinar as relações entre métodos de processamento e os valores das densidades de corrente crítica obtidas nesses materiais supercondutores.

2.5 Produção de cerâmicas supercondutoras para levitação magnética

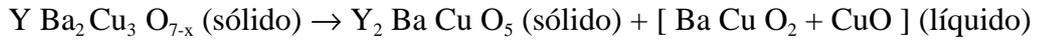
A microestrutura e conseqüentemente, as propriedades de transporte dos materiais supercondutores cerâmicos dependem das características dos pós precursores, das etapas de sinterização e dos tratamentos térmicos realizados. Conhecer as relações entre microestrutura e os processos de produção das cerâmicas é importante para controlar e melhorar as suas propriedades físicas tais como temperatura crítica, densidade de corrente crítica e força de levitação [32, 33].

O processo de texturização por fusão tem se mostrado bastante eficiente para produzir microestruturas com reduzidos números de contornos entre grãos e com planos cristalográficos alinhados. Nesse processamento a cerâmica supercondutora é aquecida acima de sua temperatura peritética, onde a fase supercondutora então se funde resultando em uma fase sólida de maior temperatura e uma fase líquida. O resfriamento lento a partir da temperatura peritética ocasiona a nucleação da fase supercondutora no líquido.

Nas técnicas de texturização mais simples a cerâmica supercondutora final consiste de domínios multi-orientados – dentro de cada domínio os grãos estão orientados – com as fronteiras entre domínios apresentando altos ângulos. Há também a presença de fases secundárias que conseqüentemente diminuem a densidade de corrente crítica. Esse problema pode ser contornado com o resfriamento lento da amostra em um gradiente de temperatura em conjunto com o transporte da amostra.

As microestruturas resultantes da técnica de texturização por fusão são altamente dependentes do gradiente de temperatura aplicado, bem como da temperatura na qual é mantida acima da temperatura peritética [34] e também da taxa de resfriamento. Para citar algumas conseqüências temos a egressão de fase líquida, tamanho das partículas da fase não supercondutora Y_2BaCuO_5 (Y211), presença de CuO e $BaCuO_2$ nos contornos entre domínios, porosidade, orientação dos grãos, empenamentos e fraturas.

Para o sistema Y-Ba-Cu-O, o processo de fusão pode ser representado pela seguinte expressão e mostrada na Figura 13:



$$1015 \text{ }^\circ\text{C} < T < 1300 \text{ }^\circ\text{C}$$

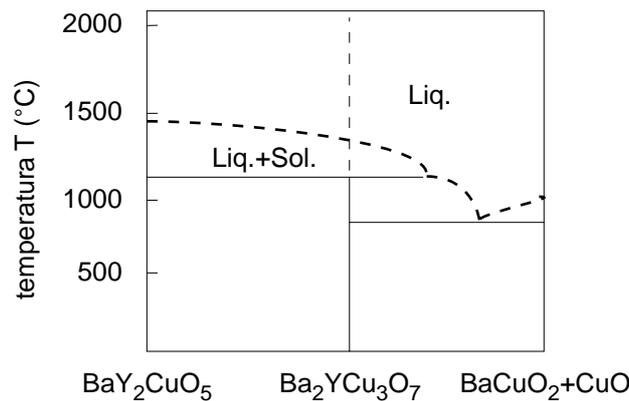


Figura 13: Diagrama de Fase pseudo-binário do YBCO.

Com o resfriamento ocorre a dissolução do Y211 e a nucleação do Y123, sendo que o fornecimento de Y pelo Y211, o tamanho e a distribuição das partículas de Y211 são os fatores que limitam a taxa de crescimento do Y123.

Quando a frente de crescimento da fase Y123 envolve a partícula de Y211 esta última deixa de reagir no processo, o que explica a presença da fase Y211 como precipitados na matriz supercondutora (Y123). Devido à reação incompleta das fases presentes, a fase líquida formada por BaCuO₂ e CuO pode aparecer entre os contornos de grãos supercondutores, e pode ser responsável pela diminuição da densidade de corrente crítica nesses materiais.

A adição de partículas finas de Y211 durante a texturização por fusão resulta em domínios de Y123 maiores e em precipitados de Y211 menores, além do que a presença

de precipitados de Y211 de tamanhos adequados produzem direta e indiretamente centros de aprisionamento de fluxo magnético que são essenciais para aumentar a densidade de corrente crítica [35]. Esses centros de aprisionamento podem ser devidos a interface entre a matriz supercondutora Y123 e os precipitados de Y211 e a defeitos resultantes da presença dos precipitados que geram discordâncias, falhas de empilhamento, maclas e microtrincas.

A adição de Y_2O_3 possibilita o aumento da taxa de resfriamento. Por exemplo a taxa de resfriamento passa de $2^{\circ}C/h$ na ausência de Y_2O_3 para $5^{\circ}C/h$ quando se adiciona 20% de Y_2O_3 .

Após a texturização, as amostras devem sofrer um tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio para se atingir a fase supercondutora (ortorrômbica). Os contornos de grãos de baixos ângulos funcionam também como caminhos para a difusão de oxigênio na amostra, entretanto esses contornos acarretam também uma maior susceptibilidade do material à fratura.

No processo desenvolvido por Jin et al [36], o supercondutor Y123 é inicialmente produzidos pela mistura de $BaCO_3$, Y_2O_3 e CuO nas proporções estequiométricas e repetidamente moídos, prensados e sinterizados em atmosfera rica em oxigênio.

As amostras produzidas pelo processo de fusão apresentam uma microestrutura muito densa, localmente texturizada e grãos na forma de agulhas, que são drasticamente diferentes da estrutura das amostras sinterizadas, formada por uma microestrutura granular, porosa e com grãos aleatoriamente orientados.

A densidade de corrente crítica do material sinterizado é da ordem de 150 – 600 A/cm^2 em 77 k e de até 7400 A/cm^2 para a amostra texturizada produzida em uma temperatura máxima de $1320^{\circ}C$, na ausência de campo magnético.

No trabalho realizado por Salama et al [37] a amostra supercondutora é resfriada lentamente através da temperatura peritética. O pó supercondutor é produzido pelo

processo de reação de estado sólido, o qual é posteriormente prensado e sinterizado em 940 °C em ar.

As amostras são introduzidas verticalmente em um forno pré aquecido em uma temperatura de aproximadamente 1100 °C e mantidas nesta temperatura por 10 minutos, onde a fase supercondutora se funde resultando na fase sólida Y_2BaCuO_5 mais uma fase líquida. A amostra é rapidamente resfriada para uma temperatura de 1030 °C e então resfriada em uma taxa controlada para 980 °C.

Segundo este artigo a taxa de resfriamento através da temperatura peritética é a responsável pelos fatores microestruturais da amostra final. A microestrutura da amostra resfriada rapidamente apresenta fases supercondutoras aleatoriamente cristalizadas e portanto não apresentam uma orientação preferencial dos grãos. A densidade de corrente nestas amostras varia entre 200 e 300 A/cm².

Entretanto, se a amostra é resfriada em uma taxa de 0,3 °C/ minuto, próximo da temperatura peritética, haverá tempo suficiente para a reação da fase líquida com a fase sólida Y_2BaCuO_5 para a formação dos grãos de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Esses grãos são orientados em extensões de até 1mm. Apesar da orientação dos grãos supercondutores, a densidade de corrente dessas amostras é de aproximadamente 500 A/cm². Essa baixa densidade de corrente pode ser devido a contornos entre grãos de altos ângulos entre domínios, trincas e/ou presença de fases secundárias entre contornos entre grãos e baixo conteúdo de oxigênio.

A microestrutura das amostras resfriadas em uma taxa de 1 °C / hora, é constituída por grão com cerca de 1 – 1,5 cm de comprimento e orientados em uma extensão de 0,5 cm. Algumas trincas ainda são observadas em alguns contornos entre grãos e fases secundárias são raramente detectadas, e grãos na forma de placas são observados na região orientada. Nessas amostras densidades de corrente de até 18500 A / cm² tem sido obtidas para campo magnéticos nulos e em uma temperatura de 77 K.

Yu et al [34], mostraram que a temperatura superior à temperatura peritética, na qual a amostra é mantida produz um alinhamento preferencial dos planos a-b dos grãos supercondutores em relação ao gradiente de temperatura. De acordo com Yu, temperaturas mais elevadas promovem um alinhamento dos planos a-b perpendicularmente ao gradiente de temperatura, como mostrado na Figura 14.

A força de levitação produzida pelo supercondutor sobre um ímã permanente pode ser calculada através da seguinte fórmula:

$$\mathbf{F} = \int (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{B} dV \quad (2)$$

onde \mathbf{B} é a indução magnética gerada pelo ímã, \mathbf{M} é a magnetização do supercondutor e V é o volume das amostras.

Para se obter amostras com elevadas forças de levitação é necessário um elevado valor da magnetização \mathbf{M} , que é proporcional à densidade de corrente e da área limitada pelo caminho fechado percorrido pela corrente, como mostrado esquematicamente na Figura 14. Portanto domínios formados por grãos supercondutores alinhados com grandes dimensões e com a corrente fluindo ao longo do plano a-b, são necessários para se obter elevados valores de força de levitação.

De acordo com Yu [34], um aumento da força de levitação pode ser obtido pelo aumento da temperatura na qual a amostra supercondutora é mantida acima da temperatura peritética, durante o processo de fusão. A orientação cristalográfica em função da temperatura é mostrada na Figura 15.

As técnicas de solidificação direcional são capazes de aumentar o tamanho e a orientação dos domínios formados pelo alinhamento dos grãos supercondutores e são adequados para a fabricação de amostras de pequenas dimensões (da ordem de 1mm). Entretanto, quando utilizado para a produção de amostras de grandes dimensões, resulta na formação de múltiplos domínios.

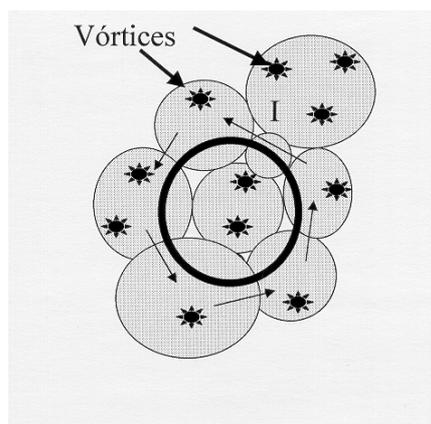


Figura 14: Representação esquemática da penetração de fluxo de campo magnético e da corrente induzida em um material supercondutor policristalino, devido a presença de um campo magnético externo.

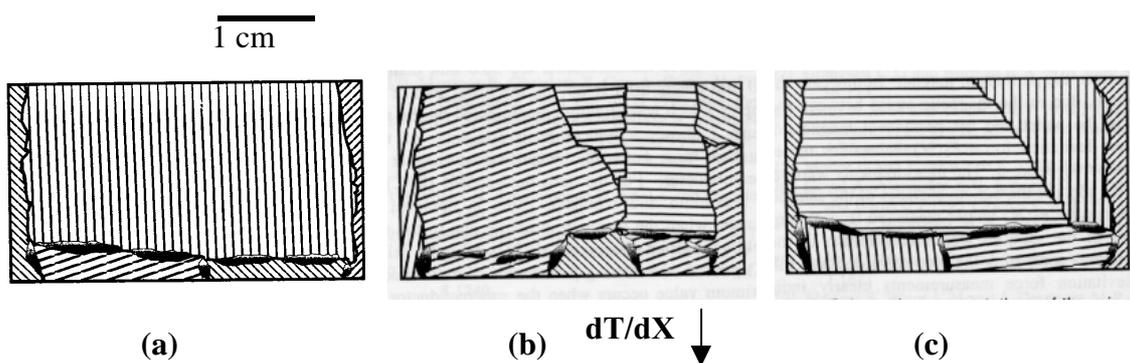


Figura 15: Representação esquemática da orientação dos domínios para amostras mantidas em a) 1060 °C, b) 1080 °C e c) 1120 °C. [34].

