Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Física

Estudo das propriedades magnéticas e resistivas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ supercondutor

Gabriel Cury Perrone

Trabalho de Conclusão de Curso

Porto Alegre, Julho de 2010

Universidade Federal do Rio Grande do Sul Instituto de Física

Estudo das propriedades magnéticas e resistivas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ supercondutor[†]

Gabriel Cury Perrone

Trabalho de conclusão de curso realizado sob orientação do Prof. Dr. Jacob Schaf, apresentada ao Instituto de Física, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Porto Alegre, Julho de 2010

[†]Trabalho parcialmente financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul - FAPERGS

Sumário

Lista de Figuras

1	Intr	odução	p. 2			
2	Características Estruturais e Supercondutoras do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$					
	2.1	Estrutura Cristalina	p. 4			
	2.2	Comprimentos Característicos	p. 5			
	2.3	Defeitos Estruturais	p. 5			
	2.4	Junções Fracas	р. б			
3	Mag	gnetismo do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	p. 7			
	3.1	Os Estados Supercondutores	p. 7			
	3.2	A Estrutura dos Vórtices de Campo Magnético de Abrikosov	p. 8			
	3.3	O Aprisionamento de Fluxo	p. 8			
	3.4	Efeitos Dissipativos	p. 9			
	3.5	Supercondutividade Intergranular	p. 10			
	3.6	Linha de Irreversibilidade Magnética	p. 10			
4	Preparo e Caracterização de Amostras					
	4.1	Preparo de Amostras Policristalinas	p. 12			
	4.2	Preparo de Amostras Monocristalinas	p. 14			
	4.3	Caracterização da Magnetização	p. 17			
		4.3.1 Magnetômetro SQUID	p. 17			

		4.3.2	Montagem da Amostra	p. 18		
		4.3.3	Medidas de Magnetização	p. 18		
	4.4	Caract	erização de Resistividade Elétrica	p. 19		
		4.4.1	Equipamentos de Medida de resistência	p. 19		
		4.4.2	Técnicas de Medida de Resistência	p. 20		
		4.4.3	Montagem das Amostras	p. 21		
		4.4.4	Medida de Resistividade Elétrica	p. 22		
5	Res	ultados	Experimentais	p. 24		
	5.1	Medid	as de Magnetização e LIM	p. 24		
	5.2	Curvas	de Resistência	p. 29		
	5.3	Consid	lerações Finais	p. 32		
R	Referências Bibliográficas					

Lista de Figuras

2.1	Representação da estrutura do $YBa_2Cu_3O_7^{[3]}$	p. 5
4.1	Curva de temperatura para reação de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino	p. 13
4.2	Curva de temperatura para sinterização de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino	p. 14
4.3	Esquema de montagem do forno para produção de monocristais por autofluxo	p. 15
4.4	Curva de temperatura para formação de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino	p. 15
4.5	Curva de temperatura para oxigenação de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino	p. 16
4.6	Esquema de montagem eletrônico para medidas de resistência no criostato com bobina de cobre	p. 20
4.7	Amostra com contatos	p. 22
5.1	Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 1.10 ⁻³ T	p. 25
5.2	Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 5.10 ⁻² T	p. 25
5.3	Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 4.10 ⁻¹ T	p. 26
5.4	Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 1 T .	p. 26
5.5	Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 57 .	p. 27
5.6	Linha de Irreversibilidade Magnética do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino	p. 27
5.7	Linha de Irreversibilidade Magnética do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em Baixos Campos	p. 28
5.8	Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Monocristalino em	
	$1.10^{-3}T$	p. 28
5.9	Curvas de Resistência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino	p. 29
5.10	Detalhe da Transição nas Curvas de Resistência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino	p. 30
5.11	Curvas de Resistência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Monocristalino	p. 30

5.12	Detalhe da Transição nas Curvas de Resistência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristal-			
	ino e Monocristalino	p. 31		
5.13	Comparação das Temperaturas de Resistência Nula e de Irreversibilidade			
	Magnética do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino na Presença de Campo	p. 33		

1 Introdução

O $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é um dos materiais mais estudados atualmente por ser um supercondutor cerâmico de alta temperatura crítica, chegando a apresentar resistência elétrica nula e diamagnetismo perfeito abaixo de 92K. Isto possibilita a existência de supercondutividade a temperatura de nitrogênio líquido, facilitando sua utilização com baixo custo.

Neste trabalho são analisadas as propriedades de magnetização, irreversibilidade magnética e resistividade elétrica do material, visando analisar os efeitos da granularidade supercondutora sobre as mesmas. Para isso foram preparadas amostras policristalinas e monocristalinas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, suas características foram analisadas e as suas diferenças comparadas.

A diferença básica das amostras policristalinas e monocristalinas é a sua granularidade estrutural. Mas as características granulares não dependem apenas da cristalinidade da amostra. Como o comprimento de coerência do parâmetro de ordem de Ginsburg-Landau é pequeno, defeitos na rede podem levar uma amostra monocristalina a ter características de granularidade supercondutora. Para evitar tais efeitos foram utilizados somente monocristais muito limpos e que não apresentam granularidade supercondutora.

Um dos focos deste trabalho é analisar a irreversibilidade magnética do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ em campo magnético constante e temperatura variável. Essa é a propriedade do material de não restaurar sua magnetização original após uma variação de parâmetros. Analisando a linha de irreversibilidade, definida pelo campo magnético aplicado sobre a amostra contra a temperatura abaixo da qual a magnetização apresenta irreversibilidade, podemos inferir sobre a dominância dos efeitos intragranulares ou intergranulares. Esse fator traz informações úteis sobre os mecanismos de aprisionamento do campo magnético aplicado na amostra e pode diferir para as amostras monocristalinas e policristalinas. Além disso, a partir da linha de irreversibilidade magnética, podemos saber para quais condições de campo magnético e temperatura haverá supercorrente, ou seja, para quais condições haverá transporte sem dissipação de energia.

