UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física

Dissertação

Síntese, microestrutura e comportamento magnético do supercondutor $CaLaBaCu_3O_y$

Alice da Silva Santos

Pelotas, 2025

Alice da Silva Santos

Síntese, microestrutura e comportamento magnético do supercondutor $CaLaBaCu_3O_y$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias
Coorientador: Prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira

Pelotas, 2025

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

S237s Santos, Alice da Silva

Síntese, microestrutura e comportamento magnético do supercondutor $CaLaBaCu_3O_y$ [recurso eletrônico] / Alice da Silva Santos ; Fábio Teixeira Dias, orientador ; Valdemar das Neves Vieira, coorientador. — Pelotas, 2025.
119 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2025.

1. Supercondutor. 2. CaLaBaCu3Oy. 3. Caracterização. 4. Estrutura. 5. Irreversibilidade magnética. I. Dias, Fábio Teixeira, orient. II. Vieira, Valdemar das Neves, coorient. III. Título.

CDD 536.23

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Alice da Silva Santos

Síntese, microestrutura e comportamento magnético do supercondutor $CaLaBaCu_3O_y$

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 03 de abril de 2025

Banca Examinadora:

gov.br Documento assinado digitalmente
FABIO TEIXEIRA DIAS
Data: 23/04/2025 08:59:52-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Fábio Teixeira Dias (orientador)
Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

gov.br Documento assinado digitalmente
DOUGLAS LANGIE DA SILVA
Data: 25/04/2025 10:34:54-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Douglas Langie da Silva
Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

gov.br Documento assinado digitalmente
UILSON SCHWANTZ SIAS
Data: 23/04/2025 14:34:30-0300
Verifique em https://validar.iti.gov.br

Prof. Dr. Uilson Schwantz Sias
Doutor em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

À memória do meu querido tio, José Alfredo, que, em vida, sempre foi um grande incentivador e apoiador do meu aprendizado. Seu exemplo de bondade, generosidade e amor ao próximo permanecerá vivo em minha memória e na daqueles que tiveram o privilégio de conhecê-lo.

Hoje, ainda almejamos saber por que estamos aqui e de onde viemos. O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua.

Stephen Hawking.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir que eu concluísse essa etapa.

Ao prof. Dr. Fábio Teixeira Dias, pela orientação, ensinamentos, dedicação e paciência.

Ao prof. Dr. Valdemar das Neves Vieira, pela contribuição na produção das amostras e fornecimento das medidas magnéticas, assim como pelo aprendizado e paciência.

Ao prof. Dr. Douglas Lange da Silva, pela ajuda e contribuição neste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Gabriel e Renan, pela ajuda, paciência e bons momentos vividos.

À minha amiga de longa data, Kamila Elen, pelo incentivo, companheirismo e ajuda.

Todos os meus colegas, em especial Sandra Tacianny, pelo incentivo, contribuições e bons momentos.

A todos os meus familiares, pelo apoio, incentivo e ajuda em todos os momentos.

A todos que contribuíram, de forma direta e indireta, com o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

SANTOS, Alice da Silva. **Síntese, microestrutura e comportamento magnético do supercondutor CaLaBaCu$_3$O$_y$**. Orientador: Fábio Teixeira Dias. 2025. 119 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2025.

Supercondutores à base de cobre, como o CaLaBaCu$_3$O$_y$ (CLBC), continuam sendo amplamente investigados devido à complexidade de suas estruturas, à variedade de propriedades físicas que apresentam e ao seu potencial em aplicações tecnológicas. Neste trabalho, realizamos uma investigação experimental das propriedades estruturais e magnéticas do CLBC. Para isso, foram preparadas duas amostras policristalinas por sinterização via reação do estado sólido: a amostra 1, com composição CaLaBaCu$_3$O$_y$, e a amostra 2, com composição Ca$_{0,5}$La$_{1,25}$Ba$_{1,25}$Cu$_3$O$_y$. A caracterização estrutural das amostras foi realizada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS). A análise dos resultados obtidos por meio do MEV revelou características típicas de materiais sinterizados, com a presença de grãos pequenos, de formatos irregulares e orientações aleatórias. A identificação e quantificação das fases cristalinas e a determinação dos parâmetros de rede foram realizadas através do método de refinamento de Rietveld. A amostra 1 revelou uma estrutura tetragonal, sem fases de impureza, em concordância com os dados experimentais reportados na literatura. Por outro lado, a amostra 2 apresentou, além da fase tetragonal, picos correspondentes ao CaO, que se cristaliza em uma estrutura cúbica. Além disso, foram realizadas medidas de magnetização por meio dos procedimentos ZFC (*zero field cooling*) e FCC (*field cooled cooling*), com campos magnéticos aplicados entre 0,010 kOe e 20 kOe, em uma amostra de CaLaBaCu$_3O_y$. Os resultados indicaram que o comportamento da linha de irreversibilidade magnética (LIM) do material é semelhante ao observado em outros compostos granulares. A LIM foi descrita pelo modelo vidro supercondutor, seguindo a lei de potência do tipo Almeida-Thouless (AT) em campos baixos e a lei de potência do tipo Gabay-Toulouse (GT) em campos mais elevados. Essa análise evidenciou uma transição do regime AT para o regime GT, em campos superiores a H = 1 kOe. A transição supercondutora do CaLaBaCu$_3$O$_y$, determinada por medidas magnéticas, exibiu uma temperatura crítica de 79,12 K.

Palavras-chave: supercondutor; CaLaBaCu$_3$O$_y$; caracterização; estrutura; irreversibilidade magnética.

ABSTRACT

SANTOS, Alice da Silva. **Synthesis, microstructure, and magnetic behavior of the superconductor CaLaBaCu$_3$O$_y$**. Advisor: Fábio Teixeira Dias. 2025. 119 f. Thesis (Masters in) – , Federal University of Pelotas, Pelotas, 2025.

Copper-based superconductors, such as CaLaBaCu$_3$O$_y$ (CLBC), continue to be widely investigated due to the complexity of their structures, the variety of physical properties they exhibit, and their potential in technological applications. In this work, we conducted an experimental investigation of the structural and magnetic properties of CLBC. For this, two polycrystalline samples were prepared by solid-state reaction sintering: sample 1, with composition CaLaBaCu$_3$O$_y$, and sample 2, with composition Ca$_{0.5}$La$_{1.25}$Ba$_{1.25}$Cu$_3$O$_y$. The structural characterization of the samples was carried out using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis. The analysis of the results obtained through SEM revealed characteristics typical of sintered materials, with the presence of small grains, irregular shapes, and random orientations. The identification and quantification of crystalline phases and the determination of lattice parameters were performed through the Rietveld refinement method. Sample 1 revealed a tetragonal structure, without impurity phases, in agreement with the experimental data reported in the literature. On the other hand, sample 2 showed, in addition to the tetragonal phase, peaks corresponding to CaO, which crystallizes in a cubic structure. Furthermore, magnetization measurements were carried out using zero-field cooling (ZFC) and field-cooled cooling (FCC) procedures, with magnetic fields applied between 0.010 kOe and 20 kOe, on a CaLaBaCu$_3$O$_y$ sample. The results indicated that the behavior of the magnetic irreversibility line (LIM) of the material is similar to that observed in other granular compounds. The MIL was described by the superconducting glass model, following a power law of the Almeida-Thouless (AT) type in low fields and a Gabay-Toulouse (GT) type power law in higher fields. This analysis revealed a transition from the AT regime to the GT regime at fields above H = 1 kOe. The superconducting transition of CaLaBaCu$_3$O$_y$, determined from magnetic measurements, exhibited a critical temperature of 79.12 K.

Keywords: superconductor; CaLaBaCu$_3$O$_y$; characterization; structure; magnetic irreversibility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura da célula unitária do $CaLaBaCu_3O_y$ 24
Figura 2 Parâmetros de rede tetragonal em função da quantidade de cátions (x) para o supercondutor $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ 25
Figura 3 Transição supercondutora resistiva do composto CLBC (1:1:1) para diferentes conteúdos de oxigênio (y). Amostra 1 (y=6,88), amostra 2 (y=6,86), amostra 3 (y=6,84), amostra 4 (y=6,83), amostra 5 (y=6,79), amostra 6 (y=6,76), amostra 7 (y=6,71), amostra 8 (y=6,69), amostra 9 (y=6,67), amostra 10 (y=6,66), amostra 11 (y=6,62) 28
Figura 4 Temperatura de transição resistiva e magnética em função da composição dos cátions (x) para a família $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ 29
Figura 5 Variação do T_c em função da estequiometria de oxigênio (y) para uma amostra de $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ 30
Figura 6 Difratograma de DRX da amostra CLBC tetragonal, onde foram observado picos de difração de fases de impureza (indicados com *) . 31
Figura 7 DRX das amostras $(Ca_{0,5}La_{0,5})(Ba_{1,25}La_{0,75})Cu_3O_y$ e do multifásico $CaLaBaCu_3O_y$ (1:1:1), ambas tetragonais. 32
Figura 8 Parâmetros de rede do $CaLaBaCu_3O_x$ em função da temperatura entre 20°C e 1100°C. As medidas foram realizadas em 1 atm de O_2 32
Figura 9 Comprimento de ligação do plano Cu(2) e O(2) e separações ao longo da direção z de Cu(2)-Cu(2) e Ba/La/Ca-O(2) no $CaLaBaCu_3O_x$ em função da estequiometria do oxigênio (x) 33
Figura 10 (a) Medida de ρ(T) em uma amostra policristalina de $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ (1:1:1) e em (b) sua respectiva derivada em função da temperatura 35
Figura 11 Resistividade do material $CaLaBa_2Cu_3O_y$ em função da temperatura 36
Figura 12 Transição resistiva de uma amostra policristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mediante aplicação de baixos campos magnéticos 37
Figura 13 Influência de uma corrente de transporte na transição resistiva para amostras de $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ 38
Figura 14 Dependência da resistividade com a temperatura para amostras de $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ 39
Figura 15 Largura de transição resistiva e magnética para diferentes composições de cátions (x) do $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ 40

Figura 16 Largura da temperatura de (a) transição resistiva e (b) transição magnética do $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ em função do teor de oxigênio (y) 41

Figura 17 Variação com a temperatura dos campos B_{c1} e B_{c2} para um supercondutor tipo II 45
Figura 18 Estrutura de um vórtice 46
Figura 19 Rede de vórtices de Abrikosov no estado misto de um supercondutor tipo II 47
Figura 20 Representação esquemática dos vórtices intragranulares e intergranulares 50
Figura 21 Curva de blindagem diamagnética (ZFC) e efeito Meissner (FC) para medidas de H = 10 Oe para $LaBaCaCu_3O_y$ 51
Figura 22 Magnetização ZFC e FC para uma amostra supercondutora de composição $(La_{1,5+x})(Ba_{1,5+x-y})Ca_yCu_3O_z$ 52
Figura 23 Resultados de magnetização para amostras policristalinas supercondutoras de $(La_{1,5+x})(Ba_{1,5+x-y})Ca_yCu_3O_z$ 53
Figura 24 Medidas de susceptibilidade magnética em processo de resfriamento em campo nulo (ZFC) para amostra CLBC (1:1:1) 54
Figura 25 Diagrama de fase H-T de uma amostra supercondutora de composição $LaCaBaCu_30_7$ 55
Figura 26 Linha de irreversibilidade magnética para o monocristal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com H $\|$ c de 100 Oe a 40 KOe 56
Figura 27 LIM para a amostra $La_2BaCuO_{4-\delta}$ ajustada por uma lei de potência tipo de Almeida-Thouless para campos baixos 59
Figura 28 Diagrama de fases H-T para o modelo vidro de vórtices 60

Figura 29 Tratamento térmico utilizado na produção das amostras policristalinas de CLBC 62
Figura 30 Amostras obtidas pela técnica de sinterização: a) amostra 1 e b) amostra 2 63
Figura 31 Microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6610LV 63
Figura 32 Volume de interação: forma e profundidade de penetração do feixe de elétrons 64
Figura 33 Esquematização do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura 65
Figura 34 Espectro por energia dispersiva mostrando os picos da família K do sílicio e L do ferro 67
Figura 35 Difratômetro de raios X 68
Figura 36 Esquematização de um tubo de raios X 69
Figura 37 Componentes de um difratômetro de raios X. (1) Tubo de raios X, (2) colimador, (3) suporte para o porta-amostra amostra, (4) goniômetro, (5) fenda de recepção/colimador e (6) detector 70
Figura 38 Ilustração geométrica da lei de Bragg 71
Figura 39 Interface do software FullProf, exibindo em vermelho o local para inserção da ficha cristalográfica 74

Figura 40 Interface do software FullProf mostrando os parâmetros refináveis, em (1) Background, (2) parâmetros instrumentais, (3) átomos (posições atômicas, parâmetros térmicos, número de ocupação) e (4) perfil (fator de escala, dispersão térmica, parâmetros de rede, FHHM, de assimetria e orientação preferencial) 75
Figura 41 Magnetômetro de SQUID: (1) parte criogênica e (2) controle operacional 77
Figura 42 Em A) 1-cana, 2-rotor, 3-transporte DC da amostra, 4-sonda, 5-sensor de nível de hélio (He), 6-solenoíde supercondutor, 7-impedância para fluxo de He, 8- cápsula do *SQUID*. Em B) 1-câmara da amostra, 2-compartimento da amostra, 3-folha isotérmica, 4-região de isolamento tpermico, 6-parede de vácuo interno, 7-superisolamento, 8-parede de vácuo externo, 9-parede interna da bobina supercondutora, 10-solenoíde supercondutor multifilamentar, 11-parede externa da bonina, 12-culote 78

Figura 43 Imagens de MEV para a amostra 1 ampliadas em 1000x 81
Figura 44 Imagens de MEV para a amostra 2 ampliadas em 1000x 81
Figura 45 Imagens de MEV para a amostra 1 ampliadas em 5000x 82
Figura 46 Imagens de MEV para a amostra 2 ampliadas em 5000x 82
Figura 47 Micrografias obtidas através do sinal de BEC (elétrons retroespalhados) para a amostra 1 ampliadas em a) x200 e b) x1000 83
Figura 48 Micrografias obtidas através do sinal de BEC (elétrons retroespalhados) para a amostra 2 ampliadas em a) x200 e b) x1000 83
Figura 49 Caracterização química por EDS para a amostra 1. O inset apresenta a micrografia da região onde foi coletado o espectro de EDS . 84
Figura 50 Caracterização química por EDS para a amostra 2. O inset apresenta a micrografia da região onde foi coletado o espectro de EDS . 84
Figura 51 Espectros de raios X para os policristais de $CaLaBaCu_3O_y$ (amostra 1) e $Ca_{0,5}La_{1,25}Ba_{1,25}Cu_3O_y$ (0,5:1,25:1,25) (amostra 2) 85
Figura 52 Resultado do refinamento para a amostra CLBC (1:1:1) 86
Figura 53 Difratograma de raios X da amostra CLBC (1:1:1), com os respectivos índices de Miller referentes a cada pico 89
Figura 54 Resultado do refinamento para a amostra CLBC (0,5:1,25:1,25) . . 90
Figura 55 Difratograma de raios X da amostra 2, com os respectivos índices de Miller atribuídos a cada pico das duas fases presentes 92
Figura 56 Pico utilizado para o cálculo do tamanho do cristalito da amostra CLBC (1:1:1) 94
Figura 57 Pico utilizado para o cálculo do tamanho do cristalito da amostra CLBC (0,5:1,25:1,25) 95
Figura 58 Plano de difração na região do cristalito para as amostras 1 e 2 . . 95

Figura 59 Medidas de magnetização, segundo o procedimento ZFC, da amostra policristalina de CLBC para campos magnéticos compreendidos entre 0,010 kOe a 0,075 kOe 97
Figura 60 Medidas de magnetização, segundo o procedimento ZFC, da amostra policristalina de CLBC para campos magnéticos compreendidos entre 0,100 kOe a 0,750 kOe 97

Figura 61 Medidas de M_{ZFC} da amostra policristalina de CLBC para valores de campo magnético compreendidos entre 1 kOe e 20 kOe 98
Figura 62 Variação do magnetização em função do campo aplicado para as temperaturas 74,5 K, 75,5 K e 76,5 K em uma amostra de CLBC . . 99
Figura 63 Medidas de M_{ZFC} em função da temperatura para um campo H = 0,010 kOe, exibindo a temperatura crítica (T_c) de transição 100
Figura 64 Medidas de magnetização, segundo o procedimento FCC, da amostra policristalina de CLBC para campos magnéticos compreendidos entre 0,010 kOe a 0,075 kOe 101
Figura 65 Medidas de magnetização, segundo o procedimento FCC, da amostra policristalina de CLBC para campos magnéticos compreendidos entre 0,100 kOe a 0,750 kOe 102
Figura 66 Medidas de M_{FCC} da amostra policristalina de CLBC para campo magnético compreendidos entre 1 kOe e 20 kOe 103
Figura 67 Medidas de magnetização, obtidas pelos procedimentos ZFC e FCC, para um campo magnético aplicado de 0,500 kOe, com indicação da temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) 104
Figura 68 Curva de $\triangle$M(T) = M_{FCC}(T) - M_{ZFC}(T) para um campo aplicado de 0,50 kOe 105
Figura 69 Linha de irreversibilidade magnética (LIM) para a amostra policristalina do composto $CaLaBaCu_3O_y$ 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Impurezas conhecidas da fase $CaLaBaCu_3O_y$ 31

Tabela 2 Comparação dos fatores de qualidade com e sem correção do background 87

Tabela 3 Parâmetros de rede e volume obtidos através do refinamento de Rietveld para a amostra de $CaLaBaCu_3O_y$ comparados aos da ficha cristalográfica 88

Tabela 4 Valores dos parâmetros de qualidade estatísticos obtidos no refinamento Rietveld para a amostra 2 90

Tabela 5 Parâmetros de rede obtidos através do refinamento de Rietveld para a amostra de $Ca_{0,5}La_{1,25}Ba_{1,25}Cu_3O_y$ comparadas às fichas cristalográficas 91

Tabela 6 Porcentagem de fases presentes na amostra 91

Tabela 7 Comparação dos procedimentos adotados neste trabalho e na Ref. Goldschmidt et al. (1993). 92

Tabela 8 Temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) para diferentes valores de campo magnético aplicado 105

Tabela 9 Parâmetros de ajuste das linhas AT e GT para uma amostra policristalina de $CaLaBaCu_3O_y$ 107

Tabela 10 Comparação dos parâmetros H_0 (kOe) e $T_{\text{irr}}(0)$ no regime AT para os sistemas CLBC (1:1:1), Y123 e Y358. 109

Tabela 11 Comparação dos parâmetros H_0 (kOe) e $T_{\text{irr}}(0)$ no regime GT para os sistemas CLBC (1:1:1), Y123 e Y358. 109

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AT Lei de potência do tipo Almeida e Thouless utilizada na interpretação da linha de irreversibilidade magnética em sistemas de vidro de spin;

CEME-Sul Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul da Universidade Federal do Rio Grande;

DRX Difração de raios X;

EDS Energy Dispersive Spectroscopy - Espectroscopia por energia dispersiva;

FC Field Cooled - processo de resfriamento da amostra na presença de campo magnético;

FCC Field Cooled Cooling - medição do momento magnético durante o resfriamento da amostra;

FCW Field Cooled Warming - medição do momento magnético durante a elevação da temperatura da amostra;

GL Teoria de Ginzburg e Landau para a supercondutividade;

GT Lei de potência do tipo Gabay e Toulouse utilizada na interpretação da linha de irreversibilidade magnética em sistemas de vidro de spin;

HTSC High Temperature Superconductors - Supercondutores de alta temperatura crítica;

LIM Linha de irreversibilidade magnética - Linha que separa a região reversível da irreversível no estado misto de um supercondutor tipo II;

LSM Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul;

LMS Laboratório de Materiais Supercondutores da Universidade Federal de Pelotas;

MEV Microscopia eletrônica de varredura;

SQUID Superconducting Quantum Interference Device - Dispositivo supercondutor de interferência quântica;

ZFC Zero Field Cooled - processo onde a amostra é resfriada sem aplicação de campo magnético.

LISTA DE SÍMBOLOS

H_c	Campo magnético crítico;
ξ	Comprimento de coerência;
λ	Comprimento de penetração;
J_c	Densidade de corrente crítica;
N_s	Densidade de superpartículas;
T_c	Temperatura crítica;
ρ (T)	Resistividade elétrica em função da temperatura;
T_{irr}	Temperatura de irreversibilidade magnética;
T_{c0}	Temperatura de resistividade nula.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19

2 O SUPERCONDUTOR CLBC 23
2.1 Descoberta 23
2.2 Estrutura cristalina 23
2.3 Família CLBC 24
2.4 Comportamento da temperatura crítica 27
2.5 Propriedades microestruturais 30
2.5.1 Granularidade e desordem 34
2.6 Propriedades elétricas 36
2.7 Aplicações dos supercondutores 41

3 IRREVERSIBILIDADE MAGNÉTICA NOS HTSC 44
3.1 Comportamento magnético nos HTSC. 44
3.2 Estrutura de um vórtice 45
3.3 A rede de vórtices de Abrikosov 46
3.4 Efeitos dissipativos 47
3.5 O aprisionamento das linhas de fluxo magnético (*flux pinning*) 48
3.6 Vórtices de Josephson (vórtices intergranulares) 49
3.7 Irreversibilidade Magnética 50
3.7.1 Procedimentos ZFC e FC 50
3.7.2 Comportamento magnético do CLBC 52
3.7.3 Linha de irreversibilidade magnética (LIM) 54
3.7.4 Modelos teóricos 55

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 61
4.1 Amostras policristalinas 61
4.1.1 Produção das amostras policristalinas 61
4.2 Caracterização das amostras 63
4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) 63
4.2.2 Difração de raios X (DRX) 67
4.2.3 Medidas de momento magnético 76

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO CLBC 80
5.1 Caracterização microestrutural (Microscopia eletrônica de varredura - MEV). 80
5.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) 83

5.2 Caracterização estrutural (Difração de raios X - DRX) 85
5.2.1 Refinamento - amostra 1 86
5.2.2 Refinamento - amostra 2 89
5.2.3 Determinação do tamanho do cristalito 93

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO: COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO SUPERCONDUTOR CLBC 96
6.1 Magnetização ZFC - Efeito de blindagem diamagnética 96
6.1.1 Transição supercondutora 99
6.2 Magnetização FCC - Efeito Meissner 100
6.3 Comportamento irreversível da magnetização 103
6.4 Determinação da temperatura de irreversibilidade 104
6.5 Linha de irreversibilidade magnética (LIM) 105
6.5.1 Comparação com os sistemas Y123 e Y358 108

7 CONCLUSÕES 111

REFERÊNCIAS 114

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez em 1911 pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes (Onnes, 1911). Três anos antes, em 1908, Onnes obteve sucesso na liquefação do hélio, permitindo o estudo da resistividade elétrica dos metais em temperaturas extremamente baixas. Durante seus experimentos, ele constatou que, ao resfriar uma amostra de mercúrio logo acima de 4 K, sua resistividade caía abruptamente a zero. Esse comportamento foi associado a uma transição de fase que ocorre a uma temperatura específica — denominada temperatura crítica ou de transição —, a qual marca a passagem do material de um estado com resistividade normal para outro de resistividade nula. Desde a descoberta de Onnes, inúmeros cientistas buscaram materiais supercondutores com temperaturas críticas mais altas. No entanto, durante décadas, esse avanço ocorreu de forma lenta, sendo impulsionado apenas em 1986 com a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica.

A descoberta dos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica ocorreu em 1986 com o trabalho de Georg Bednorz e Karl Alex Müller em um sistema Ba-La-Cu-O, com uma temperatura de aproximadamente 30 K (Bednorz; Müller, 1986). Esse efeito causou grande repercussão na comunidade científica, pois tratava-se do fenômeno da supercondutividade em uma nova classe de materiais cerâmicos: os cupratos. Esse trabalho deu início a intensos estudos para a compreensão do mecanismo responsável pelo fenômeno da supercondutividade nestes materiais.

Os cupratos, supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC, do inglês High-Temperature Superconductors), são constituídos por estruturas cristalinas complexas, baseadas em uma sequência de planos atômicos paralelos, com composição CuO_2 (Hneda, 2011; Ostermann; Pureur, 2005). Para que haja supercondutividade nesses materiais, sua estrutura cristalina necessita de dopagem com portadores de carga, realizada por meio da oxigenação que está associada à concentração de portadores (buracos) do sistema, bem como à adição/substituição de outros elementos nas camadas entre os planos de CuO_2 (Ueda; Kosuge, 1988; Cava; Hewat; Hewat; Batlogg; Marezio; Rabe; Krajewski; Peck jr; Rupp jr, 1990).

Os supercondutores de alta temperatura crítica (T_c) possuem um comprimento de coerência (ξ), do parâmetro de ordem de Ginzburg-Landau (GL), muito pequeno se comparado aos supercondutores convencionais de baixa temperatura. Essa diferença faz com que os defeitos estruturais presentes nos HTSC influenciem o parâmetro de ordem supercondutor, pois o ξ nestes materiais é, em geral, mais curto que o parâmetro de rede do material e, portanto, não consegue suavizar tais defeitos. Assim, qualquer defeito presente na rede cristalina é capaz de produzir localmente uma forte depressão do parâmetro de ordem GL (Vieira, 2004).

Os HTSC apresentam inúmeras características, das quais podemos destacar a dinâmica de fluxo magnético, que, apesar de ser um fenômeno complexo, fornece importantes informações sobre esses materiais. Dentro da dinâmica de fluxo, destaca-se a irreversibilidade magnética, de grande relevância para aplicações tecnológicas. O limite da temperatura de irreversibilidade em função do campo aplicado caracteriza os diversos mecanismos de aprisionamento (*pinning*) das linhas de fluxo magnético e compõe a linha de irreversibilidade magnética (LIM).

Nos cupratos supercondutores, os efeitos de oxigenação e substituições químicas são amplamente pesquisados. O $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123), supercondutor com uma temperatura crítica acima de 90 K, foi intensivamente estudado por meio da oxigenação (Cava; Hewat; Hewat; Batlogg; Marezio; Rabe; Krajewski; Peck jr; Rupp jr, 1990; Ueda; Kosuge, 1988) e pela inserção ou substituição de elementos em sua estrutura (Karen; Fjellvåg; Kjekshus; Andresen, 1991; Berastegui; Eriksson; Johansson; Kakihana; Osada; Mazaki; Tochihara, 1996).

O $CaLaBaCu_3O_y$ (CLBC), foco desta pesquisa, é resultado da substituição do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, onde o sítio ítrio (Y) é substituído por átomos de cálcio (Ca) e lantânio (La), e o sítio bário (Ba) dopado com átomos de lantânio e cálcio. O material apresenta uma estrutura cristalina tetragonal semelhante à do Y123; porém, o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, na fase tetragonal, não apresenta o fenômeno da supercondutividade. A temperatura crítica do CLBC é em torno de 80 K, e ele permanece tetragonal, independente do conteúdo de oxigênio e das substituições dos cátions Ca, La e Ba (Yagi; Domon; Okajima; Yamaya, 1991; Katano; Yamaya; Fernandez-baca; Funahashi, 1993; Bjrnholm; Schuller; Early; Maple; Wuyts; Vanacken; Bruynseraede, 1990).

O estudo do CLBC, considerando variações nas quantidades do Ca e La no sítio Y, bem como de Ba e La no sítio do Ba, resultou em uma família de supercondutores 1:2:3 representada pela fórmula $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$, que tem sido amplamente investigada (Awana; Narlikar, 2001). A estrutura cristalina dos compostos dessa família permanece tetragonal, independente do teor de oxigênio (y) e da variação na composição dos cátions (x), e apresenta como característica particular uma compensação por carga. Ou seja, quando átomos de Ca substituem átomos de La na camada de terras raras (Y), uma quantidade equivalente de átomos de La substitui o

local do Ba (Sato; Yoshioka; Petrykin; Kakihana; Tanaka; Yamaguchi; Katsumata; Yasuoka, 2002; Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993; Goldschmidt; Knizhnik; Direktovitch; Reisner; Eckstein, 1994; Goldschmidt; Reisner; Direktovich; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

Se o teor de oxigênio for mantido constante, o material torna-se isoeletrônico, ou seja, a concentração de elétrons permanece inalterada, e nenhum efeito de dopagem é esperado. No entanto, observam-se, nesta família de supercondutores, mudanças significativas tanto na temperatura crítica quanto na resistividade, mesmo sob condições isoeletrônicas (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993; Goldschmidt; Knizhnik; Direktovitch; Reisner; Eckstein, 1994; Goldschmidt; Reisner; Direktovich; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

Dada a escassez de trabalhos na literatura sobre o composto $CaLaBaCu_3O_y$ (CLBC), especialmente no que se refere ao seu comportamento magnético — em particular, às propriedades de irreversibilidade magnética, relacionadas à dinâmica de fluxo em materiais granulares —, este trabalho foi motivado pela necessidade de aprofundar o entendimento desses aspectos ainda pouco explorados nesse composto. Além disso, fomos instigados a investigar as características microestruturais e estruturais do CLBC, com o intuito de contribuir para uma caracterização mais abrangente. Para isso, foram preparadas duas amostras policristalinas com as seguintes composições: $CaLaBaCu_3O_y$ (1:1:1) e $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ (com x = 0,5).

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo investigar as propriedades microestruturais, estruturais e magnéticas do supercondutor $CaLaBaCu_3O_y$. Para isso, foram utilizadas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX) com a aplicação do método de refinamento de Rietveld, e medidas de magnetização DC com campos de 10 Oe a 20 kOe.

A estrutura da dissertação é apresentada da seguinte forma:

- Capítulo 1 - Breve introdução.
- Capítulo 2 - Descrição da estrutura cristalina, temperatura crítica, e as propriedades microestruturais, estruturais e elétricas do sistema $CaLaBaCu_3O_y$.
- Capítulo 3 - Descrição das propriedades magnéticas dos HTSC, com ênfase no material CLBC. Também são discutidos a linha de irreversibilidade magnética (LIM) e os principais modelos teóricos utilizados para sua interpretação;
- Capítulo 4 - Apresentação dos procedimentos experimentais, incluindo a preparação das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas. Entre essas técnicas, destacam-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a difração de raios X (DRX), na qual será empregado o método Rietveld para identificação e quantificação de fases e obtenção de informações cristalográficas sobre o

material, e a caracterização magnética;

- Capítulo 5 - Exposição e análise dos resultados da caracterização por MEV e EDS, bem como os dados de DRX obtidos por meio do refinamento Rietveld das amostras investigadas.

- Capítulo 6 - Apresentação e discussão dos resultados experimentais das medidas de magnetização, com ênfase na análise do comportamento da LIM a partir de ajustes a modelos teóricos.

  Finalizamos este trabalho com a apresentação das conclusões obtidas.

2 O SUPERCONDUTOR CLBC

2.1 Descoberta

A substituição química dos cátions do supercondutor óxido de alta temperatura crítica $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Y123) resultou na descoberta de novos cupratos supercondutores de estrutura perovskita 123, entre eles o $CaLaBaCu_3O_y$, também conhecido como CLBLCO, CLBLC ou simplesmente CLBC. O CLBC é resultado da substituição do sítio do ítrio (Y) por cálcio (Ca) e lantânio (La), e da substituição parcial do sítio do bário (Ba) por lantânio e cálcio. (Chen; Wondre; Wanklyn; Hodby; Ryan, 1999; Keller-berest; Megtert; Collin; Monod; Ribault, 1989).

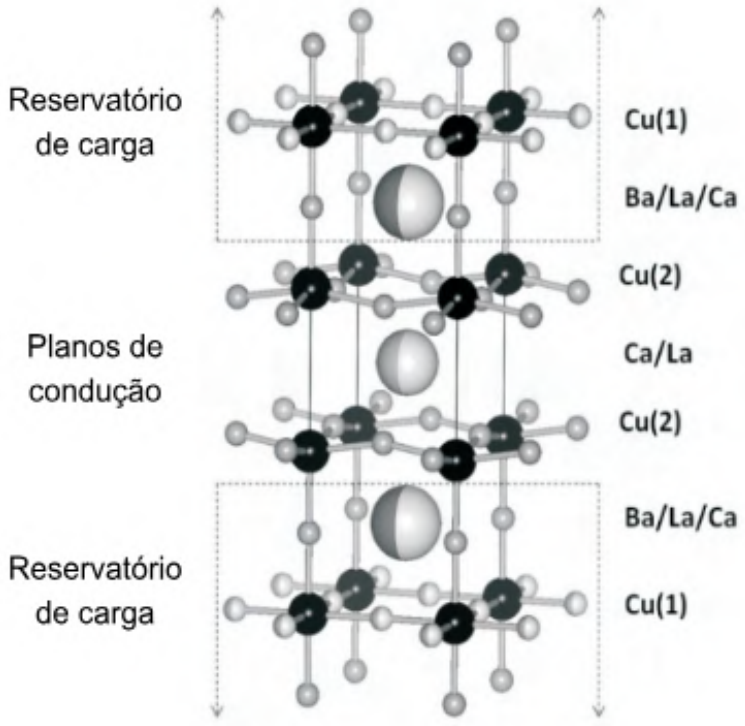
2.2 Estrutura cristalina

O material $CaLaBaCu_3O_y$ é um cuprato supercondutor de alta temperatura crítica, cuja estrutura cristalina pertence ao grupo espacial P4/mmm, característico do sistema tetragonal. Sua estrutura é tetragonal em toda a sua região supercondutora (Bjrnholm; Schuller; Early; Maple; Wuyts; Vanacken; Bruynseraede, 1990; Katano; Yamaya; Fernandez-baca; Funahashi, 1993; De leeuw; Mutsaers; Van hal; Verweij; Carim; Smoorenburg, 1988).

A estrutura da célula unitária do composto $CaLaBaCu_3O_y$ é isomórfica à fase tetragonal do óxido Y123, com as substituições do íon ítrio (Y) por Ca/La e a substituição parcial do íon Ba por La/Ca (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010; Yagi; Domon; Okajima; Yamaya, 1991; Bjrnholm; Schuller; Early; Maple; Wuyts; Vanacken; Bruynseraede, 1990; Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

Na Figura 1, tem-se a célula unitária do $CaLaBaCu_3O_y$, composta por dois planos de CuO_2 separados por átomos de Ca/La. Acima e abaixo de cada plano, tem-se um plano de Ba/La/Ca-O, com cada átomo de Ba/La/Ca sendo compartilhado com quatro átomos de oxigênio (O). Os átomos de cobre (Cu) ocupam duas posições diferentes na célula unitária, com dois dos três átomos localizados nos planos de CuO_2 ligados a cinco átomos de oxigênio. O terceiro átomo localiza-se nas cadeias de Cu-O, ligado

Figura 1 – Estrutura da célula unitária do $CaLaBaCu_3O_y$



Fonte: Adaptado de (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010).

a quatro átomos de oxigênio (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010; Hneda, 2011).

As camadas de CuO_2, Ca/La e CuO_2 formam os planos de condução (plano supercondutor), responsáveis pela supercondutividade, e os planos de Ba/La/Ca-O, Cu-O e Ba/La/Ca-O constituem as cadeias de reservatórios de carga.

Nessa configuração estrutural denomina-se os locais dos planos CuO como Cu(1) e O(1), os locais de planos BaO como Ba/La/Ca e O(2) e os locais dos planos CuO_2 como Cu(2) e O(3) (Katano; Yamaya; Fernandez-baca; Funahashi, 1993).

Devido à sua estrutura tetragonal, o CLBC não apresenta cadeias de longo alcance como ocorre no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Isso significa que os átomos de oxigênio na camada Cu(1) são distribuídos aleatoriamente em relação às direções a e b (Chmaissem; Eckstein; Kuper, 2001; Katano; Yamaya; Fernandez-baca; Funahashi, 1993). Além de que o sítio O(1) nas cadeias de Cu-O do CLBC é apenas parcialmente ocupado (50%), como observado na Figura 1 pelos tons claros (não ocupação), diferente do Y123, que apresenta ocupação total.

2.3 Família CLBC

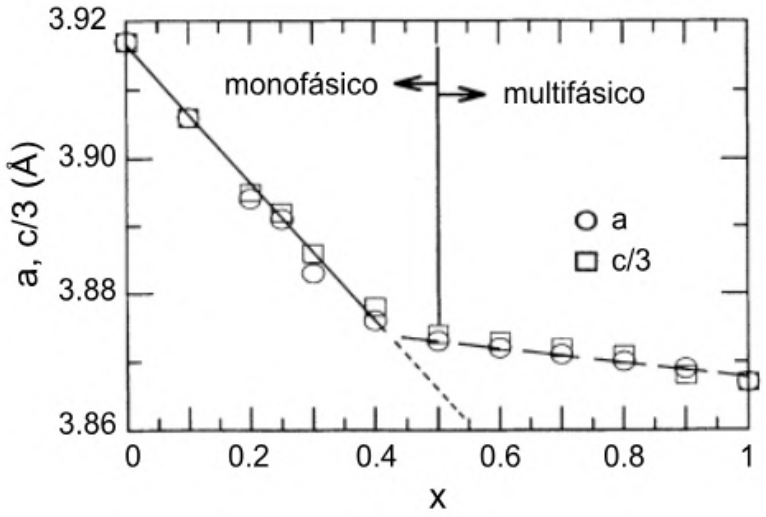
A variação das quantidades estequiométricas do Ca, La e Ba no composto CLBC resultou na família supercondutora $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$. Esta família é

caracterizada como um material de fase única tetragonal, sem quantidades mensuráveis de fases de impureza na faixa entre 0,0 $\leq$ x $\leq$ 0,5 (Goldschmidt; Knizhnik; Direktovitch; Reisner; Eckstein, 1994; Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993; Goldschmidt; Reisner; Direktovich; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993; Goldschmidt; Direktovitch; Knizhnik; Eckstein, 1995). Conforme ilustrado na Figura 2, observa-se que, para x $\leq$ 0,5, o composto se mantém monofásico, apresentando uma diminuição monotônica do volume e dos parâmetros de rede em função de x (composição dos cátions).