O uso de sementes - cristais simples de $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Sm123), $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Nd123) ou MgO - em conjunto com a texturização por fusão produzem regiões orientadas com maiores dimensões, pois os grãos supercondutores tendem a crescer com a mesma orientação cristalográfica da semente [38]. As figuras 16, 17 e 18, mostram respectivamente um cilindro supercondutor produzido pela técnica de texturização com o uso de sementes, um cristal de $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ utilizado como semente e uma

representação esquemática do processo de alinhamento dos grãos supercondutores influenciados pela semente durante o processo resfriamento.

Foi observado que o uso de Nd123 produz um aumento de 20 % na força de levitação de pastilhas de Y123 em relação ao uso de MgO como semente. As temperaturas de nucleação também são afetadas pelo tipo de cristal utilizado como semente e da quantidade de aditivos, tais como Y_2O_3 e Y211 [38].

De acordo com Fox et al [39], o uso de sementes pode ser mais efetivo se a texturização por fusão for feita em um gradiente de temperatura mais elevado ($> 5^{\circ} C mm^{-1}$) mas com uma taxa menor de deslocamento da amostra.

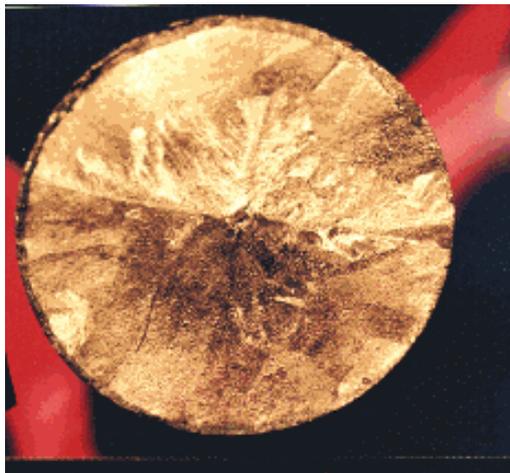


Figura 16: Vista superior de um cilindro supercondutor da família do YBCO produzido pelo processo de texturização por fusão utilizando semente.

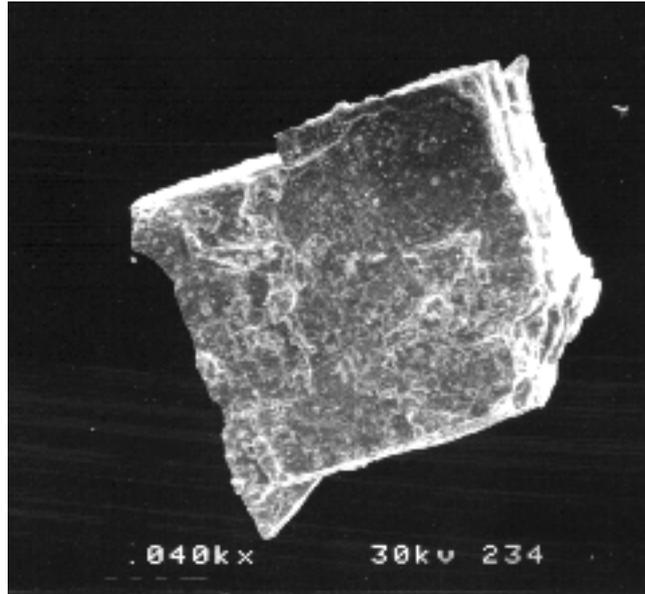


Figura 17: Semente de NdBa₂Cu₃O_y utilizada no processo de texturização por fusão.

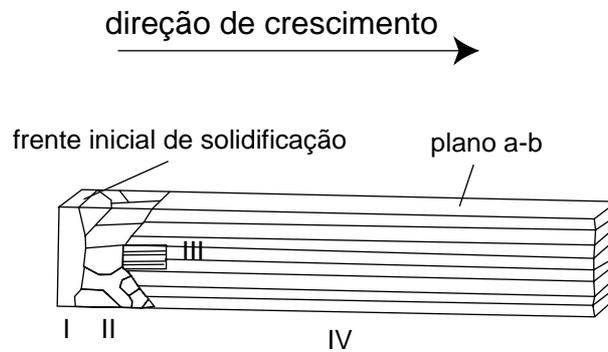


Figura 18: Representação esquemática da utilização de cristais como semente no processo de texturização por fusão, para a orientação preferencial de regiões de grande dimensões. I) Y-123 sinterizado; II) região com multi-domínios; III) cristal semente de Sm-123 e IV) região monodomínio (Adaptada da Ref. [34]).

As dimensões das amostras supercondutoras produzidas pelo processo de texturização por fusão utilizando semente, são limitadas pelas lentas taxas de crescimentos dos grãos de Y123.

Técnicas utilizando multi-sementes [40] tem sido desenvolvidas com o objetivo de aumentar o tamanho dos domínios e diminuir o tempo de processamento. As microestruturas e forças de levitação são dependentes das separações entre as sementes. Quanto menor as distâncias, maiores são as forças de levitação das cerâmicas produzidas. Isto pode ser devido à diminuição da conectividade entre os domínios crescidos a partir de cada semente.

A diminuição da conectividade está relacionada com a formação de fases não supercondutoras resultantes da reação incompleta da fase líquida, principalmente de BaCuO e CuO.

Supercondutores cerâmicos com temperaturas de fusão mais baixas tem sido utilizados como cimento para unir supercondutores do sistema Y-Ba-Cu-O [41] Yb, Er e Tm são os mais utilizados devido à similaridade na estrutura e propriedades supercondutoras.

Ainda estão sendo realizados estudos no sentido de encontrar as melhores condições de processamento que resultem numa excelente adesão e propriedades supercondutoras entre o material utilizado como cimento e os supercondutores unidos. A utilização de cimentos supercondutores resultam em melhores propriedades de levitação do que o uso de materiais não supercondutores.

2.6 Aplicações da Supercondutividade

Desde a descoberta dos materiais supercondutores, tem se estudado suas aplicações em sistemas elétricos, na fabricação de fios para transmissão de energia elétrica, motores e geradores elétricos e na fabricação de bobinas com altos campos magnéticos.

As aplicações da supercondutividade em potência elétrica podem ser divididas em função do campo magnético aplicado. Os geradores, motores e sistemas de armazenagem de energia pertencem ao grupo de altos campos (> 1 Tesla) e os cabos de

transmissão, transformadores e limitadores de corrente pertencem ao grupo de baixo campo ($< 1 \text{ T}$).

A utilização de materiais supercondutores em sistemas elétricos apresentam vantagens devido à economia de energia elétrica nas linhas de transmissão e em aparelhos tais como geradores, motores e transformadores. As principais dificuldades para a comercialização de aparelhos elétricos supercondutores são os atuais custos dos materiais supercondutores e o custo e a complexidade dos sistemas de refrigeração.

Cerâmicas supercondutoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ possuem aplicações na fabricação de mancais magnéticos para eixo de motores e em sistemas de transportes baseados em levitação magnética.

Similarmente ao que ocorreu com os dispositivos eletrônicos de estado sólido que substituíram as antigas válvulas, o desenvolvimento de técnicas de produção em escala industrial de cabos e outros dispositivos eletrônicos supercondutores irá tornar as suas aplicações mais viáveis e mais frequentes. Os benefícios ambientais, econômicos e sociais, relacionados com mercados e empregos criados a partir do desenvolvimento de tecnologias supercondutoras são uma grande motivação para se intensificar as pesquisas e desenvolvimento desses materiais.

2.6.1 Cabos de transmissão supercondutores

A necessidade do aumento da capacidade de transporte de potência elétrica nos sistemas existentes, torna atraente a utilização de cabos supercondutores em substituição dos cabos convencionais. Os cabos supercondutores transportam mais energia e não apresentam problemas com poluição ambiental pois não utilizam óleo como material isolante em sistemas de alta-tensão. Eles são também recomendados para grandes centros urbanos onde a escavação de novos dutos para cabos subterrâneos é muito cara.

Os materiais supercondutores utilizados em grande escala em potência, são o $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (referido como Bi-2223), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212), $(\text{Tl,Pb})(\text{Ba,Sr})_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Tl-1223) e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (Y-123 ou YBCO).

Há quatro técnicas principais para a produção de condutores utilizando materiais supercondutores: método do pó em tubo (PIT), revestimento por imersão ou outro método de revestimento cerâmico, deposição de filmes finos biaxialmente texturizados em camadas neutras ou substratos e técnicas de crescimento maciço.

Na técnica do Pó em Tubo (PIT) o material supercondutor, geralmente Bi-2223 é inserido em um tubo de prata, e então é trefilado para fios da ordem de 1-2 mm. Para condutores multifilamentares o fio tem o formato hexagonal, e o condutor pode ser composto de 7 à 85 filamentos. Os fios monofilamentares são feitos na forma de “fita” com uma razão entre largura e altura de 10:1. A prata é escolhida devido à sua maleabilidade, não reatividade com o material supercondutor e por ser permeável ao oxigênio durante os tratamentos térmicos para a obtenção da fase desejada. Durante a etapa de trefilação o material também sofre tratamentos térmicos.

No processo de recobrimento cerâmico são utilizadas técnicas de recobrimento por imersão ou recobrimento “doctor-Blade” do material supercondutor misturado em uma lama com um ligante e um solvente sobre um substrato, tipicamente prata ou liga de prata. Neste processo o substrato é recoberto com o supercondutor e depois enrolado na forma de bobina. A bobina é aquecida para a remoção dos materiais orgânicos existentes na lama e posteriormente sofre um processo de fusão parcial para a formação de grãos supercondutores grandes e orientados. Este processo é utilizado, principalmente, para a produção de supercondutores para aplicações magnéticas.

No processo de filmes biaxialmente texturizados, um filme supercondutor é epitaxialmente depositado sobre uma camada neutra ou sobre um substrato. Uma camada protetora pode recobrir o filme supercondutor para evitar degradação devido à reação química com o ambiente e para facilitar os contatos elétricos.

2.6.2 Transformadores supercondutores

A utilização de materiais supercondutores na fabricação de transformadores é atrativa devido à economia de energia (pois não dissipam calor pelo efeito Joule) em relação aos transformadores convencionais e também pelo seu menor tamanho e peso.

Na Europa há um grande interesse na utilização de transformadores supercondutores compactos em trens de alta velocidades. Também está em processo de construção um transformador para demonstração com uma capacidade de 1 MVA que utiliza fitas de prata recoberta com supercondutor. O uso de Bi-2212 assegura a operação estável em temperaturas da ordem de 30 K e a operação em 77 K é possível com o uso de condutores de Bi-2223. Porém, os benefícios devem ser balanceados devido à economia com a refrigeração, o preço mais caro do Bi-2233 e o menor desempenho devido ao aumento de temperatura.

Mesmo com o custo de refrigeração os transformadores supercondutores no regime de 10 MVA ou maiores são mais eficientes e mais baratos do que os transformadores convencionais.

2.6.3 Limitadores de falha de corrente

Os limitadores de falha de corrente supercondutores oferecem uma solução para sistemas de distribuição e redes de transmissão. Eles possuem uma vantagem em relação aos sistemas convencionais tais como transformadores de alta impedância e reatores por não adicionarem impedância ao circuito durante sua operação.

Limitadores pequenos e mais baratos podem ser usados para proteger equipamentos velhos ou superutilizados que não podem ser facilmente substituídos, tais como cabos subterrâneos. O uso industrial de computadores e equipamentos sensíveis às flutuações de energia têm requerido dos fornecedores e distribuidores de energia o desenvolvimento de sistemas mais confiáveis e mais eficientes.

2.6.4 Guias supercondutoras

As guias de corrente supercondutoras representam a primeira aplicação em larga escala da supercondutividade de alta temperatura, pois materiais com modestas densidades de corrente podem ser utilizados para fornecer uma significativa redução do calor parasita conduzido em ambientes criogênicos pelos condutores elétricos utilizados para fornecer corrente ao dispositivo.

A aplicação principal das guias supercondutores está relacionada com o sistema de refrigeração de magnetos supercondutores como, por exemplo, em sistemas baseados em hélio líquido. Guias supercondutoras maciças são fabricadas por uma grande variedade de métodos e um número diferentes de materiais supercondutores.

Uma vantagem desses materiais é sua baixa condutividade térmica, uma desvantagem é que as hastes são susceptíveis à fraturas durante a instalação e operação. Outra desvantagem está relacionada com as resistências nos contatos elétricos entre a cerâmica e as conexões metálicas.