O objetivo deste trabalho é analisar as amostras do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ nas suas formas monocristalina

e policristalina, verificando suas propriedades resistivas e magnéticas em função da temperatura e campo magnético aplicado. Com base nos resultados podemos analisar os mecanismos de aprisionamento de campo dominantes de acordo com a granularidade da amostra, separando os efeitos intragranulares, como a rede de vórtices de Abrikosov, e intergranulares, como as junções de Josephson, e observar os efeitos causados pelas diferenças estruturais das amostras.

2 Características Estruturais e Supercondutoras do YBa₂Cu₃O_{7-δ}

Em 1987, Wu e colegas desenvolveram o supercondutor YBaCuO^[1]. Este material foi responsável por um enorme salto na temperatura crítica dos supercondutores, subindo de 40 K para aproximadamente 92 K; acima da temperatura do nitrogênio líquido. A partir do estudo do YBaCuO multifásico composto por $Y_{1.2}Ba_{0.8}CuO_{4-\delta}$ e $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; descobriu-se que era a segunda a responsável pela supercondutividade^[2]. Desde a sua descoberta, este material vem sendo exaustivamente estudado, os motivos que levam a este estudo são a alta temperatura crítica, alta corrente crítica e campo crítico; ressaltando sua importância tecnológica. Para a pesquisa básica, o desenvolvimento de amostras supercondutoras monofásicas nos permite estudar os mecanismos da supercondutividade neste material, que até hoje não são claros.

2.1 Estrutura Cristalina

O $YBa_2Cu_3O_7$ supercondutor possui estrutura cristalina ortorrômbica^[3], como na figura 2.1, com os seguintes parâmetros de rede: a = 0,382nm, b = 0,389nm e c = 1,169nm. Sendo formado por dois planos de $Cu - O_2$ separados por um plano constituido por íons de ítrio, e este conjunto se repete ao longo do eixo c, separado por camadas de cadeias de Cu - O e BaO. Nessa estrutura, sabe-se que a camada condutora é formada pelos planos $CuO_2 - Y - CuO_2$; enquanto os planos de CuO - BaO - CuO servem como reservatório de cargas. A estrutura apresentada é o limite do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ para δ tendendo a zero, o que é muito difícil de criar experimentalmente; mas para δ entre zero e 0.18, a temperatura crítica se mantém quase constante.



Figura 2.1: Representação da estrutura do $YBa_2Cu_3O_7^{[3]}$

2.2 Comprimentos Característicos

Existem dois comprimentos característicos importantes para a supercondutividade: o comprimento de penetração de London (λ_L), e o comprimento de coerência (ξ_0). O primeiro representa a distância que um campo magnético penetra em um material supercondutor, já o segundo nos dá a extensão espacial da ordem supercondutora. Esses valores são bem conhecidos para o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ e possuem anisotropia devido à estrutura planar do sistema. O comprimento de penetração no plano $ab^{[4]}$ é dado por λ_{ab} 140*nm*, cerca de cinco vezes menor que a penetração no eixo $c^{[4]}$, dada por λ_c 700*nm*. O comprimento de coerência no plano ab é ξ_{ab} 1,4*nm*^[4], enquanto no eixo *c* chega apenas a ξ_c 0,15*nm*^[4]. Esses comprimentos mostram que o campo tem mais facilidade para penetrar na direção *c*, enquanto a supercondutividade é maior no plano *ab*. Isso ocorre porque, como foi discutido anteriormente, a supercondutividade se dá nos planos $CuO_2 - Y - CuO_2$.

2.3 Defeitos Estruturais

Conforme mostrado na seção anterior, o comprimento de coerência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é da mesma ordem de grandeza do tamanho da cela unitária, portanto as imperfeições da rede

são muito relevantes. Em fronteiras de grãos e defeitos, assim como na superfície externa, a coerência da supercondutividade cai abruptamente, causando alguns efeitos que serão vistos ao longo do trabalho. Existem três níveis de defeitos presentes nos supercondutores:

- Microscópicos: Também denominados efeitos locais; são impurezas, vacâncias de oxigênio, desordem química, etc.. Esses efeitos são basicamente intrínsecos ao YBa₂Cu₃O_{7-δ}.
- Mesoscópicos: Efeitos estendidos, caracterizam as maclas, falhas de empilhamento, deslocações ou defeitos colunares introduzidos por bombardeamento iônico.
- Macroscópicos: São as fronteiras de grãos, fases alternativas, precipitados ou poros.

2.4 Junções Fracas

Em amostras policristalinas, criadas pelo método de reação em sólido, a orientação dos grãos é aleatória. A desordem estrutural desse sistema é da mesma ordem de grandeza que o comprimento de coerência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; essa situação é desfavorável, pois resulta na supressão da supercondutividade entre os grãos. Dizemos, devido a isso, que existe um fraco acoplamento entre os grãos de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, gerando uma baixa corrente crítica J_c , que é diminuída pela presença de campo magnético.

As evidências dessas junções fracas aparecem quando tratamos da resistividade desse material em presença de campo magnético. A transição resistiva do supercondutor se dá claramente em duas etapas. Na primeira etapa os grãos se tornam supercondutores, ocorrendo uma queda brusca na resistência do material; na segunda etapa, os grãos se acoplam por efeito de proximidade, o qual permite o tunelamento, reduzindo a resistividade a zero. É na segunda etapa que a influência do campo magnético é mais evidente, pois com o aumento deste torna-se mais difícil estabelecer o acoplamento.

Esse efeito também pode ocorrer em amostras monocristalinas, desde que estas apresentem inomogeneidades ou defeitos de rede, que causam descontinuidade no ψ supercondutor e, portanto, granularidade supercondutora.

3 Magnetismo do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Nesse capítulo discutiremos as propriedades magnéticas do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, abordando alguns conceitos básicos e a dinâmica de fluxo no material. Apresentaremos alguns fenômenos da supercondutividade intragranular e intergranular, assim como uma análise da linha de irreversibilidade magnética LIM.