De acordo com a Figura 2, para x > 0,5, observa-se a predominância de uma região multifásica, na qual os parâmetros de rede das composições permanecem quase constantes, estando próximos dos parâmetros de rede da composição com x = 0,5.

Em relação à composição x = 0,5, observa-se que os parâmetros de rede não seguem a curva linear que contém a amostra com x = 0,4 (monofásica), mas sim a curva associada a x = 0,6 (multifásica), embora a composição x = 0,5 se apresente como monofásica.

Figura 2 – Parâmetros de rede tetragonal em função da quantidade de cátions (x) para o supercondutor $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$



Fonte: Adaptado de (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

Os parâmetros de rede do material com composição x = 0,5 são semelhantes aos obtidos para o composto $CaLaBaCu_3O_y$ (1:1:1).

Um fato a ser destacado em relação a esta família é o efeito de compensação de carga, resultante da presença de quantidades iguais nos sítios (Ca/La) e (Ba/La).

O estado de oxidação Q dos cátions não-cobre, referente à carga de elétrons por unidade de célula para a família $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$, é dado pela relação:

$$Q = 1,75 \times 2 + 1,25 \times 3 = 7,25 \quad (1)$$

onde 1,75 corresponde ao conteúdo total do Ca e do Ba de valência +2, e 1,25 ao conteúdo total do La de valência +3. Esse valor de Q permanece constante mesmo com a variação da composição dos cátions (x). Assim, a variação de carga do material não é alterada, e os efeitos de compensação de carga são observados.

Se o teor de oxigênio (y) permanecer constante, o material torna-se isoeletrônico. Nesta situação, em que tanto y quanto Q são constantes, espera-se que a temperatura crítica (T_c) se mantenha constante. No entanto, o que se observa nesta família de compostos são alterações em T_c, apesar de y permanecer constante ou quase constante (Goldschmidt; Knizhnik; Direktovitch; Reisner; Eckstein, 1994).

Estudos realizados por (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993) mostraram que a temperatura crítica varia de 45 K para 80 K quando a composição muda de x = 0,0 para x = 0,5, com y variando apenas 0,1 (praticamente constante). Além disso, foi mostrado que a transição da T_c máxima para o estado não supercondutor ocorre dentro de uma faixa estreita de oxigênio, de 7,15 para 6,9. Isso implica que mudanças na distribuição de carga dos elétrons ocorrem quando todos os parâmetros, exceto x, permanecem invariáveis.

A principal observação sobre esta família é que T_c aumenta e a resistividade diminui com o aumento de x. Esse comportamento é atribuído à mudança na estrutura da banda com a composição x, que ocorre devido ao aumento no conteúdo de Ca e à redistribuição de oxigênio próximo ao La, que substitui o Ba. Essa redistribuição provoca uma transferência de carga de elétrons dos planos para as cadeias, resultando em mudanças na densidade de buracos, responsáveis pelo aumento de T_c, apesar da densidade de carga total permanecer constante (Goldschmidt; Knizhnik; Direktovitch; Reisner; Eckstein, 1994; Goldschmidt; Reisner; Direktovich; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

Segundo (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993), os elétrons doados pelo átomo de La (Ba) para os planos não estão compensando totalmente os elétrons que foram capturados dos planos pelo átomo de Ca (Y). Essa falta de compensação é explicada pelo autor, que afirma que, para cada átomo de Ca (Y) um elétron é transferido dos planos CuO_2 para o próximo átomo de Ca, resultando em aumento na densidade de buracos nesses planos. Por outro lado, para cada átomo de La (Ba), parte dos elétrons vai para as cadeias de CuO, enquanto a outra parte vai para os planos de CuO_2.

O resultado dessa co-substituição é uma transferência adicional de carga dos planos para as cadeias, além de uma compensação parcial entre os elétrons transferidos dos planos de CuO_2 para o Ca e os elétrons transferidos do La para os planos de CuO_2. Isso resulta em uma densidade de buracos nos planos supercondutores.

Vale ressaltar que esta transferência adicional de elétrons do La para as cadeias pode ter sido favorecida pela estrutura tetragonal, na qual os átomos de oxigênio se

localizam nas proximidades do lantânio.

Essa transferência de carga é considerada adicional, porque, quando não há substituição, ou seja, em x = 0, a temperatura crítica não desaparece, e o material resultante, $La(Ba_{1,75}La_{0,25})Cu_30_{7,01}$, realiza uma transferência de carga normal entre os planos e as cadeias, exibindo uma T_c = 47 K. A temperatura crítica do material $LaBa_2Cu_30_7$ é cerca de 92 K; no entanto, quando 0,25 átomos de La são adicionados por célula unitária a esse material, há um decréscimo da T_c. Segundo (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993) não é clara a razão para a diminuição de T_c, uma vez que a adição de La aumenta em $1/4$ o número de elétrons por célula unitária, quantidade que, por si só, não seria suficiente para reduzir a T_c. O autor sugere que essa diminuição pode ser atribuída ao estreitamento na densidade de estados do material $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ em comparação com o $LaBa_2Cu_30_7$.

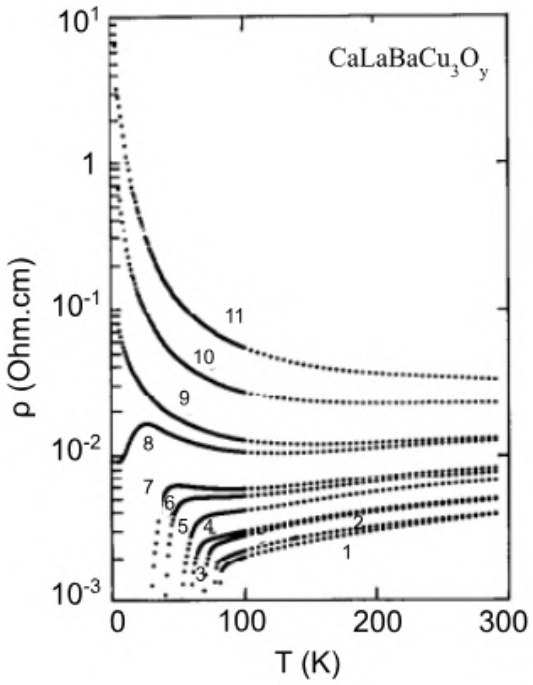
2.4 Comportamento da temperatura crítica

A transição supercondutora do material $CaLaBaCu_3O_y$ (1:1:1) varia quase linearmente com o conteúdo de oxigênio (y), como mostrado na Figura 3. Nesse caso, não é observada a evidência de duplo platô de temperatura em função de y, ao contrário do que ocorre no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. O material se torna supercondutor apenas em uma faixa estreita de y, entre 6,7 e 7,0 (Yagi; Domon; Okajima; Yamaya, 1991). O composto $CaLaBaCu_3O_y$ apresenta uma transição para a fase supercondutora em torno de 80 K para um conteúdo de oxigênio próximo de 7 (Katano; Yamaya; Fernandezbaca; Funahashi, 1993; Keller-berest; Megtert; Collin; Monod; Ribault, 1989; Bjrnholm; Schuller; Early; Maple; Wuyts; Vanacken; Bruynseraede, 1990; De leeuw; Mutsaers; Van hal; Verweij; Carim; Smoorenburg, 1988).

Essas diferenças nas propriedades supercondutoras entre os materiais YBCO e CLBC estão associadas à estrutura de seus planos Cu-O. O YBCO apresenta uma ordenação das cadeias de Cu-O, enquanto o CLBC não apresenta essa ordenação. A organização das cadeias de Cu-O no YBCO causa uma autodopagem de buracos nos planos de CuO_2, o que induz uma supercondutividade mesmo com baixo conteúdo de oxigênio (y = 6,5). Em contraste, a ausência de ordenação de oxigênio no CLBC impede a autodopagem de buracos e, portanto, a T_c parece aumentar drasticamente com o aumento do conteúdo de oxigênio (Yagi; Domon; Okajima; Yamaya, 1991).

Na família $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$, a temperatura crítica varia proporcionalmente com a composição dos cátions (x) (Goldschmidt; Reisner; Direktovich; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993; Goldschmidt; Knizhnik; Direktovitch; Reisner; Eckstein, 1994; Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993). Na Figura 4, são apresentadas as temperaturas de transição

Figura 3 – Transição supercondutora resistiva do composto CLBC (1:1:1) para diferentes conteúdos de oxigênio (y). Amostra 1 (y=6,88), amostra 2 (y=6,86), amostra 3 (y=6,84), amostra 4 (y=6,83), amostra 5 (y=6,79), amostra 6 (y=6,76), amostra 7 (y=6,71), amostra 8 (y=6,69), amostra 9 (y=6,67), amostra 10 (y=6,66), amostra 11 (y=6,62)

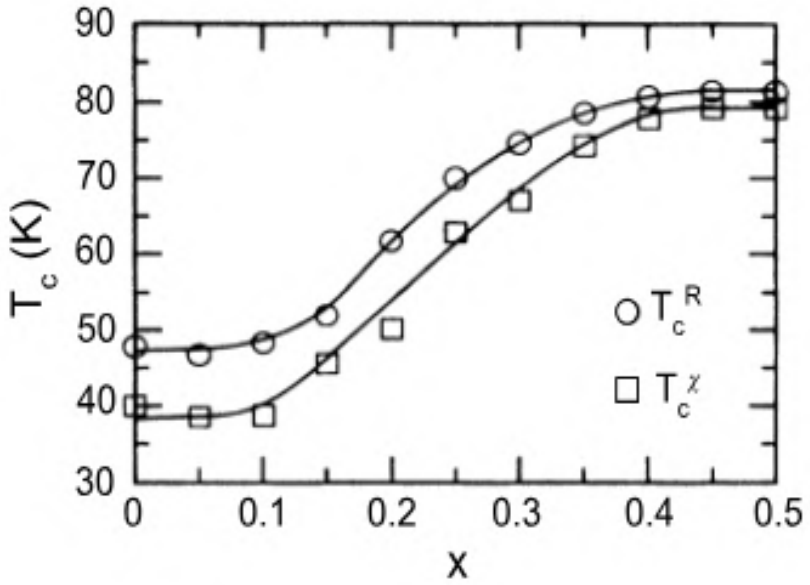


Fonte: Adaptado de (Yagi; Domon; Okajima; Yamaya, 1991).

resistiva (T_c^R) e magnética (T_c^χ) na faixa de composição x entre 0,0 e 0,5, correspondente à região monofásica. O valor máximo de T_c^R, igual a 80 K, foi observado para x = 0,5, enquanto para x = 0,0, T_c^R é de 40 K. Estudos realizados sobre a evolução da supercondutividade no CLBC, variando as quantidades de Ca, afirmaram que a faixa de homogeneidade de fase e a maior T_c nesta família de compostos estão limitadas à composição x = 0,5, ou seja, 50% do sítio Y ocupado pelo Ca; assim, para materiais com x > 0,5, é observada a presença de impurezas e a diminuição da temperatura crítica (Keller-berest; Megtert; Collin; Monod; Ribault, 1989; De leeuw; Mutsaers; Van hal; Verweij; Carim; Smoorenburg, 1988; Gunasekaran; Yakhmi; Iyer, 1993).

Nos materiais de composição $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$, observa-se um comportamento de duplo platô de T_c em função de x ao longo de toda a faixa monofásica, similar ao que ocorre no composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em relação a T_c e à estequiometria do oxigênio (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993). Esse comportamento é evidenciado nas medidas da temperatura de transição resistiva e magnética, mostradas na Figura 4, nas quais se constata que, na faixa de 0,0 < x < 0,1, o composto mantém a mesma temperatura crítica, comportamento semelhante ao observado quando 0,4 < x < 0,5.

Figura 4 – Temperatura de transição resistiva e magnética em função da composição dos cátions (x) para a família $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$



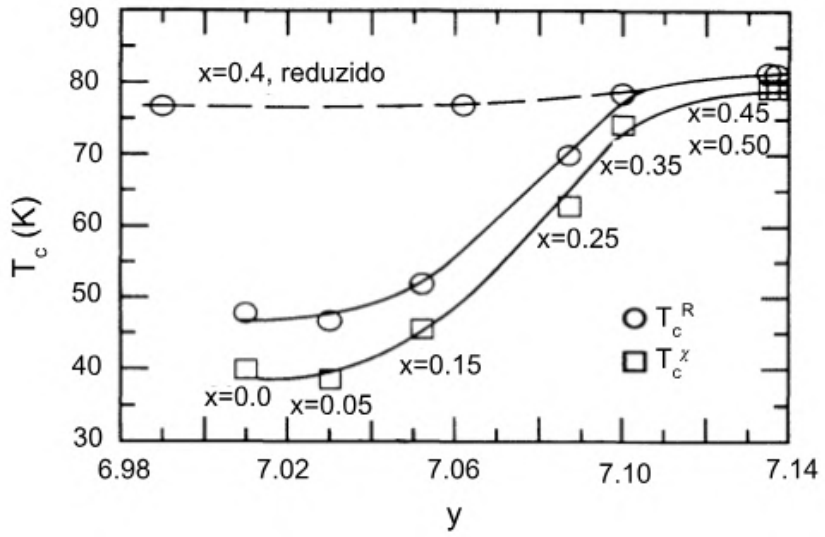
Fonte: Adaptado de (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

O fato do comportamento de duplo-platô ser observado tanto nas propriedades elétricas quanto magnéticas implica que ele é uma característica da fase supercondutora, em vez de ser um efeito de ligação fraca dos grãos. Como a diferença em y entre os platôs é muito menor que no caso do YBCO, esse comportamento não pode ser atribuído a fenômenos de ordenamento de oxigênio.

É importante destacar que a estequiometria do oxigênio não exerce contribuição tão significativa para os comportamentos de duplo platô, como no caso do Y123. De acordo com Goldschmidt et al. (1993), embora haja, de fato, um aumento em T_c devido ao incremento em y, pelo menos metade da variação de T_c entre os dois platôs é causada por alterações em x, ocorrendo até mesmo em y constante.

Para ilustrar, o gráfico da Figura 5 mostra a variação de T_c em função da estequiometria do oxigênio para diferentes valores de x. Segundo o gráfico, em x = 0,0, um aumento de y para 7,05 resulta em um acréscimo de 10 K na T_c. Em contrapartida, para x = 0,4, a redução de y para 6,99 provoca uma diminuição de 4 K na temperatura crítica. Comparando essas variações com a diferença de 34 K entre os platôs de temperatura, infere-se que a estequiometria do oxigênio contribui com mudanças relativamente pequenas na T_c. Assim, conclui-se que x exerce uma influência significativa na variação da temperatura crítica (Goldschmidt; Reisner; Direktovich; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

Figura 5 – Variação do T_c em função da estequiometria de oxigênio (y) para uma amostra de $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$



Fonte: Adaptado de (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

2.5 Propriedades microestruturais

Como mencionado na Seção 2.2, o composto CLBC apresenta-se na fase tetragonal, independentemente do conteúdo de oxigênio e da composição dos cátions. No entanto, se o material for dopado por oxiânions, formados por um cátion e átomos de oxigênio, como $(BO_3)^{3-}$ e $(PO_4)^{3-}$ no sítio Cu(1), o composto torna-se ortorrômbico (De los santos; Bustamante; Flores; Gonzalez, 2004; Bustamante; Bellido; De los santos; González, 2004).

Estudos realizados por (Katano; Yamaya; Fernandez-baca; Funahashi, 1993; Keller-berest; Megtert; Collin; Monod; Ribault, 1989) relataram que a síntese do material supercondutor $CaLaBaCu_3O_y$(1:1:1) resulta predominantemente em uma fase tetragonal, mas também leva à formação de impurezas. Algumas dessas impurezas estão listadas na Tabela 1.

A partir de uma mistura Ca:La:Ba = 1:1:1, identificou-se, por difração de raios X (DRX), uma fase tetragonal do tipo 1:2:3. No entanto, além dessa fase majoritária, também foi detectada a presença do $Ca_2Cu{O}_3$ como impureza (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993), a qual se cristaliza em uma estrutura ortorrômbica.

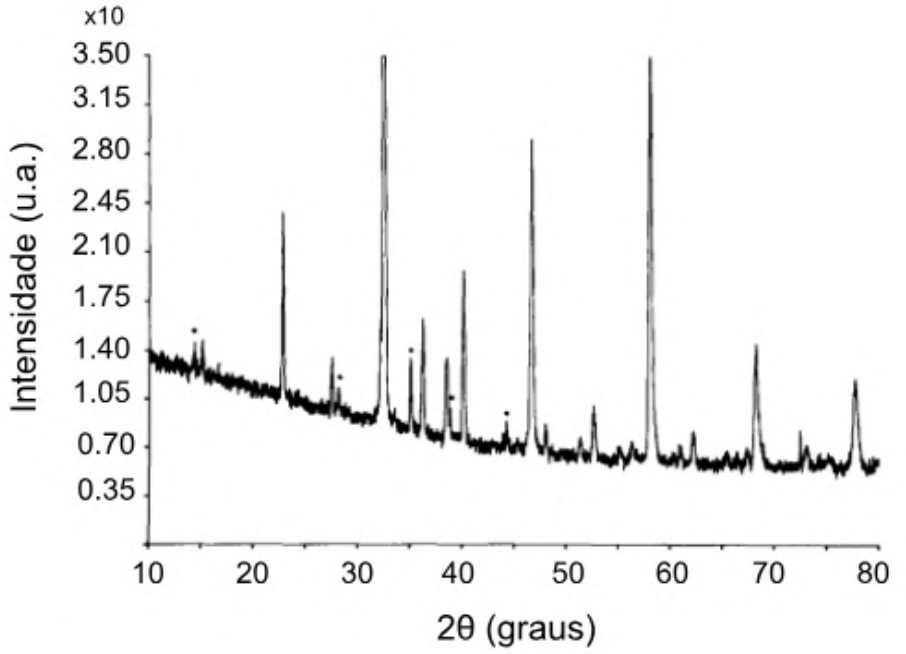
Na Figura 6, é mostrado o difratograma de DRX para uma amostra de CLBC, onde é perceptível a presença de vários picos com intensidades baixas. O difratograma apresenta picos de difração indicados com *, que representam as fases de impureza Ca_2CuO_3 e CuO presentes no material; nenhuma impureza contendo Ba ou La foi identificada (Keller-berest; Megtert; Collin; Monod; Ribault, 1989).

Tabela 1 – Impurezas conhecidas da fase $CaLaBaCu_3O_y$

Fase	Simetria	Grupo espacial	Estrutura
CaO	Fm-3m	225	Cúbica
Ca_2CuO_3	Immm	71	Ortorrômbica
CuO	C1/c	9	Monoclínica
$BaCuO_2$	I432	211	Cúbica

Fonte: Adaptado de (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010).

Figura 6 – Difratograma de DRX da amostra CLBC tetragonal, onde foram observado picos de difração de fases de impureza (indicados com *)



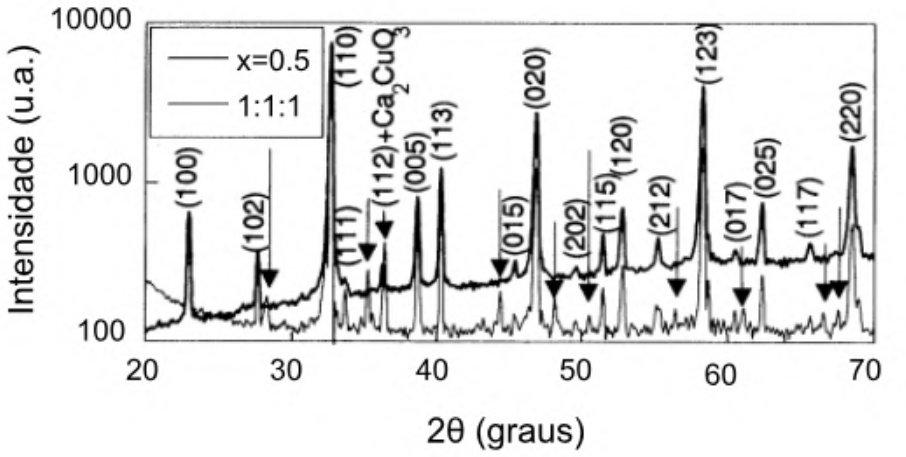
Fonte: Adaptado de (Keller-berest; Megtert; Collin; Monod; Ribault, 1989).

Embora o composto $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$, para x = 0,5, apresente parâmetros de rede semelhantes à composição 1:1:1, ele não exibe fases de impureza mensuráveis, sendo identificada apenas a fase tetragonal. Isso pode ser observado na Figura 7, que apresenta picos de impureza correspondentes a Ca_2CuO_3 (marcados por setas) no segundo espectro (1:1:1), os quais não aparecem no primeiro (x = 0,5) (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

As constantes de rede do $CaLaBaCu_3O_y$(1:1:1) à temperatura ambiente, determinadas a partir de medições de DRX, são a = b = 3,8655 $\mathring{A}$ e c = 11,6354 $\mathring{A}$ (De leeuw; Mutsaers; Van hal; Verweij; Carim; Smoorenburg, 1988).

Na Figura 8, observa-se a relação entre os parâmetros a e c em função da temperatura até 1100℃, determinados por DRX em alta temperatura. Verifica-se que o composto permanece tetragonal para todas as temperaturas, não apresentando tran-

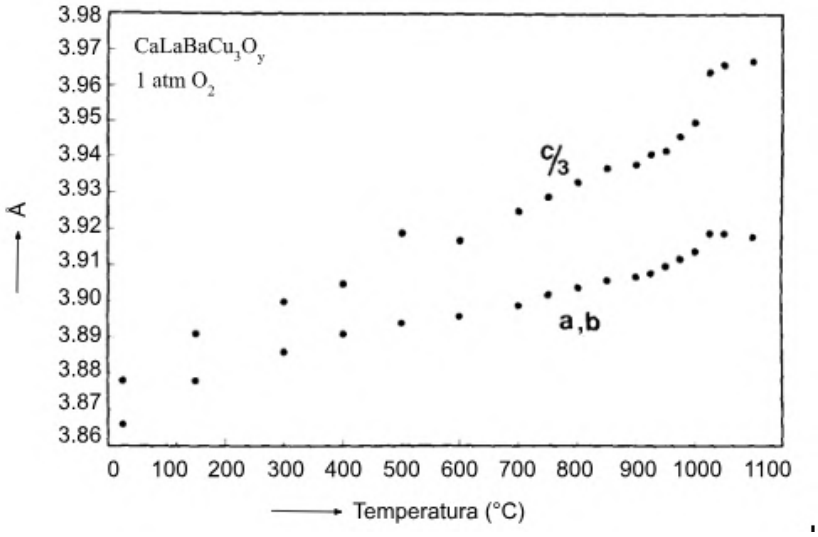
Figura 7 – DRX das amostras $(Ca_{0,5}La_{0,5})(Ba_{1,25}La_{0,75})Cu_3O_y$ e do multifásico $CaLaBaCu_3O_y$ (1:1:1), ambas tetragonais.



Fonte: Adaptado de (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

sições de ordem-desordem envolvendo o oxigênio, como ocorre com o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. O parâmetro a aumenta gradativamente com a temperatura, apresentando um leve salto em 1100℃, enquanto o parâmetro c exibe um aumento significativo em 1100℃, o que pode indicar uma transição de fase.

Figura 8 – Parâmetros de rede do $CaLaBaCu_3O_x$ em função da temperatura entre 20℃ e 1100℃. As medidas foram realizadas em 1 atm de O_2



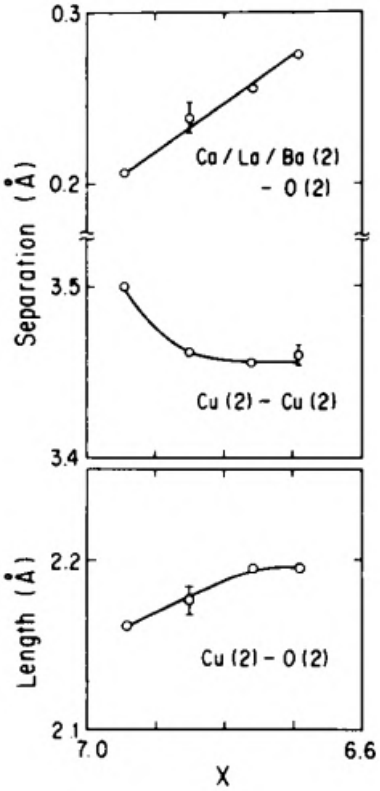
Fonte: Adaptado de (De leeuw; Mutsaers; Van hal; Verweij; Carim; Smoorenburg, 1988).

O supercondutor $CaLaBaCu_3O_y$ mantém uma estrutura tetragonal mesmo com variações no conteúdo de oxigênio (y). Por exemplo, mesmo com y em torno de 7, ele permanece tetragonal. Em contraste, o óxido Y123 muda de uma estrutura tetragonal para ortorrômbica quando y > 6,4. Na estrutura tetragonal, o Y123 se comporta como um isolante, não apresentando o fenômeno da supercondutividade (Feijoo; Bus-

tamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010; Hneda, 2011).

A Figura 9 mostra o comprimento de ligação do plano Cu(2)-O(2) e as separações ao longo da direção z do Cu(2)-Cu(2) e Ba/La/Ca-O(2) em função da estequiometria do oxigênio (x). Percebe-se que o comprimento de ligação Cu(2)-O(2) e a separação Ba/La/Ca-O(2) diminuem com o aumento do conteúdo de oxigênio, enquanto a separação Cu(2)-Cu(2) aumenta (Katano; Yamaya; Fernandez-baca; Funahashi, 1993).

Figura 9 – Comprimento de ligação do plano Cu(2) e O(2) e separações ao longo da direção z de Cu(2)-Cu(2) e Ba/La/Ca-O(2) no $CaLaBaCu_3O_x$ em função da estequiometria do oxigênio (x)



Fonte: (Katano; Yamaya; Fernandez-baca; Funahashi, 1993).

A ligação Cu(2)-O(2), resultante do movimento dos átomos de Cu(2) em direção aos átomos de O(2), pode desempenhar um papel importante na alteração da densidade de buraco no plano CuO_2. Da mesma forma, a separação Cu(2)-Cu(2), também devido ao movimento dos átomos de Cu(2) em direção aos átomos de O(2), e a separação Ba/La/Ca-O(2), resultado da repulsão eletrostática entre Ba e os buracos induzidos no plano CuO_2, podem indicar uma redistribuição dos buracos nesse sistema.

O encurtamento no comprimento da ligação Cu(2)-O(2) pode ser diretamente relacionado ao aumento na concentração de buracos no plano CuO_2, uma vez que a ligação Cu(2)-O(2) apresenta um caráter antiligante, fortalecendo suas ligações quando elétrons são removidos, ou seja, com o aumento da densidade de buracos.

2.5.1 Granularidade e desordem

Ao estudar supercondutores de alta temperatura crítica, é fundamental considerar questões como granularidade e desordem, que são características importantes desses materiais. Nos HTSC, o comprimento de coerência ξ é extremamente pequeno, estando na mesma ordem de grandeza da célula unitária (Hneda, 2011), e apresenta uma forte anisotropia, com $\xi_{ab} > \xi_c(0)$ (Dias, 2003). Em contraste, o comprimento de penetração de London λ é muito maior. No sistema CLBC em temperatura nula, observa-se que $\xi_{ab}(0)$ = 26,11 $\mathring{A}$ e $\lambda_{ab}(0)$ = 2350 $\mathring{A}$ (Vargas; Tellez; Roa-rojas, 2007). O valor significativamente maior de λ juntamente com o valor reduzido do ξ sugere que a supercondutividade deste composto apresenta um caráter bidimensional (Vieira, 2004).

O parâmetro de ordem está associado à densidade local de pares de Cooper; assim, ele assume valores mais altos em regiões da amostra com estequiometria ideal e valores reduzidos ou suprimidos em regiões com defeitos.

Os supercondutores de alta temperatura crítica apresentam em sua estrutura defeitos intrínsecos em várias escalas, conforme sua extensão: macroscópica (contornos de grãos, porosidade em amostras cerâmicas, fases não-supercondutoras e precipitados), mesoscópica (maclas e deslocações, falhas de empilhamento e defeitos colunares) e microscópica (vacâncias de oxigênio e impurezas) (Hneda, 2011).

A existência desses diferentes tipos de defeitos modifica a estrutura cristalina e, consequentemente, causa alterações no parâmetro de ordem supercondutor, que apresenta variações rápidas da sua amplitude com a posição. Esse comportamento deve-se principalmente ao seu pequeno comprimento de coerência (Dias, 2003).

Defeitos microscópicos e mesoscópicos possuem escalas de tamanho intragrão, o que influencia diversas propriedades supercondutoras. Amostras com um alto grau de desordem exibem uma granularidade característica e complexa. A inhomogeneidade desses materiais supercondutores reflete-se nas propriedades magnéticas e de transporte elétrico (Vieira, 2004).

A microestrutura de amostras supercondutoras granulares, produzidas por métodos convencionais de reação em estado sólido, caracteriza-se por apresentar uma distribuição de grãos supercondutores orientados aleatoriamente.

Nos materiais óxidos, o eixo-c é constituído por camadas isolantes que separam os planos supercondutores CuO_2 (plano ab). O comprimento de coerência no eixo-c é significativamente menor do que no plano ab, o que permite uma similaridade no acoplamento desses planos supercondutores com as junções de Josephson (supercondutor-metal normal-supercondutor) (Dias, 2003; Vieira, 2004).

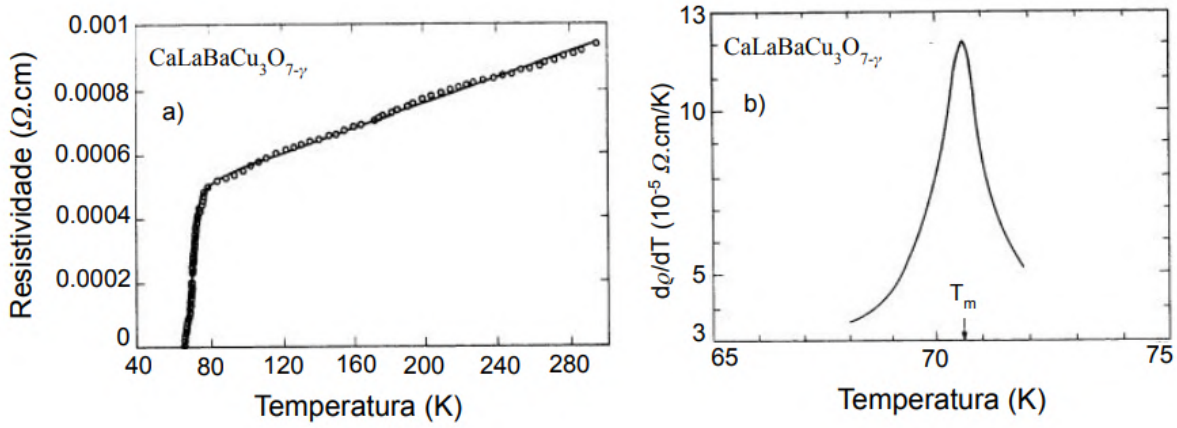
Assim, em materiais supercondutores óxidos, geralmente granulares, os ângulos formados entre os grãos no plano ab e o eixo c são grandes e fracamente acoplados. Esse acoplamento fraco (junção Josephson) provoca o decaimento rápido da

densidade de corrente crítica (J_c) na presença de um pequeno campo magnético.

Evidências experimentais do caráter inhomogêneo dos supercondutores granulares, em relação à presença de distribuições de junções fracas, podem ser observadas em medidas de resistividade. Nos sistemas cerâmicos, a transição resistiva ocorre em duas etapas.

A Figura 10 mostra a resistividade em função da temperatura, ρ(T), e sua respectiva derivada para o material $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ (1:1:1). Através da curva da derivada, pode-se observar um pico agudo com meia largura de aproximadamente 1 K, localizado a uma temperatura mais alta. A esse pico, é associada uma temperatura T_m, correspondente a uma transição intragrão, onde a supercondutividade se estabelece no interior de regiões homogêneas da amostra, chamadas de grãos. A coerência de fase é estabelecida apenas em uma temperatura T_{C0}, localizada em um pico com temperatura mais baixa. Nesta região, ocorre um acoplamento intergrão ativado termicamente, que corresponde a um estado supercondutor de longo alcance, estabelecido pela percolação dos grãos, e onde o material passa a apresentar resistividade nula (Krishnan; Sankaranarayanan; Srinivasan, 1992).

Figura 10 – (a) Medida de ρ(T) em uma amostra policristalina de $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ (1:1:1) e em (b) sua respectiva derivada em função da temperatura



Fonte: Adaptado de (Krishnan; Sankaranarayanan; Srinivasan, 1992).

As junções fracas presentes nos supercondutores granulares são sensíveis à aplicação de campos magnéticos e correntes de transporte, pois estes causam o desacoplamento dos grãos. As propriedades supercondutoras são afetadas pela presença da desordem, tanto acima quanto abaixo de T_c, podendo até mesmo levar a uma mudança nessa temperatura crítica em regiões da estrutura que apresentam desordem (Dias, 2003).

É importante salientar que o comportamento mostrado na Figura 10(b) também é observado em materiais monocristalinos que apresentem inhomogeneidade, como defeitos de rede (maclas) ou variações na estequiometria do oxigênio. Efeitos de acoplamento fraco entre regiões supercondutoras e não supercondutoras, ou entre

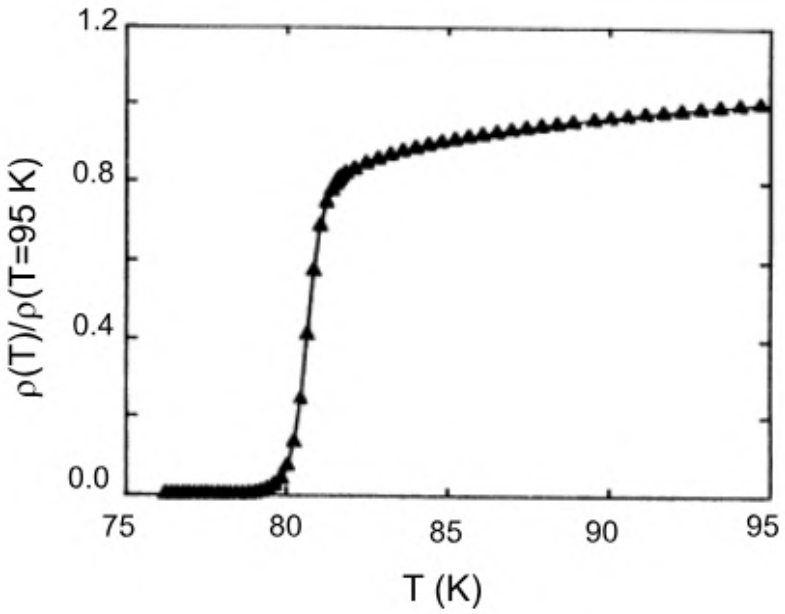
regiões subdopadas, demonstram que a desordem é uma característica presente nesses materiais (Dias, 2003; Vieira, 2004).

2.6 Propriedades elétricas

O fenômeno da supercondutividade caracteriza-se pelo efeito Meissner (diamagnetismo perfeito) e pela resistividade elétrica nula. Esta última é a característica mais marcante de um supercondutor e ocorre em temperaturas inferiores à temperatura crítica (T_c), que marca a transição do material da fase normal para a fase supercondutora. A resistividade nula manifesta-se quando o estado supercondutor percola por todo o material, ou seja, entre os grãos, contornos de grãos e outras ligações fracas (Goldschmidt; Knizhnik; Direktovitch; Reisner; Eckstein, 1994).

A Figura 11 mostra a dependência da resistividade elétrica com a temperatura para o material $CaLaBaCu_3O_y$. Observa-se uma diminuição de 90% para 10% no valor da resistividade em relação ao estado normal, ocorrendo em uma faixa de temperatura de 1,6 K (largura de transição). Na temperatura de 80,6 K (considerada como a temperatura de transição), a resistividade diminui para 50% do seu valor normal (Bjrnholm; Schuller; Early; Maple; Wuyts; Vanacken; Bruynseraede, 1990).