A tecnologia do Pó em Tubo (PIT) pode ser usada para produzir um fio ou fita utilizando um metal ou liga com baixa condutividade térmica ao invés da matriz de prata. O material supercondutor geralmente utilizado neste método é o Bi-2223. As vantagens das guias metálicas são a alta tolerância aos transportes térmicos e baixas resistências dos contatos elétricos e a desvantagem é a alta condutividade térmica do material.

2.6.5 Geradores e motores elétricos

A aplicação de fios supercondutores na fabricação de motores e geradores é uma área muito importante de pesquisa em sistemas elétricos. Os geradores e motores supercondutores possuem a vantagem de serem mais econômicos e também mais compactos e mais leves pois como os fios supercondutores transportam altas densidades

de corrente, a sua seção reta pode ser menor e conseqüentemente o volume do enrolamento é também menor.

Durante a década de 70, máquinas supercondutoras foram construídas e testadas com sucesso principalmente nos EUA e Japão, o que demonstrou que motores e geradores supercondutores podem ser construídos em grandes tamanhos desejáveis para aplicações elétricas. Durante este período constatou-se que a tecnologia de máquinas supercondutoras podem atingir uma melhoria em eficiência de 1%, um decréscimo de tamanho e peso, um custo menor de manutenção em relação aos motores e geradores convencionais e que eles podem ser construídos com tecnologia convencional.

Com a descoberta nos anos 80 dos supercondutores de alta temperatura crítica, que utilizam sistemas de refrigeração mais baratos, ressurgiu o interesse pelos motores e geradores supercondutores.

2.6.6 Sistemas de transporte e mancais magnéticos

A força de levitação entre um magneto permanente e um supercondutor pode ser utilizada em sistemas de transportes, como por exemplo no trem de levitação magnética já em testes funcionais no Japão, que conseguem desenvolver velocidades bem maiores do que os trens convencionais. O sistema utilizando supercondutores possui a vantagem de ser estável em relação a deslocamentos laterais devido à força restauradora produzida pelas linhas de fluxo magnético aprisionados no supercondutor.

Os mancais magnéticos possuem uma importante aplicação na levitação de eixos de rotores, utilizados em motores, centrífugas em sistemas de armazenagem de energia na forma de energia cinética (“flywheel”).

O aumento da demanda de energia elétrica tem levado à construção de infra-estruturas adicionais de geração, transmissão e distribuição de potência elétrica. O pico de consumo de energia se dá durante o dia, sendo que durante à noite o consumo é bem

menor, uma solução para tal situação é o desenvolvimento de um sistema de armazenagem de energia durante a noite que pudesse ser aproveitada durante o dia.

Uma tecnologia que pode ser utilizada para tal propósito é a armazenagem de energia pelo sistema de “flywheel”, onde um volante metálico girante é utilizado para armazenar energia na forma de energia cinética. A energia armazenada é, portanto, proporcional à massa e à velocidade de rotação do volante girante.

No sistema de “flywheel” convencional a perda de energia devido ao atrito entre partes estacionárias e móveis impossibilita a sua aplicação para armazenagem de energia por longos períodos de tempo.

Uma aplicação direta seria a construção de “flywheel” mais eficientes do que os convencionais, onde um anel de magnetos permanentes flutua sobre um conjunto de pastilhas supercondutoras tais como YBCO. Uma outra vantagem desse sistema é que o mancal é passivo e não requer circuitos complexos de retroalimentação.

2.6.7 Dispositivos eletrônicos

Junções Josephson que apresentam regiões com derivada negativa (NDR) na sua curva característica de corrente versus voltagem, possuem aplicações como dispositivos eletrônicos, na fabricação de osciladores, misturadores, detectores de radiação. Junções Josephson também podem ser utilizados na fabricação de dispositivos baseados em interferência quântica (SQUIDS) para medidas de campos magnéticos extremamente baixos.

Como os contornos entre grãos em supercondutores de alta temperatura crítica maciços podem se comportar como redes de junções Josephson, a sua utilização na fabricação de dispositivos eletrônicos é possível desde que se obtenha materiais com propriedades de transporte adequadas.

3. Método Experimental

O objetivo principal deste trabalho é caracterizar cerâmicas supercondutoras massivas (bulk) produzidas pelo processo de texturização por fusão utilizadas em sistemas de levitação magnética. Os estudos baseiam-se principalmente nas análises microestruturais e nas propriedades de transporte elétricas dessas cerâmicas, que são fatores importantes para o desenvolvimento de amostras com elevados valores de forças de levitação.

Outro aspecto estudado, ainda relacionado com as propriedades elétricas, é a possibilidade da fabricação de junções Josephson a partir de materiais massivos. Normalmente este tipo de dispositivo é feito a partir de filmes finos depositados em substratos, através de técnicas sofisticadas e dispendiosas, algumas só disponíveis em grandes centros de pesquisa.

As amostras estudadas consistiam de cilindros supercondutores produzidos pelo processo de texturização por fusão utilizando semente (*top seeded melting growth* — TSMG), com dimensões de 3 cm de diâmetro e 1,7 cm de altura. As peças foram produzidas pelo grupo de Jena, Alemanha e cedida pelo LASUP (Laboratório para Aplicação da Supercondutividade da UFRJ).

Para o corte do cilindro supercondutor foi utilizado um disco diamantado, refrigerado com álcool absoluto, através do Isomet mostrado na Figura 19, sendo que inicialmente o corte foi feito paralelamente ao eixo do cilindro e posteriormente subdividido com cortes perpendiculares ao mesmo eixo inicial. Os cortes realizados para a produção das amostras, com dimensões de aproximadamente 4 mm de largura, 1 mm de altura e 10 mm de comprimento, estão esquematizados na Figura 20.



Figura 19: Fotografia do aparelho utilizado para o corte do cilindro supercondutor.

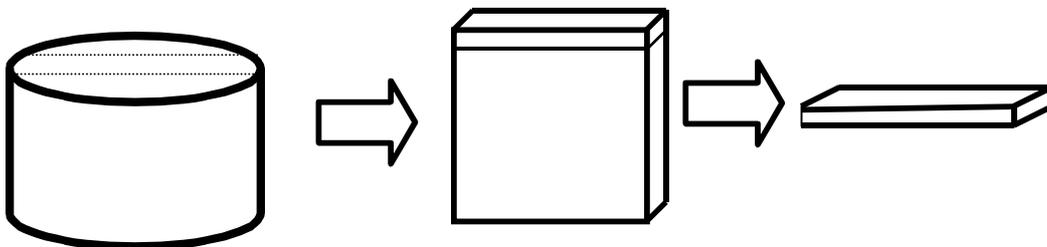


Figura 20: Representação esquemática dos cortes realizados nos cilindros supercondutores para a fabricação das amostras.

Nesta tese iremos denominar de amostras as peças supercondutoras retangulares com largura constante, e iremos chamar de junções as peças que possuem uma

construção, ou seja, uma região da peça cuja seção reta foi diminuída, como representada na Figura 21.

Para a fabricação das junções, as peças cerâmicas são fixadas em uma placa de circuito impresso com resina epóxi. As dimensões da seção reta das junções foram diminuídas com o uso de um disco diamantado para cerca de 0,75 mm de largura, 0,2 mm de altura ($0,15 \text{ mm}^2$). A presença de trincas e planos de clivagens existentes nas amostras supercondutoras, dificultam o processo de preparação das junções.

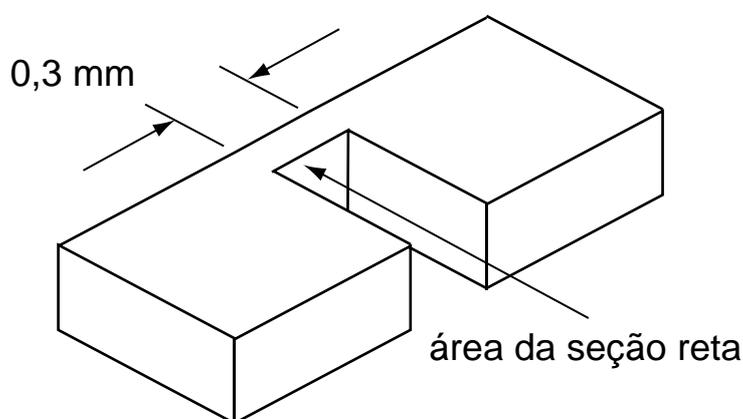


Figura 21: Representação esquemática da junções, para uma dada largura.

3.1 Caracterização elétrica

Medidas elétricas das amostras e das junções foram realizadas pela técnica padrão de quatro pontos (four probes) em temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido. Essa técnica, que elimina a influência das resistências dos contatos, consiste em injetar uma corrente no material e medir a diferença de potencial resultante.

Uma fonte de corrente estabilizada variável com um valor máximo de 120 mA, um microvoltímetro digital, um dewar e um termopar para a determinação da temperatura, foram utilizados para a montagem do aparato mostrado na Figura 22.

A fonte de corrente é constituída por um transistor do tipo pnp (BD140), uma bateria de 9 V e uma década cujos valores variam de 4 M Ω a 1 Ω , como representado esquematicamente na Figura 22.

A corrente na junção era aumentada até seu valor máximo e então diminuída para seu valor mínimo, para se determinar os possíveis casos de histerese, e sempre lentamente para possibilitar o equilíbrio térmico do sistema. O valor da corrente aplicada é determinado pela razão entre a voltagem no material e a resistência do resistor R1.

Para a medida da voltagem resultante na junção foi utilizado um multímetro digital HP 34401A, com resolução de microvolts.

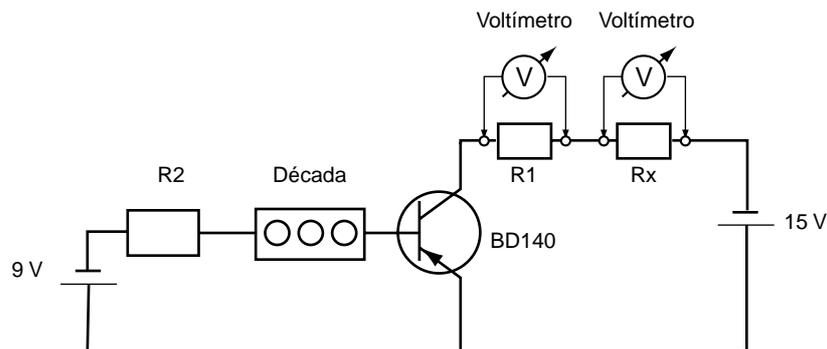


Figura 22: Aparato para a realização das medidas elétricas.

Os contatos elétricos das amostras foram feitos através da deposição de cola prata em quatro regiões na superfície. Para a difusão da cola prata no material, foi realizado tratamento térmico em forno tubular, em uma temperatura de 300^o C durante aproximadamente uma hora em ar. As peças foram coladas com epoxi em uma placa de circuito impresso onde já haviam sido desenhadas as trilhas para a aplicação da corrente e para a medida da voltagem, como mostrado na Figura 23.

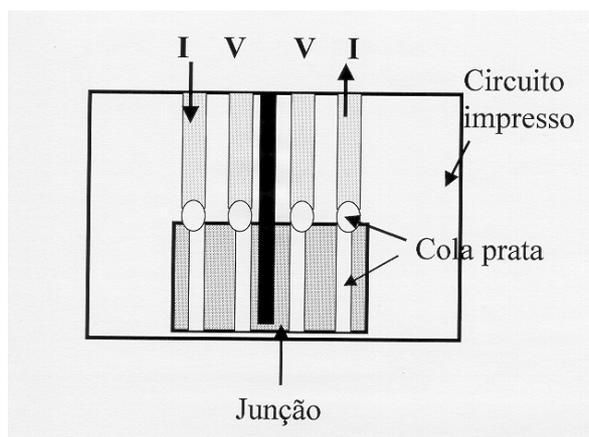


Figura 23: Aparato para a realização das medidas elétricas.

