

14/99

Tese de Doutorado

**Análise termobarométrica aplicada à
síntese de supercondutores cerâmicos
de mercúrio.**

Alfredo Gonçalves Cunha

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rio de Janeiro, 1999

À minha família

Agradecimentos

Aqui eu gostaria de expressar meus agradecimentos a todos aqueles que durante esses quatro anos me acompanharam e contribuíram de algum modo para esta tese.

À Prof.a. Elisa Baggio-Saitovitch pela orientação, a aceitação em seu grupo e a confiança depositada em meu trabalho.

Ao Prof. Francisco Guilherme Emmerich pela co-orientação, coordenando meus trabalhos no Laboratório de Materiais Carbonosos.

Ao CBPF por me aceitar no programa de pós-graduação e ao DME.

Ao PICD da UFES pela oportunidade de fazer o doutorado e pela concessão da bolsa e aos funcionários pelo carinho com que cuidaram de tudo durante este período.

A UFES, CAPES, CNPq, FCAA, CVRD, ARACRUZ CELULOSE e CST pelo apoio que têm dado ao laboratório.

Ao Dr. Xavier Obradors pelo convite para trabalhar no Instituto de Ciências de Materiais de Barcelona, o que acabou definindo os rumos da minha tese.

Agradeço de modo especial ao meu grande amigo Marcos Tadeu D. Orlando pela grande ajuda e colaboração durante essa jornada cheia de pressões e explosões.

Aos colegas colaboradores do Instituto de Ciências de Materiais de Barcelona, Augusti Sin Xicola, Salvador Piñol, Alberto Calleja, Vicente e Xavier Granados.

Ao colega Jair Carlos Checom de Freitas pelas medidas termogravimétricas e a convivência nos tempos de república.

Ao amigo Luis Gallego Martinez pela grande ajuda nos ensinamentos com o equipamento de raios-x.

Ao Paulo Martins, Wilson Vanoni e Romeu pelas medidas de raios-x.

A CST, André e Y. Nishida pelo uso do microscópio eletrônico de varredura e as medidas de EDS.

Aos professores e funcionários do CBPF pela disposição em ajudar.

Pela convivência com os colegas do DME, Jorge Luis, Jorge Musa, Sérgio Garcia, Dalber, Shiguelo, Nagamine, Boris Giordanengo, Magda, Suzana, Javier, Alexandre Melo, Marcos Morales, ...

Ao conterrâneo Klinger M. B. Alves pela ajuda na minha ida a Barcelona e aos colegas do departamento de Física da UFES que me apoiaram na saída para o doutorado.

Ao Prof. Eloi pela ajuda na interpretação dos fundamentos da físico-química e aos colegas Antônio Carlos Baratto e Armando Biondo por sugestões de redação da tese.

As secretárias Ana Maria Caldeira, Maria de Lourdes, Célia e Regina pela ajuda constante.

A Miryam Simões, Secretária da pós-graduação, funcionários da Biblioteca e do DME pela ajuda sempre oportuna.

Aos técnicos, Vicente pela ajuda na vidraria, Valmir pelo belo trabalho na oficina mecânica, Antônio Lopes no laboratório, Militão e Vieira na eletrônica.

Aos amigos Henrique Trindade Olinder, Levi e Luiz Antônio de Oliveira pela ajuda nas soldas especiais.

Ao Magno que me deu um grande apoio na oficina mecânica procurando sempre fazer o melhor trabalho possível.

Aqui agradeço de forma especial aos meus familiares, minha esposa e minha filha por entenderem a minha ausência neste tempo.

Resumo

Apresentamos neste trabalho uma nova técnica para se medir a pressão total de gases dentro de uma ampola de quartzo durante a síntese de compostos em altas temperaturas que envolva reações gás-sólido ou gás-líquido. Esta nova técnica foi denominada **análise termobarométrica** (ATB) e foi desenvolvida, originalmente, para medir a pressão dos gases Hg e O₂ durante a síntese de supercondutores cerâmicos de altas temperaturas críticas a base de mercúrio. O uso desta nova técnica permitiu melhorar a qualidade dos supercondutores do tipo **(Hg,Re)Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ}** e, em particular, diminuir o número de tratamentos térmicos para a obtenção da fase única $n = 3$, **(Hg,Re)Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}**, que é a fase mais importante do supercondutor por apresentar a mais alta temperatura crítica ($T_c \approx 133$ K).

Inicialmente, descrevemos as técnicas indiretas já conhecidas para a medida da pressão de vapor de Hg dentro de ampolas de quartzo em altas temperaturas, comentando as suas principais características e desvantagens. A seguir, apresentamos a configuração do medidor de pressão aqui desenvolvido, que permite medir de um modo direto e não intrusivo a pressão dos gases. São mostrados todos os detalhes de construção, teste e calibração do equipamento; e discutidos também os conceitos termodinâmicos que se aplicam ao processo utilizado no medidor.