3.1 Os Estados Supercondutores

A supercondutividade e o campo magnético, no YBCO, são incompatíveis entre si. Onde há campo magnético, é suprimida a supercondutividade e vice-versa. Nos supercondutores do tipo II, como o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, o campo pode penetrar em forma de tubos de fluxo quantizados que destroem ψ ao longo dessa região. Estes supercondutores apresentam três fases distintas: Estado Meissner, Estado Misto e Estado Normal.

O Estado Meissner é caracterizado pelo diamagnetismo perfeito, com completa expulsão do fluxo magnético. Ocorre para certas condições de temperatura e campo baixos; pois para campos maiores que um valor crítico H_{c1} , os fluxóides de campo magnético conseguem penetrar o material. Para o campo magnético H, sendo $H_{c1} < H < H_{c2}$, temos o Estado Misto, no qual existem regiões supercondutoras livres de campo e regiões normais, trespassadas por fluxóides na forma de cilindros; os fluxóides são blindados por supercorrentes. Para campos e temperaturas bastante elevados, teremos o Estado Normal, ou porque os tubos de fluxo ocupam todo o volume do material, ou porque a energia térmica é alta demais para a existência de supercondutividade, nessas condições o comprimento de penetração de London se torna infinito e o campo tem liberdade para penetrar o material em sua totalidade.

3.2 A Estrutura dos Vórtices de Campo Magnético de Abrikosov

A penetração de campo magnético em um supercondutor no estado misto se dá através de flúxons quantizados. Cada um desses fluxóides contém apenas um quantum de fluxo, dado por

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2.067.10^{-15} weber.$$

A estrutura do vórtice é um tubo cilíndrico de raio ξ . No núcleo do vórtice o material se encontra no estado normal ($\psi = 0$). O núcleo é circundado por supercorrentes de blindagem que anulam o campo ao longo de uma distância λ , que é o comprimento de penetração. A supercondutividade, ou o parâmetro de ordem, assim como a densidade de superpartículas, varia próximo ao núcleo do vórtice, caindo a zero no centro do cilindro e chegando a um patamar para uma distância ξ do núcleo, onde o campo está totalmente anulado.

Os vórtices interagem entre si por forças de Lorentz através das supercorrentes de blindagem; assim sendo, eles apresentam comportamento repulsivo. Podemos perceber que, para um material homogêneo, o estado de menor energia da rede de vórtices é aquele no qual os vórtices de Abrikosov se distribuem com simetria triangular. A rede formada recebe o nome de Rede de Abrikosov, e a distância entre as linhas é dada por $a_{\Delta} = 1.075 \sqrt{\frac{\Phi}{B}}$. A distribuição intragranular dos vórtices em um supercondutor homogêneo forma uma rede de Abrikosov, que se estabiliza em baixas temperaturas, formando o Sólido de Vórtices de Abrikosov

3.3 O Aprisionamento de Fluxo

O "flux pinning" é o aprisionamento de fluxo nos defeitos da rede cristalina. No centro do flúxon, o parâmetro de ordem é anulado, portanto, é energeticamente favorável que os flúxons se posicionem onde o parâmetro de ordem ψ é deprimido. Por isso os defeitos da rede, onde ψ é naturalmente deprimido, funcionam como centros de aprisionamento de fluxo.

Em um material supercondutor, a existência de alguns flúxons aprisionados é suficiente para que toda a rede seja estabilizada. Caso existam muitos defeitos aleatoriamente distribuídos, pode haver uma distorção e uma amorfização da rede de Abrikosov, formando um vidro de vórtices. O mecanismo de "pinning" pode ser criado artificialmente por modificação estrutural ou de composição química. Entre os métodos existentes está a irradiação, dopagem química e precipitação de fases.

3.4 Efeitos Dissipativos

Quando passamos corrente por um supercondutor no estado misto, ocorre uma interação entre a corrente e os flúxons por meio da força de Lorentz. Essa interação tende a colocar os vórtices em movimento; e esse movimento induz um campo elétrico antiparalelo à corrente, dissipando energia da densidade de corrente aplicada. Nessa situação o supercondutor, mesmo com regiões supercondutoras ligadas, atua como um condutor resistivo. No entanto, se os flúxons estiverem fixos, eles não dissipam energia da corrente. Então, se a força de "pinning" for maior ou igual à força de Lorentz, a dinâmica dos flúxons não torna o material resistivo.

Da relação entre a força de Lorentz, F_L , e da força de "pinning", F_P , podemos deduzir a densidade de corrente crítica, J_c , que é a máxima corrente que não move os flúxons.

$$\vec{F}_P \geqslant \vec{F}_L = \vec{J}x\vec{B} = JB\sin\theta$$

Se o campo está perpendicular à corrente, sin $\theta = 1$ e, portanto,

$$J = \frac{F_L}{B} \le \frac{F_P}{B}$$

ou seja:

$$J_c = \frac{F_P}{B}$$

[5]

O transporte não resistivo depende, então, da temperatura na qual o supercondutor se encontra, do campo magnético aplicado e da densidade de corrente aplicada. Podemos dividir em três os regimes da dinâmica de fluxo: o "flux flow", o "flux flow" termicamente assistido e o "flux creep".

- "Flux Flow": Se J > J_c, então F_L > F_P; o que resulta nos vórtices poderem mover-se e, portanto, o sistema é dissipativo.
- "Flux Creep": Se $J < J_c$, temos $F_L < F_P$; nesse estado os vórtices saltam barreiras de

potencial entre estados metaestáveis.

• "Flux Flow" termicamente assistido: se $J \ll J_c$, temos $F_L \ll F_P$; ou seja, os vórtices não são livres para se mover, lembrando o "flux creep", mas tem a assistência da energia térmica para saltar estatisticamente as barreiras de "pinning".

3.5 Supercondutividade Intergranular

Quando temos dois supercondutores separados por uma fina barreira normal ou isolante, pode ocorrer tunelamento de pares de Cooper entre os dois supercondutores. Esse efeito é conhecido como efeito Josephson. O tunelamento ocorre porque os parâmetros de ordem dos supercondutores penetram a barreira, desde que essa seja suficientemente fina, se sobrepondo e impedindo a função de onda supercondutora de se anular na barreira. A ocorrência da pene-tração se chama efeito de proximidade^[6].