3.2 Análise microestrutural

Após as medidas elétricas as junções supercondutoras foram embutidas em resina acrílica para tentar evitar que as amostras e as junções se quebrassem durante o polimento. Foram utilizados os produtos resina 8003 e endurecedor 24, da Epoxtec, na razão de 10:1. As peças foram então polidas em lixas de 500 e 600 e em lixas de diamante de 9 μm , 6 μm e 1 μm – utilizando álcool absoluto durante o polimento.

As peças polidas foram fotografadas com o uso de um microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura, com o qual também foram feitas análises de composições químicas através do EDS.

4. Resultados e Discussão

Curvas da voltagem em função da corrente aplicada, realizadas em temperatura ambiente, para diferentes áreas da seção reta revelaram comportamentos distintos apesar de serem obtidas do mesmo cilindro supercondutor. Os valores da resistência normalizada e da área normalizada estão representados na Figura 24.

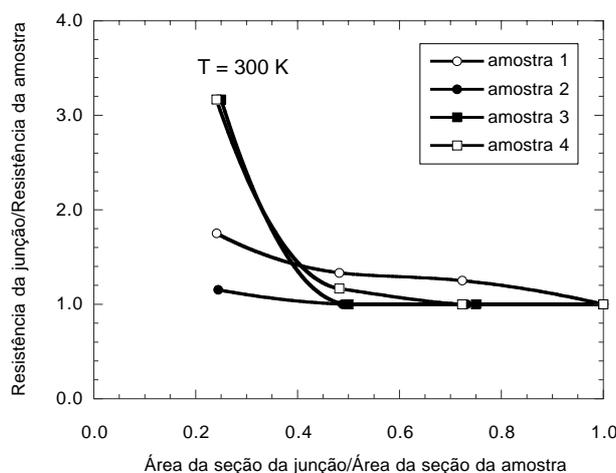


Figura 24: Gráfico da resistência elétrica normalizada em função da área da seção reta normalizada.

Nesta figura o eixo das abcissa representa a razão entre a área da junção (com constrição) e da seção da amostra (sem constrição), portanto valores pequenos das ordenadas correspondem à junções com áreas de seções retas menores.

A diferença no comportamento elétrico está relacionado com a não homogeneidade das amostras resultantes dos processos de fabricação, que restringem o caminho percorrido pela corrente elétrica. Essa característica microestrutural pode ser observada na micrografia feita através de microscopia eletrônica de varredura, mostrada na Figura 25 e micrografia óptica mostrada na Figuras 26 e 27.

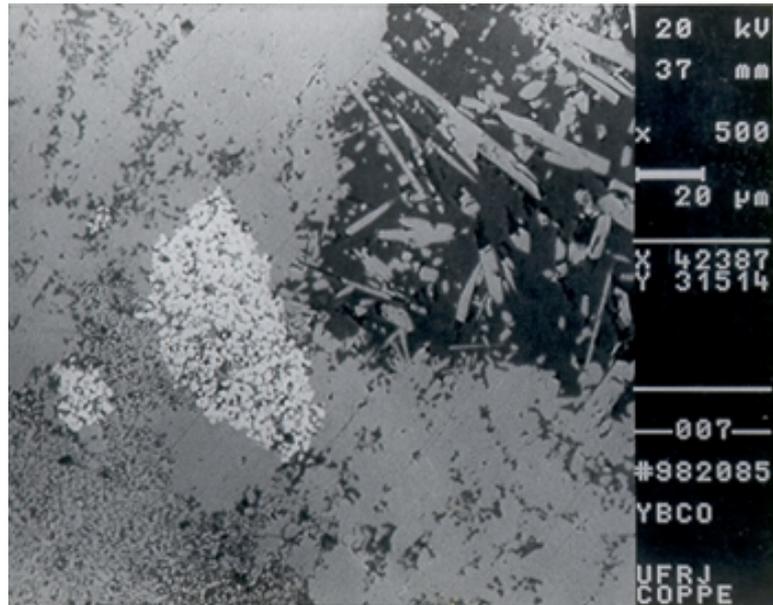


Figura 25 : Micrografia perpendicular ao eixo do cilindro supercondutor, na qual é possível observar a presença de fases não supercondutoras.

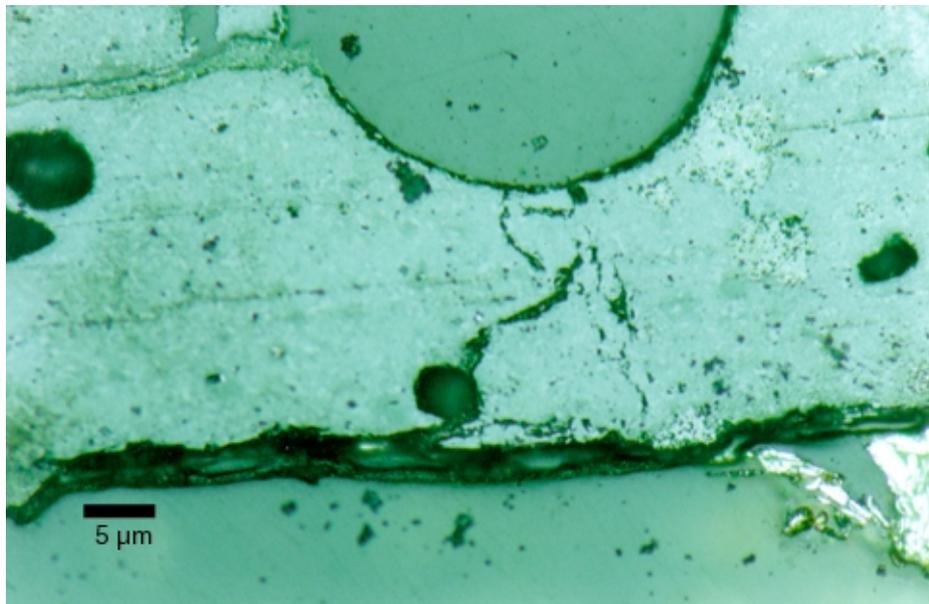


Figura 26: Fotografia via microscopia óptica da constrição de uma junção. Aumento de 200 X. Pode-se observar o reduzido caminho de percolação da corrente elétrica.

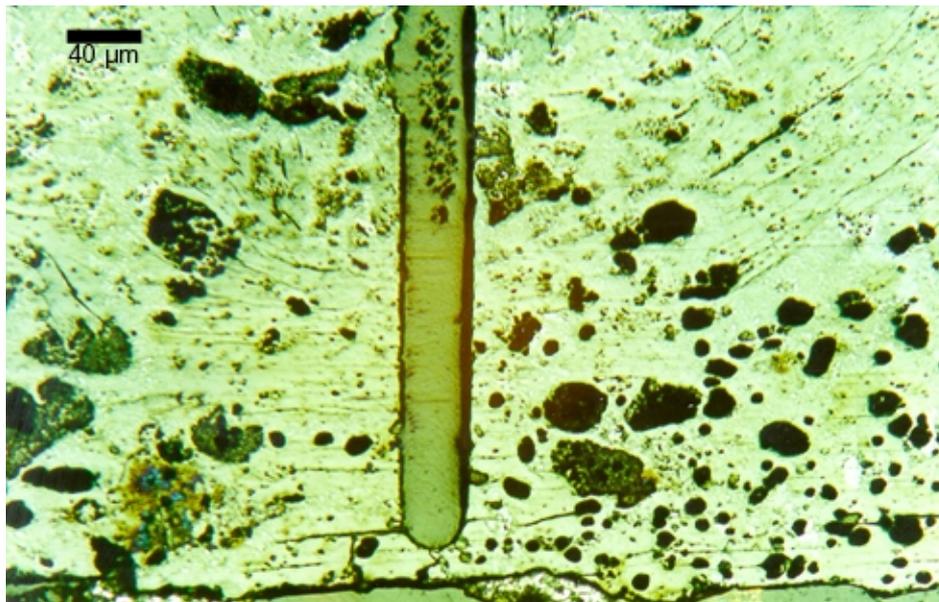


Figura 27: Fotografia obtida por microscopia óptica de uma junção. A não homogeneidade da cerâmica supercondutora pode ser facilmente constatada

Pode-se observar a partir da Figura 25 que o material supercondutor é formado por uma matriz supercondutora com regiões não supercondutoras isoladas. Os resultados das análises feitas através de EDS, mostradas nas Figuras 28, 29 e 30, indicam que a região de cor cinza é a matriz supercondutora, a região branca é rica em bário e a região escura é rica em cobre.

Gráficos da voltagem na amostra em função da corrente aplicada em temperatura do nitrogênio líquido (77 K) estão mostradas nas Figuras 31, 32 e 33. As medidas elétricas realizadas nas junções em temperaturas do nitrogênio líquido (77 K) revelaram que algumas apresentam um comportamento similar ao de junções Josephson SNS comentadas no início desta tese.

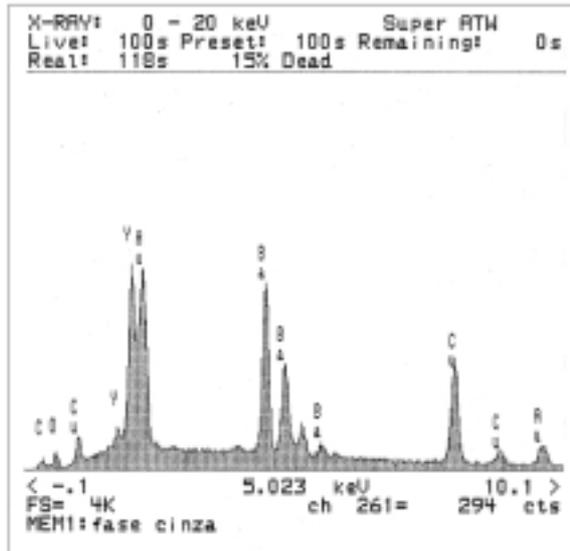


Figura 28: A análise através de EDS da região cinza mostrada na Figura 25, revela que essa região é constituída principalmente de ítrio, bário e cobre, sendo portanto a matriz supercondutora YBCO.

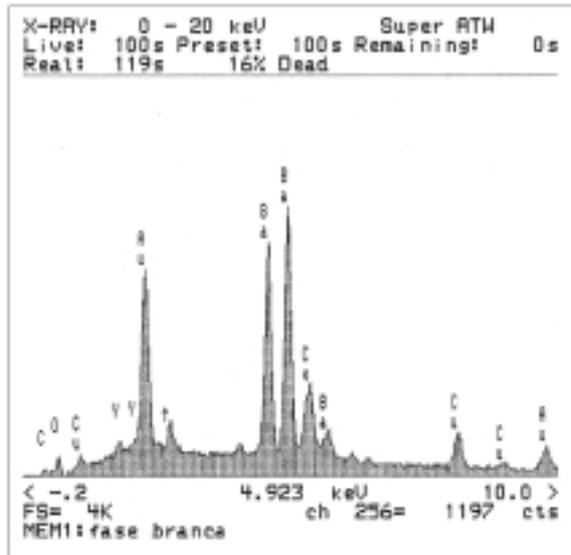


Figura 29: Análise através de EDS da região branca mostrada na Figura 25. Por esta análise pode – se observar que esta região é constituída principalmente por bário e cobre.

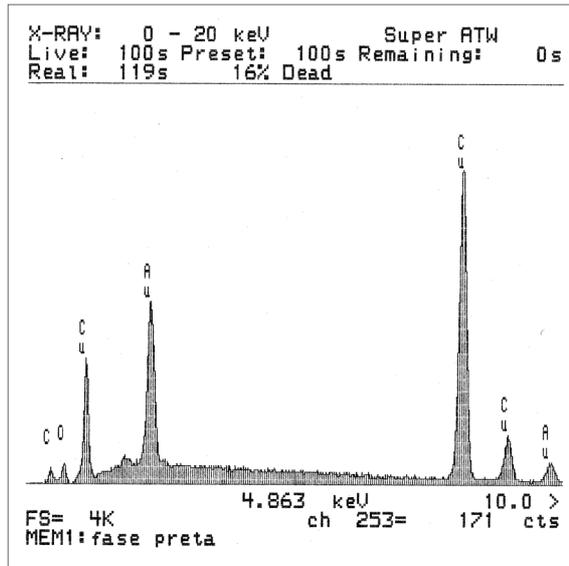


Figura 30: Análise através de EDS da região escura mostrada na Figura 25. O cobre é o elemento químico predominante nesta região.