Figura 11 – Resistividade do material $CaLaBa_2Cu_3O_y$ em função da temperatura



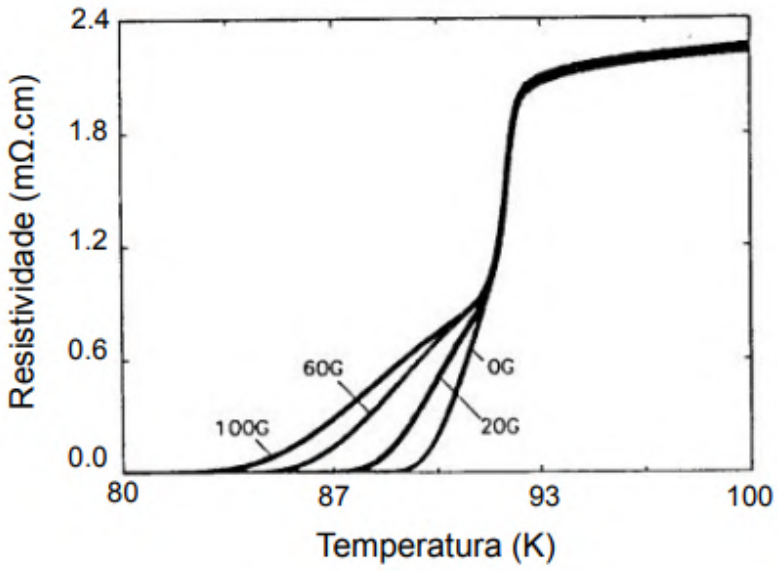
Fonte: (Bjrnholm; Schuller; Early; Maple; Wuyts; Vanacken; Bruynseraede, 1990).

A supercondutividade e o magnetismo são excludentes. Assim como existe uma T_c na qual o material deixa de ser supercondutor, a aplicação de um campo magnético neste material provoca uma diminuição da temperatura em que a resistividade se anula. Se o campo magnético for suficientemente forte, ocorrerá a supressão da

supercondutividade.

Assim, quando um campo magnético é aplicado a um supercondutor, ele provoca um aumento na largura de transição supercondutora, ou seja, ocorre um deslocamento da transição para uma temperatura $T_c(H)$ mais baixa, ainda exibindo o caráter de segunda ordem, caso o supercondutor seja do tipo II. Portanto, ao aplicar um campo magnético externo fraco em uma amostra supercondutora, observar-se-á um alargamento da transição resistiva (Dias, 2003). Na figura 12, é mostrada a influência de campos magnéticos sobre a transição resistiva para o caso de uma amostra policristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

Figura 12 – Transição resistiva de uma amostra policristalina de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ mediante aplicação de baixos campos magnéticos



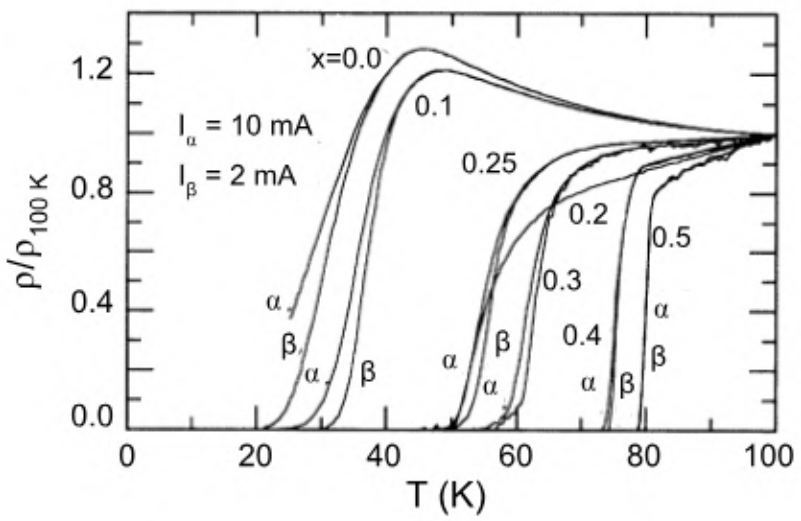
Fonte: (Dias, 2003).

A aplicação de baixos campos magnéticos enfraquece as ligações entre os grãos, dificultando o processo de percolação e ocasionando um alargamento de transição, enquanto campos magnéticos elevados afetam a região intragrão, fazendo com que os efeitos dissipativos passem a sofrer a influência da dinâmica de vórtices.

A transição resistiva também é afetada quando o supercondutor é percorrido por uma densidade de corrente, o que causa um alargamento na transição. Se o valor crítico de corrente for excedido, a supercondutividade é destruída. Na Figura 13 é observada a influência de pequenas correntes (I_α e I_β) aplicadas em amostras da família $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ para valores de x entre 0,0 e 0,5. Observa-se maior influência da corrente em valores baixos de x, onde é notado um alargamento mais pronunciado.

Além disso, pode-se observar, no gráfico da Figura 13, que o alargamento ocorre ao longo de toda a faixa de transição, não apenas nas proximidades da resistividade

Figura 13 – Influência de uma corrente de transporte na transição resistiva para amostras de $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$



Fonte: (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

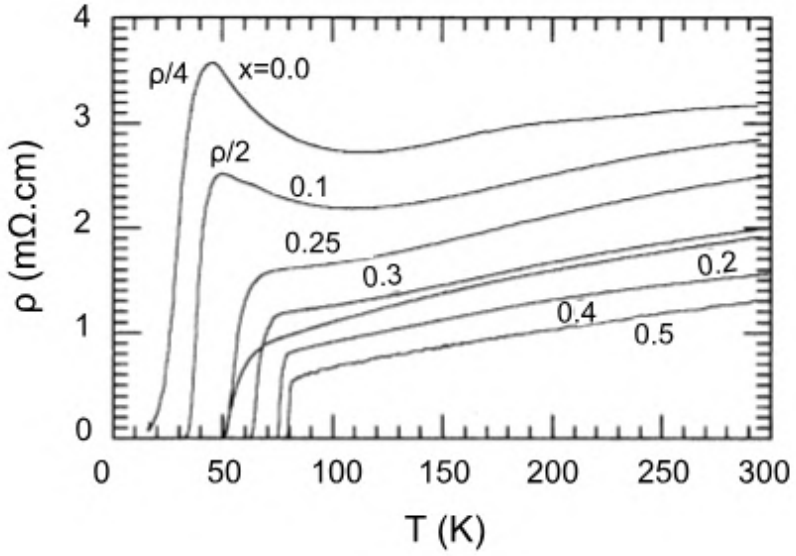
nula, para todos os valores de x, exceto para os valores de x = 0,2 e x = 0,5. Segundo (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993), isso sugere desordem na fase do parâmetro de ordem no interior dos grãos, e não nos contornos dos grãos, onde a desordem se manifesta como um alargamento no final da transição. Isso pode indicar, conforme o autor, uma distribuição não uniforme de oxigênio entre o interior e os contornos de grãos.

A resistividade das amostras de composição $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ para diferentes valores de x é apresentada na Figura 14. A análise do gráfico revela uma dependência entre a resistividade e o T_c com a composição dos cátions (x), observando-se que, para valores menores de x, a resistividade elétrica é maior. Além disso, a resistividade exibe um comportamento metálico (dependência linear com a temperatura) acima do T_c, e esse comportamento se intensifica com o aumento de x.

A resistividade do material, para x = 0,5, é cerca de duas vezes maior do que a resistividade do material $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Essa diferença nas resistividades pode ser explicada pelo fato de o CLBC não possuir cadeias de longo alcance, como ocorre no Y123. Ou seja, a desordem do oxigênio apresenta uma escala de comprimento menor que o caminho livre médio, de acordo com a estrutura tetragonal, o que prejudica a condutividade do material (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

Para as composições com x = 0,0 e x = 0,1, o material apresenta um comportamento semelhante ao de um semicondutor, no qual a resistividade torna-se uma ordem de grandeza maior, e a dependência da temperatura em baixas temperaturas se inverte ($d\rho/dT<0$). Esse fenômeno é semelhante ao observado no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Figura 14 – Dependência da resistividade com a temperatura para amostras de $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$



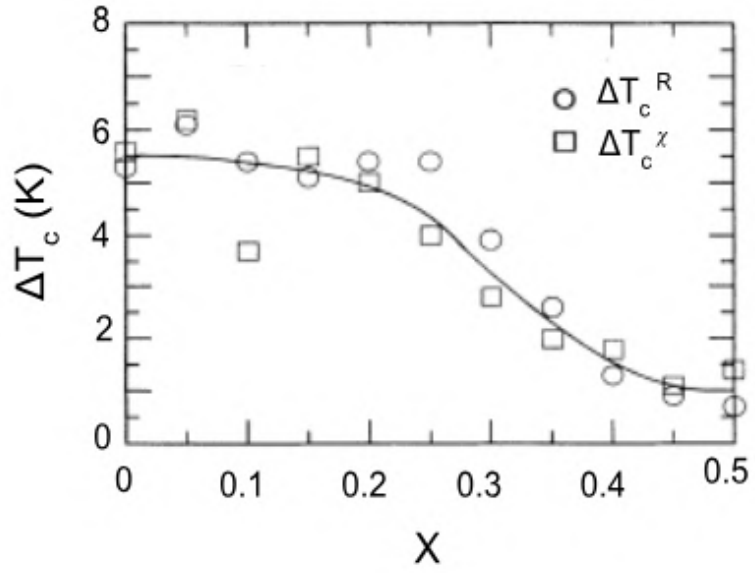
Fonte: (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

com oxigênio reduzido. No entanto, ao contrário do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, nas amostras com x = 0,0 e x = 0,1 não há uma diminuição substancial na estequiometria do oxigênio. Assim, a origem da mudança na condutividade e em T_c para essas composições não é clara.

No gráfico da Figura 15, observam-se os pontos resultantes das medições da largura de transição resistiva e magnética, referentes às variações de x ao longo de toda a faixa entre 0,0 e 0,5 para amostras $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$.

Nesta faixa de composição, é observado um aumento da largura de transição com a diminuição de x, o que é inesperado, considerando que a concentração de Ca, que poderia ser uma possível fonte de desordem e alargamento da transição, diminui para valores baixos de x. Assim, o alargamento da transição não está associado à distribuição do Ca (Y) (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

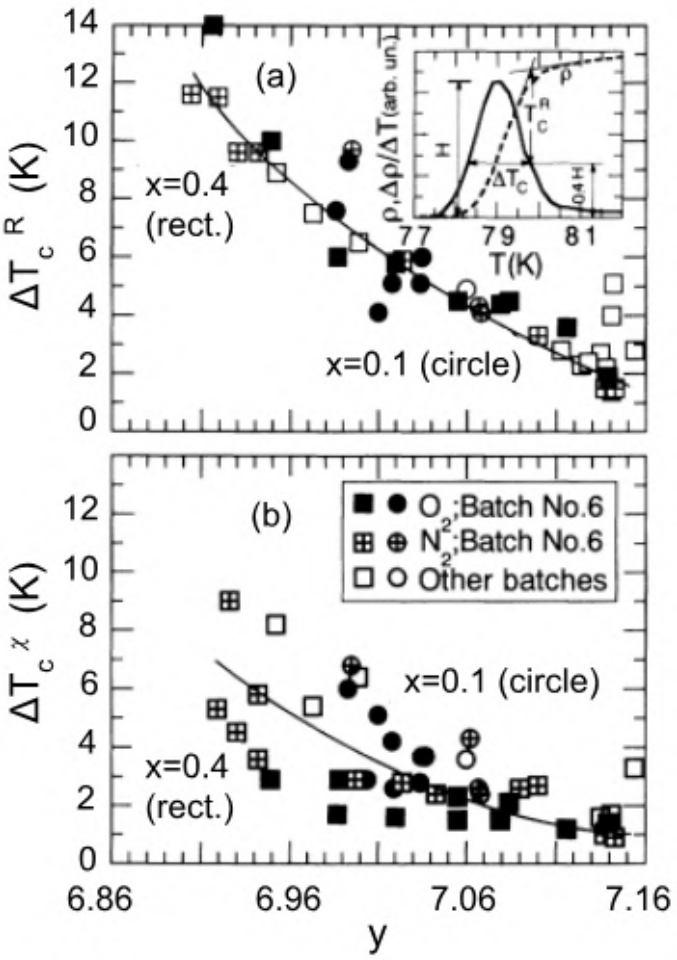
Figura 15 – Largura de transição resistiva e magnética para diferentes composições de cátions (x) do $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$



Fonte: Adaptado de (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993).

Segundo (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993; Goldschmidt; Knizhnik; Direktovitch; Reisner; Eckstein, 1994), o aumento na largura de transição pode ser causado pela distribuição e pelo conteúdo de oxigênio. Como mostrado na Figura 16, a largura de transição resistiva e magnética para amostras com x = 0,1 e x = 0,4 varia em função do conteúdo de oxigênio (y). Observa-se que a largura de transição diminui monotonicamente com a redução de y, sendo quase independente de x. Isso pode indicar que amostras com maior y apresentam melhor homogeneidade de oxigênio, sugerindo, portanto, que a distribuição e o conteúdo de oxigênio, e não a composição de cátions, são as principais causas para o alargamento da transição.

Figura 16 – Largura da temperatura de (a) transição resistiva e (b) transição magnética do $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1,75-x}La_{0,25+x})Cu_3O_y$ em função do teor de oxigênio (y)



Fonte: Adaptado de (Goldschmidt; Knizhnik; Direktovitch; Reisner; Eckstein, 1994).

2.7 Aplicações dos supercondutores

Os materiais supercondutores são potencialmente relevantes tanto no aspecto tecnológico quanto no científico, com diversas aplicações em grande e pequena escala (Ostermann; Pureur, 2005). Como exemplo de aplicações em grande escala, destacam-se os fios supercondutores, especialmente as ligas de Nb-Ti e Nb_3Sn. Além disso, alguns fios de materiais supercondutores de alta temperatura crítica, como os cupratos à base de bismuto (BSCCO), incluindo $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ (Bi-2212) e $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_10$ (Bi-2223), o $REBa_2Cu_3O_x$ (onde RE representa um elemento de terras raras), e o MgB_2, encontram-se em estágio inicial de comercialização (Yao; Ma, 2021).

As ligas, em especial a de Nb-Ti, são utilizadas na fabricação de ímãs supercondutores para geração de campos magnéticos, além de serem empregadas em sistemas de ressonância magnética, aceleradores de partículas, entre outros. No entanto, os

cupratos supercondutores de alta temperatura crítica ainda não são tão promissores na confecção desses fios, pois, além de serem quebradiços, apresentam orientação aleatória dos grãos, o que prejudica o transporte de corrente (Ostermann; Pureur, 2005; Yao; Ma, 2021). Técnicas de texturização utilizadas na fabricação de amostras supercondutoras de alta temperatura crítica contribuem para um melhor desempenho no transporte de corrente desses materiais (Dias, 2003).

Aplicações comerciais com imãs supercondutores, principalmente em sistemas de ressonância magnética(MRI) e ressonância magnética nuclear (NMR), promoveram um crescimento na produção de fios supercondutores. Além disso, o uso de eletroímãs supercondutores para controlar feixes em grandes aceleradores de partículas, utilizados na pesquisa em física de altas energias, impulsiona significativamente a indústria de materiais supercondutores. (Ostermann; Pureur, 2005; Yao; Ma, 2021).

Em relação à aplicação da supercondutividade no setor de energia elétrica, sua inserção no mercado ainda está em fase de exploração. Algumas aplicações, como cabos de energia elétrica supercondutores (especialmente os de alta temperatura crítica), estações de energia supercondutoras conectadas a redes de energia renovável e sistemas de geração/transmissão/armazenamento de energia elétrica, podem atingir a comercialização em um futuro próximo (Yao; Ma, 2021).

Uma das aplicações mais atraentes da supercondutividade são os veículos levitados magneticamente, como o trem Maglev, que já é utilizado experimentalmente no Japão. Em 2015, esse trem atingiu um novo recorde de velocidade de 603 km/h, e atualmente está em planejamento a expansão para uma linha comercial ligando Tóquio a Nagoya até 2027.

O princípio de funcionamento do Maglev baseia-se na repulsão entre solenóides supercondutores localizados dentro do trem e os campos magnéticos gerados por correntes de Foucault induzidas no trilho, que é feito de metal normal. Além disso, a levitação magnética também é utilizada em sistemas de movimentos de alta rotação, pois reduz o desgaste de componentes como mancais e rolamentos (Ostermann; Pureur, 2005).

Em pequena escala, a supercondutividade é aplicada em componentes eletrônicos ativos e passivos, utilizados em diversas funções como detectores, geradores de microondas, filtros, antenas e outros. Esses pequenos dispositivos são baseados em filmes finos ou pequenas amostras supercondutoras. As principais aplicações dos supercondutores em dispositivos eletrônicos fundamentam-se no efeito Josephson, que consiste no tunelamento de pares de Cooper através de uma fina barreira isolante entre dois eletrodos supercondutores.

O SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) é um dispositivo amplamente utilizado em sistemas biomagnéticos e nas áreas de pesquisa da Física e Geofísica. Ele é formado, essencialmente, por um pequeno anel supercondutor con-

tendo uma ou duas junções Josephson, conectado a um circuito elétrico. Os SQUIDs são empregados na detecção de campos magnéticos extremamente fracos, sendo utilizados em magnetômetros de alta sensibilidade para medições de magnetização e suscetibilidade magnética em laboratórios de pesquisa, além de aplicações em prospecção geológica, metrologia e diagnóstico médico. Entre as aplicações médicas, destacam-se a magnetoencefalografia, amplamente utilizada em pesquisas neurológicas e psicológicas, e a magnetocardiografia, voltada ao diagnóstico de doenças cardíacas, entre outras (Clarke; Braginski, 2004).

O desenvolvimento de SQUIDs de alto T_c é ainda mais promissor, pois esses dispositivos podem ser resfriados com nitrogênio líquido, uma alternativa mais econômica que o hélio líquido.

O principal obstáculo para a aplicação dos supercondutores em larga escala, principalmente os cupratos (supercondutores de alta T_c), é o custo de fabricação e implementação. Assim, a grande questão é buscar soluções para minimizar os custos envolvidos na inserção destes materiais no mercado.

No entanto, a crescente demanda por aplicações, especialmente na área dos ímãs, tende a acelerar a comercialização desses materiais. Além disso, os avanços no estudo da supercondutividade abrem possibilidades cada vez mais promissoras para novas aplicações.

A inserção dos materiais supercondutores no mercado, a custos reduzidos, tem o potencial de revolucionar diversos setores, trazendo benefícios para áreas como tecnologia, saúde e energia. Dessa forma, é fundamental investir no estudo desses materiais, visando compreender os mecanismos da supercondutividade, aprimorar as técnicas de produção e otimizar a relação custo/desempenho. No melhor dos cenários, esse progresso pode até mesmo levar à tão desejada supercondutividade em temperaturas próximas a ambiente.

3 IRREVERSIBILIDADE MAGNÉTICA NOS HTSC

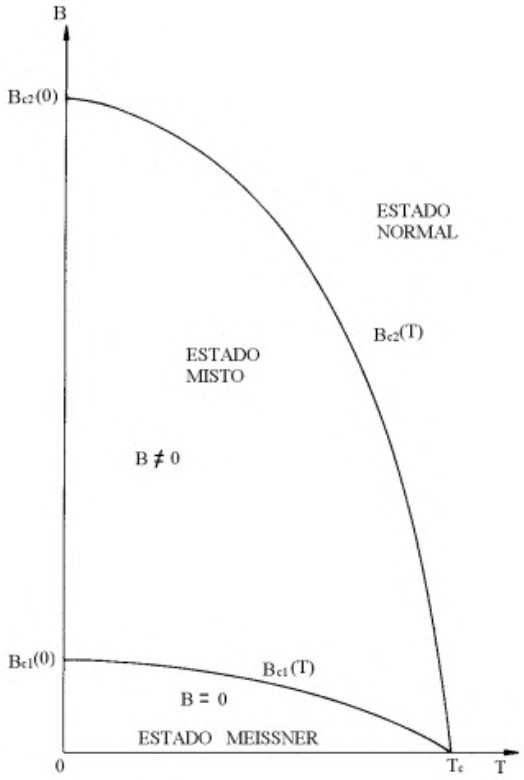
3.1 Comportamento magnético nos HTSC.

O comportamento magnético dos supercondutores tipo II é caracterizado pelos estados Meissner, misto e normal, diferentemente dos supercondutores tipo I, que apresentam apenas os estados Meissner e normal. Nos supercondutores tipo II, existem dois campos críticos, B_{c1} e B_{c2}, que variam com a temperatura.

A Figura 17 mostra um diagrama de fases B x T para os supercondutores tipo II. O estado Meissner é caracterizado pela expulsão completa do fluxo magnético, ocorrendo somente em campos magnéticos muito baixos, ou seja, para $B < B_{c1}$. Para campos entre B_{c1} e B_{c2}, observa-se o estado misto, onde B_{c1} é o valor de campo crítico inferior, que marca o início da penetração parcial do fluxo magnético na amostra. Na fase mista, o sistema organiza-se de modo que o material fica dividido entre regiões normais e supercondutoras (Cyrot; Pavuna, 1992).

À medida que o campo magnético se torna mais intenso, a densidade de fluxo magnético no interior da amostra aumenta até atingir um ponto no qual as linhas de fluxo começam a se sobrepor e o volume supercondutor tende a zero. Isso ocorre quando $B = B_{c2}$, onde B_{c2} é denominado de campo crítico superior. O campo B_{c_2} marca a transição entre os estados supercondutor e normal, isto é, para campos superiores a B_{c2}, as propriedades supercondutoras são destruídas.

Figura 17 – Variação com a temperatura dos campos B_{c1} e B_{c2} para um supercondutor tipo II



Fonte: (Cyrot; Pavuna, 1992).

3.2 Estrutura de um vórtice

No estado misto, o campo magnético penetra no interior do supercondutor através de linhas de fluxo magnético quantizadas, denominadas de *fluxons*, sendo que cada uma dessas linhas contém um *quantum* de fluxo magnético (Mangin; Kahn, 2016), dado por:

$$\Phi_0 = h/2e \tag{2}$$

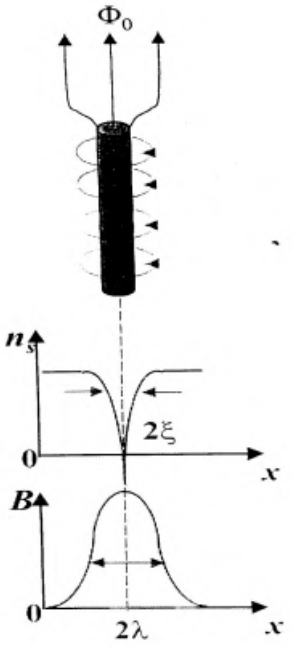
onde *h* é a constante de Planck e *e* é a carga do elétron.

O *fluxon* é um filamento normal que apresenta uma forma cilíndrica muito longa, orientado paralelamente à direção das linhas de indução magnética. Neste filamento normal, a supercondutividade é destruída. O diâmetro do *fluxon* é muito pequeno, com raio igual ao comprimento de coerência de Ginzburg - Landau. Em torno do *fluxon* circulam supercorrentes de blindagem, distribuídas em uma casca cilíndrica de raio da magnitude do comprimento de penetração. Essas supercorrentes blindam o campo magnético em pontos afastados do centro do cilíndro. A estrutura como um todo, mencionada acima, é denominada vórtice, conforme mostrado na Figura

18. No decorrer do trabalho, o termo vórtice será usado como referência aos *fluxons* blindados por supercorrentes.

O parâmetro de ordem supercondutor varia sua amplitude conforme a posição em relação ao núcleo do vórtice. O mesmo ocorre com a densidade de superpartículas (N_s). Assim, a densidade de superpartículas é zero no núcleo do vórtice e atinge seu valor máximo para x= ξ. Logo, quanto mais afastado do núcleo do vórtice, menor é a densidade de fluxo.

Figura 18 – Estrutura de um vórtice



Fonte: (Vieira, 2004).

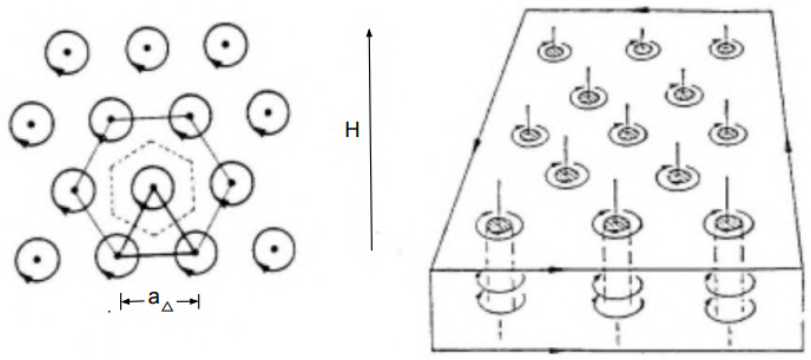
3.3 A rede de vórtices de Abrikosov

Como mencionado anteriormente, cada vórtice é atravessado por apenas um *quantum* de fluxo magnético. Sendo assim, o número de vórtices é o maior possível para um determinado campo magnético aplicado. Esses vórtices interagem repulsivamente uns com os outros por meio da força de Lorentz, que atua entre as supercorrentes e o campo magnético contido no vórtice.

Os vórtices tendem a formar um arranjo coletivo no padrão de rede cristalina. A configuração mais estável, ou seja, a que corresponde ao estado de menor energia possível, é a de uma rede triangular ou hexagonal, como mostrado na Figura 19. Esta rede recebe o nome de rede de Abrikosov.

Os vórtices estão espaçados uns dos outros no arranjo triangular a uma distância dada por:

Figura 19 – Rede de vórtices de Abrikosov no estado misto de um supercondutor tipo II



Fonte: (Abrikosov, 1957).

$$a = 1,075\sqrt{\Phi_0/B} \tag{3}$$

onde *a* é o parâmetro de rede, B é o campo magnético aplicado e Φ_0 o fluxo magnético.

3.4 Efeitos dissipativos

Quando um supercondutor tipo II encontra-se no estado misto e é percorrido por uma densidade de corrente (J) perpendicular à direção do campo magnético (B) aplicado, os vórtices são submetidos a uma força defletora lateral, conhecida como força de Lorentz. Essa força tende a deslocar os vórtices na direção perpendicular à corrente, e é expressa por:

$$\vec{F_L} = \vec{J} \times \vec{B} \tag{4}$$

Assim, sempre que um supercondutor for percorrido por uma densidade de corrente, os vórtices tenderão a se mover coletivamente com uma velocidade de deriva v_d.

O movimento dos vórtices exige energia, pois induz um campo elétrico $\vec{E}$, antiparalelo a $\vec{J}$, dado por:

$$\vec{E} = \vec{B} \times \vec{v_d} \tag{5}$$

Portanto, haverá uma força contraeletromotriz em razão deste campo elétrico induzido, que causará uma dissipação de energia da densidade de corrente aplicada.

Como consequência, o supercondutor se comportará como se tivesse resistência, resultando em uma degradação da corrente elétrica de transporte.

Dessa forma, na situação descrita no parágrafo anterior, um supercondutor tipo II, sem imperfeições cristalinas, seria incapaz de transportar uma supercorrente na presença de campo magnético, o que reduziria seu potencial para aplicações. Felizmente, esse movimento dissipativo pode ser evitado graças à variedade de inhomogeneidades presentes na estrutura cristalina, nas quais algumas imperfeições são eficientes em aprisionar as linhas de fluxo magnético, impedindo seu deslocamento pela força de Lorentz.

Quando a força de deslocamento dos vórtices, F_L, é compensada pela força de aprisionamento (*pinning*), F_P, que será discutida na próxima seção, o sistema entra no estado crítico, onde $F_L = F_P$. Quando $F_L > F_P$, a rede de vórtices passa a deslocar lateralmente à corrente de transporte, e surgem efeitos de dissipação (Mangin; Kahn, 2016).

Segundo o modelo de Bean (Bean, 1962), a densidade de supercorrente macroscópica, $J_c(H)$, que um supercondutor tipo II pode transportar, é limitada pelas forças de aprisionamento. Isso significa que existe um valor crítico para esta densidade, determinado pela relação entre a força de deslocamento dos vórtices e o campo magnético aplicado, sendo dado por:

$$F_L = F_P = J_c B \tag{6}$$

onde,

$$J_c = F_L / B \tag{7}$$

3.5 O aprisionamento das linhas de fluxo magnético (*flux pinning*)

Como foi dito na seção anterior, as imperfeições existentes na rede cristalina do material aprisionam as linhas de fluxo magnético, impedindo que os vórtices se desloquem e reduzindo a dissipação de energia. Logo, a densidade de supercorrentes nos materiais supercondutores do tipo II depende fortemente dos defeitos presentes no material (Ostermann; Pureur, 2005). O aprisionamento de vórtices por imperfeições presentes na estrutura cristalina do supercondutor é denominado *flux pinning*.

O aprisionamento dos vórtices resulta de variações locais do comprimento de coerência (ξ) e do comprimento de penetração (λ) devido a impurezas, fronteiras de

grãos, precipitados, poros e outros defeitos que causam variações na energia livre por unidade de comprimento de uma linha de fluxo, fazendo com que alguns locais sejam mais favoráveis energeticamente para os vórtices. A formação de um vórtice exige que o parâmetro de ordem seja localmente anulado, o que penaliza energeticamente o sistema. Assim, regiões onde o parâmetro de ordem é suprimido (regiões com defeitos) são mais favoráveis energeticamente para a criação de vórtices, ocasionando seu aprisionamento nos defeitos do material.

As inhomogeneidades na estrutura cristalina mais eficazes para o aprisionamento dos vórtices devem ter uma escala de tamanho próxima ao comprimento de coerência ou comprimento de penetração. Defeitos na escala atômica podem não ser efetivos para suprimir significativamente o parâmetro de ordem (Cyrot; Pavuna, 1992).

Devido ao fato de os vórtices se agruparem em uma rede triangular, o aprisionamento de apenas alguns vórtices é suficiente para que toda a rede seja presa como um todo. Ou seja, como as linhas de fluxo interagem repulsivamente umas com as outras, basta que algumas linhas estejam aprisionadas para impedir o movimento coletivo dos vórtices. Os centros de *pinning* estão dispostos de forma aleatória na estrutura, o que causa uma distorção na rede de vórtices. Isto é, essa aleatoriedade na estrutura ocasiona uma perda da translação de longo alcance, levando à amorfização da rede.

O sistema ganha uma quantidade de energia de *pinning*, quando um vórtice se localiza em um defeito do material. Essa energia é dada por:

$$U_P = \Delta E \times V = \frac{1}{8\pi} {H_C}^2 V \tag{8}$$

onde V é o volume aprisionado do vórtice, ΔE é a energia de condensação por unidade de volume e H_c é o campo magnético crítico.

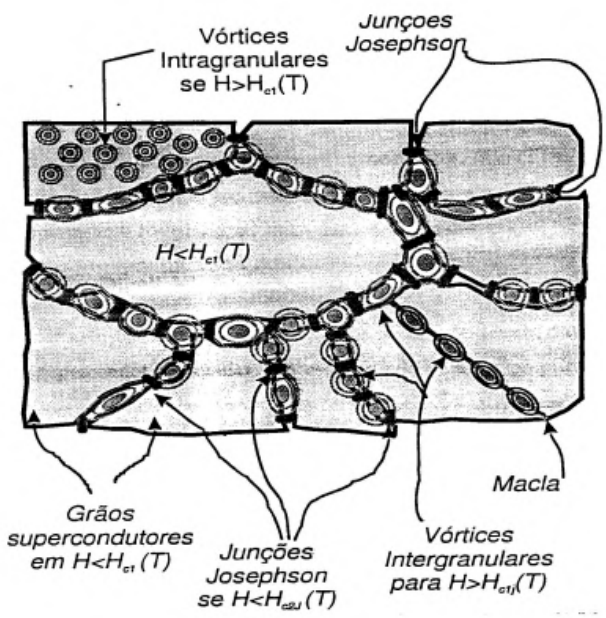
A razão entre a energia de pinning, U_P, e a extensão do defeito cristalino corresponde ao gradiente da energia do vórtice, que, por sua vez, equivale à força de *pinning* elementar, F_P.

3.6 Vórtices de Josephson (vórtices intergranulares)

Em sistemas granulares, os vórtices de Abrikosov estão dispostos em uma rede triangular ou hexagonal no interior dos grãos supercondutores, sendo denominados vórtices intragranulares. Quando os grãos intragranulares se acoplam uns aos outros, transmitem, através de ligações (*links*), a coerência de fase supercondutora para todo o sistema. Essas ligações ocorrem devido ao efeito de proximidade ou efeito de Josephson, que surgem quando há tunelamento de pares de Cooper entre dois supercondutores separados por uma fina barreira isolante ou metal normal. Similarmente

aos vórtices de Abrikosov, os vórtices de Josephson são formados quando o campo magnético penetra entre os grãos em um supercondutor granular, como mostrado na Figura 20.

Figura 20 – Representação esquemática dos vórtices intragranulares e intergranulares



Fonte: (Vieira, 2004).

3.7 Irreversibilidade Magnética

Dentre as várias propriedades magnéticas apresentadas pelos supercondutores do tipo II, o estudo da irreversibilidade magnética em sistemas granulares é uma das mais investigadas. A irreversibilidade magnética é originada pelo movimento do fluxo magnético (vórtices), aqueles que, consequentemente, superam as forças de aprisionamento, e é mensurada por meio de medidas de magnetorresistência ou magnetização nos procedimentos ZFC (*zero field cooled*) e FC (*field cooled*) .

3.7.1 Procedimentos ZFC e FC

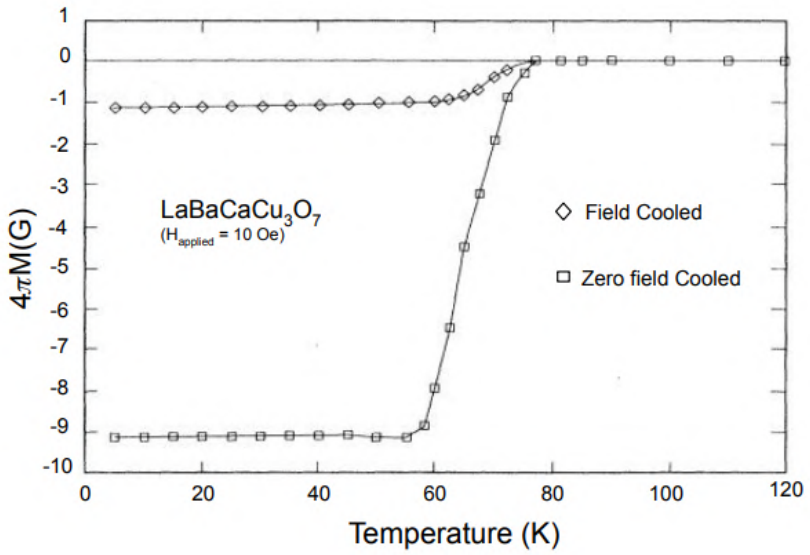
Na realização do procedimento ZFC, começa-se a partir de uma temperatura acima da temperatura crítica e resfria-se a amostra em campo magnético nulo até baixas temperaturas. Após isso, aplica-se o campo e observa-se o momento diamagnético resultante do efeito de blindagem criado pelas supercorrentes, geradas principalmente na superfície da amostra (Dias, 2003).

O procedimento FC inicia-se a partir de uma temperatura acima da T_c, na qual é aplicado o campo magnético. Em seguida, a amostra é resfriada na presença do campo até baixas temperaturas. O fluxo magnético se distribui uniformemente na

amostra e, quando o sistema é resfriado abaixo da temperatura crítica, observa-se um momento diamagnético resultante da expulsão do fluxo do interior da amostra (efeito Meissner) (Dias, 2003). A medida do momento magnético pode ser feita durante a diminuição da temperatura (procedimento FCC - *Field Cooled Cooling*) ou com a elevação da temperatura (procedimento FCW - *Field Cooled Warming*).

A Figura 21 mostra o efeito Meissner (FC) e a blindagem diamagnética (ZFC) para o material $LaBaCaCu_3O_y$, no qual o efeito Meissner é aproximadamente 10% do esperado para um sinal diamagnético, e o efeito da blindagem diamagnética é nove vezes maior que o sinal Meissner (Peng; Klavins; Shelton; Radousky; Hahn; Bernardez; Costantino, 1989), como é comum nos óxidos supercondutores, devido aos efeitos de aprisionamento de vórtices.