Nessa parte intergranular, existe uma máxima densidade de corrente J_{0J} chamada corrente crítica de Josephson; se uma densidade de corrente maior que J_{0J} passa pela junção, é criada uma diferença de potencial, tornando a barreira dissipativa. Essa densidade de corrente crítica diminui com o aumento da densidade de flúxons magnéticos na barreira, pois o potencial vetor do campo causa deslocamento da fase do ψ , diminuindo a amplitude da superposição.

Como o acoplamento intergranular é mais fraco que a parte intragranular, o campo magnético penetra mais facilmente na região entre os grãos. O "pinning" nessas regiões depende da geometria da amostra, assim como do caráter inomogêneo das junções. Podem, então, ser definidas temperaturas críticas, correntes críticas e campos críticos para a região intergranular; condições para as quais existe transporte de corrente sem resistência nessa região, pois se a parte intergranular do material não for supercondutora, haverá resistência elétrica, mesmo que os grãos estejam no estado supercondutor.

3.6 Linha de Irreversibilidade Magnética

A irreversibilidade magnética ocorre devido ao movimento viscoso dos flúxons de campo magnético no material. O aumento de temperatura cede energia para o sistema, diminuindo as barreiras energéticas de "pinning", facilitando a movimentação dos vórtices. A linha de irreversibilidade magnética é definida pelo campo aplicado em função da temperatura abaixo da qual há irreversibilidade magnética. A LIM divide o diagrama H-T dos supercondutores tipo II em duas regiões. A fase mista fica dividida entre duas partes: abaixo da LIM, onde os vórtices não se movem livremente, o comportamento é irreversível; e acima da LIM, onde os flúxons podem se movimentar livremente, com comportamento reversível, chamado Líquido de Vórtices. Fica claro que acima da linha de irreversibilidade magnética não podem haver supercorrentes.

No $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a irreversibilidade magnética apresenta anisotropia planar^[7]. Devido à estrutura do material, apresentada anteriormente, se incidimos o campo ao longo do plano *ab*, os flúxons se distribuem nas camadas isolantes, pois estas minimizam a energia da fase mista. As camadas isolantes funcionam como junções de Josephson, nessa situação ocorre um "pinning" intrínseco ao longo do plano *ab*. Se incidimos o campo paralelamente ao eixo *c*, os vórtices se encontrarão nessa direção, em um estado empilhado; o empilhamento ocorre devido à atração dipolo-dipolo entre os vórtices dentro dos planos $CuO_2 - Y - CuO_2$.^[8]

4 Preparo e Caracterização de Amostras

O preparo das amostras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ é simples, mas é diferente as amostras monocristalinas e policristalinas. Neste capítulo serão detalhadas as formas de preparo das amostras utilizadas neste trabalho, assim como os equipamentos e técnicas de análise utilizadas para a caracterização dessas amostras.

4.1 Preparo de Amostras Policristalinas

As amostras policristalinas são feitas por reação em sólido a partir dos seguintes materiais: Y_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO. Seguindo os passos a seguir.

Primeiramente fazemos a estequiometria, ou seja, o cálculo das quantidades relativas dos materiais utilizados para o preparo da amostra. Nesse cálculo devemos descobrir a massa molar de cada material consultando uma tabela periódica. Depois calculamos as massas relativas dos materiais para obtermos a proporção correta de materiais, que é a seguinte: 1 *Y* para 2 *Ba* para 3 *Cu*. Como não são os elementos puros que serão utilizados na reação, devemos calcular a proporção entre os materiais envolvidos, que é a seguinte: 1 Y_2O_3 para 4 *BaCO*₃ para 6 *CuO*. Depois disso devemos calcular a quantidade exata de cada material para obter uma amostra com certa massa. A amostra policristalina produzida neste trabalho possuía 1*g* e, portanto, foram utilizadas 151, 3*mg* de Y_2O_3 ; 528, 9*mg* de *BaCO*₃ e 319, 8*mg* de *CuO*.

Antes da pesagem dos pós para a devida mistura, devemos realizar a secagem destes, pois eles absorvem a umidade do ar e, assim sendo, estaríamos pesando água junto com o material. Este passo é crucial devido ao fato de que o $BaCO_3$ é hidrofílico, absorvendo grandes quantidades de água. O processo de secagem é simples, botamos os pós em uma estufa a uma temperatura próxima a $150^{\circ}C$ e deixamos por uma a duas horas, garantindo que a água evapore e que o pó que será logo pesado possui apenas o material desejado.

Logo após a secagem, os materiais devem ser pesados, para não absorver água e fazer uma pesagem confiável. Nesta etapa utilizamos uma balança digital, com precisão de $10^{-4}g$, ou seja quatro ordens de grandeza menor do que a massa que desejávamos pesar. É importante que este passo seja realizado com cuidado, sem que ocorra mistura dos materiais antes que cada um deles esteja corretamente e precisamente pesado.

Após a pesagem, os materiais são misturados em um almofariz de ágata, o qual não retém resíduos e cuja contaminação é de silicatos, que não são relevantes no preparo do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Os pós devem ser bem moídos e misturados, até adquirir aspecto homogêneo e finura de talco. Não utilizamos peneiras para medir a finura, evitando a contaminação da amostra, pois a peneira tende a reter muitos resíduos. A espessura do pó deve ser mínima para aumentar a área superficial dos materiais, facilitando a reação entre eles.

Depositamos o pó misturado em um cadinho de alumina, onde faremos a reação. Esse cadinho levamos ao forno, que pode ser programado, fazendo a rampa de temperatura mostrada na figura 4.1.



Figura 4.1: Curva de temperatura para reação de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino

Nessa curva, apenas queremos fazer a reação do material, transformando os pós em $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Então apenas levamos a amostra a uma temperatura suficientemente elevada, deixamos por algum tempo e baixamos a temperatura novamente.

O novo material que tiramos do forno já é $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, mas para preparar uma pastilha moemos o pó novamente, para então colocar em uma prensa. Sujeitamos o pó a uma pressão de aproximadamente $800Kgf/cm^2$, para que ele se torne uma pastilha compacta.