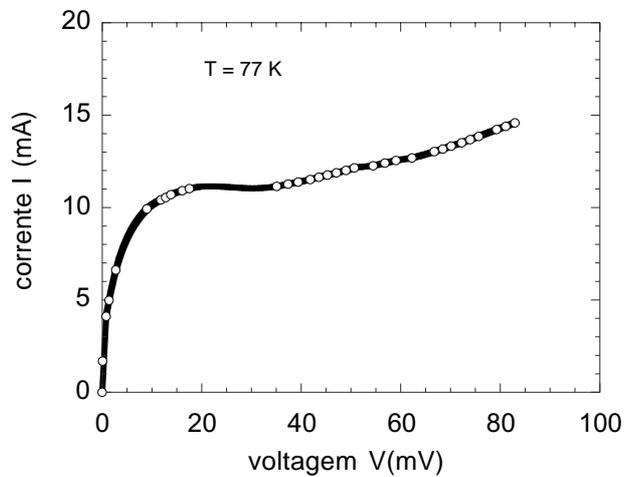


Figura 31: CVC de uma junção de natureza SNS , que exibe uma corrente crítica da ordem de 5 mA e também uma ligeira região com derivada negativa entre aproximadamente 20 e 30 mV.

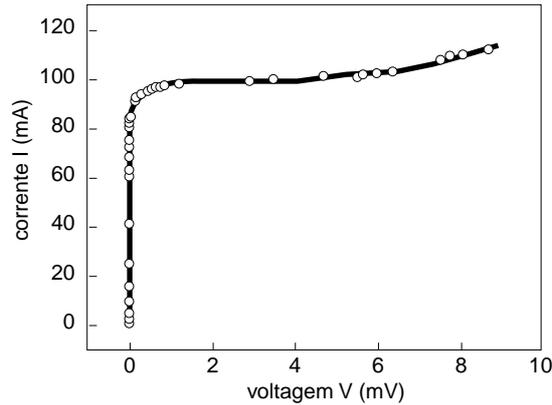


Figura 32 : CVC de uma junção obtida em temperatura do nitrogênio líquido (77 K). Essa junção apresenta um comportamento similar à de uma junção Josephson SNS, com uma corrente crítica da ordem de 90 mA.

Foram observados aspectos como corrente crítica e um comportamento não linear para regimes de voltagens não nulas. Uma das junções apresentou uma CVC com uma região com uma pequena derivada negativa (NDR), como mostrado na Figura 31. Nenhuma das junções analisadas apresentou um comportamento SIS, mostrando que o processo de transporte nessas junções é tipicamente de natureza metálica.

Valores do produto $I_C R_N$ extrapolados das CVCs obtidas para nossas junções que apresentavam um comportamento SNS, foram calculados e possuem valores típicos da ordem de dezenas de milivolts. Valores de $I_C R_N$ dessa ordem de grandeza são considerados elevados em comparação com os obtidos em filmes finos, que normalmente apresentam valores da ordem de décimos de milivolts [43 – 45].

De acordo com Koelle et al [46], a energia associada com o ruído na eletrônica relacionada com SQUIDs é inversamente proporcional ao produto da corrente crítica pela resistência normal do material supercondutor, extrapolados a partir das CVCs. Portanto para melhorar o desempenho dos SQUIDs, é necessário desenvolver tecnologia

de junções com o maior valor possível de $I_C R_N$. Em particular é desejável que os parâmetros I_C e R_N sejam variados independentemente, pois aumentar o produto $I_C R_N$ apenas pelo aumento de I_C não produz um significativo aumento do desempenho do dispositivo.

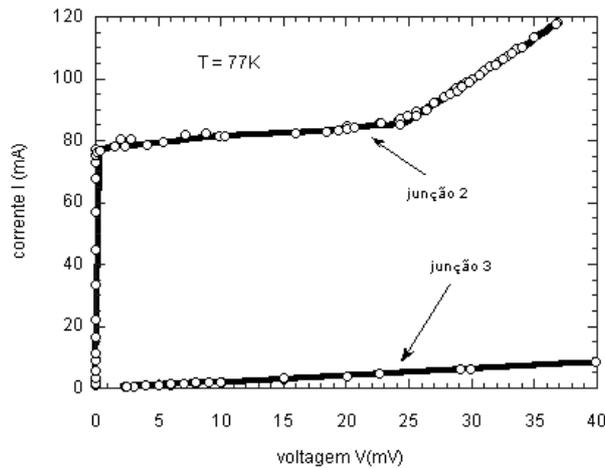


Figura 33: CVC de duas junções obtidas em temperatura do nitrogênio líquido. Podemos observar que uma junção apresenta um comportamento similar à de uma junção Josephson SNS, com uma corrente crítica da ordem de 75 mA enquanto que a CVC da outra junção é aproximadamente linear neste intervalo.

Apesar da melhor qualidade das junções produzidas por técnicas de deposição epitaxial, elas apresentam um valor para o produto $I_C R_N$ menor do que as obtidas em junções feitas a partir de materiais massivos. Mas a falta de reprodutibilidade das junções produzidas a partir de materiais cerâmicos supercondutores é um grande problema a ser ainda resolvido para aplicações em larga escala.

Medidas da dependência da resistência elétrica em função da temperatura mostraram que as junções apresentando um comportamento Josephson diminuem

linearmente com a redução da temperatura até atingir um valor de temperatura no qual a resistência cai abruptamente a zero (Figura 34).

Por outro lado para junções que não apresentaram efeito Josephson a resistência aumentava com a diminuição da temperatura, confirmando seu caráter semicondutor (Figura 35). Esses resultados concordam com os obtidos por [47] para filmes finos de YBCO, onde é comentado que esse efeito está relacionado com o conteúdo de oxigênio.

Todas as amostras apresentavam resistência nula quando resfriadas em nitrogênio líquido antes de serem realizadas as diminuições de suas seções retas. Portanto as diferentes propriedades apresentadas pelas diversas junções são conseqüências de algum fator microestrutural evidenciado pela diminuição da seção reta ou pela degradação da amostra em função da perda de oxigênio durante sua manipulação.

A partir dessas figuras é possível constatar que uma junção apresenta uma transição de fase normal-supercondutora, enquanto outra apresenta um comportamento típico de uma material semicondutor. Essa diferença pode ser devido à perda de oxigênio durante as etapas do corte das constrições.

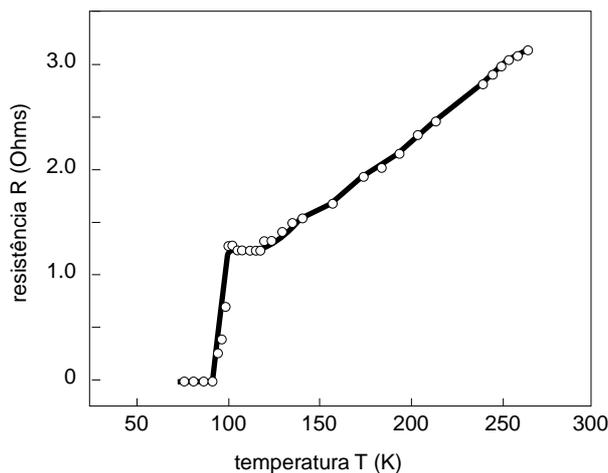


Figura 34: Gráfico da resistência em função da temperatura para uma junção. Esta junção apresenta uma transição de fase normal supercondutora.

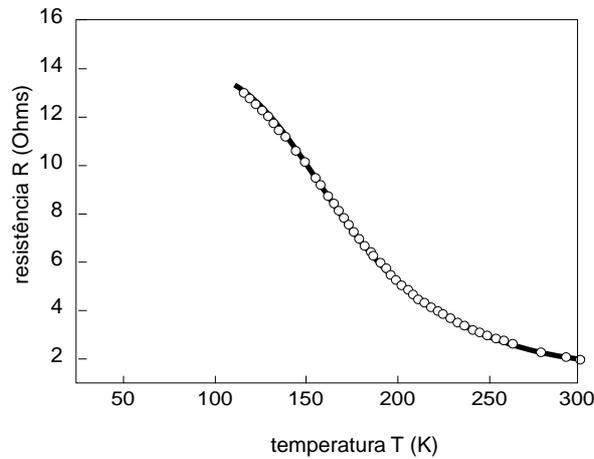


Figura 35: Gráfico da resistência em função da temperatura de uma junção. Observa-se um comportamento típico de materiais semicondutores, pois a resistência aumenta com a diminuição da temperatura.

As fotografias por MO revelaram a presença de maclas (twins) para as peças cortadas paralelamente ao eixo do cilindro, como mostrado na Figura 36, revelando que o plano cristalográfico a-b é perpendicular ao eixo do cilindro.

As micrografias mostradas nas Figuras 37 e 38, revelam a presença de estruturas na forma de agulhas dentro de poros na matriz supercondutora. O processo de melting growth (MGP) produz grãos grandes na forma de agulhas, talvez essas estruturas sejam grãos da fase supercondutora Y123, que não cresceram do mesmo modo que o resto da matriz.

A microestrutura da cerâmica supercondutora é formada por grãos na forma de placas, empilhadas na direção do eixo c, como mostrado na Figura 39.

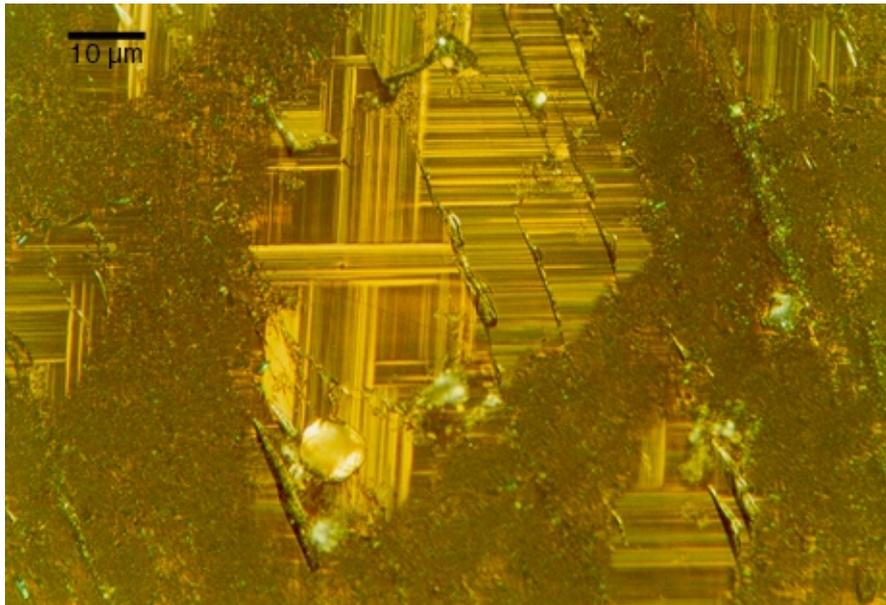


Figura 36: Micrografia por MO com luz polarizada de uma junção mostrando a presença de maclas, características do plano cristalográfico a-b.

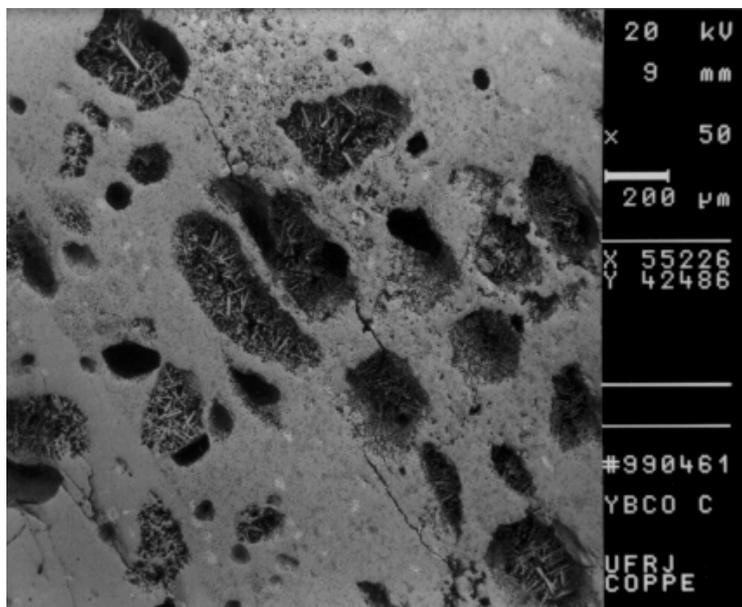


Figura 37: Micrografia feita através de microscopia eletrônica de varredura de uma peça supercondutora cortada paralelamente ao eixo do cilindro revelando estruturas na forma de agulhas dentro de cavidades na matriz supercondutora.