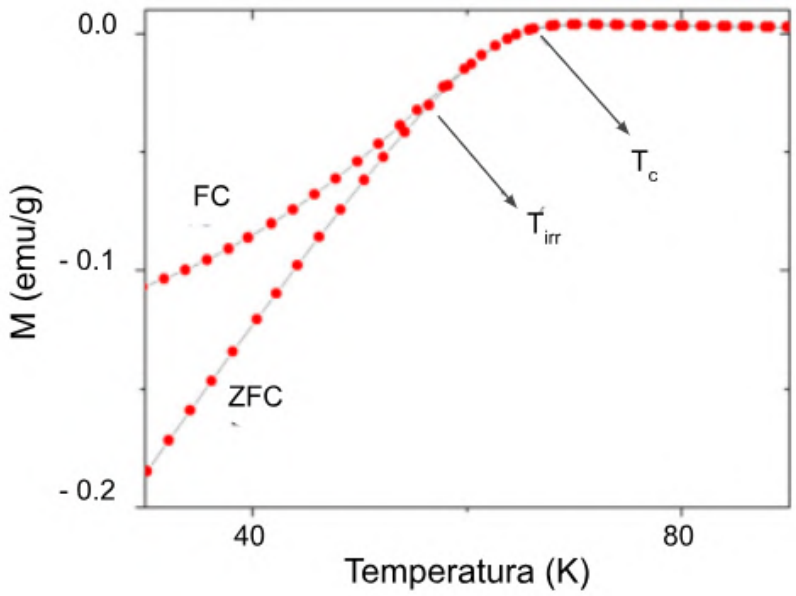
Figura 21 – Curva de blindagem diamagnética (ZFC) e efeito Meissner (FC) para medidas de H = 10 Oe para $LaBaCaCu_3O_y$



Fonte: (Peng; Klavins; Shelton; Radousky; Hahn; Bernardez; Costantino, 1989).

Com base nos dados de magnetização obtidos durante os processos de resfriamento ZFC e FC em função da temperatura, obtêm-se informações como a temperatura crítica de transição (T_c) e a temperatura de irreversibilidade (T_{irr}), que marca a transição da região reversível (acima de T_{irr}) para a irreversível (abaixo de T_{irr}). Na Figura 22 são apresentados os valores de T_c e T_{irr} para o caso de uma amostra $(La_{1,5+x})(Ba_{1,5+x-y})Ca_yCu_3O_z$ obtidos através de medidas de magnetização.

Figura 22 – Magnetização ZFC e FC para uma amostra supercondutora de composição $(La_{1,5+x})(Ba_{1,5+x-y})Ca_yCu_3O_z$



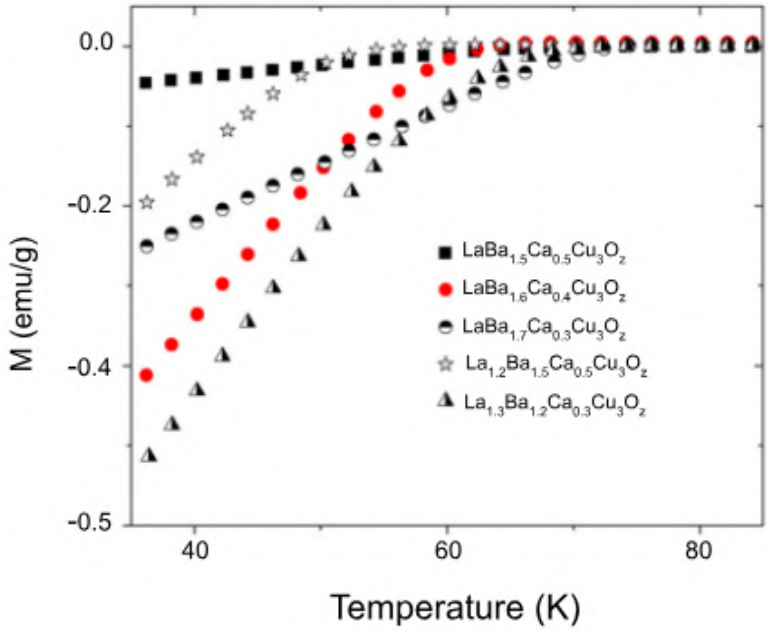
Fonte: (Vargas; Pimentel jr; Pureur; Téllez; Roa-rojas, 2012).

3.7.2 Comportamento magnético do CLBC

Evidências de supercondutividade foram obtidas a partir de medições de susceptibilidade magnética DC (*direct current*) no material $CaLaBaCu_3O_y$, nas quais as curvas de resfriamento de campo zero (ZFC) e resfriamento de campo (FC) mostraram, respectivamente, um sinal de blindagem diamagnética de 70% e um sinal de Meissner de 25% do esperado para uma resposta diamagnética completa, em um campo de $2,5 \times 10^{-4}$ T (Bjrnholm; Schuller; Early; Maple; Wuyts; Vanacken; Bruynseraede, 1990).

Os resultados de magnetização DC para amostras supercondutoras do material $(La_{1,5+x})(Ba_{1,5+x-y})Ca_yCu_3O_z$ com diferentes estequiometrias dos cátions (y, x) sob a ação de um campo magnético aplicado são apresentados na Figura 23. A partir das curvas de magnetização, observa-se que a temperatura de transição diamagnética varia de acordo com a composição de x e y exibida em cada amostra, denotando que certas substituições, em maior ou menor quantidade, nos sítios Ba, La e Ca causam alterações na densidade de buracos nos planos, o que pode levar a uma redução de T_c, além de causar mudanças nas propriedades magnéticas do material.

Figura 23 – Resultados de magnetização para amostras policristalinas supercondutoras de $(La_{1,5+x})(Ba_{1,5+x-y})Ca_yCu_3O_z$

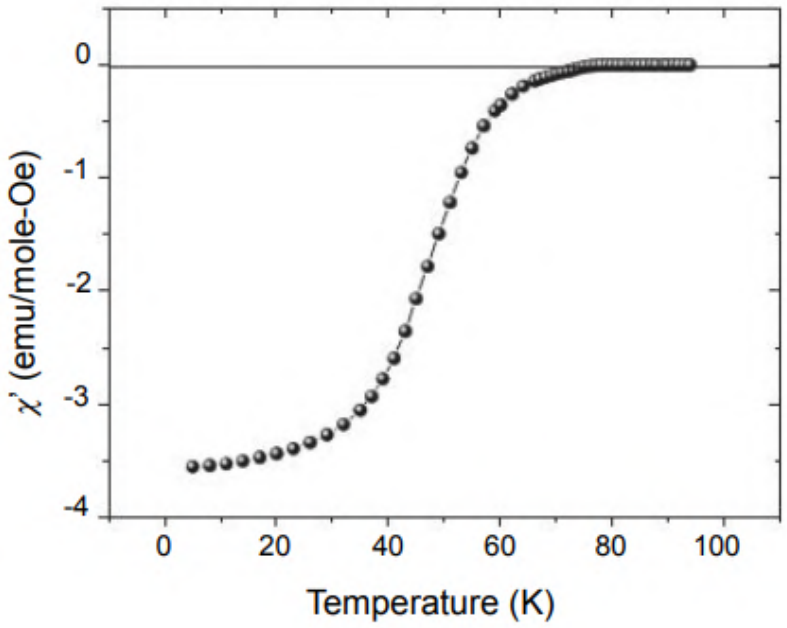


Fonte: (Vargas; Pimentel jr; Pureur; Téllez; Roa-rojas, 2012).

A Figura 24 ilustra o T_c para uma amostra de $CaLaBaCu_3O_y$(1:1:1), na qual a temperatura crítica foi determinada através da curva de suscetibilidade magnética (sinal diamagnético), exibindo um T_c de 78 K (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010).

De acordo com a Figura 24, observa-se que ocorre a saturação do sinal diamagnético apenas em baixas temperaturas, denotando a natureza granular da transição supercondutora, característica das amostras granulares, para as quais considera-se que os contornos de grãos supercondutores formam junções fracas do tipo Josephson. Outra observação é a largura de transição de 20,9 K.

Figura 24 – Medidas de susceptibilidade magnética em processo de resfriamento em campo nulo (ZFC) para amostra CLBC (1:1:1)



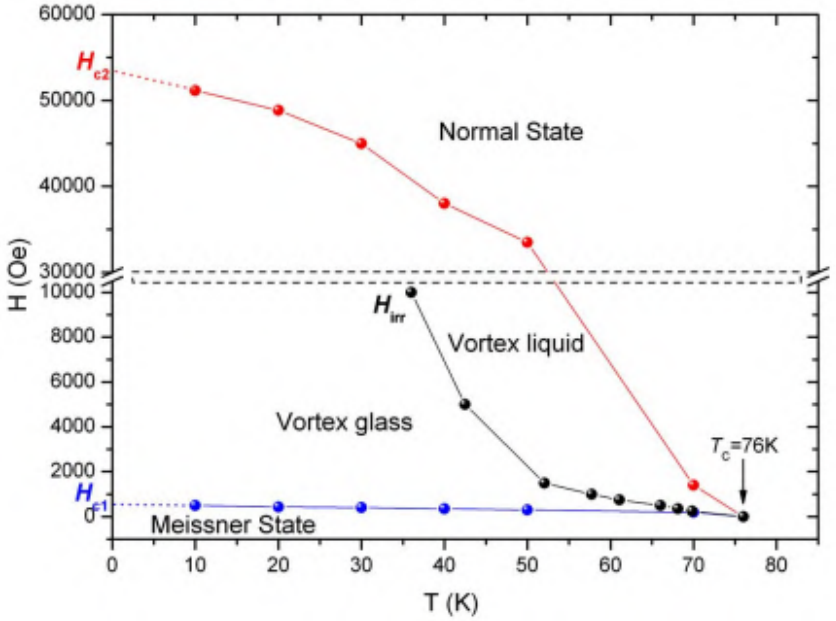
Fonte: (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010).

3.7.3 Linha de irreversibilidade magnética (LIM)

A linha de irreversibilidade magnética (LIM) caracteriza-se por dividir a fase mista do diagrama H x T dos HTSC em duas regiões diferentes, como mostrado na Figura 25. A região situada abaixo da LIM é caracterizada pelo comportamento magnético irreversível, em que a mobilidade dos vórtices é limitada; ou seja, os vórtices encontram-se congelados numa fase sólida, por vezes chamada de vidro de vórtices (*vortex glass*). Em contrapartida, na região localizada acima da LIM (*vortex liquid*), o comportamento magnético é reversível, isto é, não há efeitos de aprisionamento de vórtices, permitindo que estes se movimentem livremente.

A linha de irreversibilidade magnética é construída a partir dos pontos experimentais da T_{irr}(H). A temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) marca a transição da região reversível para a irreversível. A irreversibilidade magnética nos HTSC está relacionada à frustração dos grãos acoplados que constituem o sistema supercondutor. O arranjo de grãos atua como centros de aprisionamento, congelando localmente os graus de liberdade topológicos de um vórtice. Acima de T_{irr} o sistema é magneticamente reversível devido à agitação térmica, e abaixo de T_{irr}, os grãos tornam-se acoplados, exibindo fortes efeitos de irreversibilidade (Vargas; Pimentel jr; Pureur; Téllez; Roa-rojas, 2012).

Figura 25 – Diagrama de fase H-T de uma amostra supercondutora de composição $LaCaBaCu_30_7$



Fonte: (Bustamante; Bellido; De los santos; González, 2004).

3.7.4 Modelos teóricos

A linha de irreversibilidade magnética tem sido explicada por diversos modelos, entre os quais se destacam alguns que vêm sendo utilizados na interpretação dos resultados experimentais. Esses modelos dividem-se entre teorias que associam essa linha a um efeito de *depinning* termicamente ativado e as que a consideram uma transição de fase. Assim, podemos elencar alguns modelos: o *flux creep* gigante, a fusão de rede de vórtices, e os modelos de vidro supercondutor ou vidro de vórtices.

O modelo de *flux creep* gigante está relacionado a efeitos de ativação térmica na rede de vórtices de Abrikosov, sob a ação de uma força motora, enquanto os demais modelos fundamentam-se em fenômenos de transição de fase. Além disso, existem algumas interpretações teóricas para a LIM que se baseiam nas semelhanças com a teoria de vidros de *spin*, sugerindo que a LIM representa uma transição de fase com quebra de ergodicidade.

A seguir, serão descritos alguns desses modelos usados para explicar a linha de irreversibilidade magnética (LIM).

3.7.4.1 O flux creep gigante

O modelo proposto por (Yeshurun; Malozemoff, 1988), fundamentado nas ideias do modelo clássico de *flux creep* (Anderson; Kim, 1964), sugere que vórtices presos nas imperfeições do material podem superar termicamente as barreiras de aprisionamento, mesmo quando a força de Lorentz aplicada ao vórtice é inferior à força de

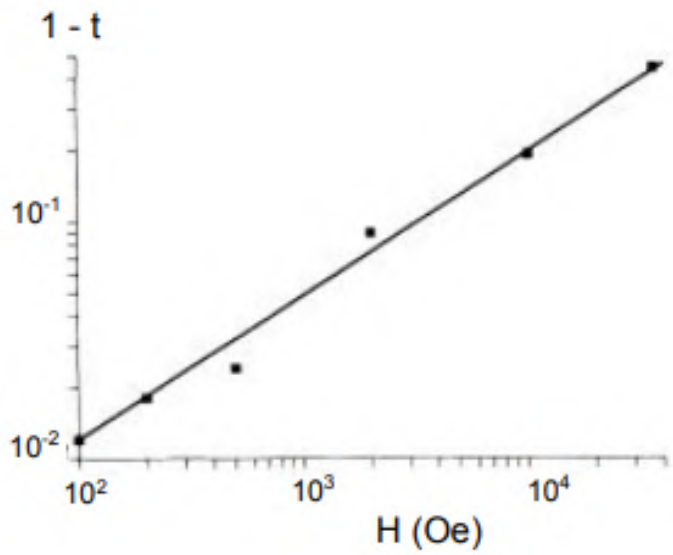
pinning. No caso dos supercondutores de alta temperatura crítica, esse modelo é conhecido como *flux creep* gigante. A principal diferença entre o *flux creep* gigante e o *flux creep* convencional está nas características dos cupratos supercondutores (HTSC), que apresentam uma temperatura crítica elevada e uma baixa energia de aprisionamento dos vórtices (U_0).

De acordo com os dados obtidos experimentalmente por Yeshurun e Malozemoff, a linha de irreversibilidade magnética para um monocristal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, exibida na Figura 26, apresenta um comportamento dado pela lei de potência:

$$1 - t \propto H^{2/3} \tag{9}$$

onde t = T_{irr}/T_c é a temperatura reduzida.

Figura 26 – Linha de irreversibilidade magnética para o monocristal $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ com H $\|$ c de 100 Oe a 40 KOe



Fonte: (Yeshurun; Malozemoff, 1988).

Para relacionar a dependência do campo e da temperatura com a energia de ativação U_0, os autores consideraram o limite T$\sim$$T_c$ para campo suficientemente fraco e usaram a relação de Anderson-Kim para a energia de ativação térmica U_0, dada por:

$$U_0 = \frac{{H_c}^2}{8\pi} {a_0}^2 \xi \tag{10}$$

onde o termo $H_c^2/8\pi$ corresponde à energia de condensação por unidade de volume, a_0 = $1.075(\Phi_0/B)^{1/2}$ é o parâmetro de rede de vórtices e ξ é o comprimento de coerência.

Acrescentando à Equação 10 as expressões de Ginzburg-Landau para o termo $H_C \sim$ (1-t) e $\xi \sim$ (1-t)$^{-1/2}$ no limite limpo, os autores mostraram, em estimativa de ordem de grandeza, a relação de lei de potência descrita na equação 3.8, que ajusta os dados experimentais apresentados na Figura 26.

Segundo Yeshurun e Malozemoff, quando o parâmetro de rede de vórtices a_0 torna-se significativamente menor que o comprimento de penetração λ, ocorre uma transição para um novo regime de fixação, influenciado por efeitos coletivos. Isso ocorre, segundo os autores, devido aos HTSC apresentarem o parâmetro de Ginzburg-Landau κ»1.

Assim, o modelo de flux creep gigante, desenvolvido para explicar fenômenos magnéticos e o comportamento da densidade de corrente J_c, interpreta a LIM como sendo uma linha de *depinning*, onde os vórtices, acima desta linha, podem mover-se livremente devido a efeitos de ativação térmica, ocasionando uma J_c nula, ou próxima de zero. Enquanto abaixo da LIM, os vórtices seriam aprisionados por defeitos na rede e, consequentemente, J_c apresentaria um valor finito.

3.7.4.2 Vidro supercondutor

O estado de vidro supercondutor, fundamentado no modelo proposto por (Ebner; Stroud, 1985), sobre o estudo da resposta diamagnética de aglomerados (clusters) supercondutores fracamente ligados, foi empregado por (Müller; Takashige; Bednorz, 1987) para explicar o comportamento manifestado pela LIM em amostras cerâmicas supercondutoras de $La_2BaCuO_{4-\delta}$.

O modelo vidro supercondutor baseia-se na existência de um aglomerado de grãos supercondutores fracamente acoplados entre si por efeitos de proximidade ou tunelamento Josephson. Esses arranjos supercondutores apresentam dimensões menores que o comprimento de penetração, λ.

O acoplamento entre os grãos supercondutores é descrito pelo Hamiltoniano dado pela equação abaixo:

$$H = -\sum_{<ij>} J_{ij} cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \tag{11}$$

onde J_{ij} é a energia de acoplamento entre os grãos i e j, dada por:

$$J_{ij} = \frac{h}{2e} I_{ij} \tag{12}$$

em que I_{ij} corresponde à corrente crítica supercondutora entre os grãos i e j.

Na equação θ_i e θ_j são as fases do parâmetro de ordem nos grãos i e j, e o termo

A_{ij} refere-se aos deslocamentos de fase entre os grãos i e j quando um campo magnético é aplicado, e é dado por:

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\phi_0}\int_i^j \vec{A}\cdot\vec{dl} \tag{13}$$

onde $\phi_0 = (hc/2e)$ refere-se ao *quantum* de fluxo, $\vec{A}$ é o potencial vetor e a integral de linha é tomada ao longo de uma linha que une os centros de grãos i e j.

A ideia-chave do modelo vidro supercondutor apoia-se no fenômeno da frustração, causada pela desordem e por acoplamentos de fases conflitantes. Essa frustração de acoplamentos é produzida pelos fatores de fase A_{ij}, que causam deslocamentos de fase aleatórios entre os grãos. Como se trata de um arranjo multiconectado, não é capaz de encontrar uma configuração de fases que minimize simultaneamente todas as energias de ligação entre todos os pares de grãos. Essa fase, caracterizada pela frustração, ocorre em baixa temperatura e é denominada vidro supercondutor (Ebner; Stroud, 1985).

Sustentado pelas teorias da existência de frustração em sistemas granulares supercondutores, (Müller; Takashige; Bednorz, 1987) verificaram experimentalmente que a LIM para uma amostra cerâmica supercondutora de $La_2BaCuO_{4-\delta}$ pode ser interpretada usando uma lei de potência semelhante à utilizada na interpretação da LIM em sistemas de vidro de spin. Utilizando-se dessa analogia, os autores mostraram que o comportamento da linha de irreversibilidade em supercondutores de alto T_c, no limite de baixos campos magnéticos aplicados, é ajustado por uma lei de potência do tipo de Almeida-Thouless (AT) (Almeida; Thouless, 1978), descrita pela seguinte expressão:

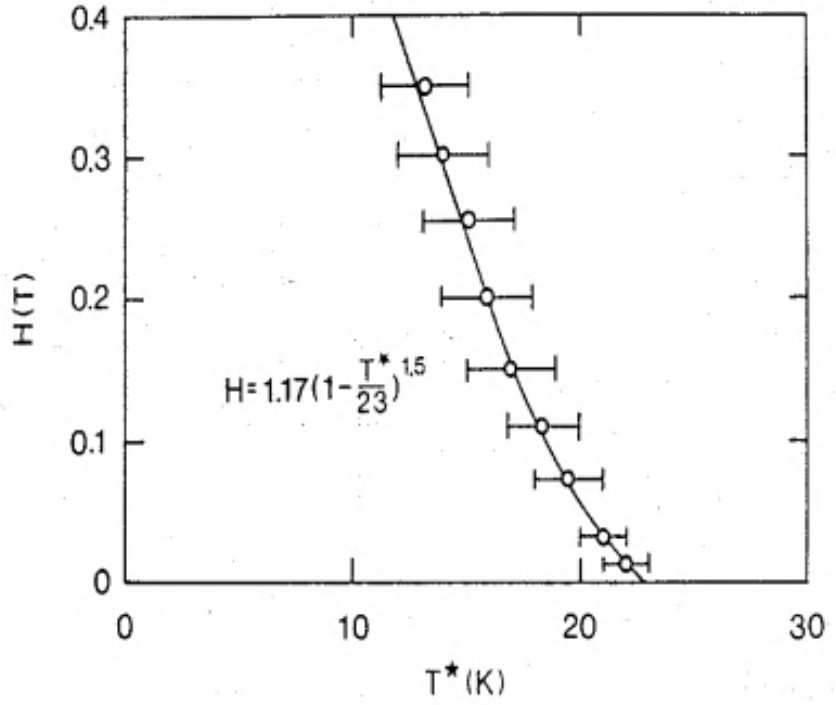
$$H = H_0(1 - \frac{T_g(H)}{T_g(0)})^{\gamma} \tag{14}$$

onde γ = 3/2, e T_g (H) é a temperatura de congelamento, que, no caso dos supercondutores, corresponde a T_{irr}(H).

A LIM obtida experimentalmente pelos autores Müller, Takashige e Bednorz (1987) para a amostra de $La_2BaCuO_{4-\delta}$, com o devido ajuste usando a Equação 14, é ilustrada na Figura 27.

Em campos mais elevados, a LIM dos supercondutores granulares de alta T_c sofre um crossover do regime AT para um regime Gabay-Toulouse (GT) (Gabay; Toulouse, 1981), descrito pela seguinte lei de potência:

Figura 27 – LIM para a amostra $La_2BaCuO_{4-\delta}$ ajustada por uma lei de potência tipo de Almeida-Thouless para campos baixos



Fonte: (Müller; Takashige; Bednorz, 1987).

$$H = \beta(1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)})^{1/2} \tag{15}$$

em que β é uma constante que apresenta dimensões de campo magnético, $T_{irr}(H)$ é a temperatura obtida em campo aplicado e $T_{irr}(0)$ é obtida em campo nulo.

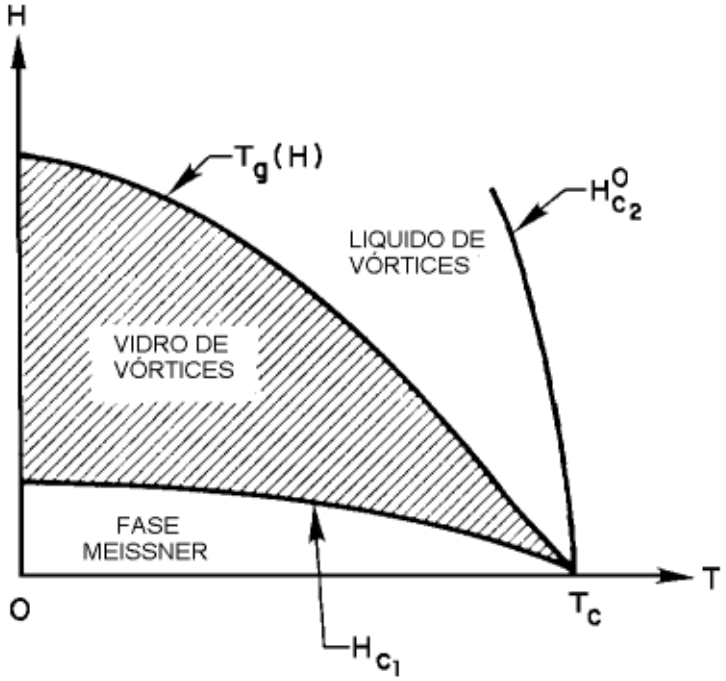
3.7.4.3 Vidro de vórtices

O modelo de vidro de vórtices proposto por (Fisher, 1989) para descrever o comportamento reversível-irreversível dos supercondutores tipo II é fundamentado nos efeitos de desordem e frustração presentes nos HTSC, causados pelas inhomogeneidades da estrutura cristalina. Esses defeitos atuam como centros de aprisionamento das linhas de fluxo magnético e são distribuídos aleatoriamente, deformando a rede de vórtices e quebrando a simetria de ordem translacional de longo alcance da rede de fluxo de Abrikosov.

Como a presença desses defeitos destrói a ordem translacional de longo alcance, Fisher sugeriu que existe um limite de fase de equilíbrio separando a fase em temperaturas e campos elevados da fase em temperaturas baixas e campos H>H_{c1}. As regiões abaixo deste limite o autor denominou de vidro de vórtices; assim, esse modelo prevê

a ocorrência da fase vidro de vórtices (*vortex glass*) na região entre o estado Meissner e a linha definida pela temperatura T_G(H), conforme ilustrado no diagrama de fase H-T da Figura 28.

Figura 28 – Diagrama de fases H-T para o modelo vidro de vórtices



Fonte: (Fisher, 1989).

Na fase vidro de vórtices, a rede de Abrikosov apresenta simetria de ordem translacional de curto alcance, estabilizando-se em uma rede bidimensional. Nessa região, o parâmetro de ordem supercondutor ainda mantém a correlação de longo alcance. A transição para a fase vidro de vórtices é semelhante à transição para a fase vidro de spin em sistemas magnéticos.

Com o aumento da temperatura, a fase vidro de vórtices é desestabilizada devido às flutuações térmicas, criando uma perturbação no sistema, o que pode levar à fusão ao longo da linha T_G(H). Ao ultrapassar o limite da linha T_G(H), ocorre a mudança de fase para uma região magneticamente reversível, denominada líquido de vórtices (*vortex liquid*), controlada pelas flutuações térmicas.

A linha de congelamento T_G(H) é identificada como a linha de irreversibilidade magnética (LIM), que separa a região mista, caracterizada pela competição entre a desordem de pinning e as flutuações térmicas, em duas regiões, como mostrado na Figura 28. Assim, acima da linha T_G(H) e abaixo de H_{c2}, o sistema encontra-se na fase líquido de vórtices (magneticamente reversível) onde os vórtices podem mover-se livremente. Por outro lado, abaixo da linha T_G(H) e acima de H_{c1}, predomina a fase vidro de vórtices (magneticamente irreversível), caracterizada pelos efeitos de pinning.

4 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Este capítulo descreve os procedimentos experimentais utilizados na preparação e caracterização das amostras policristalinas. As amostras foram produzidas por sinterização, utilizando o método de reação de estado sólido. Para a caracterização estrutural, foram empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difração de raios X (DRX), enquanto a caracterização magnética foi realizada por meio de medições de magnetização.

São também apresentados os equipamentos utilizados nas medições para caracterização estrutural (MEV e DRX) e magnética (ZFC e FC) das amostras.

4.1 Amostras policristalinas

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram produzidas duas amostras policristalinas de CLBC com as seguintes estequiometrias: $CaLaBaCu_3O_y$ (amostra 1) e $Ca_{0,5}La_{1,25}Ba_{1,25}Cu_3O_y$ (amostra 2). Ambas foram produzidas no Laboratório de Materiais Supercondutores (LMS), do Departamento de Física da Universidade Federal de Pelotas (UFPel), utilizando o método de reação de estado sólido por meio da técnica de sinterização.

4.1.1 Produção das amostras policristalinas

As amostras policristalinas de CLBC (1:1:1) (amostra 1) e CLBC (0,5:1,25:1,25) (amostra 2) foram preparadas a partir dos óxidos e carbonatos precursores de alta pureza (99,999%): La_2O_3, $BaCO_3$, $CaCO_3$ e CuO.

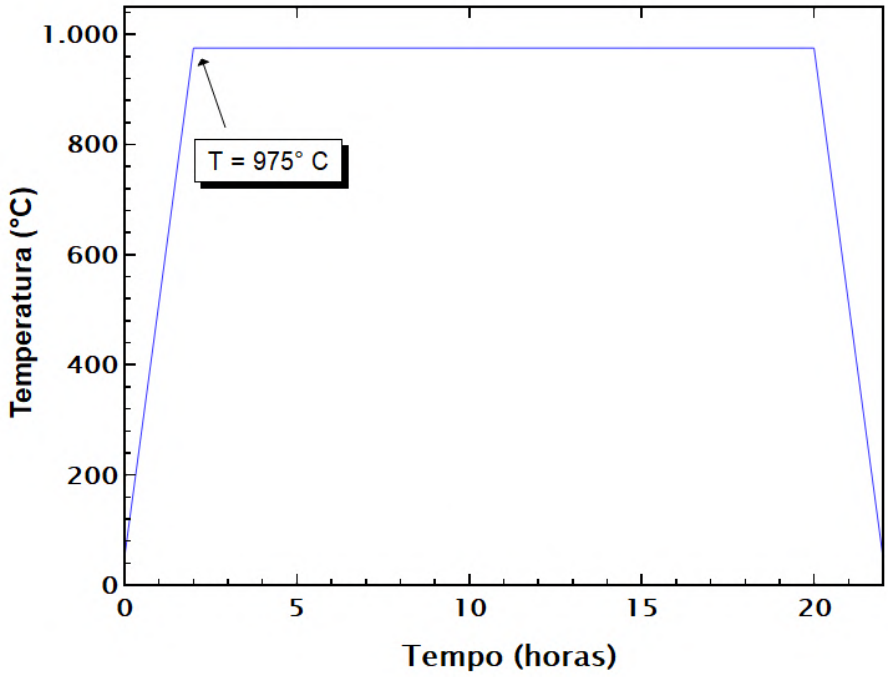
Inicialmente, os precursores foram desumidificados por algumas horas a 500 °C, com exceção do La_2O_3, que, por ser higroscópico, passou por um processo de desumidificação a 800 °C durante três dias. Em seguida, foi realizado um cálculo estequiométrico, conforme descrito pelas Equações 16 (amostra 1) e 17 (amostra 2), para determinar as quantidades dos pós. Após isso, procedeu-se à pesagem de cada reagente utilizando uma balança analítica de precisão, a fim de obter uma amostra com massa aproximada de 1 g.

$$La_2O_3 + 2BaCO_3 + 2CaCO_3 + 6CuO \Longrightarrow CaLaBaCu_3O_y \quad (16)$$

$$5/8La_2O_3 + 5/4BaCO_3 + 1/2CaCO_3 + 3CuO \Longrightarrow Ca_{0,5}La_{1,25}Ba_{1,25}Cu_3O_Y \quad (17)$$

Posteriormente, os precursores foram misturados e macerados com o auxílio de um almofariz de ágata até que se formasse uma mistura homogênea. A mistura obtida foi então transferida para um cadinho de alumina e, em seguida, calcinada. Para ambas as amostras, foi utilizada a mesma rampa de calcinação, conforme ilustrado na Figura 29.

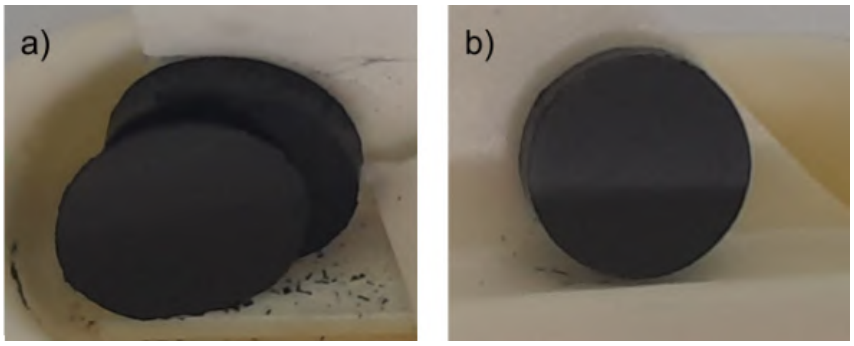
Figura 29 – Tratamento térmico utilizado na produção das amostras policristalinas de CLBC



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Após a calcinação, os pós (misturas) foram novamente macerados e, em seguida, prensados na forma de pastilhas cilíndricas. As pastilhas foram então submetidas à etapa de sinterização, realizada sob fluxo constante de oxigênio a 1 atm e a uma temperatura de 600 ℃ por 24 horas, seguida de resfriamento lento até a temperatura ambiente. A Figura 30 apresenta as amostras de CLBC resultantes desse processo.

Figura 30 – Amostras obtidas pela técnica de sinterização: a) amostra 1 e b) amostra 2



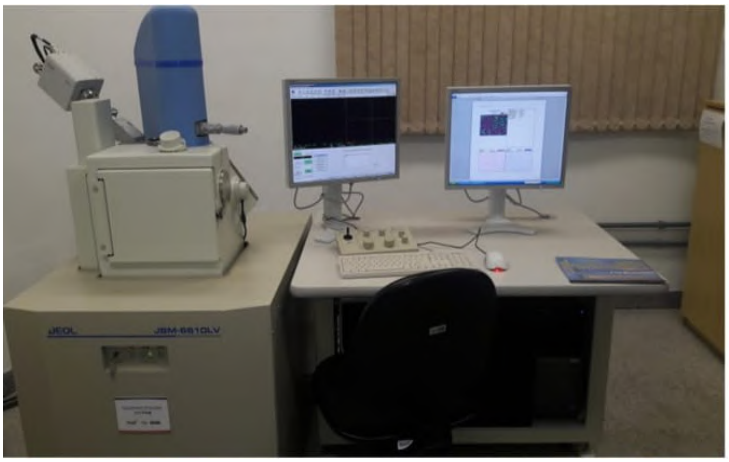
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

4.2 Caracterização das amostras

4.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise da microestrutura das amostras 1 e 2 produzidas neste trabalho foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, utilizando o equipamento da marca JEOL, modelo JSM - 6610LV, operando a 15 kV e equipado com microssonda de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*) integrada (Figura 31). As medições foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da Universidade Federal do Rio Grande (FURG). As imagens obtidas na análise das amostras 1 e 2 deste trabalho foram do tipo SEI (imagens de elétrons secundários), BEC (imagens de elétrons retroespalhados) e EDS (espectroscopia de energia dispersiva).

Figura 31 – Microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM-6610LV

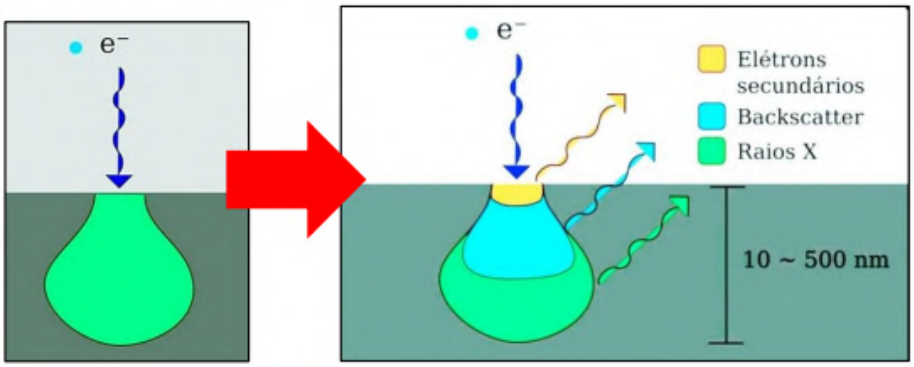


Fonte: CEME-SUL, FURG (2023).

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) envolve a emissão de um feixe de elétrons energéticos focalizado, que varre a superfície da amostra ponto a ponto. Durante esse processo, o feixe interage com os átomos da amostra, gerando

sinais que contêm informações sobre a morfologia, topografia e composição química da amostra. Esses sinais resultam do volume de interação entre o feixe eletrônico e a amostra, ou seja, da profundidade de penetração do feixe incidente que depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. O volume de interação pode ser descrito como tendo o formato de uma pera ou gota, conforme ilustrado na Figura 32 (Dedavid; Gomes; Machado, 2007), (Maliska, 2005).

Figura 32 – Volume de interação: forma e profundidade de penetração do feixe de elétrons



Fonte: (Pinheiro, 2023).

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura, as duas radiações comumente utilizadas para a obtenção das imagens são aquelas provenientes dos elétrons secundários (SEI) e dos retroespalhados (BEC).

Os elétrons secundários são gerados a partir das interações inelásticas entre os elétrons energéticos do feixe primário e os elétrons da camada mais externa dos átomos da amostra. Essa interação resulta na emissão de elétrons de baixa energia (< 50 eV), sendo que apenas os elétrons próximos à superfície conseguem escapar do material (Maliska, 2005).

Assim, as interações eletrônicas ocorrem a pouca profundidade, e as imagens formadas pelos elétrons secundários (SEI) apresentam alta resolução (3 - 5 nm), sendo fiéis ao relevo da amostra. Essas imagens fornecem informações sobre a topografia (profundidades) e a morfologia (aclives e declives) da amostra. A quantidade de elétrons secundários emitidos depende tanto da energia de incidência quanto do ângulo de incidência, sendo este último influenciado pela sensibilidade do feixe de elétrons à topografia da amostra.

Os elétrons retroespalhados resultam de colisões elásticas entre os elétrons do feixe primário e os núcleos dos átomos da amostra, o que estabelece uma forte correlação entre essa radiação e o número atômico. Esses elétrons possuem energia superior à dos elétrons secundários, variando de valores superiores a 50 eV até valores próximos aos dos elétrons primários (Dedavid; Gomes; Machado, 2007).