Levamos a pastilha ao forno, sobre uma superfície de alumina, realizando a curva de temperatura da figura 4.2.



Figura 4.2: Curva de temperatura para sinterização de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino

Nessa parte do processo, queremos que os grãos se liguem e queremos que o material absorva oxigênio. Então elevamos a temperatura para fazer a sinterização e depois baixamos para $400^{\circ}C$, e então baixamos lentamente para temperatura ambiente, para realizar a oxigenação.

4.2 Preparo de Amostras Monocristalinas

As amostras monocristalinas são feitas por autofluxo a partir dos mesmos materiais apresentados na seção anterior, os passos seguidos são os seguintes.

Calculamos a estequiometria para obter a seguinte proporção: 1 *Y* para 4 *Ba* para 10 *Cu*. Essa não é a proporção do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, mas deve ser usada porque a reação é muito demorada e o óxido de cobre evapora muito, assim como o carbonato de bário. Para obter essas proporções, calculamos as massas usando 1 Y_2O_3 para 8 *BaCO*₃ para 20 *CuO*. Então calculamos a quantidade exata de cada material que queremos utilizar, as amostras monocristalinas produzidas neste trabalho foram feitas a partir de 5*g* de material e, portanto, foram utilizadas 322,52*mg* de Y_2O_3 ; 2324,91*mg* de *BaCO*₃ e 2342,57*mg* de *CuO*.

Fazemos a secagem, pesagem e moagem dos pós da mesma maneira que quando preparamos

as amostras policristalinas; deixamos os pós em uma estufa a $150^{\circ}C$ por duas horas, pesamos o material separadamente e moemos em um almofariz de ágata.

O cadinho de Zircônia que será utilizado deve ser levado ao forno, elevando a temperatura a $1000^{\circ}C$ para limpar o material, evaporando qualquer impureza que pudesse contaminar as amostras. Com o cadinho limpo depositamos o pó na metade superior dele e preparamos o forno como na figura 4.3, depois cobrimos parcialmente o cadinho com um pote de Zircônia e preparamos uma casamata para homogeneizar a temperatura.





Programamos o forno para a curva de temperatura dada na figura 4.4.



Figura 4.4: Curva de temperatura para formação de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino

Neste processo o *CuO* e parte do *BaCO*₃ se liquefazem, dissolvendo o *Y*₂*O*₃, e escorrem para a metade inferior do cadinho, então o *CuO* evapora até atingir a densidade crítica; sobre esse substrato começam a se formar os monocristais de *YBa*₂*Cu*₃*O*_{7- δ}. Ao retirar o cadinho do

forno vemos uma base com os monocristais encravados; é necessário muito cuidado para retirar os monocristais, pois eles são extremamente frágeis. O manuseio dos monocristais não pode ser feito com pinças, para evitar a quebra utilizamos pedaços de papel com a ponta levemente umedecida, assim conseguimos pegar as amostras e manuseá-las.

Os monocristais ainda devem voltar para o forno para a oxigenação, processo em que tentamos saturar a amostra com oxigênio. Nesta etapa posicionamos algumas amostras dentro de uma cápsula de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ policristalino, que vai sobre um disco de alumina, e levamos ao forno. O processo dentro da cápsula minimiza a contaminação, isso se faz necessário porque a amostra ficará muito tempo no forno. As amostras são submetidas à curva de temperatura da figura 4.5.



Figura 4.5: Curva de temperatura para oxigenação de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ monocristalino

Nesta etapa do processo levamos o monocristal à temperatura de $450^{\circ}C$ e baixamos muito lentamente, ao longo de vários dias. Isso é feito para maximizar a absorção de oxigênio e homogeneizar a amostra.

4.3 Caracterização da Magnetização

4.3.1 Magnetômetro SQUID

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura foram feitas em um magnetômetro de SQUID, ou MPMS ("Magnetic Properties Measurement System"), modelo 2000 da "Quantum Design". O SQUID possui precisão de até $5 * 10^{-7} e.m.u$. em susceptibilidade magnética, pode aplicar campos até $5 * 10^4 G$, trabalha com temperaturas entre 2K e 400*K*; podemos variar a temperatura com uma taxa entre 0,01 e 10K/min, a leitura da temperatura é feita com precisão de 0,01K.

O equipamento é composto por uma bomba de vácuo mecânica, câmara criogênica com partições internas, onde colocamos nitrogênio líquido e hélio líquido. Dentro da câmara há uma bobina supercondutora que cria o campo que desejamos, assim como sensores de nível de hélio e de temperatura e aquecedores para o controle da temperatura. Temos uma haste que utilizamos para levar a amostra para dentro da câmara e um sistema de motores que permite movimentar a haste ou girar a amostra. O sistema de medida de magnetização é composto por um gradiômetro com quatro espiras supercondutoras ligadas de uma forma específica, essas espiras estão ligadas a uma outra espira que fica junto com o SQUID dentro de uma cápsula de Nióbio supercondutor. Todas as partes do equipamento são monitoradas e controladas por um computador, então o sistema é automatizado, basta colocar a amostra e programar a seqüência desejada.

O sistema funciona da seguinte forma: criamos um campo magnético com uma bobina supercondutora, a amostra fica magnetizada por esse campo, então passamos ela por dentro de quatro espiras nas quais é criada uma corrente induzida pelo campo da magnetização da amostra; essas espiras estão ligadas à outra espira, em uma câmara isolada, essa espira gera um campo a partir da corrente induzida pela amostra e esse campo é analisado no magnetômetro SQUID. O SQUID é um sistema complicado, formado por um anel no qual entra corrente por um lado e sai pelo outro; quando passamos um campo nesse anel ele causa uma defasagem na corrente que passamos de um lado ao outro do anel, causando interferência; sabendo a defasagem é possível saber o campo que passa dentro do anel.