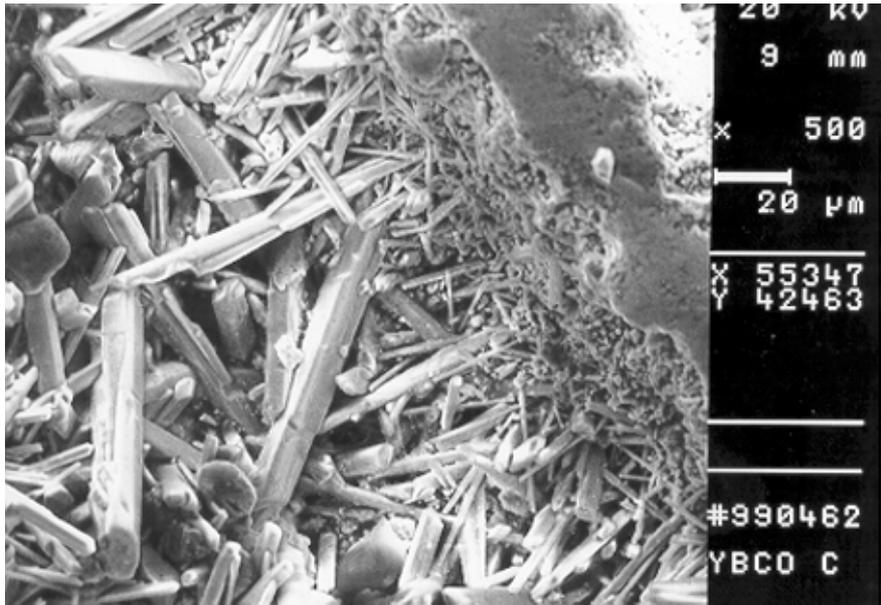


Figura 38: Estruturas na forma de agulhas, de uma peça cortada paralelamente ao eixo do cilindro.

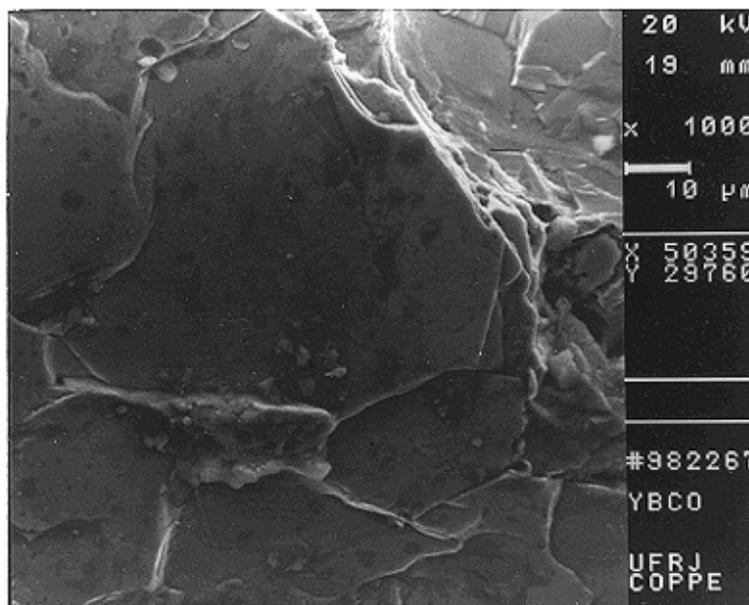


Figura 39: Micrografia de uma região fraturada do supercondutor mostrando o empilhamento de grãos supercondutores na forma de placas.

A cinética da nucleação e crescimento de grãos supercondutores retangulares a partir da fase líquida é mostrada na Figura 40. A presença de fases não supercondutoras entre grãos supercondutores pode ser observada da Figura 41.

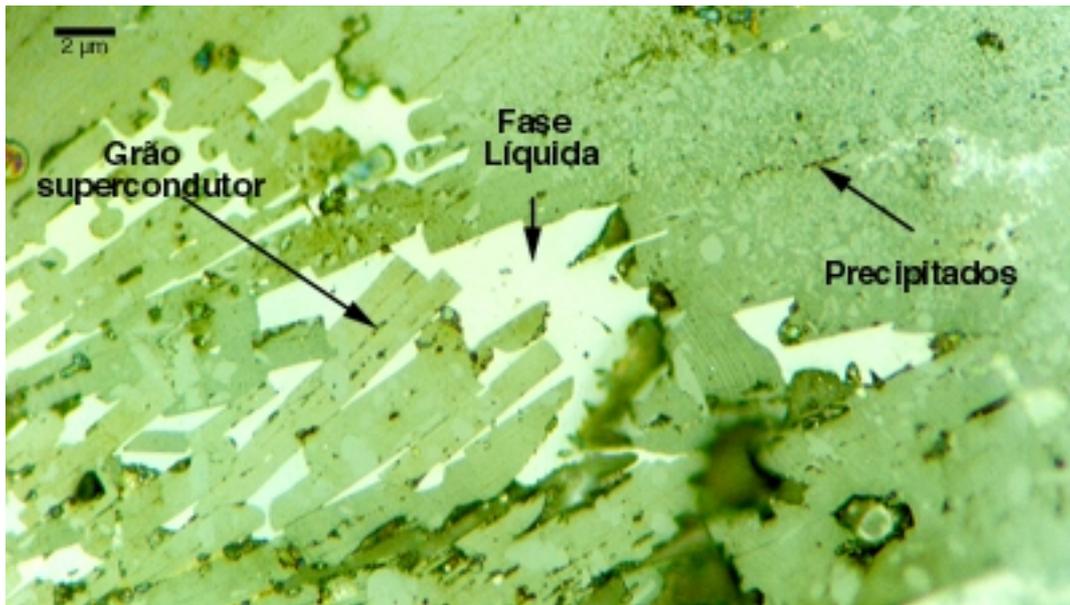


Figura 40: Fotografia feita através de microscopia óptica de uma região de uma junção. Nesta fotografia é possível observar o crescimento de grão supercondutores retangulares a partir da fase líquida.

Essas fases foram caracterizadas através de EDS como mostradas nas Figuras 43, 44 e 45.

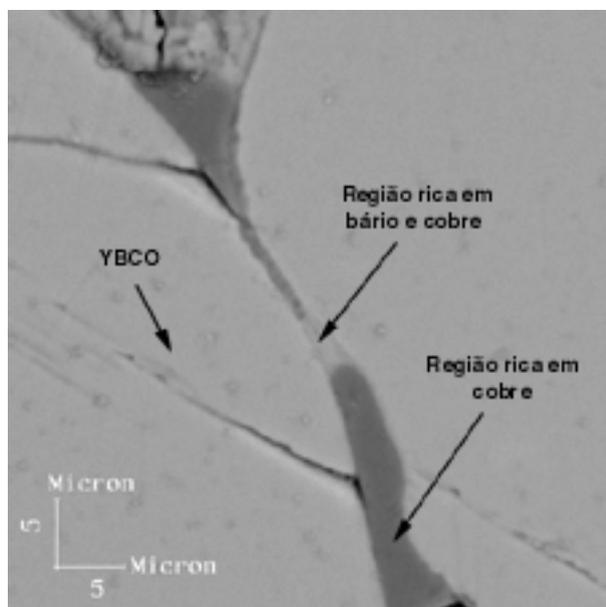


Figura 41: Fotografia via MEV de uma junção, mostrando regiões escuras entre duas regiões mais claras, ligadas através de um "pescoço".

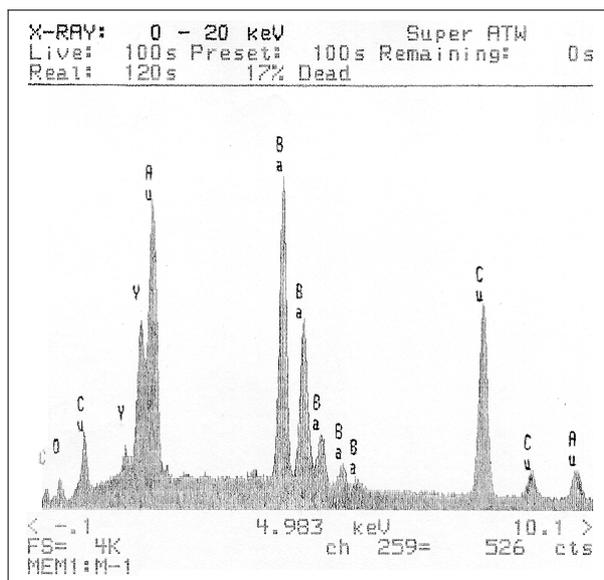


Figura 42: Análise através de EDS das regiões mais claras, mostradas na Figura 41. Nesta região há a presença de ítrio, bário e cobre, e portanto corresponde a fase supercondutora Y123.

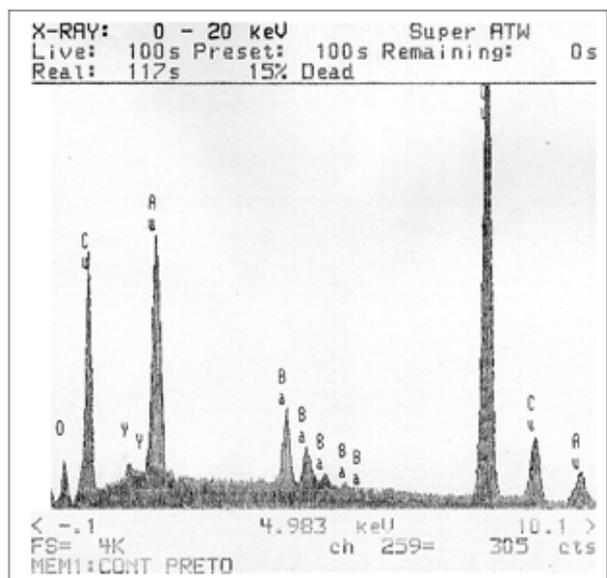


Figura 43: Análise através de EDS da região escura mostrada na Figura 41. Pela relação entre os elementos presentes, ela é predominantemente constituída por cobre.

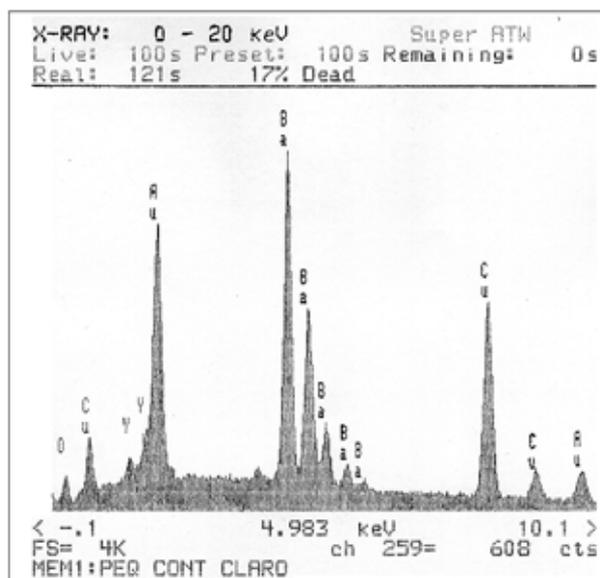


Figura 44: Análise através de EDS do pescoço mostrado na Figura 41. Esta região é constituída principalmente por bário e cobre.

As análises de EDS indicam que as fases não supercondutoras são principalmente constituídas de regiões ricas em bário e cobre e de regiões ricas em cobre e que os precipitados são constituídos de materiais da fase Y – 211.