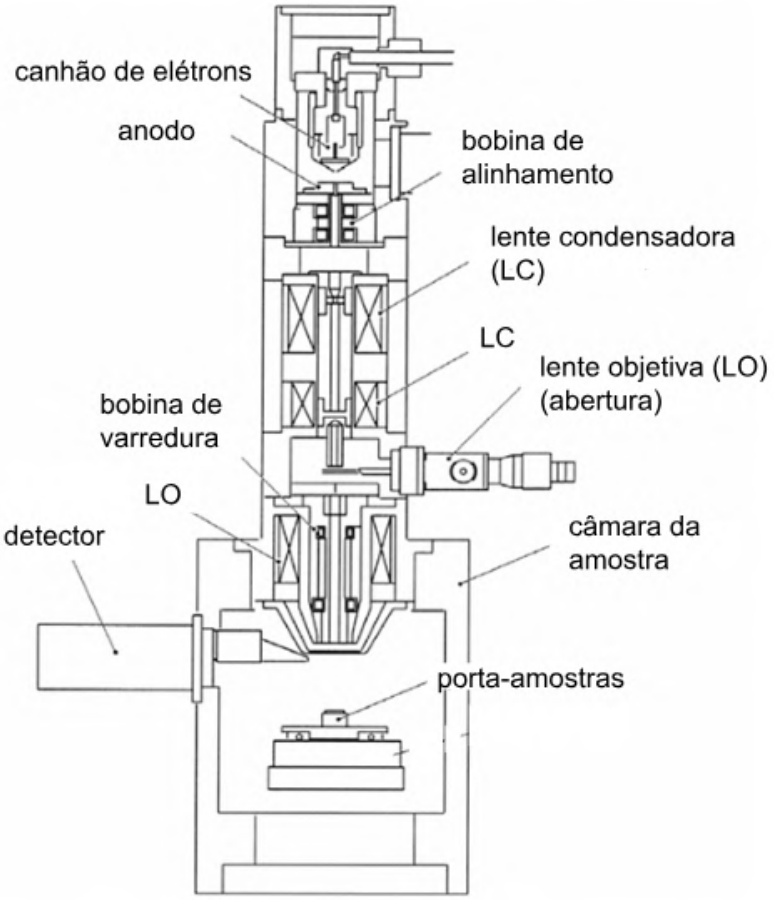
Portanto, o sinal proveniente dos elétrons retroespalhados (BEC) resulta de interações ocorridas mais internamente na amostra e fornece informações distintas, como

topografia (contraste do relevo) e composição (contraste em função do número atômico). Assim, as imagens de BEC são representadas em tons de cinza claro, correspondentes a porções compostas por elementos com número atômico (Z) elevado, e em cinza escuro, para regiões compostas por elementos com Z baixo.

4.2.1.1 Microscópio eletrônico de varredura

Para a realização da técnica de microscopia eletrônica de varredura, utiliza-se um microscópio eletrônico de varredura, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 33

Figura 33 – Esquematização do funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura



Fonte: Adaptado de (Zhou; Apkarian; Wang; Joy, 2007).

A estrutura básica de um microscópio eletrônico é composta por uma coluna óptico-eletrônica (incluindo o canhão de elétrons e os sistemas de lentes), uma unidade de varredura, uma câmara de amostras, um sistema de detectores e um sistema de visualização da imagem.

Na coluna óptico-eletrônica está localizado o canhão de elétrons, responsável pela

geração e aceleração dos elétrons primários em direção ao interior da coluna. Esse componente é constituído por três elementos principais: o filamento de tungstênio (cátodo), o cilindro de Wehnelt (grade catódica) e o ânodo.

Logo abaixo do canhão de elétrons encontra-se o sistema de lentes, composto por duas lentes condensadoras, cuja função é colimar e demagnificar o feixe de elétrons primários, e por uma lente objetiva, responsável pelo foco da imagem por meio da variação da distância focal do feixe eletrônico ao longo do eixo óptico (eixo z) da coluna. Na lente objetiva estão inseridas as bobinas de deflexão do feixe de elétrons, bem como as bobinas corretoras de astigmatismo e a abertura final.

Além disso, para a adequada operação do microscópio eletrônico, toda a coluna óptico-eletrônica deve ser mantida sob alto vácuo durante a emissão dos elétrons.

A unidade de varredura é composta por um par de bobinas eletromagnéticas localizadas no interior da lente objetiva, posicionadas acima da abertura final. Essas bobinas têm a função de promover a deflexão do feixe de elétrons primários sobre a superfície da amostra, permitindo sua varredura nas direções x e y.

Os sinais resultantes da interação dos elétrons primários com os átomos da amostra são captados pelos detectores presentes no microscópio. Dentre esses detectores, destacam-se o detector de elétrons secundários, o detector de elétrons retroespalhados e os detectores de raios X, entre outros.

O detector de elétrons secundários está localizado mais próximo da amostra, uma vez que os elétrons emitidos possuem baixa energia. Em contrapartida, o detector de elétrons retroespalhados encontra-se em uma posição mais afastada, devido à alta energia dos elétrons emitidos.

A câmara de amostra é o compartimento onde a amostra é posicionada para a realização da microanálise. O sistema de visualização da imagem é composto por um amplificador, responsável por processar os sinais provenientes dos detectores, e por uma tela, na qual a imagem é formada.

4.2.1.2 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS), quando integrada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), constitui uma técnica que permite a análise da composição química da amostra, possibilitando a identificação dos elementos químicos presentes. A microanálise é realizada com base na detecção dos raios X característicos emitidos por uma região da amostra submetida ao bombardeamento por elétrons primários (Figura 32) (Maliska, 2005).

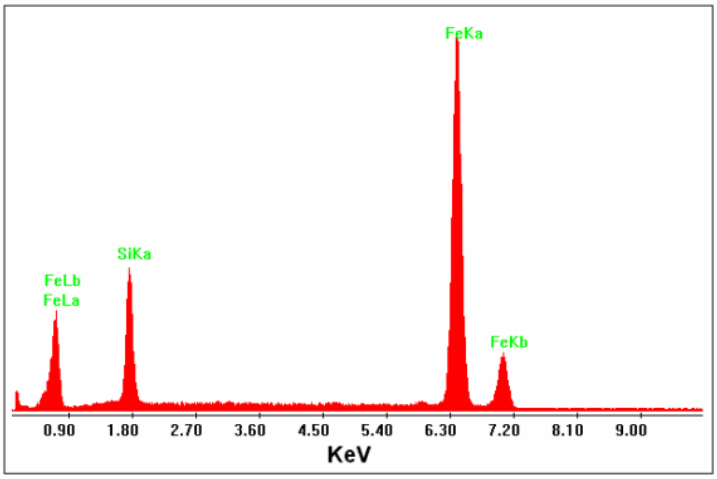
Os elétrons do feixe incidente interagem com os elétrons das camadas mais internas dos átomos da amostra, resultando na ejeção desses elétrons e na formação de uma vacância na respectiva camada. Como consequência, o átomo entra em um estado excitado e, para retornar ao seu estado fundamental, ocorre a transição de

um elétron de uma camada mais externa para a vacância na camada interna. A diferença de energia entre essas camadas é liberada na forma de um fóton de radiação eletromagnética, correspondente aos raios X.

A energia dos fótons de raios X emitidos é específica para cada elemento, pois depende dos níveis de energia do átomo. Como esses níveis são bem definidos e característicos de cada elemento químico, os fótons de raios X emitidos podem fornecer informações detalhadas sobre a composição química do material (Maliska, 2005).

Os raios X emitidos são captados pelo detector EDS, que converte a energia dos raios X em cargas elétricas. O sinal resultante dessas cargas é processado, gerando o espectro da amostra e possibilitando a identificação da energia dos raios X. Na Figura 34, apresenta-se um espectro de EDS, no qual a abscissa corresponde à energia dos fótons (em keV) e a ordenada indica o número de fótons detectados pelo sistema.

Figura 34 – Espectro por energia dispersiva mostrando os picos da família K do sílicio e L do ferro



Fonte: (Maliska, 2005)

A interpretação do espectro é viabilizada por meio de uma base de dados que contém as energias e intensidades das linhas espectrais que as geraram. Dessa forma, é possível associar, para cada pico de energia no espectro, os elementos químicos que possuem uma linha de emissão correspondente àquele intervalo energético específico.

4.2.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica não destrutiva utilizada para a caracterização de materiais cristalinos, fornecendo informações sobre fases cristalográficas, orientação preferencial, defeitos, tensões, tamanho de grão, parâmetros de rede, entre outros aspectos estruturais.

Quando um feixe de raios X monocromático incide sobre um material cristalino, ocorre o fenômeno da difração. A radiação incidente excita os elétrons dos átomos,

induzindo vibrações na mesma frequência da onda incidente e resultando na emissão de raios X em todas as direções. De maneira mais específica, os átomos do cristal atuam como centros de difração. Devido à disposição regular dos átomos na estrutura cristalina, as ondas dispersas pelos diferentes planos atômicos interferem de forma ordenada, podendo gerar interferência construtiva, quando estão em fase, ou destrutiva, caso haja defasagem entre elas.

Figura 35 – Difratômetro de raios X

Fonte: IF-UFRGS (2024)

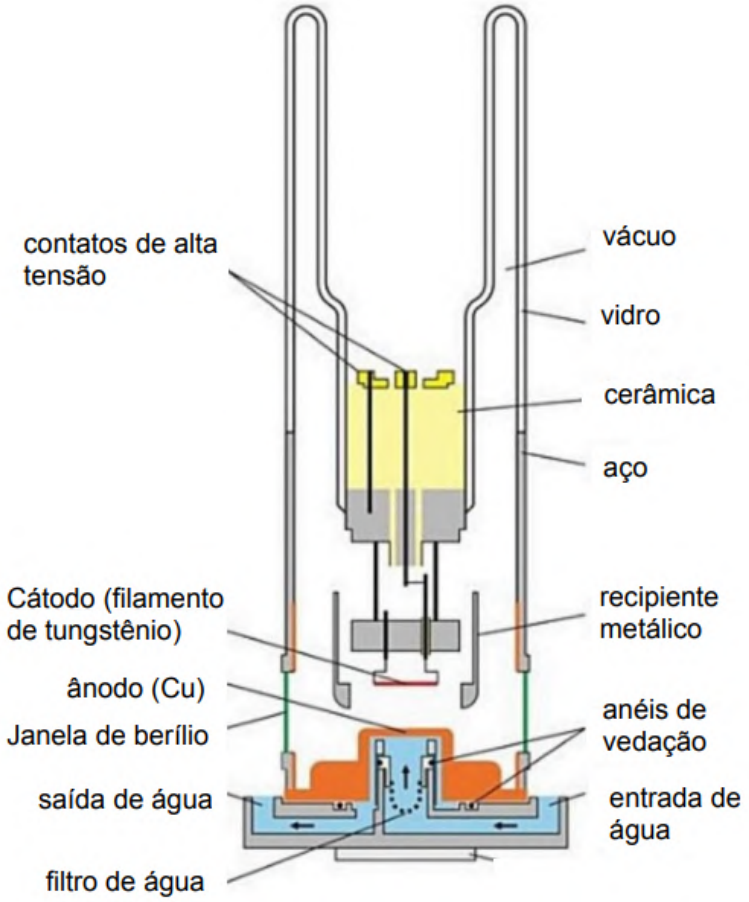
4.2.2.1 Produção de raios X

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética de alta energia, caracterizada por um curto comprimento de onda, comparável à distância interplanar em cristais. Na cristalografia, os comprimentos de onda comumente utilizados na difração variam entre 0,5 e 2,5 $\mathring{A}$.

A produção de raios X em nível atômico ocorre conforme descrito na subseção. Já a geração de raios X por meio de fontes convencionais, como um tubo de raios X (Figura 36), baseia-se no uso de um tubo de vidro sob vácuo. Nesse sistema, elétrons emitidos pelo cátodo (filamento de tungstênio) são acelerados por uma diferença de potencial de 30 a 60 kV em direção a um ânodo metálico, que pode ser composto por cobre, ferro, cromo, prata, entre outros. Quando esses elétrons colidem com o alvo (ânodo), ocorre a emissão de raios X, que são extraídos do tubo através de janelas de berílio. Devido à conversão de energia cinética em calor durante a colisão, o ânodo precisa ser continuamente resfriado com água.

A radiação emitida por um tubo de raios X é composta por vários picos intensos,

Figura 36 – Esquematização de um tubo de raios X



Fonte: Adaptado de (Cullity; Smoluchowski, 1957).

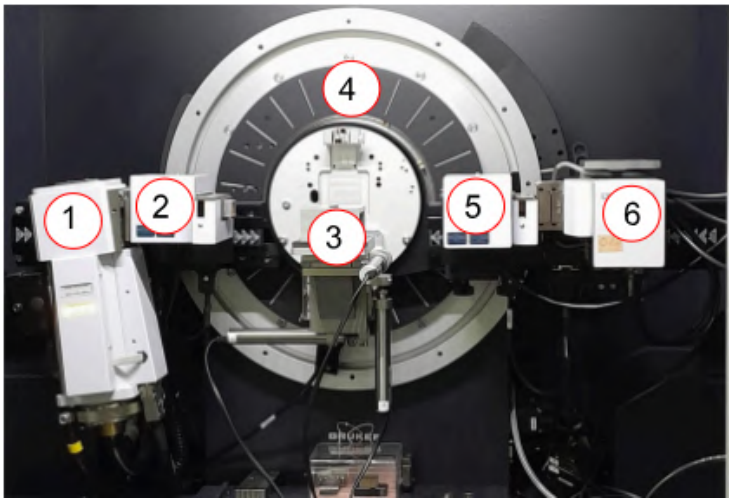
denominados de radiação característica (radiações K, L, M, etc.), resultantes da reconfiguração eletrônica no átomo após a ejeção de um elétron de uma camada interna. Essa radiação característica está sobreposta a um fundo contínuo, originado pela rápida desaceleração dos elétrons, conhecida como radiação branca (bremsstrahlung). Para obter a radiação K_α, que é a radiação característica utilizada em experimentos de difração de raios X, eliminam-se as demais radiações por meio do uso de filtros específicos ou monocromadores inseridos nos difratômetros de raios X (Cullity; Smoluchowski, 1957).

4.2.2.2 Difratômetro de raios X

Os difratômetros de raios X operam, essencialmente, com base na geometria parafocal Bragg-Brentano, que pode apresentar diferentes configurações. A configuração θ-θ, utilizada nas medições deste trabalho, é caracterizada pelo movimento sincronizado do tubo de raios X e do detector, enquanto o porta-amostra permanece fixo. Por outro lado, na configuração θ-2θ, o porta-amostra e o detector movem-se sincronicamente na razão angular 1:2, e o tubo de raios X mantém-se fixo.

Os componentes essenciais de um difratômetro incluem o tubo de raios X, o goniômetro, o detector e o suporte de amostra. O tubo gera um feixe de raios X, que, neste trabalho, corresponde à radiação CuKα (λ_{Cu} = 1,5418 $\mathring{A}$). Esse feixe passa pelo colimador, composto por fendas Soller, fendas de divergência e outros elementos ópticos, antes de incidir sobre a amostra (Figura 37). Os raios X difratados emergem da amostra formando um ângulo 2θ em relação ao feixe incidente, atravessam a fenda de recepção e uma fenda Soller, sendo então capturados pelo detector. Os sinais são posteriormente enviados para um sistema computadorizado, que registra e processa os dados. As análises de ambas as amostras produzidas neste trabalho foram realizadas na faixa angular de 10° a 75°.

Figura 37 – Componentes de um difratômetro de raios X. (1) Tubo de raios X, (2) colimador, (3) suporte para o porta-amostra amostra, (4) goniômetro, (5) fenda de recepção/colimador e (6) detector



Fonte: IF-UFRGS (2024).

O controle do difratômetro é realizado por um software, que proporciona uma visão geral rápida e um controle direto de todos os componentes do equipamento. Esse software é responsável por operar os motores do goniômetro, ajustar os parâmetros de medição e exibir o status do difratograma em tempo real.

Em um experimento padrão, a intensidade difratada por uma amostra policristalina é registrada em função do ângulo de Bragg, 2θ. Assim, os padrões de difração de pó são geralmente representados por um gráfico no qual a intensidade medida (eixo y) é a variável dependente, enquanto o ângulo de Bragg (eixo x) é a variável independente. Exemplos de difratogramas podem ser encontrados nas Figuras 6 e 7 do Capítulo 2.

4.2.2.3 Lei de Bragg

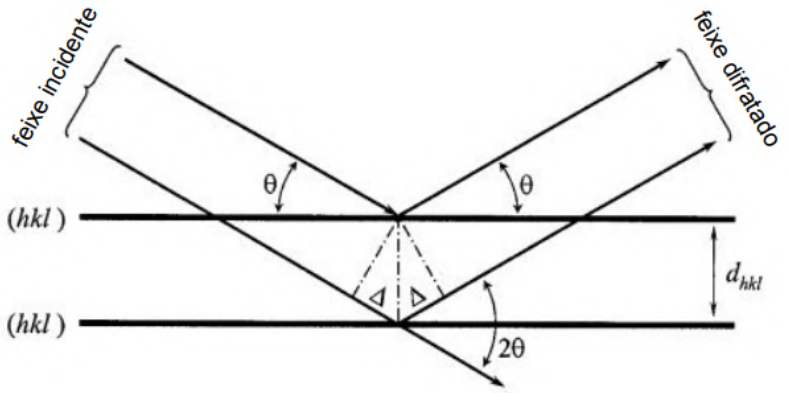
A forma mais simples de acessar as informações estruturais, como a distância interplanar e os parâmetros de rede, na difração de pó, é por meio da conhecida equação de Bragg. Esta equação descreve a difração de raios X como resultado do

espalhamento desses raios em conjuntos de planos cristalográficos (hkl). A equação de Bragg é expressa pela seguinte relação:

$$2d_{hkl}sin\theta = n\lambda \tag{18}$$

onde, d_{hkl} é a distância interplanar entre os planos cristalográficos, θ é o ângulo de difração, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Figura 38 – Ilustração geométrica da lei de Bragg



Fonte: Adaptado de (Pecharsky; Zavalij, 2003).

A lei de Bragg estabelece as condições necessárias para a ocorrência de interferências construtivas, afirmando que os raios difratados nos planos cristalográficos estarão em fase quando a diferença de caminho entre os planos for um múltiplo inteiro n do comprimento de onda do raio incidente (Figura 38).

As interferências construtivas dos raios difratados geram picos de intensidade no difratograma, enquanto as interferências destrutivas não produzem picos visíveis.

A distância interplanar e os parâmetros de rede variam conforme o sistema cristalino. Para o caso de um sistema cristalino tetragonal (estrutura do material em estudo neste trabalho), o cálculo dos parâmetros de rede é realizado de acordo com a equação abaixo

$$\frac{1}{{d_{hkl}}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{19}$$

em que d_{hkl} é a distância interplanar, a, b e c são os parâmetros de rede e h, k e l são os índices de Miller. No caso da estrutura tetragonal, tem-se que a = b $\neq$ c.

4.2.2.4 Método de refinamento de Rietveld

O método de Rietveld (Rietveld, 1969) é uma técnica de refinamento estrutural de compostos cristalinos. Seu princípio básico consiste no fato de que a estrutura cristalina refinada de um material deve gerar um padrão de difração de pó calculado que seja muito similar aos dados experimentais obtidos. Em outras palavras, a diferença

entre o padrão de difração de pó calculado e o medido experimentalmente deve ser mínima, próxima de zero. Para isso, o método ajusta uma curva teórica aos picos do difratograma experimental, minimizando a discrepância entre o padrão experimental e o padrão calculado por meio do método dos mínimos quadrados.

A função dos mínimos quadrados utilizada no método de Rietveld baseia-se na minimização da soma dos quadrados dos resíduos, que são as diferenças entre a intensidade observada e a calculada. Esta função é expressa da seguinte forma:

$$S_y = \frac{1}{y_i}(y_i - y_{ci})^2 \tag{20}$$

onde termos y_i e y_{ci} representam, respectivamente, as intensidades observada e calculada no i-ésimo passo.

A intensidade calculada y_{ci} é dada por:

$$y_{ci} = s\sum[L_k|F_k|^2\Omega(2\theta_i - 2\theta_k)A_kP_k] + y_i(bkg) \tag{21}$$

em que o índice de soma k são os índices de Miller (hkl); s é o fator de escala; L_k abrange os fatores de Lorentz-polarização e multiplicidade; F_k é o fator de estrutura; Ω é a função que descreve o perfil de reflexão; $2\theta_k$ é a posição central do pico k de Bragg; A_k é o fator de absorção; P_k descreve a orientação preferencial na amostra e $y_i(bkg)$ é a intensidade de radiação de fundo.

A seguir, são discutidos brevemente os fatores que compõem o cálculo da intensidade calculada (y_{ci}), com base nas referências (Pecharsky; Zavalij, 2003) e (Cullity; Smoluchowski, 1957), bem como o modo de aplicação do método de Rietveld.

O fator de escala (s) é uma constante de correção fundamental no processo de refinamento, utilizado para ajustar (ou normalizar) as intensidades observadas, permitindo que possam ser comparadas diretamente às intensidades calculadas. Essa correção leva em consideração diversos fatores experimentais, como a eficiência do detector, a geometria do experimento, o volume da amostra irradiada, entre outros aspectos. Desde que todas as medições experimentais sejam realizadas sob condições muito semelhantes, o fator de escala é válido para toda a fase do material e aplicável a todo o padrão de difração.

O fator de estrutura (F_k) corresponde à onda espalhada por todos os átomos da célula unitária, sendo determinado pela soma de todas as ondas espalhadas pelos átomos individuais do cristal. Esse fator é influenciado pela posição dos átomos na célula unitária, pelos fatores de ocupação, espalhamento e deslocamento atômico. Os parâmetros térmicos são incorporados ao fator de estrutura para levar em conta as vibrações atômicas em torno de suas posições de equilíbrio (deslocamento) devido à temperatura. A capacidade de espalhamento da radiação depende do tipo de átomo; no caso dos raios X, o poder de dispersão é diretamente proporcional ao número de

elétrons presentes no átomo. A intensidade do feixe difratado por todos os átomos na célula unitária em uma direção hkl é proporcional simplesmente ao quadrado da amplitude da onda resultante.

O fator de multiplicidade refere-se ao número de orientações cristalográficas equivalentes para um determinado plano hkl dentro do sistema de simetria da célula unitária. Em outras palavras, ele considera a reflexão de Bragg de dois ou mais pontos na rede recíproca, como, por exemplo, (001) e (00$\bar{1}$), que apresentam a mesma distância interplanar e são observados exatamente no mesmo ângulo de Bragg. O valor do fator de multiplicidade varia conforme o tipo de sistema cristalino. Assim, o fator de multiplicidade ajusta a intensidade das reflexões esperadas, levando em consideração a simetria da rede e a combinação dos índices de Miller.

O fator de absorção (A_k) corresponde à porcentagem de radiação absorvida pelo material cristalino, resultando em uma diminuição fracionária na intensidade dos raios X ou nêutrons que chegam ao detector. O valor de A_k depende da geometria e das propriedades da amostra, assim como do método de focagem utilizado (como a técnica de Bragg-Brentano, por exemplo).

O fator de orientação preferencial (P_k) baseia-se no princípio de que, na difração de pó, os cristais da amostra estão orientados aleatoriamente, e todas as reflexões têm igual probabilidade de satisfazer a condição de difração. Contudo, devido aos métodos de preparação, alguns planos cristalográficos dos materiais tendem a alinhar-se ao longo de uma direção cristalográfica específica, gerando o efeito de orientação preferencial, que afeta as intensidades das reflexões difratadas e introduz erros na análise estrutural. Portanto, é necessária uma correção para considerar a distribuição desigual dos grãos cristalinos em uma amostra de pó.

A função de perfil (Ω) é utilizada para ajustar a forma dos picos em um padrão de difração, modelando a forma real dos picos e garantindo que o padrão calculado se ajuste ao experimental. Esta função deve levar em consideração a intensidade, a largura e a simetria dos picos observados.

Várias funções foram desenvolvidas para o cálculo desse fator, entre as quais as mais utilizadas são: a Gaussiana (G), a Lorentziana (L), a função Pseudo-Voigt (V) e a função Pearson VII (P).

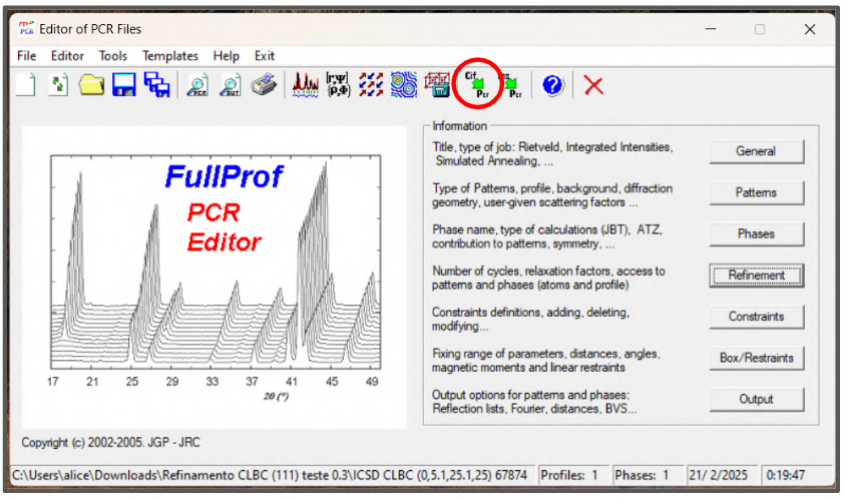
O fator de Lorentz-polarização é utilizado para corrigir as intensidades difratadas, levando em consideração os aspectos geométricos e de polarização da radiação. O fator de correção de Lorentz, L, é aplicado à geometria de difração e depende do ângulo θ de incidência. Já o fator de polarização resulta da polarização parcial da onda eletromagnética (raios X) após ser difratada, sendo necessária a correção da intensidade total do feixe difratado.

Para a aplicação do método de Rietveld, é necessário um modelo cristalino (ficha cristalográfica) que contenha dados semelhantes à estrutura cristalina da amostra in-

vestigada, pois o padrão de difração calculado é baseado neste modelo. Com o uso do método de Rietveld, é possível obter informações como: identificação e quantificação de fases, parâmetros de rede, posições atômicas, números de ocupação, entre outras.

Neste trabalho, o refinamento foi realizado com o uso do programa FullProf (Rodriguez-carvajal, 1990), através de padrões gerados por difração de raios X coletados com passo constante em 2θ. Para realizar o refinamento com o FullProf, são necessários dois arquivos: um contendo os dados experimentais (.dat) e outro com as informações da ficha cristalográfica (.cif). A ficha cristalográfica pode ser obtida através da Base de Estrutura Cristalina (BDEC), mediante acesso autorizado, ou no site Crystallography Open Database (COD), que oferece acesso aberto na internet. A interface do programa está mostrada na Figura 39.

Figura 39 – Interface do software FullProf, exibindo em vermelho o local para inserção da ficha cristalográfica

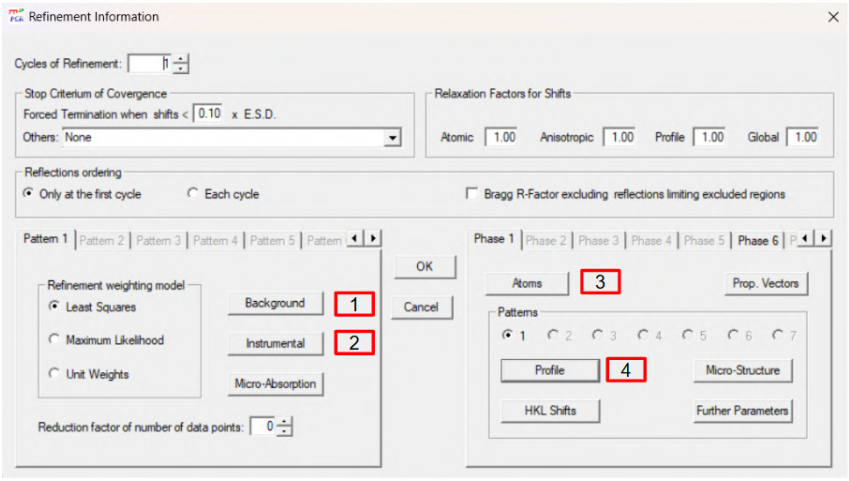


Fonte: Programa FullProf.

O programa apresenta diversas vantagens, entre elas: escolha da função de linha ou perfil, refinamento de múltiplas fases, geração da lista de picos difratados com os respectivos valores de hkl, geração de relatórios com informações completas sobre o refinamento realizado, facilidade na visualização de gráficos, entre outras.

Após a inserção dos dois arquivos (*.dat e *.cif), configura-se o software de acordo com as funções que melhor se ajustem à amostra a ser analisada para a realização do refinamento. A Figura 40 mostra os parâmetros refináveis durante o método de Rietveld.

Figura 40 – Interface do software FullProf mostrando os parâmetros refináveis, em (1) Background, (2) parâmetros instrumentais, (3) átomos (posições atômicas, parâmetros térmicos, número de ocupação) e (4) perfil (fator de escala, dispersão térmica, parâmetros de rede, FHHM, de assimetria e orientação preferencial)



Fonte: Programa FullProf.

O refinamento é realizado de forma iterativa até que os parâmetros estruturais e instrumentais estejam suficientemente ajustados para representar com precisão o padrão experimental observado. O processo é encerrado quando se atinge uma convergência satisfatória entre os dados observados e calculados. Para avaliar a qualidade do refinamento, são utilizados indicadores estatísticos, como R_p, R_{wp}, R_e e χ^2 (Young, 1993), os quais estão descritos abaixo.

O Fator R - *pattern* (R_p), exibido na Equação 22, mede a concordância entre as intensidades de reflexão no ponto $2\theta_i$ medidas experimentalmente (y_i) e aquelas calculadas (y_{ci}) segundo um padrão cristalográfico,

$$R_p = 100 \left[\frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i |y_i|} \right] \tag{22}$$

em que as intensidades y_i são subtraídas do correspondente valor da linha de base (*background*), de modo que y_i(corrigida) = y_i(obs) - y_i(bkg).

O fator *Weighted Pattern* (R_{wp}), definido pela Equação 23, avalia a qualidade do refinamento ao calcular a diferença percentual entre as intensidades observadas e calculadas, ponto a ponto. Este índice de ajuste é derivado da função de minimização e é normalizado em relação às intensidades observadas.

$$R_{wp} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |y_i|^2}} \tag{23}$$

onde w_i é o peso estatístico observado em $2\theta_i$.

O fator R - *expected* (R_e), apresentado na Equação 24, está relacionado à coleta de dados, em que dados com ruído ou intensidades de pico baixas resultam em valores mais altos e vice-versa.

$$R_e = 100\sqrt{\frac{N-P}{\sum_i w_i(y_i)^2}} \tag{24}$$

onde N é o número de pontos do difratograma e P é o número de parâmetros refinados. Teoricamente, R_e é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp}.

Dos parâmetros R_{wp} e R_e, obtém-se o fator de qualidade *Goodness of Fit* (GOF), dado pela equação:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e} \tag{25}$$

O quadrado do fator S é usualmente identificado como χ^2, sendo dado por:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_e}\right)^2 \tag{26}$$

O fator R - *Bragg*, apresentado na Equação 27, mede, assim como o R - *pattern*, a concordância entre as intensidades calculadas e aquelas medidas experimentalmente. No entanto, diferentemente do R_p, o índice R_B está relacionado apenas aos parâmetros estruturais (posições e deslocamentos atômicos, etc.) e não aos parâmetros do perfil.

$$R_B = 100\sqrt{\frac{\sum_k |I_k(obs) - I_k(calc)|}{\sum_k |I_k(0bs)|}} \tag{27}$$

onde I_k(obs) e I_k(calc) representam, respectivamente, as intensidades integradas observadas e calculadas para cada k-ésima reflexão.

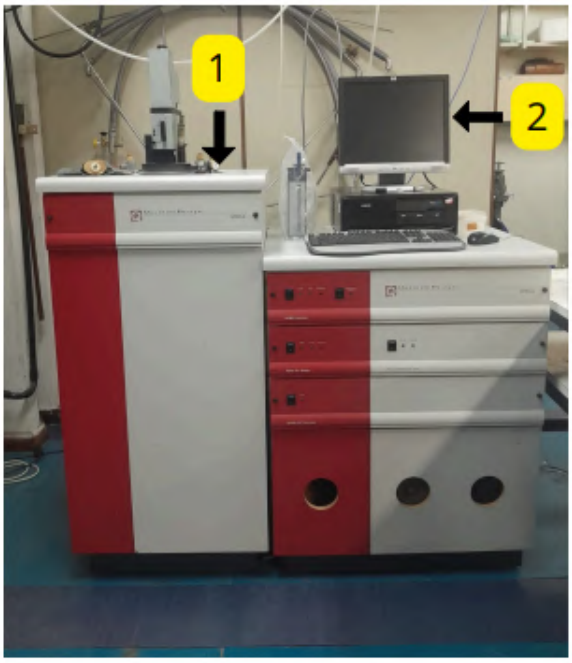
4.2.3 Medidas de momento magnético

Foram realizadas medidas de momento magnético em função da temperatura e campo magnético M(T,H) usando um magnetômetro de SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*), modelo MPMS-XL (*Magnetic Properties Measurement System*), fabricado pela empresa *Quantum Design*. As medidas foram feitas no Laboratório de Supercondutividade e Magnetismo (LSM) do IF-UFRGS.

O magnetômetro de SQUID é altamente sensível para medir campos magnéticos em uma ampla faixa de temperaturas, além de oferecer alta precisão e versatilidade. O equipamento opera em uma faixa de temperatura que varia entre 1,9 K e 400 K, com taxas de variação de temperatura que vão de 0,01 K/min a 10 K/min, e precisão de até

0,01 K. O momento magnético pode ser medido com precisão de até 5 $\times 10^{-9}$ emu, em campos magnéticos aplicados de até 50 kOe (Vieira, 2004), (Dias, 2003). O sistema é composto por duas partes principais: (1) criogênica e (2) de controle operacional (Figura 41).

Figura 41 – Magnetômetro de SQUID: (1) parte criogênica e (2) controle operacional



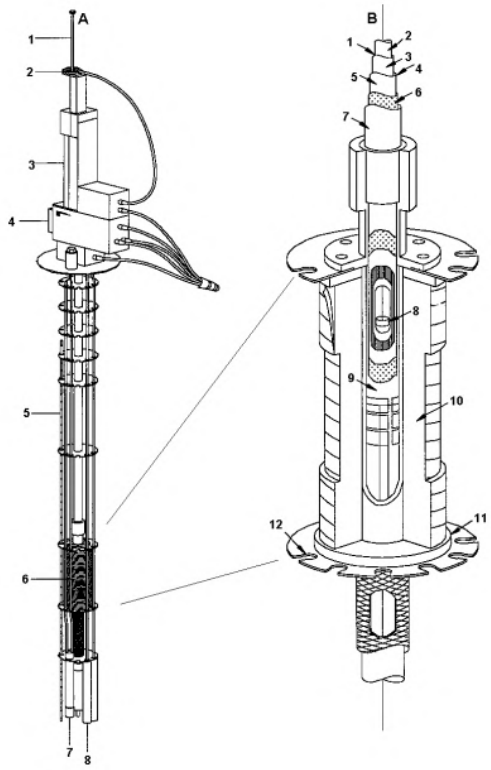
Fonte: IF-UFRGS (2024).

A parte criogênica (1) é composta por um criostato superisolado que contém um reservatório resfriado com hélio líquido, com capacidade para 56 litros. No interior do criostato, encontram-se o magneto supercondutor, o sensor SQUID, o sistema de termometria, as válvulas de controle de temperatura, entre outros componentes (Figura 42A). O interior do tubo suporte do magneto também serve como compartimento para a amostra, contendo o sensor de temperatura, as bobinas de captação de sinal magnético, a haste de transporte, etc. (Figura 42 B).

O funcionamento do SQUID baseia-se no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado. Ele explora as propriedades da supercondutividade para converter variações mínimas do fluxo magnético em uma diferença de potencial elétrico (Mcelfresh, 1994).

No processo de medição, uma corrente elétrica é fornecida pela fonte para as bobinas supercondutoras, que geram um campo magnético na região onde a amostra está localizada. Esta, por sua vez, move-se através do sistema de bobinas supercondutoras de detecção (localizadas fora da câmara da amostra e no centro do ímã), as quais estão conectadas ao SQUID por fios supercondutores. O momento magnético da amostra em movimento induz uma corrente elétrica nas bobinas de detecção.

Figura 42 – Em A) 1-cana, 2-rotor, 3-transporte DC da amostra, 4-sonda, 5-sensor de nível de hélio (He), 6-solenoíde supercondutor, 7-impedância para fluxo de He, 8- cápsula do *SQUID*. Em B) 1-câmara da amostra, 2-compartimento da amostra, 3-folha isotérmica, 4-região de isolamento tpermico, 6-parede de vácuo interno, 7-superisolamento, 8-parede de vácuo externo, 9-parede interna da bobina supercondutora, 10-solenoíde supercondutor multifilamentar, 11-parede externa da bonina, 12-culote



Fonte: (Vieira, 2004).