4.3.2 Montagem da Amostra

A amostra é posicionada no meio de um tubo plástico que vai na ponta da haste citada anteriormente. O tubo deve ser furado em vários pontos para que seja feito vácuo no tubo, e para facilitar a movimentação do gás hélio para um melhor controle de temperatura, assim como para não gerar diferença de pressão dentro do tubo. Devem ser feitos furos nos arredores do porta-amostra, estes funcionam como rebites, prendendo o porta amostra.

Para a montagem da amostra policristalina cortamos uma ponta do tubo plástico com o comprimento levemente maior do que o diâmetro do tubo. Botamos um pequeno pedaço da amostra policristalina, juntamente com algodão, que fixa a amostra, dentro desse pequeno pedaço de tubo, chamado agora de porta-amostra, que colocamos dentro do tubo; ele deve ficar bem justo. Posicionamos o porta-amostra a uma altura específica que foi medida em experimentos anteriores.

Para a montagem da amostra monocristalina utilizamos um pequeno disco de teflon com o mesmo raio do tubo plástico. Fixamos a amostra no disco com graxa de vácuo, que é diamagnética e possui magnetização aproximadamente constante na faixa de temperatura em que trabalhamos. Colocamos o disco dentro do tubo, com sua face perpendicular à direção do campo aplicado, e levamos a uma posição determinada em experimentos anteriores.

O tubo furado e rebitado, para os dois tipos de amostra, é fixado na haste de transporte. Basta inserir a haste na câmara criogênica e realizar a centragem da amostra. A centragem é um procedimento que o equipamento realiza para saber a posição exata da amostra em relação às espiras que medem o sinal desta. Após este procedimento podemos iniciar as medidas.

4.3.3 Medidas de Magnetização

As medidas de magnetização, visando descobrir a temperatura de irreversibilidade magnética para cada campo magnético aplicado, são feitas a partir das curvas ZFC e FC. A curva ZFC ("Zero Field Cooled") é medida baixando a temperatura da amostra na ausência de campo até uma temperatura bem abaixo da temperatura crítica do material; então aplicamos o campo desejado e aumentamos lentamente a temperatura até passar da temperatura crítica, medindo a magnetização da amostra em função da temperatura. A curva FC ("Field Cooled") é medida com o mesmo campo aplicado baixando a temperatura desde acima da temperatura crítica até uma temperatura bem abaixo dela. Comparando as curvas ZFC e FC, obtemos a temperatura na qual as duas se tornam diferentes; essa é a temperatura de irreversibilidade magnética.

Neste trabalho foram feitas várias corridas em temperatura para campos magnéticos fixos diferentes. Para cada medida abaixamos a temperatura até 75*K* sem campo a 10K/min, adicionamos o campo desejado, aumentamos a temperatura até 100K a 1K/min e depois baixamos novamente a temperatura até 75*K* a 1K/min medindo a magnetização de grau em grau. Os campos magnéticos utilizados foram de 10G a $5 * 10^4G$.

4.4 Caracterização de Resistividade Elétrica

4.4.1 Equipamentos de Medida de resistência

As medidas de resistência da amostra policristalina foram realizadas no PPMS ("Physical Property Measurement System") da Quantum Desygn. Nesse equipamento podemos medir a resistência elétrica de materiais em temperaturas de 2*K* a 400*K*, com aplicação de elevados campos magnéticos. O equipamento possui uma câmara criogênica dentro da qual temos: reservatório de hélio líquido, aquecedor e sensores de temperatura para o controle da mesma, bomba de vácuo, bobina supercondutora para criar o campo magnético e plugue para encaixe do porta-amostra; todo o equipamento é controlado por um computador, ou seja, o sistema é automatizado.

As medidas de resistência da amostra monocristalina foram realizadas com o uso dos seguintes equipamentos: um amplificador Lock-in da Stanford Research Systems modelo SR830 DSP, uma Década Digital Indutiva da Electro Scientific Industries, duas fontes de corrente contínua, uma fonte de corrente alternada, três multímetros digitais e um criostato da produzido no laboratório, com bobina de cobre para a criação de campo. Esse equipamento é parcialmente manual, mas permite medidas extremamente precisas de resistência em baixos campos, com a utilização de nitrogênio líquido. A montagem do equipamento é dada na figura 4.6:



Figura 4.6: Esquema de montagem eletrônico para medidas de resistência no criostato com bobina de cobre

4.4.2 Técnicas de Medida de Resistência

A ideia por traz da medida de resistência é passar uma corrente pela amostra e medir a diferença de potencial gerada por essa corrente. A técnica empregada na obtenção de dados no criostato cobre é de ponto zero. Ao fazer a corrida em temperatura, captamos constantemente o sinal da amostra e subtraímos deste um sinal fictício constante, criado pela década; quando estes se anulam, guardamos o valor da década e da temperatura, e mudamos o valor da década. Com o equipamento disponível e com o uso desta técnica, atingimos a precisão de $10^{-8}V$; mas isso com o aumento de cem vezes no sinal da amostra, portanto a precisão na medida de tensão é da ordem de nanovolts. Como o valor armazenado é o da década, devemos fazer um cálculo de proporcionalidade para transformar este valor em potencial; para isso comparamos o valor da amostra para a mesma temperatura.

A medida no criostato com bobina de cobre requer uma série de cuidados. Primeiramente devemos passar uma corrente alternada na amostra; essa corrente é medida a partir da diferença de potencial em uma resistência padrão conectada em série com a amostra. Para a aplicação de campo magnético passamos corrente na bobina que se encontra no criostato. A temperatura

e a sua variação são controladas pelo aquecedor que está próximo da amostra, o aquecedor está ligado a um gerador de rampa que permite variações suaves na aplicação de corrente sobre o aquecedor e a um amperímetro, para visualização da corrente. A temperatura é medida a partir da diferença de potencial em um sensor térmico de platina, que tem relação linear com a temperatura na faixa entre 60*K* e temperatura ambiente. O sinal da corrente aplicada sobre a amostra, o sinal de potencial amplificado da amostra e o sinal da década são captados no lock-in, ligado ao computador. A captação dos pontos e mudança do valor da década são automatizados, os outros controles são manuais.