Essa microestrutura é produzida pela reação química incompleta da fase líquida – formada principalmente por $BaCuO_2$ e CuO – durante o resfriamento. A fase sólida Y – 211 deixa de reagir quando é envolvida pelo crescimento da fase Y – 123, aparecendo portanto na forma de precipitados na matriz supercondutora ou concentrados em algum contorno entre grãos. As análises de EDS da fase supercondutora por nós obtidas estão de acordo com as obtidas por Alarco e Olsson [48].

Micrografias ópticas com luz polarizada revelam a presença de domínios, formados por grãos supercondutores com os planos a-b alinhados, de consideráveis dimensões (Figuras 45 e 46). As forças de levitação magnética de cerâmicas supercondutoras são proporcionais às dimensões desses domínios.

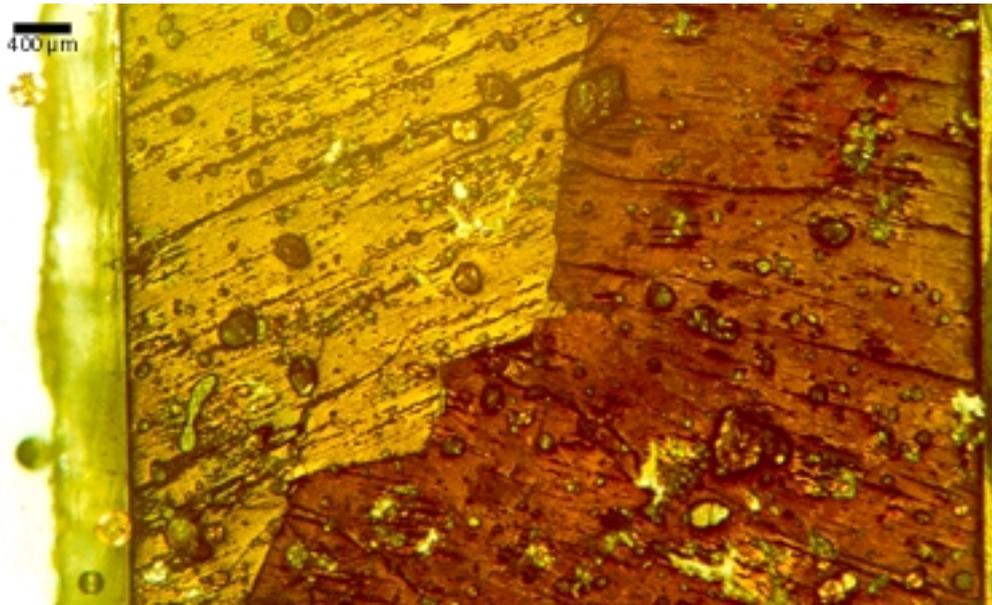


Figura 45: Micrografia obtida através de microscopia óptica com luz polarizada revelando dois domínios supercondutores de dimensões da ordem de 1 mm cada um.

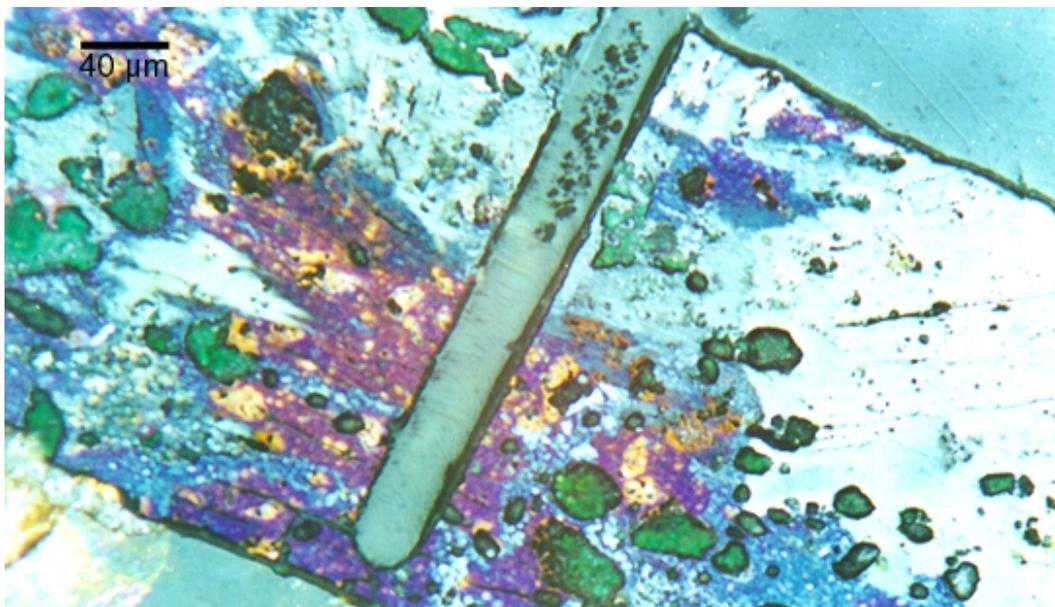


Figura 46: Fotografia via microscopia óptica com luz polarizada de uma junção. As orientações entre domínios são reveladas pelas diferentes colorações mostradas na micrografia.

Precipitados da fase não supercondutora Y211 foram observados em sua grande maioria dispersos sobre placas supercondutoras como mostrado nas Figuras 47 e 48, sendo também observados entre contornos entre grãos (Figura 49).

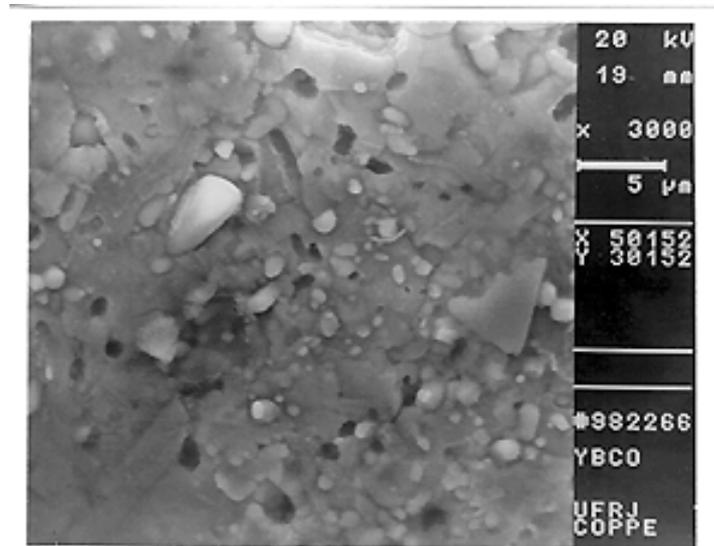


Figura 47: Micrografia perpendicular ao eixo do cilindro supercondutor, revelando a presença da fase Y211 esferoidais na matriz supercondutora.

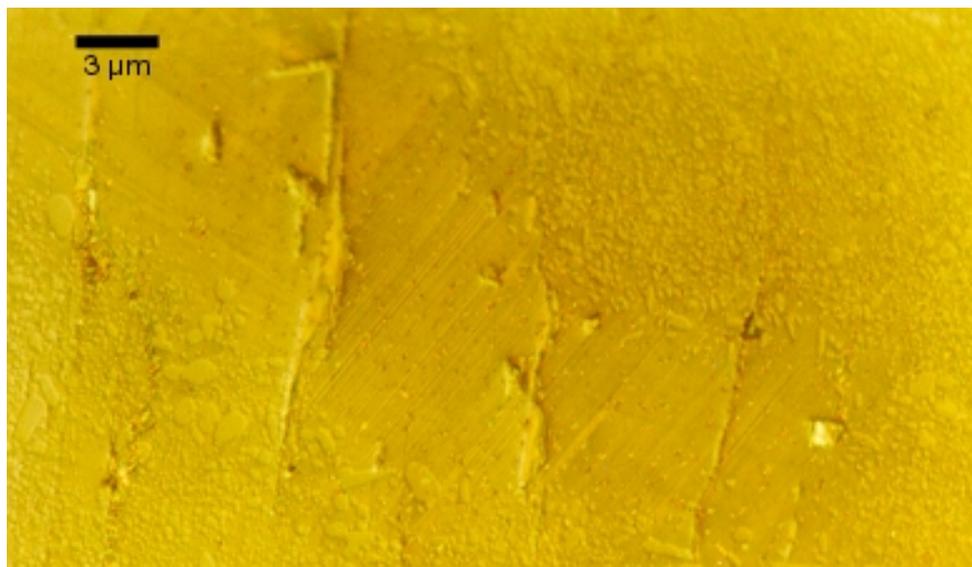


Figura 48: Fotografia feita por MO com luz polarizada revelando a presença de precipitados dispersos sobre a matriz supercondutora.

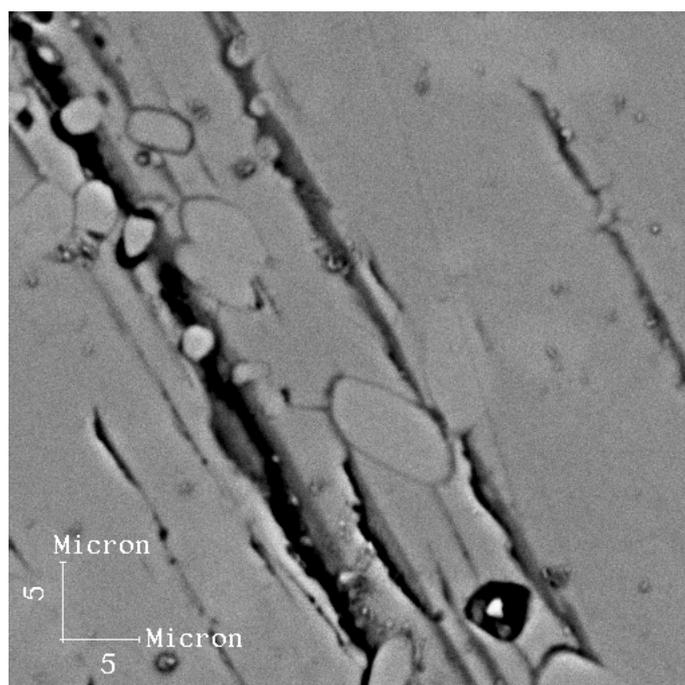


Figura 49: Fotografia via MEV de uma junção, mostrando precipitados da fase Y211 entre fronteiras entre grãos.

A Figura 50 é o resultado da análise através de EDS do precipitado mostrado na Figura 49, onde observa-se a maior concentração do elemento ítrio característico da fase Y211.

Os resultados acima discutidos foram parcialmente divulgados em congressos: 43^o Congresso Brasileiro de Cerâmica [48], M 2 S – HTSC –VI [49], 44^o Congresso Brasileiro de Cerâmica [50], International Cryogenic Materials Conference: Superconductors for Applications, Material Properties and Devices, ICMC'2000 [51], 7^o Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais (7^o MICROMAT) [52] e em revista especializada [53].

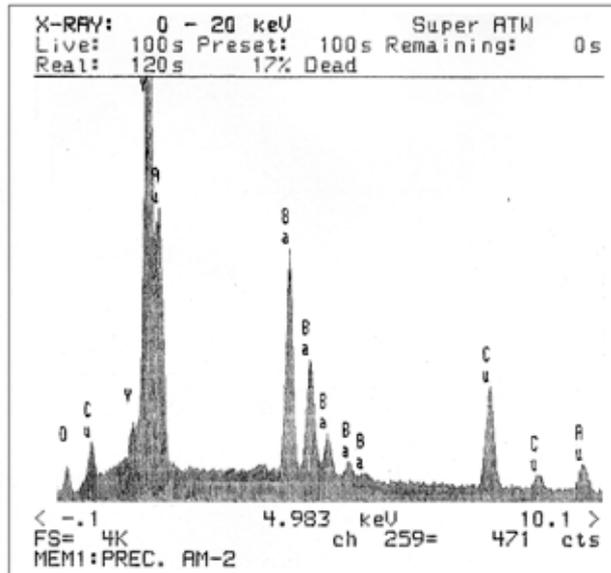


Figura 50: Análise através de EDS dos precipitados mostrados na Figura 49. Pela relação entre os elementos presentes, esses precipitados são a fase Y211.

5. Conclusões

Junções do tipo ponte de espessura variável, fabricadas a partir de cilindros supercondutores produzidos pelo processo de texturização por fusão apresentaram um comportamento típico de junções Josephson SNS.