O conjunto bobina – fios – SQUID forma um circuito supercondutor fechado, no qual qualquer variação no fluxo magnético nas bobinas altera a corrente persistente no circuito de detecção. O SQUID, composto por um anel supercondutor com uma ou duas junções Josephson, atua como um conversor de corrente em tensão. Assim, variações de corrente geradas pela passagem da amostra pelas bobinas resultam em variações proporcionais de tensão na saída do SQUID, permitindo a medição precisa do momento magnético da amostra.(Mcelfresh, 1994).

O sistema de controle (2) é totalmente comandado por computador por meio de uma interface IEEE-488. A operação do magnetômetro de SQUID é realizada por três controladores, os quais são acionados pelo computador através de um programa desenvolvido pela *Quantum Design* para o ambiente *Windows*. O primeiro controlador, modelo 1822, é responsável pelo transporte da amostra, acoplamento do aquecedor interno, controle do dispositivo SQUID, detecção do sinal SQUID, fornecimento de corrente para a bobina supercondutora, chave para a operação no modo persistente, controle de impedância e monitoramento do nível de hélio líquido.

O segundo controlador é responsável pela chave de fluxo de gás, aquecedor, chave de fluxo de ar e também pela bomba de vácuo. O último controlador, por sua vez, é responsável pelo sensor de temperatura e pelo aquecedor de gás hélio.

O SQUID pode operar em dois modos distintos: o modo RSO e o modo DC. No modo RSO (*Reciprocating Sample Option*), o SQUID funciona de maneira semelhante a um magnetômetro de amostra vibrante, com a amostra oscilando com uma frequência definida ao redor de um ponto fixo, centralizado em relação à bobina de detecção. Nesse modo, a amostra realiza um movimento senoidal dentro da bobina. Já no modo DC (*direct current*), a amostra é deslocada para fora da região central da bobina após cada ponto de medição, sendo então reposicionada no centro da bobina supercondutora para realizar a medição da magnetização no ponto seguinte (Vieira, 2004).

4.2.3.1 Montagem e procedimento de medida das amostras

A fim de realizar as medições do momento magnético, a amostra foi cortada no formato de um pequeno paralelepípedo com dimensões de 0,2 cm x 0,3 cm x 0,6 cm.

A instalação das amostras para as medições no magnetômetro de SQUID é realizada por meio da fixação da amostra com graxa de vácuo à superfície de um disco de teflon. O porta-amostra de teflon, com a amostra, é inserido por pressão no interior de um tubo cilíndrico de plástico preso à haste de transporte. O sinal magnético produzido pelo conjunto de teflon, graxa de vácuo e tubo de plástico é diamagnético e praticamente constante em função da temperatura. As medições de M(T,H) foram realizadas para 14 valores de campo magnético DC aplicados entre 10 Oe e 20 kOe, na faixa de temperatura entre 10 K e 100 K.

Para a realização da medição do momento magnético, foram aplicados campos magnéticos fixos DC e executados os procedimentos ZFC e FC, descritos no Capítulo 3. Inicialmente, o procedimento ZFC foi realizado, no qual a amostra é resfriada a partir de uma temperatura superior a T_c, na ausência de campo magnético, até atingir uma temperatura T « T_c. Após isso, o campo magnético DC é aplicado, e as medições de magnetização M_{ZFC}(T) são realizadas durante o aquecimento da amostra até um valor ligeiramente superior a T_c. Em seguida, inicia-se o procedimento FC, no qual o mesmo campo magnético do processo ZFC é aplicado à amostra, agora a uma temperatura acima de T_c, e as medições de magnetização M_{FC}(T) são realizadas durante o resfriamento da amostra, sendo, portanto, denominadas magnetização FCC (*Field Cooled Cooling*).

Esses procedimentos são empregados com o objetivo de obter a temperatura de irreversibilidade, a qual é determinada a partir da realização sequencial dos procedimentos ZFC e FCC.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO CLBC

Este capítulo apresenta os resultados das caracterizações realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), acompanhada de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) por microssonda integrada, e difração de raios X (DRX) com refinamento de Rietveld, aplicadas às duas amostras policristalinas de CLBC estudadas.

5.1 Caracterização microestrutural (Microscopia eletrônica de varredura - MEV).

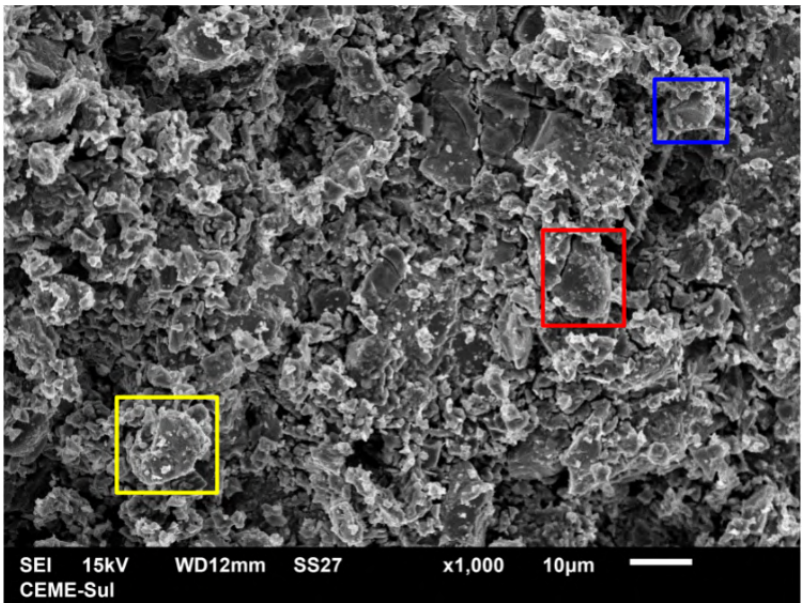
Como mencionado no Capítulo 4, as imagens obtidas na análise superficial microestrutural das amostras 1 e 2 foram do tipo SEI (elétrons secundários) e BEC (elétrons retroespalhados). As Figuras 43 e 44 apresentam as micrografias correspondentes ao sinal emitido por elétrons secundários (SEI) para as amostras com composição CaLaBaCu$_3$O$_y$ (amostra 1) e Ca$_{0,5}$La$_{1,25}$Ba$_{1,25}$Cu$_3$O$_y$ (amostra 2), respectivamente, com ampliações de 1000x.

As micrografias apresentadas nas Figuras 43 e 44 revelam uma microestrutura superficial típica de materiais sinterizados. Ambas as amostras (1 e 2) exibem morfologia irregular, com grãos de contornos não uniformes, além de formas e tamanhos variados. Observa-se também a presença de camadas fragmentadas ou sobrepostas, bem como espaços vazios entre os grãos.

Características de uma estrutura lamelar, composta por camadas ou lâminas finas sobrepostas, são observadas na microestrutura das amostras, possivelmente originadas durante o processo de sinterização. Essas estruturas aparecem de forma fragmentada e dispersa, exibindo uma distribuição irregular.

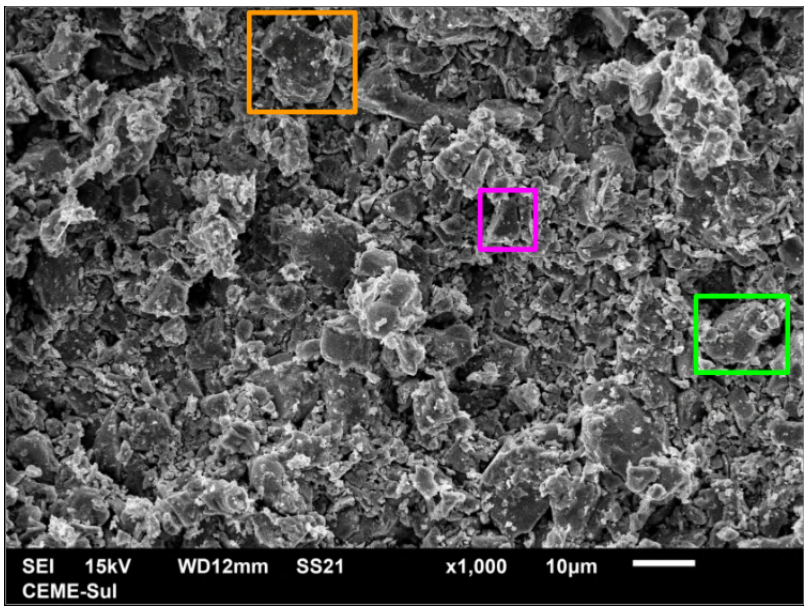
Utilizando o software ImageJ, foram estimados os tamanhos de alguns grãos presentes nas amostras analisadas. Para a amostra 1 (Figura 43), foram identificados grãos com os tamanhos 13,573 μm (destacado em vermelho), 10,414 μm (amarelo) e 5,742 μm (azul). Na amostra 2 (Figura 44), os tamanhos dos grãos medidos foram 14,129 μm (laranja), 12,271 μm (verde) e 8,375 μm (magenta).

Figura 43 – Imagens de MEV para a amostra 1 ampliadas em 1000x



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 44 – Imagens de MEV para a amostra 2 ampliadas em 1000x



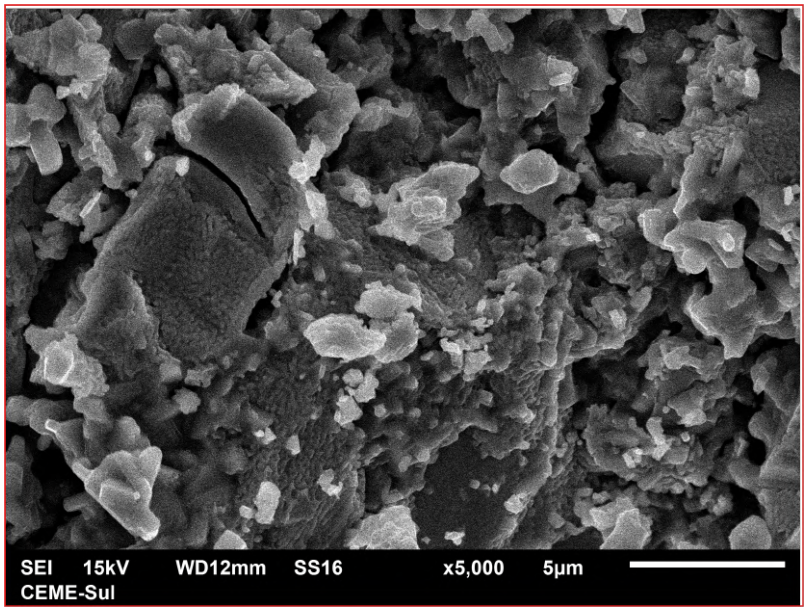
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Esses resultados evidenciam a distribuição heterogênea dos tamanhos de grãos nas amostras, um comportamento típico de materiais sinterizados. A heterogeneidade reflete as condições de processamento e pode influenciar diretamente as propriedades finais do material.

Nas Figuras 45 e 46, ampliadas em 5000x, é possível observar com maior nitidez a orientação aleatória dos grãos, seu formato irregular e variado, além da presença de espaços vazios (porosidade) entre eles. Essas características são comuns em materiais policristalinos e estão em conformidade com o que é descrito na literatura (Feijoo;

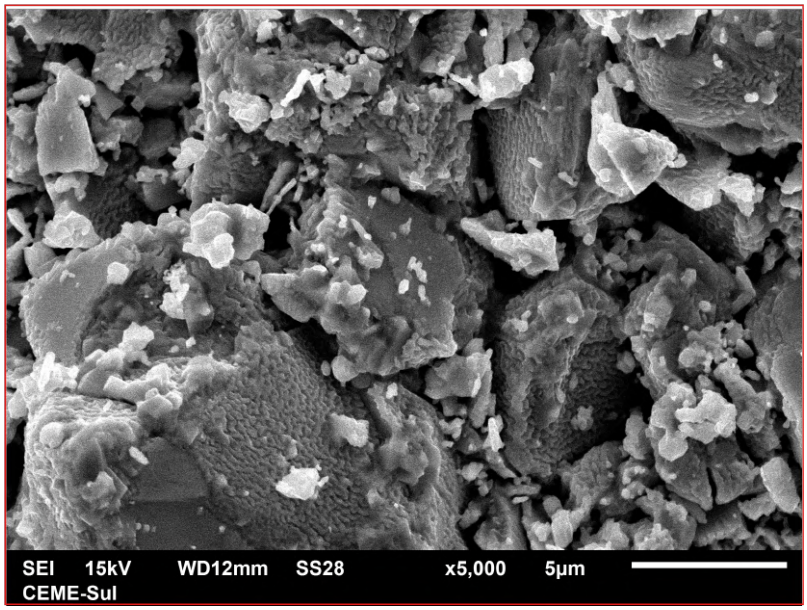
Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010), (Sato; Yoshioka; Petrykin; Kakihana; Tanaka; Yamaguchi; Katsumata; Yasuoka, 2002).

Figura 45 – Imagens de MEV para a amostra 1 ampliadas em 5000x



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 46 – Imagens de MEV para a amostra 2 ampliadas em 5000x



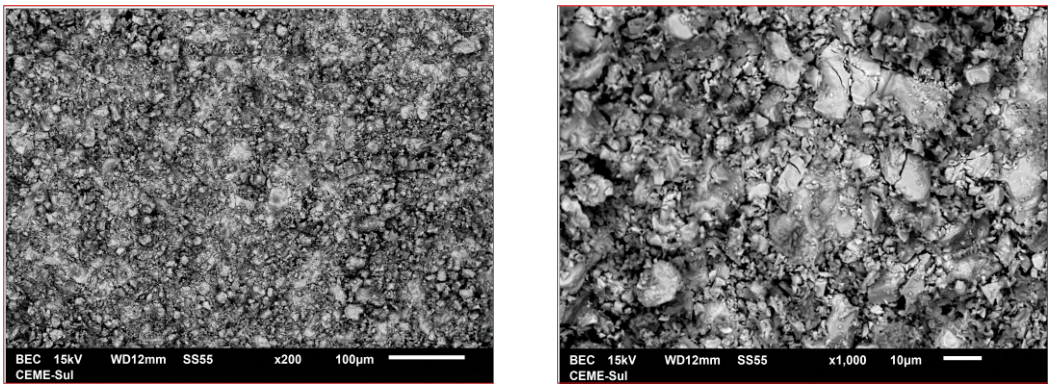
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Outra observação é que grãos menores, com tamanho inferior a 1 μm, estão aderidos aos grãos maiores. Na literatura (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010), (Knizhnik; Reisner; Shter; Grader; Eckstein, 2004), não há muitas informações acerca da microestrutura do material, e as poucas disponíveis não fornecem detalhes mais aprofundados sobre a microestrutura desses materiais. Assim, essa característica, presente em ambas as amostras, pode ser intrínseca ao

material ou estar relacionada a fatores como a maceração limitada durante a preparação das amostras ou a reação incompleta dos precursores.

As micrografias apresentadas nas Figuras 47 e 48 mostram a composição das amostras em termos do número atômico, obtidas através do sinal detectado pelos elétrons retroespalhados (BEC). Nessas imagens, observa-se um contraste de tons cinza claro, indicando a presença de elementos com números atômicos mais pesados (como Ba e La), e tons cinza escuro, associados a elementos de números atômicos mais leves (como Ca, Cu e O). Ao observar o contraste entre os tons cinza claro e escuro em uma ampliação menor (Figuras 47-(a) e 48-(a)), nota-se uma boa homogeneidade na distribuição dos elementos presentes nas amostras.

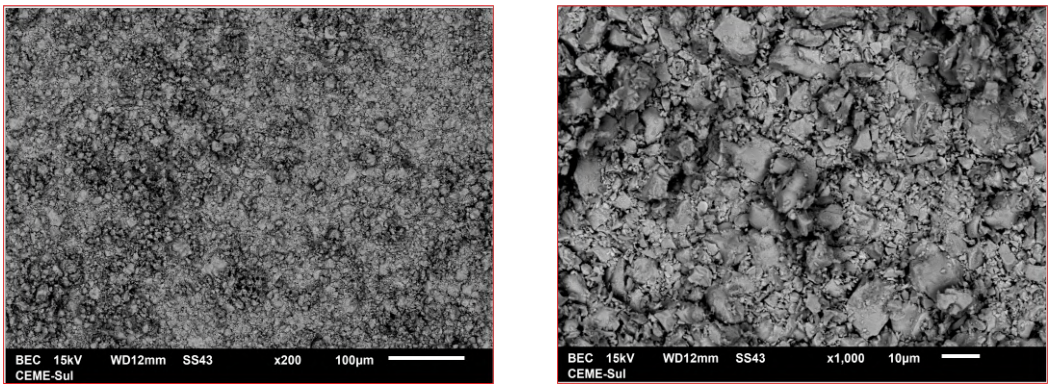
Figura 47 – Micrografias obtidas através do sinal de BEC (elétrons retroespalhados) para a amostra 1 ampliadas em a) x200 e b) x1000



(a) (b)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 48 – Micrografias obtidas através do sinal de BEC (elétrons retroespalhados) para a amostra 2 ampliadas em a) x200 e b) x1000



(a) (b)

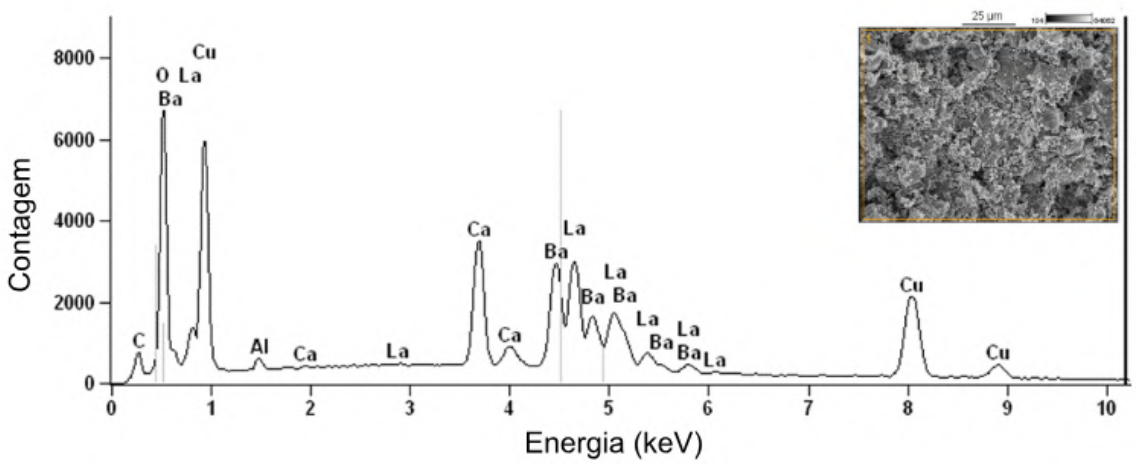
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

5.1.1 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é uma técnica de caracterização química utilizada para identificar os elementos químicos presentes na amostra anali-

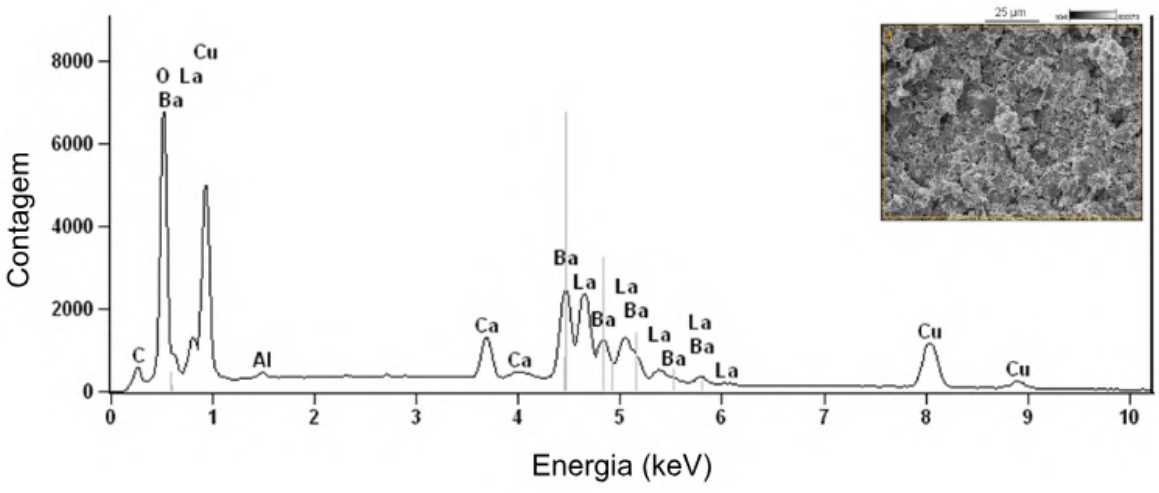
sada. Os espectros de EDS apresentados nas Figuras 49 e 50 mostram os elementos presentes nas amostras 1 e 2, respectivamente, na região onde foi obtida a imagem de microscopia indicada no detalhe da figura (*inset*).

Figura 49 – Caracterização química por EDS para a amostra 1. O inset apresenta a micrografia da região onde foi coletado o espectro de EDS



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 50 – Caracterização química por EDS para a amostra 2. O inset apresenta a micrografia da região onde foi coletado o espectro de EDS



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

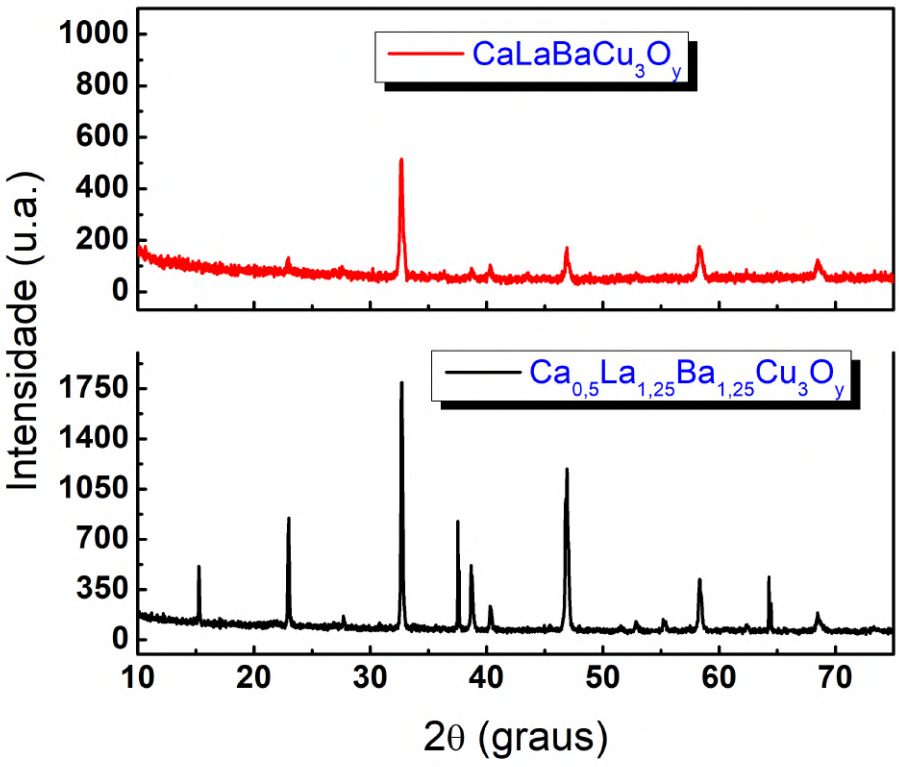
A análise dos espectros revela que os elementos constituintes das amostras incluem cálcio (Ca), bário (Ba), lantânio (La), cobre (Cu), oxigênio (O), alumínio (Al) e carbono (C). A presença de Al na amostra é atribuída à utilização de cadinhos de alumina durante a preparação, enquanto a de carbono está relacionada ao uso de dois reagentes à base de carbonatos. Os demais elementos identificados correspondem

aos utilizados na preparação, indicando a ausência de contaminantes e confirmando a boa qualidade das amostras em relação à sua composição química.

5.2 Caracterização estrutural (Difração de raios X - DRX)

A Figura 51 apresenta os difratogramas de raios X para as amostras policristalinas 1 e 2.

Figura 51 – Espectros de raios X para os policristais de $CaLaBaCu_3O_y$ (amostra 1) e $Ca_{0,5}La_{1,25}Ba_{1,25}Cu_3O_y$ (0,5:1,25:1,25) (amostra 2)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O difratograma da amostra CLBC (1:1:1) revelou picos de baixa intensidade, alguns próximos ao ruído de fundo, o que dificulta sua identificação. Em comparação, o difratograma da amostra CLBC (0,5:1,25:1,25) apresentou picos mais definidos e intensos.

O método de Rietveld, aplicado aos padrões de DRX das amostras, foi utilizado para identificação e quantificação das fases, bem como para a determinação dos parâmetros de rede, conforme descrito nas subseções 5.2.1 e 5.2.2.

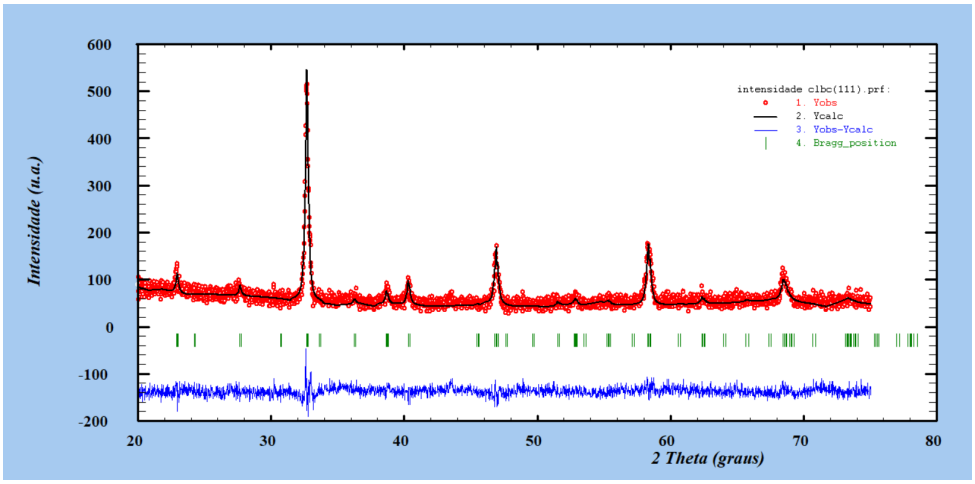
5.2.1 Refinamento - amostra 1

A identificação das fases presentes no material foi realizada utilizando o software X'Pert HighScore. As posições dos picos de difração observados experimentalmente coincidiram com os dados da ficha do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) com número de identificação 67874, que corresponde a uma estrutura tetragonal. Essa estrutura foi utilizada para a realização do refinamento através do método de Rietveld pelo programa FullProf.

Como observado na Figura 51, a amostra 1 apresenta um espectro de DRX, em que a maioria dos picos é de baixa intensidade, alguns próximos ao *background*. Assim, a diferença entre as intensidades dos picos que mais difratam e a linha de base é pequena.

O resultado do refinamento para a amostra 1 é apresentado na Figura 52, na qual a curva em vermelho representa os dados experimentais de DRX da amostra, a curva em preto corresponde ao ajuste realizado pelo programa, os traços verdes indicam as posições de Bragg e a curva em azul mostra a diferença entre o difratograma experimental e o calculado.

Figura 52 – Resultado do refinamento para a amostra CLBC (1:1:1)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Através de uma análise visual do gráfico de refinamento (Figura 52), é possível observar que os picos estão nas posições de Bragg correspondentes ao padrão utilizado, confirmando a estrutura tetragonal do material. Assim, todos os picos observados foram indexados em uma estrutura tetragonal, sem evidências de fases de impurezas, ao contrário do observado por (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993) e (Keller-berest; Megtert; Collin; Monod; Ribault, 1989).

No refinamento, existem dois tipos básicos de fatores de qualidade de ajuste: aqueles que levam em conta a correção de linha de base (*background*) e aqueles que não a consideram. Os fatores convencionais de Rietveld são os que incluem essa correção, enquanto os fatores utilizados no programa FullProf não a levam em conta. Na Tabela 2 é possível observar a discrepância obtida entre os dois tipos de fatores.

Tabela 2 – Comparação dos fatores de qualidade com e sem correção do background

Fator de qualidade	**Com BG**	**Sem BG**
R_p (%)	11,90	68,40
R_{wp} (%)	14,70	48,70
R_e (%)	12,67	41,81
χ^2	1,36	1,36

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A diferença significativa entre os fatores de R, considerando ou não o *background*, indica que este tem uma contribuição expressiva em relação à intensidade dos picos de difração.

Assim, a baixa intensidade de alguns picos em relação ao *background* e a linha de base ruidosa resultaram em valores dos fatores convencionais de Rietveld do refinamento superiores aos considerados satisfatórios.

O fator R_p é mais sensível ao *background* do que o R_{wp}, pois mede diretamente as diferenças absolutas entre as intensidades observadas e calculadas em cada ponto do difratograma, sem considerar o peso estatístico das incertezas. Assim, mesmo que os picos estejam bem ajustados, um *background* elevado - ou, em outras palavras, uma baixa relação sinal/ruído - resultará em um valor alto de R_P.

Comparando os valores dos fatores R convencionais de Rietveld obtidos neste trabalho com os relatados por (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010), observou-se que o autor encontrou um R_p de 65%, mesmo com os picos bem ajustados e apenas pequenas discrepâncias entre as intensidades observadas e calculadas. Considerando que a técnica de produção da amostra foi a mesma - a sinterização -, isso sugere que materiais sinterizados podem ter, como característica, uma baixa cristalinidade.

O fator R_{wp} pondera o resíduo, dando mais importância aos pontos de dados com intensidade mais alta em relação aos de baixa intensidade. Embora o R_{wp} também seja afetado pela baixa relação sinal/ruído, sua sensibilidade é menor do que a do R_p, devido à ponderação aplicada.

O fator R_e representa, teoricamente, o menor valor possível para R_{wp}, baseado na estatística dos dados experimentais. Assim, o valor do R_e com a correção de background reflete a influência do fundo e da baixa intensidade dos picos na estatística do ajuste. Como esse fator está diretamente relacionado à qualidade dos dados e ao nível de incerteza experimental, um background elevado pode aumentar R_e e, consequentemente, limitar o R_{wp} a valores mais altos.

Embora esses indicadores apresentem valores elevados, os baixos valores dos R's com BG indicam que o modelo de refinamento ajusta bem os picos observados. Portanto, isso não significa que o refinamento seja ruim, mas sim que o *background* e a baixa intensidade dos picos exercem uma influência significativa.

O χ^2 encontrado está dentro do considerado como satisfatório (próximo de 2).

A Tabela 3 apresenta os parâmetros de rede e volume da fase tetragonal do material $CaLaBaCu_3O_y$, além dos valores correspondentes da ficha cristalográfica utilizada para fins de comparação.

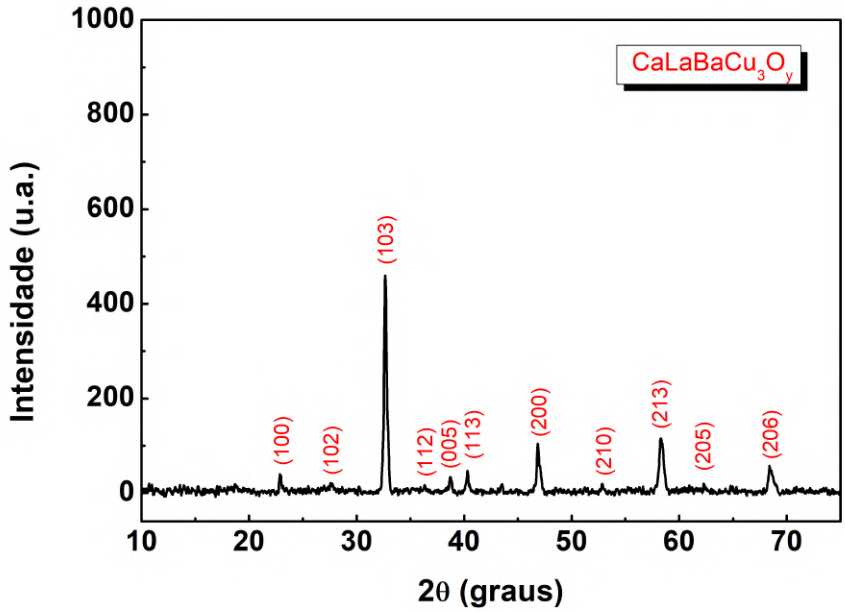
Tabela 3 – Parâmetros de rede e volume obtidos através do refinamento de Rietveld para a amostra de $CaLaBaCu_3O_y$ comparados aos da ficha cristalográfica

Sistema	**Referência**	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**	**Volume (Å^3)**
$CaLaBaCu_3O_y$	Refinamento	3,8692	3,8692	11,6341	174,178
	ICSD-67874 (ficha)	3,8730	3,8730	11.6220	174,33

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O difratograma de DRX para a amostra 1, com os respectivos índices de Miller correspondentes a cada pico, encontra-se na Figura 53.

Figura 53 – Difratograma de raios X da amostra CLBC (1:1:1), com os respectivos índices de Miller referentes a cada pico



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

5.2.2 Refinamento - amostra 2

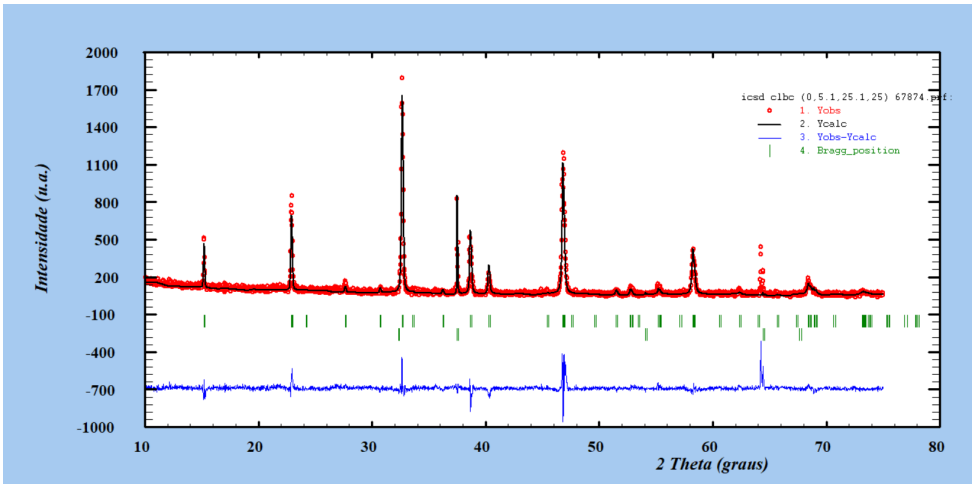
Para a realização do método de Rietveld através do programa FullProf, foi utilizada a ficha cristalográfica ICSD-67874, referente ao material de estrutura tetragonal, $(Ca_{0,5}La_{0,5})(Ba_{1,25}La_{0,75})Cu_3O_y$.

Os primeiros testes de refinamento não abrangeram todos os picos, levantando a hipótese da presença de fases adicionais no material. Para investigar essa possibilidade, foram consideradas as fases de impureza conhecida do $CaLaBaCu_3O_y$, conforme apresentadas na Figura 1 do Capítulo 2. Assim, com o auxílio do programa X' Pert High Score, identificou-se como fase secundária o CaO, que se cristaliza em uma estrutura cúbica.

Com isso, para o refinamento da amostra 2, foi utilizada, além da ficha cristalográfica ICSD-67874, a ICSD-28905, que corresponde ao CaO. A Figura 54 mostra o resultado do refinamento da amostra 2, na qual a curva em vermelho representa os dados experimentais de DRX da amostra, a curva em preto corresponde ao ajuste realizado pelo programa, os traços verdes indicam as posições de Bragg e a curva em azul mostra a diferença entre o difratograma experimental e o calculado.

Na Figura 54 é possível observar que alguns traços verdes estão posicionados acima, enquanto outros estão abaixo. Essa diferença reflete as posições de Bragg para cada fase adicionada ao refinamento: os traços acima específicos à ficha do padrão $(Ca_{0,5}La_{0,5})(Ba_{1,25}La_{0,75})Cu_3O_y$ e os traços abaixo ao CaO.

Figura 54 – Resultado do refinamento para a amostra CLBC (0,5:1,25:1,25)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Através da análise visual do gráfico resultante do refinamento da amostra 2, é observado que as posições de Bragg do difratograma experimental estão em concordância com as estruturas tetragonal do $(Ca_{0,5}La_{0,5})(Ba_{1,25}La_{0,75})Cu_3O_y$ e cúbica do CaO. No entanto, são observadas diferenças de intensidade entre o padrão calculado e o experimental. Essas diferenças de intensidade implicam diretamente nos parâmetros estatísticos de qualidade do refinamento, os quais estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros de qualidade estatísticos obtidos no refinamento Rietveld para a amostra 2

Sistema	χ^2	R_{wp}	R_p	R_{exp}
CLBC (0,5:1,25:1,25)	2,76	35,4	39,5	21,32

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O valor obtido para o R_{wp} indica certa diferença entre as intensidades de reflexão observadas e aquelas calculadas a partir do modelo cristalográfico utilizado. O fator R_p também reflete essas diferenças, sendo adicionalmente sensível ao ruído experimental.