4.4.3 Montagem das Amostras

A técnica para medida de resistência elétrica utilizada neste trabalho foi a das quatro pontas. Essa técnica consiste em fazer quatro contatos em uma direção, aplicar corrente pelos contatos das extremidades e medir a diferença de potencial nos contatos centrais. Da definição de resistência elétrica temos que R = U/i.

A amostra policristalina foi cortada na forma de um paralelepípedo e foram feitos contatos próximos as extremidades, pois quanto maior a distância entre os contatos de potencial, mais cristais e fronteiras são medidas, fazendo uma média melhor. A amostra monocristalina foi banhada em uma solução de Bromo em Etanol para a lavagem da sua superfície, possibilitando melhor contato com a cola prata.

O preparo inicial das duas amostras é idêntico, diferindo apenas nos passos finais. Primeiramente passamos cola prata nos pontos onde serão feitos os contatos e levamos a amostra ao forno, para fazer a curagem, em $150^{\circ}C$ por três horas. Preparamos um suporte para a amostra, esse é uma chapa de cobre sobre a qual aplicamos uma camada de verniz GE e colamos papel de seda, para isolar; colamos a amostra sobre o suporte com o uso de verniz GE. Lixamos as duas pontas de quatro fios de cobre para retirar o isolante e estanhamos essas pontas. Fazemos os contatos colando os fios na amostra com cola prata onde já havia sido depositada e curada a cola. Fixamos os fios no suporte com verniz, evitando o contato entre eles e minimizando o movimento dos fios nos contatos, que são extremamente frágeis. Deixamos o conjunto sob uma lâmpada incandescente por algumas horas, para secar os contatos. A amostra deve ficar como na figura 4.7.

A resistência da amostra policristalina foi medida no PPMS, então ligamos ela ao "puck",



Figura 4.7: Amostra com contatos

peça que encaixa dentro do criostato, por onde passam os contatos da amostra. O suporte é preso ao "puck" com graxa de vácuo e os fios soldados com estanho nos contatos do "puck". Encaixamos o "puck" em um suporte de teste idêntico ao que temos dentro da câmara criogênica, onde passamos corrente e medimos a diferença de potencial para verificar a qualidade dos contatos. Com todos os contatos em ordem, o "puck" é inserido na câmara criogênica e encaixado no devido lugar. Fechamos o equipamento e basta iniciar a medida.

A resistência da amostra monocristalina foi medida no criostato com bobina de cobre. Nesse equipamento o suporte com a amostra é fixado com graxa de vácuo em um suporte na ponta da cana, juntamente com um sensor térmico de platina, que fica dentro do suporte, e com um aquecedor, instalado do outro lado do suporte. Os fios de contato da amostra são soldados com estanho na cana em posições específicas, para que a leitura dos dados seja feita corretamente. A resistência de contatos e da amostra deve ser medida para verificar a qualidade dos contatos e integridade dos fios dentro da cana.

4.4.4 Medida de Resistividade Elétrica

As medidas são realizadas a campo magnético e corrente elétrica constante, variando a temperatura e medindo a diferença de potencial entre os contatos. Em todas as medidas realizadas no PPMS, passamos uma corrente alternada de 2mA, aplicamos o campo desejado e variamos a temperatura de um ponto em que a resistência seja nula até uma temperatura acima da temperatura crítica do material. Após a medida retiramos a corrente e o campo e baixamos a temperatura novamente. Neste equipamento foram feitas várias medidas em campo fixo e corrente fixa. As medidas foram feitas com campos de zero a $8 \times 10^3 G$, com a temperatura partindo de 40K e subindo lentamente até 110K, enquanto medimos a diferença de potencial entre os contatos da amostra.

As medidas realizadas no criostato são parcialmente manuais e, por isso, muito mais complicadas. A primeira coisa que deve ser feita é medir o sinal puro da amostra em temperatura ambiente, então compensamos ele com o sinal da década. Colocamos a cana no criostato, fazemos vácuo, ligamos os equipamentos e enchemos o criostato com nitrogênio líquido, baixando a temperatura até que a resistência seja nula. Para manter o padrão de medidas, resfriamos a amostra sem campo. Quando em uma temperatura ligeiramente abaixo da temperatura crítica, passamos corrente na bobina para gerar o campo desejado. Subimos lentamente a temperatura em campo constante medindo até uma temperatura acima da transição supercondutora. Retiramos o campo, a corrente da amostra e desligamos os equipamentos de forma adequada. Neste equipamento foram feitas curvas para baixos campos, em temperaturas de 80*K* a 110*K*.

5 Resultados Experimentais

5.1 Medidas de Magnetização e LIM

Obtivemos inúmeras curvas de magnetização ZFC e FC para a amostra policristalina. Para a análise da temperatura de irreversibilidade, T_{irr} , verificamos a diferença entre as curvas ZFC e FC; a T_{irr} é a temperatura onde ocorre a bifurcação, ou seja, onde a diferença deixa de ser nula. É importante observar que pode haver uma pequena diferença devido ao gradiente de temperatura da medida. A temperatura crítica, T_C , é a temperatura na qual o material começa a apresentar diamagnetismo. Plotamos a seguir algumas das curvas, junto à diferença entre as curvas e o zero, utilizados na busca do ponto de irreversibilidade.

A partir da análise do ponto de separação das curvas, montamos a curva de irreversibilidade das figuras 5.6 e 5.7.

O comportamento dessas curvas pode ser separado em três regiões: a região de altos campos, que segue um regime de "flux creep" gigante, com funcionalidade dada por: $H(T) = \beta \{1 - \frac{T_{irr}}{T_C}\}^{1,5}$; a região de campos intermediários, que segue o regime de Gabbay-Tolouse, com a seguinte funcionalidade: $H(T) = \beta \{1 - \frac{T_{irr}}{T_C}\}^{0,5}$; e a região de baixos campos, que segue o regime de Almeida-Toules, com a funcionalidade $H(T) = \beta \{1 - \frac{T_{irr}}{T_C}\}^{1,5}$. O comportamento descrito pela curva de Gabbay-Tolouse é uma das assinaturas da granularidade supercondutora.