O principal mecanismo de transporte da corrente elétrica nas junções analisadas é de natureza ôhmica. Portanto apesar da microestrutura das cerâmicas texturizadas apresentarem fases não supercondutoras, como BaCuO_2 e CuO , estas fases não estão predominantemente entre os contornos entre grãos, resultando em uma boa conectividade entre grãos supercondutores.

Os produtos $I_C R_N$, da ordem de dezenas de milivolts, obtidos a partir das curvas características $I - V$ incentivam o uso destas junções em aplicações tais como SQUIDs e misturadores.

A reprodutibilidade das junções é limitada pela não homogeneidade do material. O caminho de percolação da corrente elétrica é responsável pelos diferentes valores da resistência do estado normal e da corrente crítica no estado supercondutor.

A microestrutura das cerâmicas analisadas é constituída em sua maior parte pela fase supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, regiões não supercondutoras isoladas constituídas por BaCuO_2 e CuO e precipitados da fase Y_2BaCuO_5 .

A caracterização elétrica e a análise microestrutural de cerâmicas supercondutoras são importantes para o desenvolvimento de modelos teóricos que descrevam o comportamento de junções Josephson e de processos de fabricação que resultem em materiais com características adequadas para aplicações tecnológicas.

6. Referências

- [1] TINKHAM, M., 1975, *Introduction to Superconductivity*, Tokyo, McGraw-Hill Kogakusha Ltd., 1975.
- [2] COOPER, L.N., “Bound electron pairs in a degenerate Fermi Gas”, *Phys. Rev.* v. 104, pp. 1189 - 1190, 1956.
- [3] BARDEEN, J. , COOPER, L.N. and SCHRIEFER, J.R., “Teory of superconductivity”, *Phys. Rev.* v. 108, pp. 1175 - 1204, 1957.
- [4] BEDNORZ, J.G. and MÜLLER, K.A., “ Possible High-Tc Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System”, *Z. Phys. B* v. 64, pp. 189, 1986.
- [5] WU, M., ASHBURN, J., TORNG, C. et al, “ Superconductivity at at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure”, *Phys. Rev. Lett.* v. 58, pp. 908, 1987.
- [6] JOSEPHSON, B.D., “Possible new effects in superconducting tunneling”, *Phys. Lett.* v. 1, pp. 251-253, 1962.
- [7] LIKHAREV, K.K., *Dynamics of Josephson Junctions and Circuits*, New York, Gordon and Breach, 1976.
- [8] NICOLSKY, R., “Andreev reflections and critical currents in high Tc superconductors”, *Cryogenics* v. 29, pp. 388-391, 1989.
- [9] ANDREEV, A.F., “The termal conductivity of the intermediate state in superconductors”, *Sov. Phys. JETP* v. 19, pp. 1228-1231, 1964.
- [10] ANDREEV, A.F., “Electron spectrum of the intermediate state of superconductors”, *Sov. Phys. JETP* v. 22, pp. 455-458, 1966.
- [11] McCUMBER, D.E., “Effect of a. c. impedance on d. c. voltage-current characteristics of superconductor weak-link junctions”, *J. Appl. Phys.* v. 39, pp. 3113-3118, 1968.

- [12] STEWART, W.C., “Current-voltage characteristics of Josephson Junctions”, *Appl. phys. Lett.* v. 12, pp. 227-280, 1968.
- [13] JOHSON, W.J., Tese de D.Sc., University of Winsconsin, Madison, EUA, 1968.
- [14] OCTAVIO, M., SKOCPOL, W.J. and THINKAM, M., “Nonequilibrium-enhanced supercurrent in short superconducting weak links”, *Phys. Rev. B* v. 17, pp. 159-169, 1978.
- [15] NICOLSKY, R., “Estudo sobre conexões enfraquecidas em não equilíbrio em supercondutores”, Tese de M.Sc., USP, São Paulo, Brasil, 1981.
- [16] SOARES, V., “Estudo sobre conexões supercondutoras enfraquecidas em regime de voltagem fixa”, Tese de M. Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 1984.
- [17] BLONDER, G.E., THINKHAM, M. and KLAPWIJK, T.M., *Phys. Rev. B* v. 25, pp. 4515-4532, 1982.
- [18] KLAPWIJK, T.M., BLONDER, G.E. and THINKHAM, M., “Explanation os subharmonic energy gap structure in superconducting contacts”, *Physica B+C* v. 109&110 B, pp. 1657-1664, 1982.
- [19] KÜMMEL, R., GUNSENHEIMER, U. and NICOLSKY, R., “Andreev scattering of quasiparticles wave packets and current-voltage characteristics of superconducting mettalic weak links”, *Phys. Rev. B* v. 50, pp. 3992-4009, 1994.
- [20] GOLUB, A. and HOROVITZ, B., *Phys. Rev. B* v. 50, pp. 15882, 1994.
- [21] LUIZ, A.M. and NICOLSKY, R., *Jpn. Appl. Phys.* v. 30, pp. 1218, 1991.
- [22] LUIZ, A.M. and NICOLSKY, R., “Radiofrequency Generation Using a SNS Microbridge”, *IEEE Transaction on Magnetics* v. 27, pp. 2712, 1991.
- [23] LUIZ, A.M., PEREIRA, L.A.A. and NICOLSKY, R., *Proceeding of 2nd International Conference on Physics and Industrial Development: Bridging Gap*, Belo Horizonte, 1996.

- [24] LUIZ, A.M., PEREIRA, L.A.A. and NICOLSKY, R., *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* v. 7, pp. 3719, 1997.
- [25] MÜLLER, P., “Intrinsic Josephson Effects in Layered Superconductors”, *Physica C* v. 235-240, pp. 289-292, 1984.
- [26] YAMASHITA T. et al. “Josephson Effects at 77 K in Grain Boundary Bridge Made of Thick Films”, *Jap. J. Appl. Phys.* v. 27, pp. L1107-L1109, 1988.
- [27] EKIN J.W. et al, “Evidence for weak link and anisotropy limitations on the transport critical current in bulk polycrystalline YBa₂Cu₃O_x”, *J. Appl. Phys.* v. 62, pp. 482, 1987.
- [28] RAO, “Chemistry of High Temperature Superconductors”, 1 ed. New Jersey, World Scientific, 1991.
- [29] PANDE, C.S., “Microstructural Aspects of High and Low TC superconductors”, *Mater. Phys. mech.* V. 2, pp. 1-9, 2000.
- [30] DIMOS, D. et al. “Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in YBa₂Cu₃O_{7-x} Bicrystals”, *Phys. Rev. Lett.* v. 61, pp. 219, 1988.
- [31] YU, R. et al, “Interface Pinning in High T_c - High J_c Nd_{1+x}Ba_{2-x}Cu₃O_y Directionally Solidified in Air”, *Appl. Phys. Lett.* v. 71, pp. 21, 1997.
- [32] PLESH, G. et al, “Variation of the microstructure and flux penetration in Y Ba_{2-x} Sr_x Cu₃O_y solid solutions prepared by melt processing”, *Supercond. Sci. Technol.* v. 9, pp. 1048 - 1054, 1999.
- [33] MORITA, M. et al, “Processing and properties of QMG materials”, *Physica C* v. 235 -240, pp. 209 - 212, 1994.
- [34] YU, R. et al, “Effect of melt-processing temperature on the microstructure and levitation force of YBCO melt - textured superconductors”, *Supercond. Sci. Technol.* v. 10, pp. 583 - 589, 1997.

- [35] CHOI, C.H. et al, "Flux Pinning in Melt - Textured YBa₂Cu₃O_{7-y} with Different Sizes of Secondary Phase Particles", *Physica C* v. 282 - 287, pp. 2123 - 2124, 1997.
- [36] JIN, S., TIEFEL, T.H., SHERWOOD, R.C. et al, "Melt - textured growth of polycrystalline YBa₂Cu₃O_{7-x} with high transport J_c at 77 K", *Phys. Rev. B* v. 37, pp. 7850 - 7852, 1988.
- [37] SALAMA, K., SELVAMANICKAM, V., GAO, L. and SUN, K., "High current density in bulk YBa₂Cu₃O_x Superconductor", pp. 2352 - 2354, 1989.
- [38] SALAMA, K., LEE, D.F., PRESSWOOD Jr., R.G. et al., "Seeded Directional Solidification of YBa₂Cu₃O_x Superconductors", *Physica C* v. 235 - 240, pp. 213 - 214, 1994.
- [39] FOX, P., HARDMAN, E. , TATLOCK, G.J. and McCARTNEY, D.G., "The control of growth orientation during the production of melt - textured YBCO quasi-single crystals", *Supercond. Sci. Technol.* v. 9, pp. 1092 - 1098, 1996.
- [40] KIM, C., KIM, H.J., JOO, J.H. et al, "Effects of the seed distance on the characteristics of the (100/100) junctions of top-seeded melt growth processed YBCO superconductors using two seeds", *Physica C* v. 336, pp. 233-238, 2000.
- [41] PRIKHNA, T., GAWALEK, W., MOSHCHIL, V. et al., "Superconducting joining of melt-textured Y-Ba-Cu-O bulk material", *Physica C* 354, pp. 333-337, 2001.
- [42] AGUIAR, R., SANCHES, F. and VARELA, M., "Oxygen content and inhomogeneity effects on the electrical properties of YBa₂Cu₃O_y ", *J. Mater. Res.* v. 12, pp. 47 - 53, 1997.
- [43] YAMASHITA, T. et al., " Josephson Effects at 77 K in Grain Boundary Brigdes Made of Thick Films", *Jpn. J. Appl. Phys.* v. 27, pp. L 1107 - 1109, 1988.

- [44] FENG, Y.J. et al, "YBCO Step - edge junctions on MgO substrates", *Physica C* v. 282 - 287, pp. 2459, 1997.
- [45] DONG, Z.W. et al, "High $I_c R_n$ Products and Hysteretic Behaviour of YBCO/Au/YBCO Josephson Junctions", *Physica C* v. 235 - 240, pp. 3243, 1994.
- [46] KOELLE, D., et al., "High - transition - temperature superconducting devices", *Rev. Mod. Phys.* v. 71, pp. 631 - 686, 1999.
- [47] ALARCO, J.A. and OLSSON, E., "Microstructural characterization of quenched melt - textured $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ materials", *J. Mater. Res.* v. 12, pp. 624 -635, 1997.
- [48] PEREIRA, L.A.A., NÓBREGA, M.C.S. e BERNARDO, J.R.R. , "Caracterização Microestrutural de Cerâmicas Supercondutoras Produzidas pelo Processo de Texturização por Fusão", *43º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, Florianópolis, SC, Brasil, 2 - 5 de junho de 1999.
- [49] PEREIRA, L.A.A., NÓBREGA, M.C.S., SOARES, V. and NICOLSKY, R., "Current - Voltage Characteristics of Melt - Textured YBCO Microbridges", *M2S - HTSC - VI*, Houston, Texas, EUA, 20 - 25 de fevereiro de 2000.
- [50] PEREIRA, L.A.A., SOARES, V., NÓBREGA, M.C.S. e NICOLSKY, R., "Propriedades Elétricas em Cerâmicas Supercondutoras", *44º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, São Pedro, SP, Brasil, 31 de maio - 4 de junho de 2000.
- [51] PEREIRA, L.A.A., SOARES, V., NÓBREGA, M.C.S., "SNS Junctions Nature of Melt - Textured YBCO Microbridges", *International Cryogenic Materials Conference: Superconductors for Applications, Material Properties and Devices, ICMC'2000*, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 11 - 15 de junho de 2000.

- [52] PEREIRA, L.A.A., SOARES, V., NÓBREGA, M.C.S. e NICOLSKY, R., 7^o *Congresso Brasileiro de Microscopia de Materiais (7o MICROMAT)*, São Pedro, SP, Brasil, 3 - 6 de dezembro de 2000.
- [53] PEREIRA, L.A.A., NÓBREGA, M.C.S., SOARES, V. and NICOLSKY, R., “Current - Voltage Characteristics of Melt - Textured YBCO Microbridges”, *Physica C*, v. 341-348, pp. 1485 - 1486, 2000.