O índice R_e obtido para o refinamento representa o valor estatisticamente esperado para o R_{wp}. O χ^2, a razão ao quadrado entre o R_{wp} e R_e, mostrou um valor próximo do considerado como ideal (próximo de 2).

As discrepâncias entre as intensidades de reflexão observadas e as calculadas podem estar associadas a diversos fatores, tais como: tamanho dos cristalitos, desordem estrutural, posição e ocupação atômica, vibração térmica dos átomos, orientação preferencial, etc. (Pecharsky; Zavalij, 2003).

É importante destacar que os fatores de qualidade de ajuste são essencialmente numéricos e, por isso, podem não refletir de fato a qualidade de um bom ajuste. Por-

tanto, além dos fatores numéricos, é fundamental realizar uma análise visual do gráfico gerado pelo refinamento, verificando se os picos propostos pelo modelo usado apresentam-se no difratograma experimental.

Na Tabela 5 estão exibidos os parâmetros de rede e o volume da fase principal (tetragonal) do material $Ca_{0,5}La_{1,25}Ba_{1,25}Cu_3O_y$ e da fase secundária, obtidos a partir do refinamento, além dos valores correspondentes às fichas cristalográficas utilizadas para fins de comparação.

Tabela 5 – Parâmetros de rede obtidos através do refinamento de Rietveld para a amostra de $Ca_{0,5}La_{1,25}Ba_{1,25}Cu_3O_y$ comparadas às fichas cristalográficas

Sistema	**Referência**	**a (Å)**	**b (Å)**	**c (Å)**	**Volume (Å^3)**
$Ca_{0,5}La_{1,25}Ba_{1,25}Cu_3O_y$	Refinamento	3,8731	3,8731	11,6360	174,554
	ICSD-67874 (ficha)	3,8730	3,8730	11.6220	174,33
CaO	Refinamento	4,7938	4,7938	4,7938	110,168
	ICSD-75786 (ficha)	4,7990	4,7990	4,7990	110,52

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A identificação e quantificação das fases presentes na amostra de composição CLBC (0,5:1,25:1,25), obtidas através do refinamento, estão apresentadas na Tabela 6.

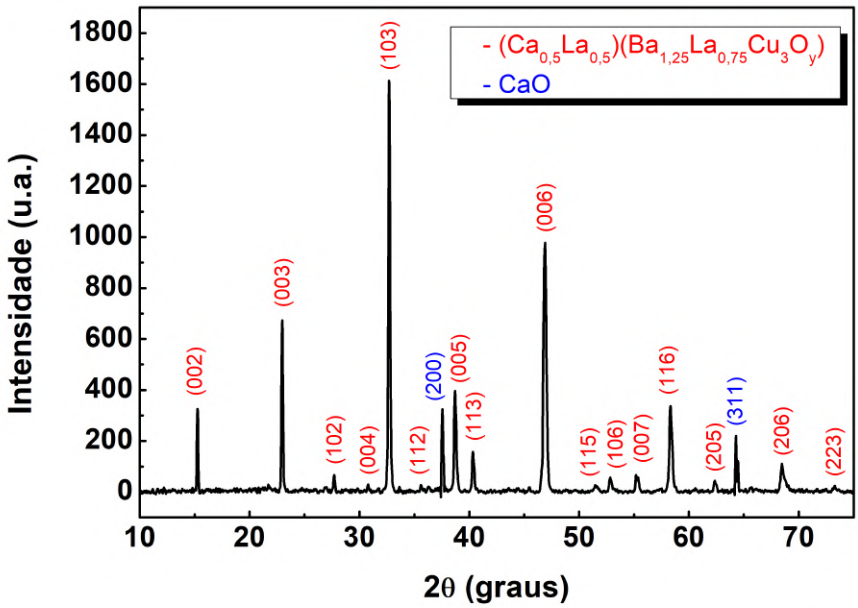
Tabela 6 – Porcentagem de fases presentes na amostra

Fase	**Porcentagem (%)**
$Ca_{0,5}La_{1,25}Ba_{1,25}Cu_3O_y$	77,29
CaO	22,71

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O difratograma de difração de raios X para a amostra 2, com os respectivos índices de Miller correspondentes a cada pico para ambas as fases identificadas, está mostrado na Figura 55.

Figura 55 – Difratograma de raios X da amostra 2, com os respectivos índices de Miller atribuídos a cada pico das duas fases presentes



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Esses picos não indexados na estrutura tetragonal podem ser atribuídos ao fato de que, embora tenha sido utilizada a mesma técnica de produção, a rota de preparação da amostra 2 neste trabalho difere em alguns aspectos daquela utilizada na literatura (Goldschmidt; Reisner; Direktovitch; Knizhnik; Gartstein; Kimmel; Eckstein, 1993) (Figura 7), na qual não foram observadas fases de impureza. Assim, esses picos são resultado da não reação entre alguns precursores, e não de contaminação por outros elementos, uma vez que, como evidenciado pela análise de EDS, não foram detectados contaminantes na amostra.

Tabela 7 – Comparação dos procedimentos adotados neste trabalho e na Ref. Goldschmidt et al. (1993).

Etapas	**Este trabalho**	**Ref. Goldschmidt et al. (1993)**
Calcinação	975 °C, 18 h	950 °C, 1–2 dias, 3x
Moagem	2x	3x
Sinterização	600 °C, 24 h, resf. lento	960 °C, 60 h, resf. a 10 °C/h

Como mencionado no Capítulo 4, as amostras 1 e 2 foram produzidas seguindo a mesma rota de sinterização. Essa rota se baseou na preparação da composição $CaLaBaCu_3O_y$ (1:1:1), conforme relatado na literatura (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010), (Singh; Lal; Upreti; Suri; Narlikar; Awana; Aguiar; Shahabuddin, 1997). No entanto, com base nos dados de DRX da amostra 2, torna-se necessário implementar ajustes na rota de preparação para obter

uma amostra contendo unicamente a fase tetragonal.

5.2.3 Determinação do tamanho do cristalito

Os dados de difração de raios X permitem estimar o tamanho médio dos cristalitos nas amostras analisadas. O termo cristalito designa um pequeno cristal individual (microcristal), caracterizado por um domínio cristalino em que as células unitárias estão ordenadas de forma regular. Em materiais policristalinos, cada partícula (ou grão) geralmente consiste em vários cristalitos, orientados de maneiras distintas. A difração ocorre de maneira coerente dentro desses domínios cristalinos. (Pecharsky; Zavalij, 2003).

A equação de Scherrer (Scherrer, 1918) é amplamente utilizada para estimar o tamanho médio dos cristalitos a partir da largura dos picos de difração obtidas experimentalmente, desde que o alargamento observado seja decorrente dessa origem física. No entanto, é importante destacar que o alargamento das curvas pode também ser causado por outros fatores, como tensões internas, defeitos na rede cristalina ou microdeformações. A expressão matemática da equação de Scherrer é

$$t = \frac{k\lambda}{w \cos\theta} \tag{28}$$

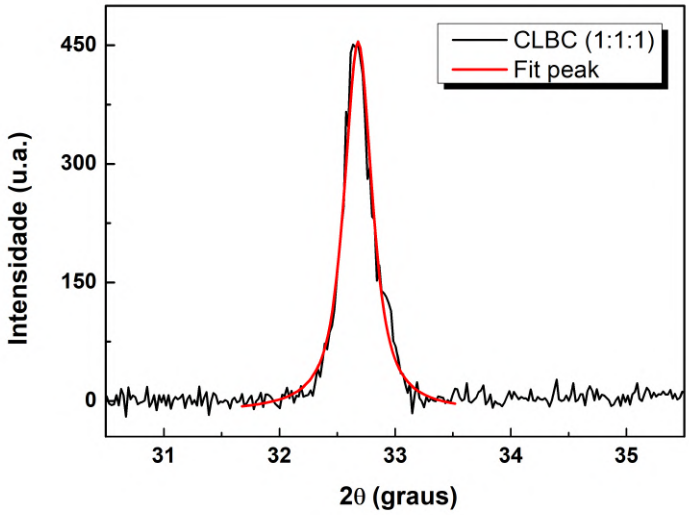
onde t é o tamanho do cristalito na direção perpendicular aos planos da rede, k é um fator numérico frequentemente tratado como sendo o fator de forma dos cristalitos que compõem a amostra, λ é o comprimento de onda do ânodo usado para a difração de raios X, w é a largura a meia altura do pico de difração e θ é o ângulo de Bragg.

A largura dos picos de difração é influenciada pelo tamanho dos cristalitos, pois estes afetam diretamente a coerência da difração dentro de cada domínio cristalino.

Para o cálculo do tamanho do cristalito, determinou-se a largura à meia altura do pico de maior intensidade, localizado em 2θ = 32,68°, da amostra CLBC (1:1:1), conforme ilustrado na Figura 56. A largura à meia altura encontrada para esse pico foi de w = 0,28808 $\pm$ 0,01033 (°).

Utilizando a Equação 28 e os dados experimentais referentes à largura à meia altura do pico de difração, foi calculado o tamanho do cristalito, resultando em t = 30,37 nm. Para o cálculo, foi adotado o fator de forma k = 0,9, considerando que os grãos apresentam formatos aleatórios.

Figura 56 – Pico utilizado para o cálculo do tamanho do cristalito da amostra CLBC (1:1:1)

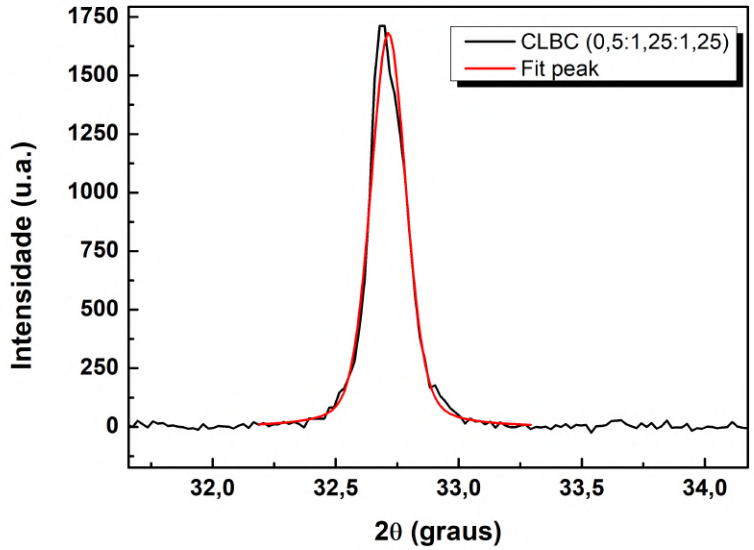


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O mesmo procedimento utilizado para o cálculo do tamanho do cristalito na amostra CLBC (1:1:1) foi aplicado à amostra CLBC (0,5:1,25:1,25). Para esta amostra, o pico de maior intensidade foi observado em 2θ = 32,71 °, conforme mostrado na Figura 57, na qual se obteve um valor de largura à meia altura (w) de 0,17073 $\pm$ 0,00544 (°). Com base na Equação 28 e adotando o fator de forma k = 0,9, o tamanho do cristalito foi determinado como t = 48,53 nm.

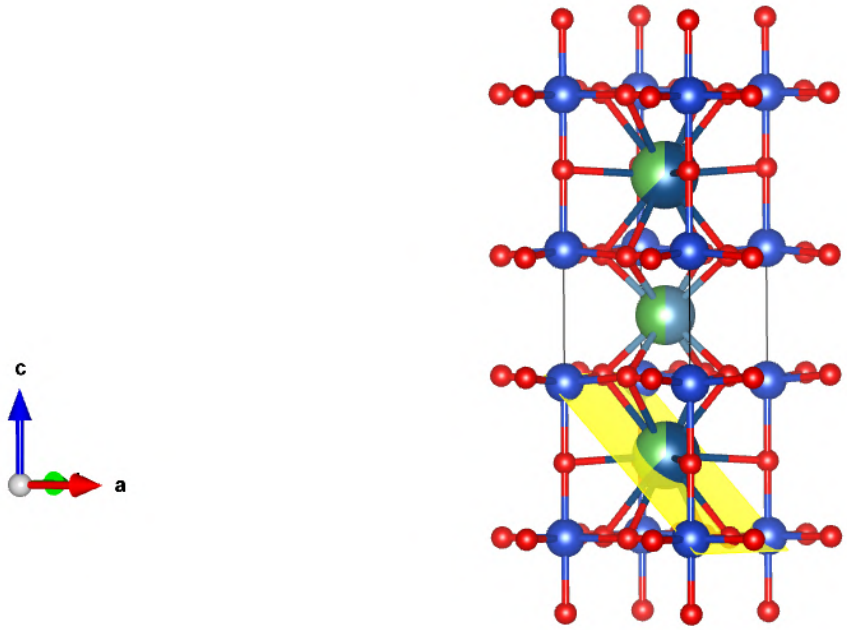
O tamanho do cristalito é determinado ao longo da direção perpendicular ao plano cristalográfico específico que contribui para a difração, sendo essa medida representativa da média do volume cristalino nessa direção. Por meio da utilização do software Vesta, foi possível identificar e visualizar o plano de difração (1 0 3), associado aos picos de maior intensidade para ambas as amostras, o qual está ilustrado na Figura 58.

Figura 57 – Pico utilizado para o cálculo do tamanho do cristalito da amostra CLBC (0,5:1,25:1,25)



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Figura 58 – Plano de difração na região do cristalito para as amostras 1 e 2



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO: COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO SUPERCONDUTOR CLBC

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos a partir das medições de magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado, M(T,H), realizadas segundo os procedimentos ZFC (*Zero Field Cooling*) e FCC (*Field Cooled Cooling*), para uma amostra policristalina do supercondutor $CaLaBaCu_3O_y$ (CLBC).

A partir das medidas de magnetização, foram determinadas as temperaturas de irreversibilidade magnética, T_{irr}. Com base nesses valores, analisou-se o comportamento da linha de irreversibilidade magnética (LIM), que será discutido nesta seção à luz dos modelos teóricos apresentados no Capítulo 3.

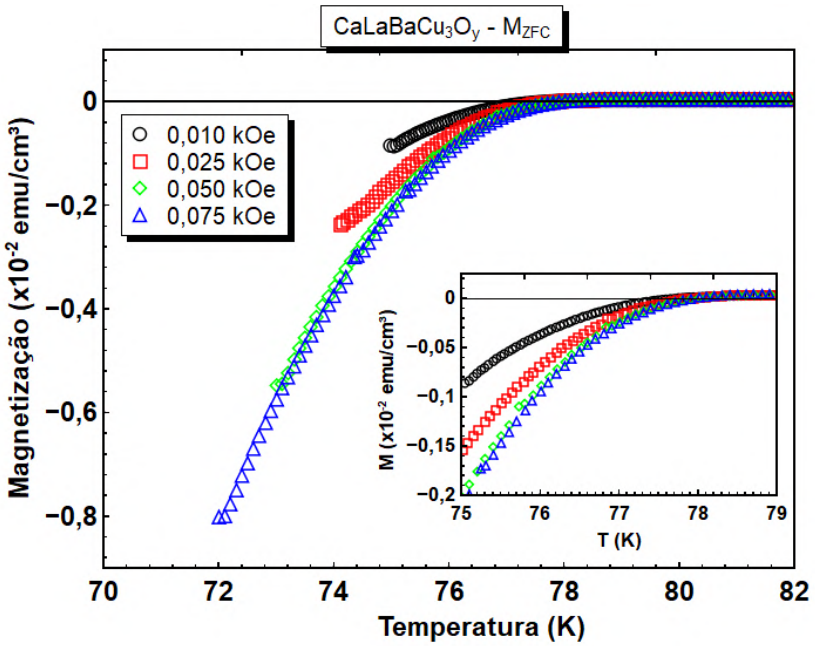
As medidas de magnetização, realizadas pelos procedimentos ZFC e FCC, foram efetuadas para 14 valores de campo magnético DC no intervalo 0,01 kOe $\leq$ H $\leq$ 20 kOe.

6.1 Magnetização ZFC - Efeito de blindagem diamagnética

As medições de magnetização, segundo o procedimento ZFC (*Zero Field Cooling*), foram realizadas a partir de uma temperatura inicial superior à temperatura crítica, T_c. Nesse estágio, a amostra foi resfriada sem a aplicação de campo magnético até atingir baixas temperaturas. Em seguida, um campo magnético DC foi aplicado, e o momento magnético foi monitorado enquanto a temperatura era aumentada até ultrapassar o valor de T_c.

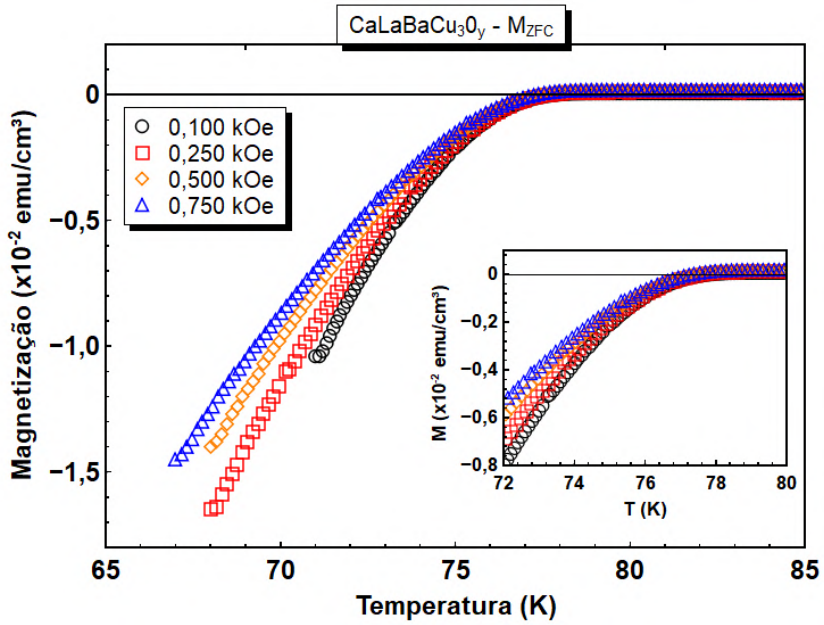
As Figuras 59, 60 e 61 apresentam os resultados experimentais das medições de magnetização, segundo o procedimento ZFC, M_{ZFC}, obtidos para a amostra policristalina de CLBC. A Figura 59 exibe os resultados para baixos valores de campo magnético aplicado (0,010 kOe $\leq$ H $\leq$ 0,075 kOe), enquanto a Figura 60 mostra os resultados obtidos em campos magnéticos de intensidade média (0,100 kOe $\leq$ H $\leq$ 0,750 kOe). Já para campos magnéticos elevados (1 kOe $\leq$ H $\leq$ 20 kOe), os resultados das medições de M_{ZFC} estão apresentados na Figura 61.

Figura 59 – Medidas de magnetização, segundo o procedimento ZFC, da amostra policristalina de CLBC para campos magnéticos compreendidos entre 0,010 kOe a 0,075 kOe



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

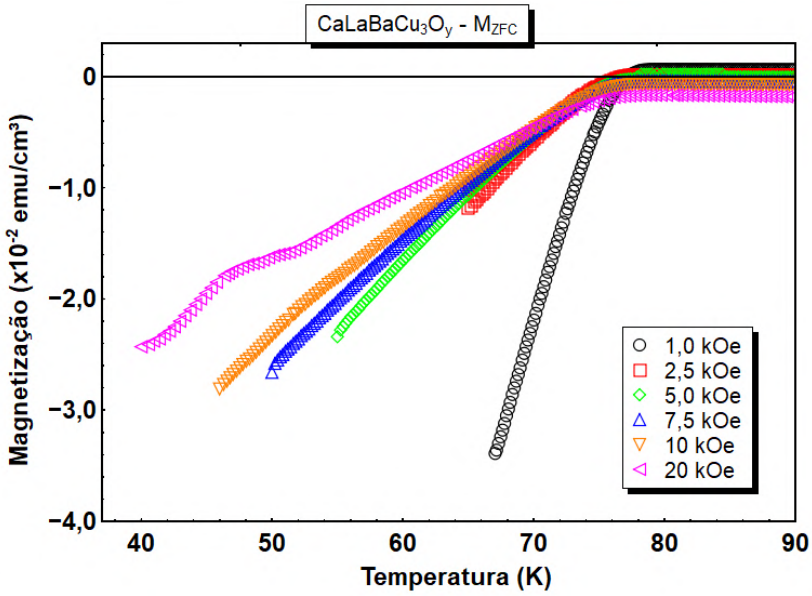
Figura 60 – Medidas de magnetização, segundo o procedimento ZFC, da amostra policristalina de CLBC para campos magnéticos compreendidos entre 0,100 kOe a 0,750 kOe



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A partir das medições de M_{ZFC}, apresentadas nas Figuras 59 e 60, é possível observar a influência do campo magnético sobre a largura da transição supercondutora. O campo magnético provoca o alargamento da transição, resultando na redução da temperatura crítica. Esse fenômeno é mais pronunciado em campos magnéticos de maior intensidade.

Figura 61 – Medidas de M_{ZFC} da amostra policristalina de CLBC para valores de campo magnético compreendidos entre 1 kOe e 20 kOe



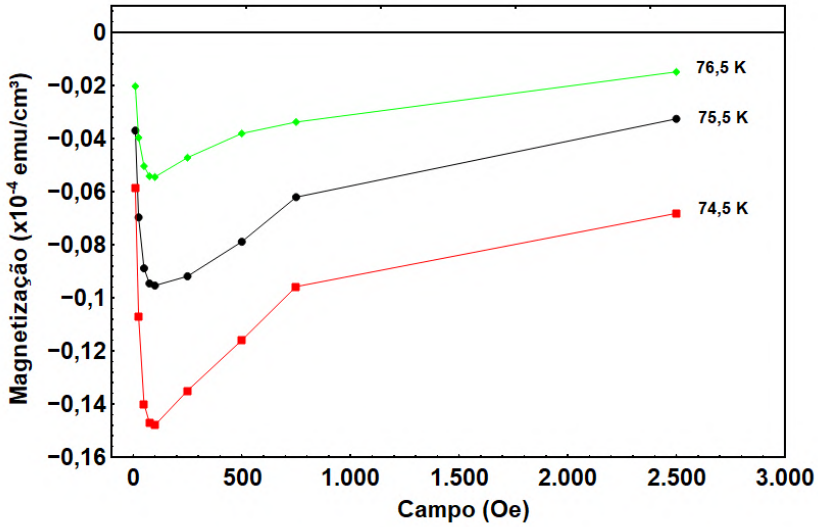
Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

À medida que o campo magnético e a temperatura aumentam, a resposta diamagnética (efeito de blindagem) é enfraquecida, ou seja, ocorre uma redução na intensidade das supercorrentes de blindagem geradas na superfície da amostra. Para verificar esse efeito, analisou-se o comportamento da magnetização em função do campo, mantendo uma temperatura específica. Dessa forma, utilizando as medições da magnetização em função da temperatura (M × T) e fixando as temperaturas T = 74,5 K, T = 75,5 K e T = 76,5 K, obteve-se o comportamento da magnetização em função do campo aplicado (M × H), conforme apresentado na Figura 62.

Com base no comportamento observado na Figura 62, nota-se que, até o limite de campo magnético aplicado de H = 100 Oe, há um aumento da resposta diamagnética com o incremento do campo magnético. No entanto, em campos magnéticos mais intensos (H $\geq$ 250 Oe), observa-se uma diminuição dessa resposta diamagnética. É importante ressaltar que esse enfraquecimento do efeito de blindagem também é influenciado pelo aumento da temperatura. Consequentemente, o campo crítico, em que ocorre a penetração parcial do fluxo magnético na amostra, também varia com a temperatura.

O resultado obtido graficamente, mostrado na Figura 62, sugere que, para a amostra de $CaLaBaCu_3O_y$, o valor de $H_{c1}(0)$ é da ordem de 100 Oe. Ou seja, para campos

Figura 62 – Variação do magnetização em função do campo aplicado para as temperaturas 74,5 K, 75,5 K e 76,5 K em uma amostra de CLBC



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

H > 100 Oe, ocorre a penetração parcial das linhas de fluxo magnético na amostra devido ao enfraquecimento das supercorrentes de blindagem, o que é evidenciado pelo desvio da linearidade da magnetização em campos superiores a H = 100 Oe.

Ao comparar o campo crítico inferior, $H_{c1}(0)$, encontrado neste trabalho com o relatado por (Angel bustamante; Gonzalez; Juan feijoo; Ana osorio; Mitrelias; Majima; Barnes et al., 2010), que utilizaram as temperaturas de 10 K, 20 K, 40 K e 50 K, observou-se que o $H_{c1}(0)$ relatado por eles é superior. Isso pode ser atribuído à faixa de temperatura mais baixa utilizada pelos autores, em comparação com a faixa empregada neste estudo. Como mencionado anteriormente, a penetração parcial do fluxo magnético varia com a temperatura, o que pode explicar essa diferença.

6.1.1 Transição supercondutora

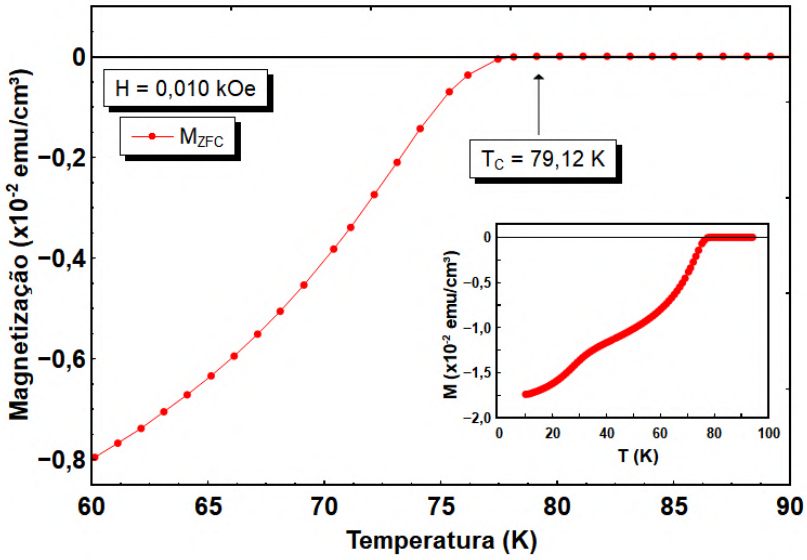
A transição supercondutora da amostra policristalina de $CaLaBaCu_3O_y$ foi caracterizada por meio de medidas de magnetização DC em função da temperatura, utilizando o procedimento ZFC. Para a obtenção da transição supercondutora, foi empregado o campo magnético mais baixo, H = 0,010 kOe.

A temperatura crítica (T_c) de transição foi definida como o ponto em que ocorre o desvio do comportamento linear da curva de magnetização, M_{ZFC}. A Figura 63 mostra a curva do momento magnético para o $CaLaBaCu_3O_y$, em que o valor de T_c, indicado por uma seta, foi T_c = 79,12 K, com uma margem de erro de $\pm 1K$. A temperatura crítica encontrada para o composto estudado está dentro da faixa de T_c já reportada experimentalmente, corroborando os resultados descritos na literatura (Feijoo; Bustamante; De los santos; Williems; Osorio; González, 2010), (Katano; Yamaya;

Fernandez-baca; Funahashi, 1993), (Keller-berest; Megtert; Collin; Monod; Ribault, 1989), (Angel bustamante; Gonzalez; Juan feijoo; Ana osorio; Mitrelias; Majima; Barnes et al., 2010).

Ao comparar a T_c obtida para o $CaLaBaCu_3O_y$ (1:1:1) com os valores de T_c das composições do $(La_{1,5+x})(Ba_{1,5+x-y})Ca_yCu_3O_z$ reportados por (Vargas; Pimentel jr; Pureur; Téllez; Roa-rojas, 2012), observou-se que o material produzido apresentou uma temperatura crítica superior às composições analisadas. Além disso, seu T_c também foi superior ao relatado por (Angel bustamante; Gonzalez; Juan feijoo; Ana osorio; Mitrelias; Majima; Barnes et al., 2010).

Figura 63 – Medidas de M_{ZFC} em função da temperatura para um campo H = 0,010 kOe, exibindo a temperatura crítica (T_c) de transição



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

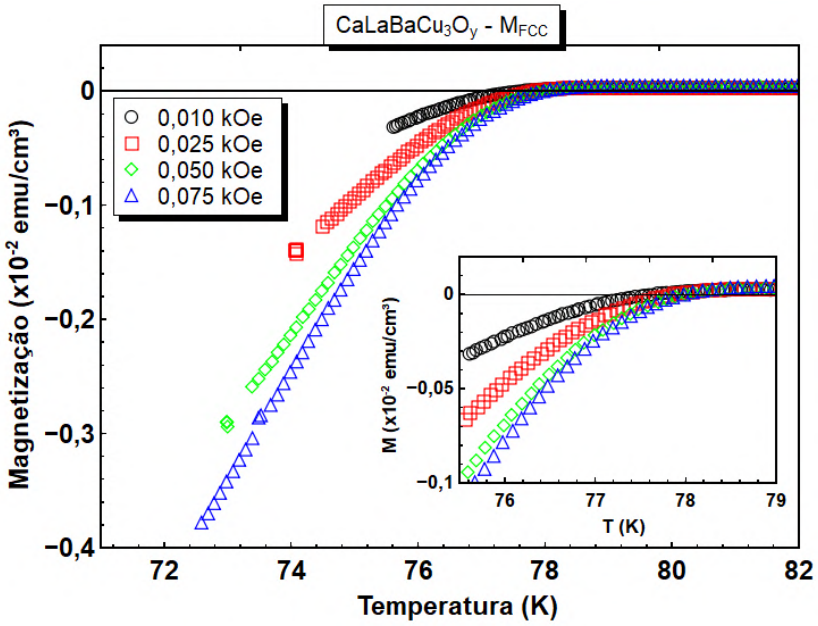
6.2 Magnetização FCC - Efeito Meissner

As medidas de magnetização FCC foram realizadas partindo de uma temperatura elevada, acima de T_c, em que a amostra foi resfriada sob a aplicação de um campo magnético até atingir baixas temperaturas. Durante esse processo, o fluxo magnético distribui-se uniformemente pela amostra. Ao atingir T_c, observa-se o surgimento de um momento diamagnético, resultado da expulsão do fluxo magnético do interior da amostra. Esse diamagnetismo, associado à expulsão do fluxo magnético, é conhecido como o efeito Meissner.

Os resultados de magnetização, obtidos segundo o procedimento FCC (M_{FCC}), para a amostra policristalina de CLBC, estão apresentados nas Figuras 64, 65 e 66. A primeira corresponde aos dados de campos magnéticos aplicados de baixa inten-

sidade (0,010 kOe $\leq$ H $\leq$ 0,075 kOe), enquanto a segunda exibe os resultados para campos de intensidade média (0,100 kOe $\leq$ H $\leq$ 0,750 kOe). Já a terceira ilustra o comportamento de M_{FCC} em campos elevados (1 kOe $\leq$ H $\leq$ 20 kOe).

Figura 64 – Medidas de magnetização, segundo o procedimento FCC, da amostra policristalina de CLBC para campos magnéticos compreendidos entre 0,010 kOe a 0,075 kOe

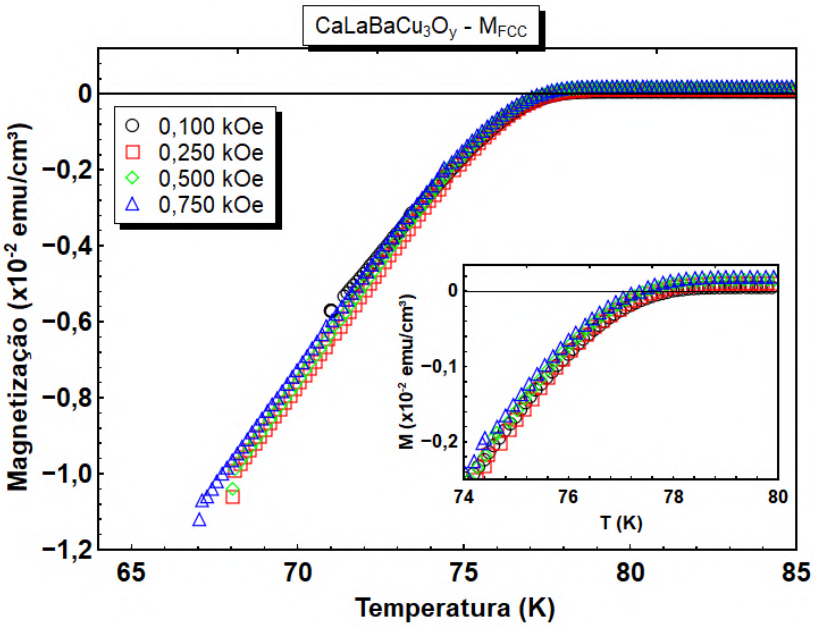


Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Com base nas curvas de magnetização apresentadas nas Figuras 64 e 65, observa-se um aumento da resposta diamagnética até o campo de 250 Oe. No entanto, para campos mais intensos, ocorre um enfraquecimento do diamagnetismo do sistema. Esse comportamento indica que, assim como a blindagem diamagnética, o efeito Meissner (expulsão do fluxo magnético) também depende do campo magnético aplicado, conforme esperado.

O enfraquecimento da resposta diamagnética associada ao efeito Meissner, em função do aumento da intensidade do campo magnético aplicado, pode ser atribuído à natureza granular da amostra. Os diversos defeitos presentes, como rachaduras, fronteiras de grãos, ligações fracas entre os cristalitos e outras imperfeições estruturais, favorecem o aprisionamento parcial do fluxo magnético no interior da amostra. Esse aprisionamento resulta em uma expulsão incompleta do fluxo magnético pelas supercorrentes de blindagem.

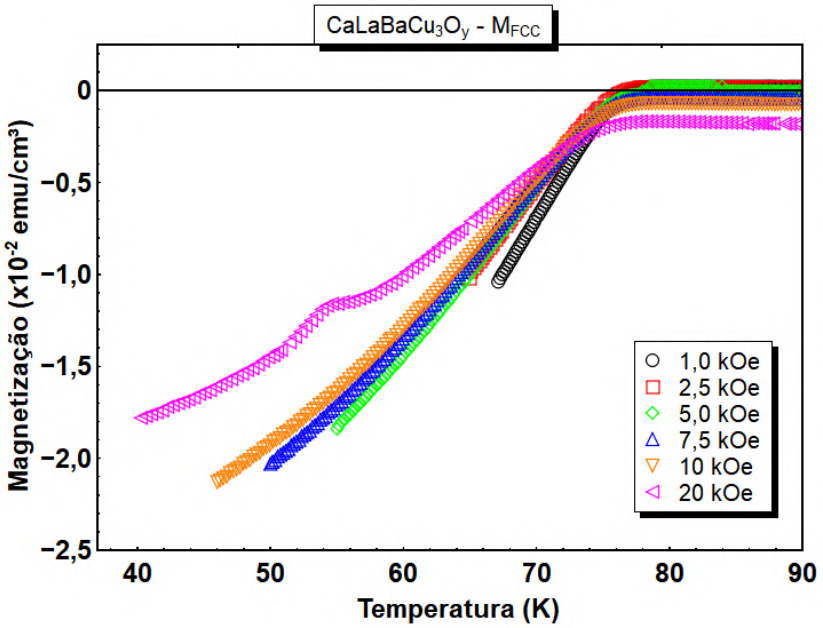
Figura 65 – Medidas de magnetização, segundo o procedimento FCC, da amostra policristalina de CLBC para campos magnéticos compreendidos entre 0,100 kOe a 0,750 kOe



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Esse comportamento explica por que a curva de magnetização obtida no procedimento FCC é, geralmente, menor do que a obtida no procedimento ZFC. Se os supercondutores do tipo II fossem ideais, isto é, sem imperfeições capazes de aprisionar as linhas de fluxo magnético (vórtices), as curvas ZFC e FCC estariam sobrepostas, e os efeitos de irreversibilidade não existiriam.