Apresentamos detalhadamente os procedimentos e os cuidados experimentais necessários para a preparação e estudo do supercondutor **(Hg,Re)Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}** usando o ATB. A investigação foi dividida em quatro estudos principais, sendo que os procedimentos com os cuidados experimentais e os respectivos resultados com suas discussões são apresentados separadamente.

O primeiro estudo pretendeu caracterizar o efeito que a quantidade de material precursor, colocado dentro das ampolas de quartzo, tem sobre a pressão interna. Esse conhecimento é importante para definir os procedimentos mais adequados a serem tomados nos processos de síntese.

O segundo estudo analisa o efeito que o elemento Re pode ter sobre a reação de formação do HgCaO₂, que é a fase competidora mais importante durante a formação do supercondutor estudado. Foi realizada uma investigação minuciosa, substituindo-se Hg

por Re até um percentual de 25%. Este trabalho mostrou que o elemento Re influencia de duas maneiras diferentes a síntese do HgCaO_2 , dependendo do valor da concentração usada.

O terceiro estudo focaliza o efeito que a oxigenação do precursor desempenha na formação do supercondutor. Observou-se que o padrão de comportamento da pressão com a temperatura pode indicar o grau de oxigenação do precursor. Com isto, foi possível otimizar o teor de oxigênio na amostra no sentido de se aumentar a temperatura crítica da fase supercondutora, bem como a qualidade do material produzido.

Em quarto lugar, estudamos o efeito da variação da dopagem de Re (de 0 a 25%) na obtenção do supercondutor, onde foram obtidas sistematicamente amostras com a fase $n = 3$ como predominante. Foi observado que para a otimização do supercondutor, ou seja, para a obtenção de uma fase única $n = 3$, é necessário que se façam diferentes procedimentos de oxigenação dos precursores para as diversas concentrações de Re.

Finalmente, fazemos uma análise comparativa dos diversos resultados. Através do uso da técnica desenvolvida observamos claramente o efeito do Re na síntese do supercondutor, sendo que, através dos gráficos de pressão obtidos com o ATB, determinamos a estreita região de temperatura em que há o favorecimento da síntese do supercondutor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Abstract

We present in this work a new technique to measure the total pressure of gases inside a quartz tube during the synthesis of compounds at high temperatures that involves gas-solid or gas-liquid reactions. This new technique was named **termobaric analysis** (TBA) and it was developed initially to measure the pressure of Hg and O₂ gases during the synthesis of ceramic mercuric based superconductors of high critical temperatures. The use of this new technique allowed us to improve the quality of the superconductors family **(Hg,Re)Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ}**, in particular to decrease the number of thermal treatments to obtain a unique phase $n = 3$, **(Hg,Re)Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}**, which is the most important phase of the superconductor since it displays the highest critical temperature ($T_c \approx 133$ K).

Initially we describe the techniques already known to measure the pressure of Hg vapor inside quartz tubes at high temperatures, discussing their main characteristics. In the following, we present the configuration of the developed pressure meter which allows the measurement, in a direct and not intrusive way, of the gas pressure. All the construction details and the test and calibration of the equipment are shown. We also discuss the thermodynamic concepts that are applied to the process involved.

We describe the procedures and the experimental details for the preparation and study of the superconductor **(Hg,Re)Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}** using the ATB. The investigation was divided in four main parties; the experimental details and the respective results with discussions are presented separately.

The first study aims to determine the effect that the amount of the precursor material inside of the quartz tube has on the internal pressure. This knowledge is important to define the most appropriate procedures to be followed in the synthesis processes.

The second study analyses the effect of Re on the formation reaction of HgCaO₂, which is one of the most important precursors for the formation of the superconductor here considered. A detailed investigation was accomplished substituting Hg by Re from

0 to 25%. This work shows that Re affects the synthesis of the HgCaO_2 in two different ways, depending on the concentration.

The third study searches for the effect that the oxygenation of the precursor plays on the formation of the superconductor. It was observed that the pattern of the pressure variation with the temperature can indicate the degree of oxygenation of the precursor. From this result we are able to optimise the oxygen content in the sample to increase the critical superconductor temperature, as well as the quality of the produced material.

The fourth study is focused on the effect of the level of Re doping (from 0 to 25%) on the superconductor. It was observed that to optimise the superconductor, which means, to obtain only the phase $n = 3$, it is necessary to perform different procedures of oxygenation of the precursors for the different Re concentrations.