Para o monocristal fizemos apenas uma medida de caracterização magnética, mostrada na figura 5.8, com a aplicação de um campo de 10*G*.

O resultado mostra um monocristal de alta qualidade. Essa medida nos permite assumir que esse monocristal se comporta como outros bons monocristais da literatura, sem apresentar granularidade supercondutora.



Figura 5.1: Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 1.10⁻³T



Figura 5.2: Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 5.10⁻²T



Figura 5.3: Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 4.10⁻¹T



Figura 5.4: Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 1T



Figura 5.5: Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em 5T



Figura 5.6: Linha de Irreversibilidade Magnética do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino



Figura 5.7: Linha de Irreversibilidade Magnética do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino em Baixos Campos



Figura 5.8: Curvas ZFC e FC de Magnetização do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Monocristalino em 1.10⁻³T

5.2 Curvas de Resistência

Obtivemos algumas curvas de resistência em função da temperatura para campos magnéticos diferentes com a amostra policristalina, elas estão representadas na figura 5.9, facilitando a comparação. Pode-se ver com mais detalhes a região da transição supercondutora na figura 5.10.



Figura 5.9: Curvas de Resistência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino

Percebe-se que existem duas etapas de transições nessas curvas, sendo uma delas mais sensível ao campo. O que acontece no caso de amostras com granularidade supercondutora é que temos duas regiões com comportamentos diferentes: a intergranular e a intragranular. Como o campo entra com facilidade na região intergranular, mesmo em uma temperatura abaixo da temperatura crítica, os grãos supercondutores estão separados por uma região não supercondutora, havendo resistência. Na região próxima à temperatura crítica há uma variação brusca na resistência, essa se dá porque os grãos deixam de ser supercondutores. O aumento do campo não causa muita variação na temperatura de transição dos grãos, mas causa uma grande variação na temperatura em que a região intergranular permite a passagem de corrente sem dissipação. Essa curva de resistência com a transição em duas etapas é uma característica da granularidade supercondutora.

Para a amostra monocristalina, fizemos apenas duas medidas; uma sem campo e uma com campo de 500*G*; ambas estão na figura 5.11.



Figura 5.10: Detalhe da Transição nas Curvas de Resistência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino



Figura 5.11: Curvas de Resistência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Monocristalino

Na medida sem campo, o pequeno aumento de resistência anterior à transição é fictício; esse erro experimental foi causado por um defeito no programa de obtenção de dados utilizado. Percebe-se que nessa amostra há apenas uma transição, não havendo resistência intergranular pois a amostra não possui granularidade supercondutora. Para facilitar a comparação entre as amostras, as curvas de resistência de ambas, com 0*G* e 500*G*, podem ser observadas na figura 5.12.



Figura 5.12: Detalhe da Transição nas Curvas de Resistência do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino e Monocristalino

5.3 Considerações Finais

A granularidade estrutural e a granularidade supercondutora não são a mesma coisa. Neste trabalho, os monocristais obtidos não apresentaram granularidade supercondutora, mas isso não implica que todos os monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ se comportem da mesma forma. Monocristais de qualidade mais baixa podem apresentar granularidade supercondutora, mostrando características de policristais, como as regiões de Almeida-Toules e Gabbay-Tolouse na linha de irreversibilidade magnética; podem também apresentar a fragilidade da ligação intergranular na presença de campo magnético.

Cruzando os dados de resistência e da irreversibilidade magnética nos policristais observamos que a temperatura máxima para a passagem de corrente sem dissipar energia é bem mais baixa do que a temperatura de irreversibilidade magnética para o mesmo valor de campo aplicado, como vemos na figura 5.13; onde os pontos de resistência nula foram obtidos observando a temperatura máxima para a qual não há resistência. Não foi possível fazer a mesma análise com os monocristais devido à falta de hélio líquido, necessário para as medidas de magnetização e resistência em altos campos; mas o resultado esperado seria que as temperaturas de resistência nula e de irreversibilidade fossem bem mais próximas. A impossibilidade da passagem de corrente sem dissipação acima da linha de irreversibilidade se dá porque nessas condições os flúxons de campo não estão aprisionados, permitindo o movimento destes e, devido a isso, dissipando energia da corrente.



Figura 5.13: Comparação das Temperaturas de Resistência Nula e de Irreversibilidade Magnética do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Policristalino na Presença de Campo

Referências Bibliográficas

1 WU, M. K. Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y - Ba - Cu - O compound system. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 9, p. 908 – 910, Mar. 1987.

2 CAVA, R. J. et al. Bulk superconnductivity at 91K in single phase oxygen-deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$. *Physical Review Letters*, Woodbury, v. 58, n. 16, p. 1676 – 1679, Apr. 1987.

3 JORGENSEN, J. D. Defects and superconductivity in the cooper oxides. *Physics Today*, Woodbury, v. 44, n. 6, p. 34 – 40, June 1991.

4 BATLOGG, B. Physical properties of high-Tc superconductors. *Physics Today*, Woodbury, v. 44, n. 6, p. 44 – 50, June 1991.

5 BEAN, C. P. Magnetization of hard superconductors. *Physical Review Letters*, New York, v. 8, n. 6, p. 250 – 253, Mar. 1963.

6 Jaklevic, R. C. et al. Quantum interference effects in Josephson tunnelling. *Physical Review Letters*, New York, v. 12, n. 7, p. 159–160, Feb. 1964.

7 GAYLE, F. W.; KAISER, D. L. The nature of [001] tilt grain boundaries in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. *Journal of Material Research*, Pittsburg, v. 6, n. 5, p. 908 – 915, May 1991.

8 VINOKUR, V. M.; KES, P. H.; KOSHELEV, A. E. Flux pinning and creep in the very anisotropic high temperature superconductors. *Physica C*, Amsterdam, v. 168, n. $\frac{1}{2}$, p. 29–39, June 1990.

9 V. N. Vieira; Efeito das Substituições Químicas na Irreversibilidade Magnética e Magnetocondutividade do Supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Tese de Doutorado - IF/UFRGS*, Porto Alegre, 2004.