Figura 66 – Medidas de M_{FCC} da amostra policristalina de CLBC para campo magnético compreendidos entre 1 kOe e 20 kOe



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

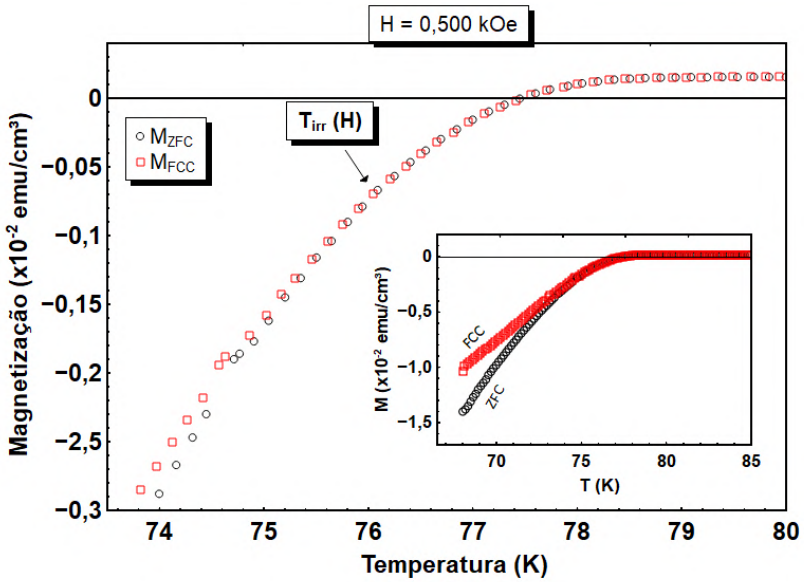
6.3 Comportamento irreversível da magnetização

A partir das medidas de magnetização realizadas segundo os procedimentos ZFC e FCC para a amostra policristalina de $CaLaBaCu_3O_y$, foi possível identificar o limite de irreversibilidade magnética. A análise do comportamento irreversível fornece informações relevantes sobre a dinâmica de vórtices na região mista, contribuindo para uma compreensão mais detalhada dos fenômenos associados a essa zona de coexistência.

A temperatura de irreversibilidade magnética, T_{irr}, é definida como a temperatura na qual as curvas ZFC e FCC se separam, marcando a transição da região reversível para a irreversível. A Figura 67 apresenta o comportamento das curvas de magnetização obtidas pelos procedimentos ZFC e FCC para um campo aplicado de 0,500 kOe. Para facilitar a visualização de T_{irr}, as curvas ZFC e FCC estão representadas em uma escala de temperatura reduzida, enquanto o *inset* mostra o comportamento dessas curvas ao longo de todo o intervalo de temperatura.

Com base na determinação da temperatura de irreversibilidade, T_{irr}, obtida a partir das curvas de magnetização para cada campo magnético aplicado, foi elaborado o perfil da linha de irreversibilidade magnética para o composto em estudo.

Figura 67 – Medidas de magnetização, obtidas pelos procedimentos ZFC e FCC, para um campo magnético aplicado de 0,500 kOe, com indicação da temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr})



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

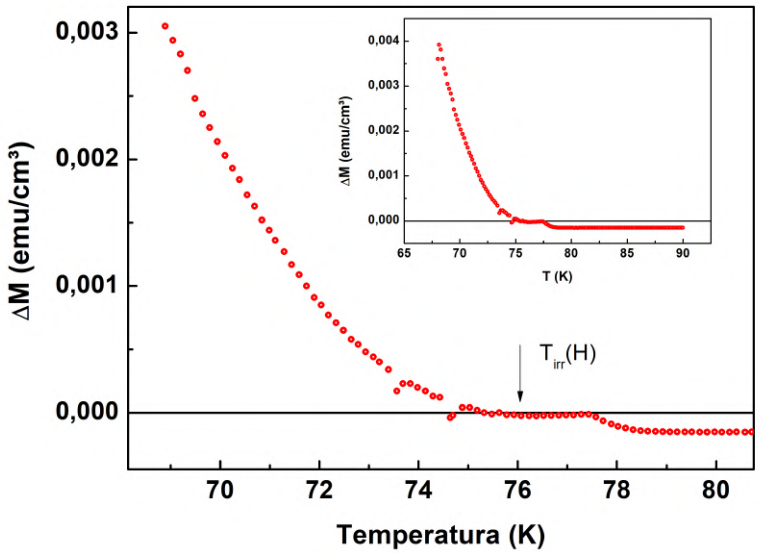
6.4 Determinação da temperatura de irreversibilidade

Para melhorar a precisão na determinação de T_{irr}, foi utilizado o método de subtração das curvas, dado por $\Delta M(T) = M_{FCC}(T) - M_{ZFC}(T)$. Esse procedimento reduz as incertezas associadas ao efeito do gradiente de temperatura.

A temperatura de irreversibilidade, T_{irr}, foi determinada a partir da análise das curvas $\Delta M(T) = M_{FCC}(T) - M_{ZFC}(T)$, sendo adotada como o ponto em que os dados de $\Delta M(T)$ deixam a reta de base zero, correspondente aos dados de magnetização na região reversível, onde as duas curvas se sobrepõem. A Figura 68 apresenta a curva $\Delta M(T)$ para um campo magnético aplicado de H = 0,50 kOe em um intervalo de temperatura reduzida, com a T_{irr} indicada por uma seta. O *inset* da figura mostra a curva $\Delta M(T)$ ao longo de todo o intervalo de temperatura.

O procedimento foi aplicado a diferentes valores de campo magnético, sendo determinada uma T_{irr} para cada valor de campo. Os resultados, incluindo as margens de erro, estão apresentados na Tabela 8

Figura 68 – Curva de ΔM(T) = M_{FCC}(T) - M_{ZFC}(T) para um campo aplicado de 0,50 kOe



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 8 – Temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) para diferentes valores de campo magnético aplicado

$CaLaBaCu_30_y$	
H (kOe)	T_{irr}(H) (K)
0,010	78,85 $\pm 0,23$
0,025	78,64 $\pm 0,13$
0,050	78,45 $\pm 0,16$
0,075	78,20 $\pm 0,21$
0,100	78,00 $\pm 0,40$
0,250	77,20 $\pm 0,24$
0,500	76,09 $\pm 0,52$

$CaLaBaCu_30_y$	
H (kOe)	T_{irr}(H) (K)
0,75	75,22 $\pm 0,46$
1,0	74,50 $\pm 0,58$
2,5	71,30 $\pm 0,60$
5,0	70,57 $\pm 0,52$
7,5	69,60 $\pm 0,61$
10,0	68,12 $\pm 1,00$
20,0	59,54 $\pm 1,60$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

A partir da Tabela 8, observa-se que a temperatura de irreversibilidade magnética (T_{irr}) é influenciada pelo campo magnético aplicado, ou seja, diminui à medida que a intensidade do campo magnético aumenta.

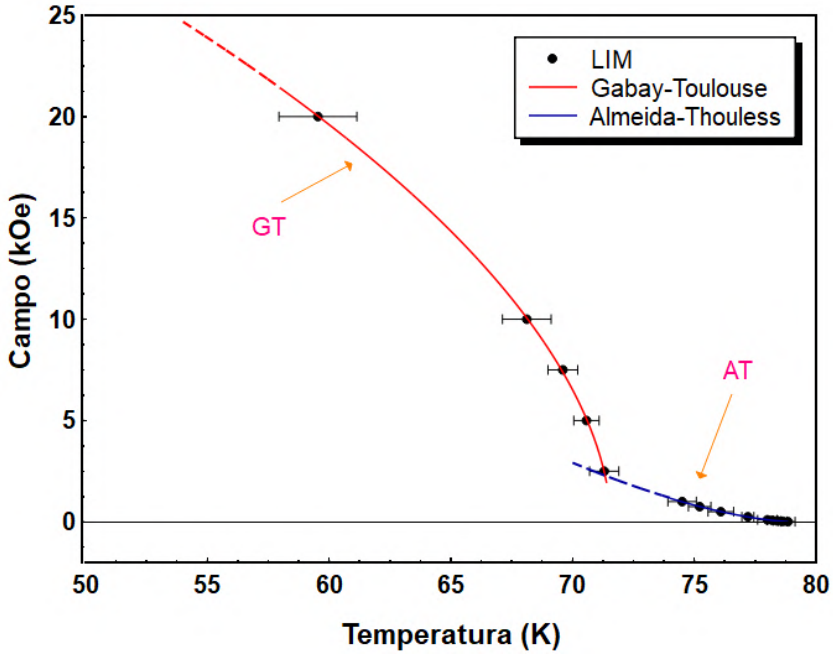
A linha de irreversibilidade magnética (LIM) é obtida ao plotar os dados experimentais de T_{irr} em função do campo magnético aplicado (H) em um diagrama de fase H-T.

6.5 Linha de irreversibilidade magnética (LIM)

O comportamento da linha de irreversibilidade magnética (LIM) foi determinado a partir de 14 pontos experimentais de T_{irr}(H), apresentados na Tabela 8, correspondentes a valores de campo magnético aplicado variando entre 0,010 e 20 kOe.

Na Figura 69, está ilustrado o diagrama de fase H-T, com os pontos representando a linha de irreversibilidade magnética (LIM), enquanto as linhas contínuas indicam o ajuste matemático realizado com base no modelo de vidro supercondutor, conforme discutido no Capítulo 3.

Figura 69 – Linha de irreversibilidade magnética (LIM) para a amostra policristalina do composto $CaLaBaCu_3O_y$



Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os valores de T_{irr} para campos magnéticos baixos são bem ajustados pela lei de potência do tipo Almeida-Thouless (AT). O ajuste da lei de potência do tipo AT aos dados da LIM foi realizado utilizando-se a seguinte equação:

$$H = H_0(1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)})^{\gamma} \tag{29}$$

em que H_0 é o valor do campo magnético quando T = 0 e $T_{irr}(H)$ e $T_{irr}(0)$ são, respectivamente, as temperaturas de irreversibilidade na presença de um campo magnético H e em campo magnético nulo, e γ = 3/2.

A equação 29 ajustou com precisão os dados de T_{irr} (H) da amostra policristalina de CLBC no intervalo de campo magnético até H = 1 kOe. No entanto, observa-se que a linha de irreversibilidade magnética (LIM) segue o comportamento da curva AT para campos superiores a 1 kOe, estendendo-se até 2,5 kOe. Isso indica que o crossover do regime AT não ocorre exatamente em 1 kOe, mas sim em algum ponto entre 1 kOe e 2,5 kOe.

Para valores de campo magnético entre 2,5 kOe e 20 kOe, a linha de irreversi-

bilidade apresenta uma mudança de comportamento, exibindo um encurvamento no sentido oposto à linha AT. Nessa região, a LIM é descrita pela lei de potência do tipo Gabay-Toulouse (GT). O ajuste dos dados da LIM nesta região foi realizado utilizando-se a lei de potência do tipo GT na seguinte forma:

$$H = H_0(1 - \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)})^{\gamma} \tag{30}$$

onde γ = 1/2.

Os parâmetros de ajustes H_0, $T_{irr}(0)$ e γ obtidos com as Equações 29 e 30 para as linhas contínuas representadas na Figura 69, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros de ajuste das linhas AT e GT para uma amostra policristalina de $CaLaBaCu_3O_y$

	H_0 (kOe)	$T_{irr}(0)$ (K)	γ
AT	86,35 $\pm 7,65$	79,08 $\pm 0,04$	1,56 $\pm 0,03$
GT	53,53 $\pm 1,78$	71,57 $\pm 0,03$	0,55$\pm 0,10$

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Os valores obtidos para o expoente γ encontram-se dentro da faixa de erro esperada, estando próximos aos valores previstos teoricamente para ambos os modelos AT e GT.

De acordo com os modelos descritos no Capítulo 3, o modelo de vidro supercondutor, que descreve o comportamento da LIM para este material, destaca a preponderância da dinâmica intergranular de Josephson, na qual são observados efeitos de frustração e desordem resultantes da aplicação do campo magnético.

No Capítulo 5, foi analisado o comportamento microestrutural da amostra de CLBC (1:1:1) por meio das medidas de MEV e DRX. Os resultados obtidos indicam que a amostra exibe características típicas de materiais granulares, as quais podem ser descritas como um conjunto de grãos supercondutores acoplados por junções Josephson.

Quando um campo magnético é aplicado a acoplamentos de grãos supercondutores fracamente acoplados por junções Josephson, ocorre um deslocamento de fase do parâmetro de ordem de Ginzburg-Landau (GL). A desordem de fase, combinada com a multiconectividade dos grãos e o acoplamento de fase conflitante, induz frustração, o que impede a minimização das energias de acoplamento entre todas as junções. Isso resulta em uma degeneração dos mínimos de energia, levando o sistema a se congelar em um estado fundamental altamente degenerado. O campo magnético enfraquece os elos entre os grãos supercondutores, dificultando a fixação do fluxo magnético no agregado de grãos.

Essa relação entre a frustração dos acoplamentos de grãos e a fixação do fluxo

intergranular explica a razão pela qual a dinâmica de fluxo em baixos campos magnéticos e a irreversibilidade magnética apresentam características decorrentes do acoplamento de grãos frustrados.

Dessa forma, o comportamento AT-GT, característico de sistemas desordenados e frustrados, observado pela LIM na região de campos magnéticos investigados, deve-se à dominância do fluxo intergranular de Josephson, sendo uma evidência de um sistema com acoplamento de grãos frustrado.

6.5.1 Comparação com os sistemas Y123 e Y358

Em função da escassez de dados publicados sobre a irreversibilidade magnética do $CaLaBaCu_3O_y$, utilizou-se como base de comparação os sistemas $YBaCu_3O_{7-\delta}$ (Y123) e $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ (Y358) em sua forma policristalina, ambos produzidos pela técnica de sinterização.

Os materiais Y123 e Y358 possuem estrutura cristalina ortorrômbica, enquanto o CLBC(1:1:1) apresenta estrutura tetragonal. Apesar dessa diferença, todos são policristalinos e exibem características granulares. De acordo com a literatura (Vargas; Pimentel jr; Pureur; Téllez; Roa-rojas, 2012), (Vieira, 2004), (Vieira; Pureur; Schaf, 2001), materiais granulares apresentam um comportamento semelhante na linha de irreversibilidade magnética, o que justifica a comparação entre esses sistemas.

Para o sistema Y358, o regime AT persiste até o limite de campo de 1 kOe (Oliveira, 2014). Já no sistema CLBC, a análise do gráfico da linha de irreversibilidade magnética (LIM) revela que o regime AT se estende além de 1 kOe, situando-se em uma faixa de campo entre 1 kOe e 2,5 kOe.

Embora o regime AT no material CLBC se estenda por uma faixa de campo maior, a inclinação da curva é menor em comparação com o sistema Y358. Isso sugere que o crossover do regime AT ocorre em temperaturas mais baixas e pode estar associado ao aumento da granularidade da amostra.

No que diz respeito ao regime GT, observa-se que o composto CLBC apresenta um deslocamento da curva para temperaturas mais baixas em comparação ao material Y358.

Conforme relatado por (Vieira, 2004), a linha de irreversibilidade magnética do sistema Y123 apresenta, além dos regimes AT e GT, um regime de flux creep gigante. A inclinação na LIM apresentada pelo material é superior tanto ao sistema Y358 quanto ao CLBC. No sistema Y123, o crossover do regime AT para o GT também ocorreu em campos até H = 1 kOe, similar ao Y358, e para campos superiores a H = 10 kOe, a LIM passa a apresentar a funcionalidade do flux creep gigante.

De acordo com (Angel bustamante; Gonzalez; Juan feijoo; Ana osorio; Mitrelias; Majima; Barnes et al., 2010), o sistema $LaCaBaCu_3O_7$ (La113) apresenta, no estado misto, um momento magnético inferior ao do Y123, além de decair para zero mais

rapidamente. Essa característica está diretamente relacionada à menor eficiência do La113 em aprisionar vórtices, evidenciando uma interação menos eficaz entre os vórtices e os defeitos estruturais do material.

Assim, embora o CLBC apresente defeitos em sua microestrutura, estes não possuem dimensões comparáveis ao comprimento de coerência (ξ), o que compromete sua eficiência no aprisionamento de vórtices. Como consequência, os vórtices tornam-se mais móveis sob a aplicação de campos magnéticos mais baixos, resultando em uma redução na faixa de irreversibilidade do sistema.

A redução na faixa de irreversibilidade magnética tem implicações diretas na densidade de corrente crítica, pois nesta região J_c pode fluir pelo material sem perdas. Assim, materiais com uma região de irreversibilidade maior são mais propícios para aplicações.

Não foi observado no sistema em estudo o comportamento de flux creep gigante para campos superiores a 10 kOe. Nossa análise está limitada ao campo de 20 kOe, e, portanto, não dispomos de dados suficientes para afirmar que a disposição dos valores de T_{irr}(H) ao longo do diagrama H-T siga um comportamento do tipo GT para campos mais elevados, nem para determinar se o comportamento seguirá a funcionalidade prevista pelo modelo de flux creep gigante.

Para fins de comparação, são apresentados nas Tabelas 10 e 11 os parâmetros H_0 (kOe) e T_{irr}(0) no regime AT e GT, respectivamente, para os sistemas CLBC (1:1:1), Y123 e Y358.

Tabela 10 – Comparação dos parâmetros H_0 (kOe) e T_{irr}(0) no regime AT para os sistemas CLBC (1:1:1), Y123 e Y358.

AT	**CLBC (1:1:1)**	**Y123**	**Y358**
H_0 (kOe)	86,35 $\pm$ 7,65	463 $\pm$ 80	717,88
T_{irr}(0)	79,08 $\pm$ 0,04	93,49 $\pm$ 0,31	93,53 $\pm$ 0,10
Referência	Este trabalho	(Vieira, 2004)	(Oliveira, 2014)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

Tabela 11 – Comparação dos parâmetros H_0 (kOe) e T_{irr}(0) no regime GT para os sistemas CLBC (1:1:1), Y123 e Y358.

GT	**CLBC (1:1:1)**	**Y123**	**Y358**
H_0 (kOe)	53,53 $\pm$ 1,78	48 $\pm$ 8	44,62
T_{irr}(0)	71,57 $\pm$ 0,03	90,97 $\pm$ 0,31	92,46 $\pm$ 0,13
Referência	Este trabalho	(Vieira, 2004)	(Oliveira, 2014)

Fonte: Elaborado pelo autor (2025).

O CLBC apresentou um parâmetro H_0 significativamente menor que os sistemas Y123 e Y358 no regime AT; isso está relacionado à menor inclinação da curva de irreversibilidade. Ou seja, no regime AT, o material CLBC apresenta temperaturas de irreversibilidade baixas, mesmo em campos baixos. Em relação ao regime GT, os valores H_0 apresentados pelos materiais foram bem próximos.

7 CONCLUSÕES

Este trabalho abordou a síntese e a análise do comportamento microestrutural, estrutural e magnético do supercondutor $CaLaBaCu_3O_y$, caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios X e medidas magnéticas.

As conclusões deste trabalho estão organizadas em duas seções: Comportamento estrutural (Seção I) e Comportamento magnético (Seção II).

I. **Comportamento estrutural**

- Através da análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV), observou-se que as amostras 1 e 2 apresentam micrografias semelhantes, evidenciando características típicas de materiais sinterizados, com a presença de grãos pequenos, de formatos irregulares e orientações aleatórias.

- A análise de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) revelou que as amostras em estudo não sofreram contaminação durante a síntese, visto que o espectro de energia exibiu apenas a presença dos elementos desejáveis na composição das amostras (Ca, Ba, La, Cu e O). O espectrograma também indicou a presença de alumínio (Al), atribuída ao cadinho de alumina utilizado na preparação das amostras, além de carbono (C), cuja presença pode ser justificada pelo uso de precursores na forma de carbonatos durante o processo de síntese.

- Os difratogramas de raios X confirmaram o caráter sinterizado das amostras. O difratograma da amostra 1 mostrou uma boa concordância com os resultados experimentais da literatura, cristalizando-se em uma estrutura tetragonal e não exibindo fases de impurezas, como apontado por alguns autores. Os parâmetros de rede obtidos para a amostra 1 foram: a = b = 3,8692 Å e c = 11,6341 Å. O pico de maior intensidade, atribuído ao plano (1 0 3), exibiu um tamanho de cristalito estimado de 30,37 nm.

- O difratograma da amostra 2 revelou, além da fase tetragonal, picos correspondentes a uma outra fase. Utilizando o método de refinamento de Rietveld, foram obtidos os parâmetros de rede da fase principal (tetragonal) para a amostra 2, os quais são: a = b = 3,8731 Å e c = 11,6360 Å. Além disso, foi identificada a fase secundária presente na amostra, sendo esta CaO, com uma porcentagem de fase presente na amostra equivalente a 22,71 %. Vale ressaltar que essa fase não é uma impureza, mas decorre da não reação completa de alguns precursores durante a preparação da amostra. O pico de maior intensidade, correspondente ao plano (1 0 3), apresentou um tamanho de cristalito estimado de 48,53 nm.

II. **Comportamento magnético**

- Por meio do estudo do comportamento magnético do supercondutor CLBC, realizado por medidas de momento magnético segundo o procedimento ZFC (M_{ZFC}), em função da temperatura, observou-se o efeito de blindagem diamagnética, que diminui quando são aplicados campos magnéticos superiores a H = 100 Oe. Como esse campo é relativamente baixo, isso implica que a região Meissner do material é pequena, permitindo que o fluxo magnético penetre facilmente no volume do supercondutor em sua região mista ($H_{c1} < H < H_{c2}$).

- O comportamento de M_{ZFC} em função do campo magnético aplicado para temperaturas próximas a T_c apresentou uma relação linear com o campo aplicado até cerca de 100 Oe. Esse resultado sugere que o campo $H_{c1}(0)$ para a amostra policristalina de $CaLaBaCu_3O_y$ é da ordem de 100 Oe.

- O efeito Meissner apresentou dependência com o campo aplicado, como era esperado para materiais granulares. Observou-se que acima de 250 Oe, o material passou a exibir um enfraquecimento na resposta diamagnética, resultante do aprisionamento do fluxo magnético na amostra.

- A temperatura crítica de transição supercondutora (T_c) do material foi determinada a partir de medidas de momento magnético, utilizando o procedimento ZFC, e apresentou um valor de T_c = 79,12 K.

- A partir da temperatura de irreversibilidade, T_{irr}, obtida para cada campo magnético aplicado, determinou-se a linha de irreversibilidade magnética (LIM). O comportamento apresentado pela LIM foi interpretado segundo o modelo de vidro supercondutor. Na região de baixos campos, a LIM foi ajustada pela lei de potência do tipo Almeida-Thouless (AT) até o limite de

campo H = 1 kOe, onde, a LIM passa para um novo regime, além do qual a LIM transita para um novo regime, sendo ajustada pela lei de potência do tipo Gabay-Toulouse (GT). Essa característica da linha de irreversibilidade foi identificada como típica de supercondutores granulares. O comportamento AT-GT da linha de irreversibilidade magnética implica que o sistema supercondutor em estudo é desordenado e frustrado, evidenciando uma dinâmica de fluxo de Josephson intergranular dominante, uma vez que a amostra estudada é granular e o acoplamento entre os grãos supercondutores ocorre por meio de ligações fracas. Devido à escassez de dados sobre o comportamento da LIM do material CLBC na literatura, os resultados obtidos foram comparados com o relatado para os supercondutores policristalinos $YBaCu_3O_{7-\delta}$ (Y123) e $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$ (Y358). Observou-se que a LIM do CLBC apresenta uma região irreversível menor em comparação aos sistemas Y123 e Y358, além de um deslocamento para temperaturas de irreversibilidades mais baixas. O regime AT se estende por uma faixa de campos maiores, com a transição para o regime GT ocorrendo em campos superiores ao relatado pelo Y123 e Y358.

Através deste trabalho, foi possível compreender, de forma mais clara, o comportamento magnético do $CaLaBaCu_3O_y$, até então pouco explorado. Além disso, o estudo estrutural do material permitiu relacionar esse comportamento magnético com as características estruturais observadas. Os resultados obtidos na caracterização das amostras proporcionaram uma visão mais abrangente das melhorias necessárias para a obtenção de um material mais otimizado. Testes futuros, envolvendo alterações nas técnicas de preparação do material, bem como variações na estequiometria do oxigênio e dos cátions, poderão contribuir ainda mais para o entendimento das propriedades do $CaLaBaCu_3O_y$.

REFERÊNCIAS

ABRIKOSOV, A. A. On the magnetic properties of superconductors of the second group. **Soviet Physics-JETP**, [S.l.], v. 5, p. 1174–1182, 1957.

ALMEIDA, J. R. de; THOULESS, D. J. Stability of the Sherrington-Kirkpatrick solution of a spin glass model. **Journal of Physics A: Mathematical and General**, [S.l.], v. 11, n. 5, p. 983, 1978.

ANDERSON, P. W.; KIM, Y. Hard superconductivity: theory of the motion of Abrikosov flux lines. **Reviews of modern physics**, [S.l.], v. 36, n. 1, p. 39, 1964.

ANGEL BUSTAMANTE, D.; GONZALEZ, J.; JUAN FEIJOO, L.; ANA OSORIO, A.; MITRELIAS, T.; MAJIMA, Y.; BARNES, C. H. et al. Magnetic properties of the superconductor $LaCaBaCu_3O_7$. **The Open Superconductors Journal**, [S.l.], v. 2, n. 1, p. 19–27, 2010.

AWANA, V.; NARLIKAR, A. Physical characterization of pure and substituted tetragonal $LaBaCaCu_3O_{7-\delta}$ superconductor. **Modern Physics Letters B**, [S.l.], v. 15, n. 14, p. 415–453, 2001.

BEAN, C. P. Magnetization of hard superconductors. **Physical review letters**, [S.l.], v. 8, n. 6, p. 250, 1962.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. **Zeitschrift für Physik B - Condesed Matter**, [S.l.], v. 64, p. 189–193, 1986.

BERASTEGUI, P.; ERIKSSON, S.-G.; JOHANSSON, L.; KAKIHANA, M.; OSADA, M.; MAZAKI, H.; TOCHIHARA, S. A Neutron Diffraction Study of Ca Doped and Oxygen Deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.l.], v. 127, n. 1, p. 56–63, 1996.

BJRNHOLM, T.; SCHULLER, I.; EARLY, E.; MAPLE, M.; WUYTS, B.; VANACKEN, J.; BRUYNSERAEDE, Y. Superconductivity and oxygen ordering in $CaBaLaCu_3O_{7-\delta}$. **Physical Review B**, [S.l.], v. 41, n. 16, p. 11154, 1990.

BUSTAMANTE, D. A.; BELLIDO, Q. R.; DE LOS SANTOS, V. L.; GONZÁLEZ, J. Preparation and characterization of the superconductor $CaLaBaCu_{2.8}(BO_3)_{0.2}O_{6.4}$ compound. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 408, p. 884–885, 2004.

CAVA, R.; HEWAT, A.; HEWAT, E.; BATLOGG, B.; MAREZIO, M.; RABE, K.; KRAJEWSKI, J.; PECK JR, W.; RUPP JR, L. Structural anomalies, oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $YBa_2Cu_3O_x$. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 165, n. 5-6, p. 419–433, 1990.

CHEN, C.; WONDRE, F.; WANKLYN, B.; HODBY, J.; RYAN, J. Phase diagram, crystal growth and superconductivity of $CaLaBaCu_3O_{7-Y}$ crystal. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, [S.l.], v. 10, p. 581–584, 1999.

CHMAISSEM, O.; ECKSTEIN, Y.; KUPER, C. Structure and a bond-valence-sum study of the 1-2-3 superconductors $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_y$ and $YBa_2Cu_3O_y$. **Physical Review B**, [S.l.], v. 63, n. 17, p. 174510, 2001.

CLARKE, J.; BRAGINSKI, A. I. Fundamentals and technology of SQUIDs and SQUID systems. **(No Title)**, [S.l.], 2004.

CULLITY, B. D.; SMOLUCHOWSKI, R. Elements of X-ray Diffraction. **Physics Today**, [S.l.], v. 10, n. 3, p. 50–50, 1957.

CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to superconductivity and high-Tc materials**. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 1992.

DE LEEUW, D.; MUTSAERS, C.; VAN HAL, H.; VERWEIJ, H.; CARIM, A.; SMOORENBURG, H. Properties of the tetragonal superconductor $CaBaLaCu_3O_x$. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 156, n. 1, p. 126–132, 1988.

DE LOS SANTOS, V. L.; BUSTAMANTE, D. A.; FLORES, S. J.; GONZALEZ, G. J. C. Preparation and characterization of the superconductor $CaLaBaCu_{2.8}(PO_4)_{0.2}O_{6.2}$ compound. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 408, p. 44–45, 2004.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.

Doutorado em Ciências — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

EBNER, C.; STROUD, D. Diamagnetic susceptibility of superconducting clusters: Spin-glass behavior. **Physical Review B**, [S.l.], v. 31, n. 1, p. 165, 1985.

FEIJOO, J.; BUSTAMANTE, A.; DE LOS SANTOS, L.; WILLIEMS, B.; OSORIO, A.; GONZÁLEZ, J. Correlación entre la estructura cristalina y la T_c en un superconductor de óxido de cobre: el caso $CaLaBaCu_3O_y$. **Revista de la Sociedad Química del Perú**, [S.l.], v. v.76, n. n.1, p. 43–53, 2010.

FISHER, M. P. Vortex-glass superconductivity: a possible new phase in bulk high-T c oxides. **Physical review letters**, [S.l.], v. 62, n. 12, p. 1415, 1989.

GABAY, M.; TOULOUSE, G. Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings. **Physical Review Letters**, [S.l.], v. 47, n. 3, p. 201, 1981.

GOLDSCHMIDT, D.; DIREKTOVITCH, Y.; KNIZHNIK, A.; ECKSTEIN, Y. Doping in isoelectronic cuprate superconductors. **Physical Review B**, [S.l.], v. 51, n. 10, p. 6739, 1995.

GOLDSCHMIDT, D.; KNIZHNIK, A.; DIREKTOVITCH, Y.; REISNER, G.; ECKSTEIN, Y. Variation of T_c and resistivity in charge-compensated $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O-y$. **Physical Review B**, [S.l.], v. 49, n. 22, p. 15928, 1994.

GOLDSCHMIDT, D.; REISNER, G.; DIREKTOVICH, Y.; KNIZHNIK, A.; GARTSTEIN, E.; KIMMEL, G.; ECKSTEIN, Y. Internal charge transfer in tetragonal superconductor $(Ca_xLa_{1-x})(Ba_{1.75-x}La_{0.25+x})Cu_3O_y$. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 217, n. 1-2, p. 217–221, 1993.

GOLDSCHMIDT, D.; REISNER, G. M.; DIREKTOVITCH, Y.; KNIZHNIK, A.; GARTSTEIN, E.; KIMMEL, G.; ECKSTEIN, Y. Tetragonal superconducting family $(Ca_xLa_{1-x})(La_{0.25+x}Ba_{1.75-x})Cu_3O_y$: The effect of cosubstitution on the transition temperature. **Phys. Rev. B**, [S.l.], v. 48, p. 532–542, 1993.

GUNASEKARAN, R.; YAKHMI, J.; IYER, R. On the evolution of superconductivity in $La_{1.5-x}Ba_{1.5-x}Ca_{2x}Cu_3O_{7-\delta}$ (0.0 x 1.0). **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 208, n. 1-2, p. 143–148, 1993.

HNEDA, M. L. ESTUDO DE PROPRIEDADES ELéTRICAS DO SISTEMA SUPERCONDUTOR $YBa_2Cu_{2.985}Fe_{0.015}O_{7-\delta}$. **Publicatio UEPG: Ciências Exatas e da Terra, Agrárias e Engenharias**, [S.l.], v. 17, n. 2, p. 133–133, 2011.

KAREN, P.; FJELLVÅG, H.; KJEKSHUS, A.; ANDRESEN, A. Lanthanum substitution for barium in $YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$. **Journal of Solid State Chemistry**, [S.l.], v. 93, n. 1, p. 163–172, 1991.

KATANO, S.; YAMAYA, K.; FERNANDEZ-BACA, J.; FUNAHASHI, S. Crystal structure of the tetragonal superconductor $CaLaBaCu_3O_x$ (6.69 x 6.94). **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 217, n. 1-2, p. 73–78, 1993.

KELLER-BEREST, F.; MEGTERT, S.; COLLIN, G.; MONOD, P.; RIBAULT, M. The $(Y_{1-x}Ca_x)(Ba_{2-x}La_x)Cu_3O_7$ system and the pseudo $CaBaLaCu_3O_7$. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 161, n. 2, p. 150–154, 1989.

KNIZHNIK, A.; REISNER, G.; SHTER, G.; GRADER, G.; ECKSTEIN, Y. The variety of T_c values of the 1:2:3 superconductors $(Ca_xLa_{1-x})(La_{0.25+x}Ba_{1.75-x})Cu_3O_y$ having the same overall compositions (x,y). **Superconductor Science and Technology**, [S.l.], v. 17, n. 12, p. 1389, 2004.

KRISHNAN, H.; SANKARANARAYANAN, V.; SRINIVASAN, R. Excess conductivity studies in the paracoherence region in high-temperature superconductors.CaLaBaCuO; CaSmBaCuO; YBaCuO-Ag]. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 194, n. 1/2, 1992.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. [S.l.]: Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.

MANGIN, P.; KAHN, R. **Superconductivity**: an introduction. [S.l.]: Springer, 2016.

MCELFRESH, M. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements. **Quantum Design**, [S.l.], 1994.

MÜLLER, K.; TAKASHIGE, M.; BEDNORZ, J. Flux trapping and superconductive glass state in La_2CuO_{4-y}: Ba. **Physical review letters**, [S.l.], v. 58, n. 11, p. 1143, 1987.

OLIVEIRA, C. P. **Síntese e caracterização do supercondutor $Y_3Ba_5Cu_8O_{18}$.** 2014. Mestrado em Física — Universidade Federal do Pelotas, Pelotas.

ONNES, H. K. The superconductivity of mercury. **Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden**, [S.l.], v. 122, p. 124, 1911.

OSTERMANN, F.; PUREUR, P. **Supercondutividade**. [S.l.]: Editora Livraria da Fisica, 2005.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of diffraction**. [S.l.]: Springer, 2003.

PENG, J. L.; KLAVINS, P.; SHELTON, R. N.; RADOUSKY, H. B.; HAHN, P. A.; BERNARDEZ, L.; COSTANTINO, M. Preparation, characterization, and superconducting

properties of tetragonal $LaBaCaCu_3O_{7+\delta}$. **Physical Review B: Condensed Matter**, [S.l.], v. 39, n. 13, p. 9074–9079, 1989.

PINHEIRO, M. E. **A Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura na Caracterização de amostras texturizadas do Supercondutor YBCO**. 2023. Mestrado em Física — Universidade Federal do Rio Grande, Rio grande.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Applied Crystallography**, [S.l.], v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. Fullprof: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. In: Abstract of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, 1990, Toulouse, France. **Anais...** [S.l.: s.n.], 1990. p. 127.

SATO, Y.; YOSHIOKA, K.; PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M.; TANAKA, Y.; YAMAGUCHI, A.; KATSUMATA, T.; YASUOKA, H. Effects of Ca doping and oxygen ordering in Cu–O chains on the superconducting properties of (CaxLa1- x)(Ba2- x- yLax+ y) Cu3O7+ d prepared by amorphous metal complex method. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 378, p. 160–166, 2002.

SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. **Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse**, [S.l.], v. 1918, p. 98–100, 1918.

SINGH, R.; LAL, R.; UPRETI, U.; SURI, D.; NARLIKAR, A.; AWANA, V.; AGUIAR, J. A.; SHAHABUDDIN, M. Superconductivity in Zn-doped tetragonal $LaBaCaCu_3$ $O_{7-\delta}$ systems. **Physical Review B**, [S.l.], v. 55, n. 2, p. 1216, 1997.

UEDA, Y.; KOSUGE, K. A new preparation technique and the superconducting properties of $YBa_2Cu_3O_y$ with various oxygen content. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 156, n. 2, p. 281–285, 1988.

VARGAS, C. P.; PIMENTEL JR, J.; PUREUR, P.; TÉLLEZ, D. L.; ROA-ROJAS, J. Behavior of the irreversibility line in the new superconductor $La_{1.5+x}Ba_{1.5+x-y}Ca_yCu_3O_z$. **Physica B: Condensed Matter**, [S.l.], v. 407, n. 16, p. 3128–3130, 2012.

VARGAS, C. P.; TELLEZ, D. L.; ROA-ROJAS, J. Determining superconducting parameters from analysis of magnetization fluctuation for $CaLaBaCu_3O_{7-\delta}$ superconductor. **Physica B: Condensed Matter**, [S.l.], v. 398, n. 2, p. 301–304, 2007.

Doutorado em Ciências — Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

VIEIRA, V.; PUREUR, P.; SCHAF, J. The effects of Sr and Ca on the magnetic irreversibility and fluctuation conductivity of YBCO-123. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 353, n. 3, p. 241–250, 2001.

YAGI, T.; DOMON, M.; OKAJIMA, Y.; YAMAYA, K. Effect of oxygen deficiency on the normal and superconducting properties of $CaLaBaCu_3O_y$. **Physica C: Superconductivity**, [S.l.], v. 173, n. 5-6, p. 453–457, 1991.

YAO, C.; MA, Y. Superconducting materials: Challenges and opportunities for large-scale applications. **Iscience**, [S.l.], v. 24, n. 6, 2021.

YESHURUN, Y.; MALOZEMOFF, A. Giant flux creep and irreversibility in an Y-Ba-Cu-O crystal: an alternative to the superconducting-glass model. **Physical review letters**, [S.l.], v. 60, n. 21, p. 2202, 1988.

YOUNG, R. A. **The rietveld method**. [S.l.]: International union of crystallography, 1993. v. 5.

ZHOU, W.; WANG, Z. L. (Ed.). **Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM)**. [S.l.]: Springer New York, 2007.