Finally, we present a comparative analysis of the several results. Throughout the use of the TBA technique, we have a clear view of the effect of Re on the synthesis of the superconductor, and through the pressure plots obtained with the TBA, we have determined the narrow temperature interval where the synthesis of the superconductor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ is favoured.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vii
Índice	ix
Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas	xix
Capítulo I – Introdução	01
1.1 – Propriedades magnéticas dos supercondutores	02
1.2 – Os supercondutores de alta T_c	06
1.3 – Supercondutores do tipo $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$	08
1.3.1 – Processos de síntese do supercondutor	10
1.3.1.1 – Método comum de encapsulamento (MCE)	12
1.3.1.2 – Método de alta pressão isostática no aquecimento (API)	12
1.3.1.3 – Método de alta pressão e alta temperatura (AP-AT)	13
1.3.1.4 – Controle da síntese	13
1.4 – Objetivos do trabalho	15
Capítulo II - Medida da pressão durante a síntese	16
2.1 – Introdução	16
2.2 – Métodos indiretos para medir a pressão	16
2.2.1 – Resfriamento rápido com nitrogênio líquido	16
2.2.2 – Técnica estática de medida do peso (SWT)	18
2.3 – Método direto para medir a pressão	21
2.3.1 – O Analisador Termobarométrico (ATB) desenvolvido	22

2.3.1.1 – Calibração	26
2.3.1.2 – Teste em vazio	28
2.3.1.3 – Teste de verificação usando HgO	29
2.4 – Fundamentos de Termodinâmica relacionados à medida de pressão	30
2.4.1 – Introdução	30
2.4.2 – A localização dos limites das fases	31
2.4.3 – Diagramas de fases	33
2.4.4 – Potencial químico	35
2.4.5 – Equilíbrio químico	36
2.4.5.1 – Caso geral para uma reação	37
2.4.5.2 – Determinação da equação para a constante de equilíbrio	39
2.4.6 – Equação de van't Hoff	39
Capítulo III – Procedimentos experimentais e técnicas de análise	41
3.1 – Precursores e processos de síntese	41
3.2 – Linhas de investigação	42
3.2.1 – Fator de preenchimento	42
3.2.1.1 – Introdução	42
3.2.1.2 – Preparação dos precursores	43
3.2.2 – Síntese do HgCaO ₂	45
3.2.2.1 – Introdução	45
3.2.2.2 – Preparação dos precursores	45
3.2.3 – Oxigenação do precursor	46
3.2.3.1 – Introdução	46
3.2.3.2 – Preparação dos precursores	47
3.2.3.3 – Análise termogravimétrica	49
3.2.4 – Influência da concentração de Re no Hg _{1-x} Re _x Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+δ}	50
3.2.4.1 – Introdução	50
3.2.4.2 – Preparação dos precursores	51
3.3 – Sistemas de preparação das amostras e sínteses	52
3.3.1 – Oxigenação dos precursores	52
3.3.2 – Síntese dos supercondutores	54
3.4 – Técnicas experimentais de análise	54
3.4.1 – Difração de raios-x	54

3.4.2 – Susceptibilidade magnética AC	54
3.4.3 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e EDS	56
3.4.4 – Análise termogravimétrica	57
Capítulo IV – Resultados e discussão	58
4.1 – Fator de preenchimento	58
4.1.1 – Fator de preenchimento a 825°C	58
4.1.1.1 – Medidas de difração de raios-x	58
4.1.1.2 – Análise da susceptibilidade magnética AC	60
4.1.1.3 – Análise termobarométrica	61
4.1.2 – Fator de preenchimento a 850°C	64
4.1.2.1 – Medidas de difração de raios-x	64
4.1.2.2 – Análise da susceptibilidade magnética AC	65
4.1.2.3 – Análise termobarométrica	66
4.1.3 – Causa de explosões de ampolas	68
4.2 – Formação do HgCaO_2	70
4.2.1 – Medidas de difração de raios-x e perda de massa	70
4.2.2 – Análise termobarométrica	72
4.2.2.1 – Primeira região	74
4.2.2.2 – Região com comportamento linear	76
4.2.2.3 – Região de decomposição do HgCaO_2	78
4.2.2.4 – Cálculo de parâmetros termodinâmicos	78
4.3 – Oxigenação do precursor	82
4.3.1 – Medidas de difração de raios-x	82
4.3.2 – Análise da susceptibilidade magnética AC	84
4.3.3 – Análise termobarométrica	88
4.3.4 – Análise termogravimétrica	93
4.4 – Influência da concentração de Re na síntese do $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$	97
4.4.1 – Medidas de difração de raios-x	97
4.4.2 – Análise da susceptibilidade magnética AC	98
4.4.3 – Análise termobarométrica	100
4.4.4 – Microscopia eletrônica de varredura	102
4.5 – A competição entre a formação da impureza HgCaO_2 e a formação do supercondutor	106

4.5.1 – Efeito do Re na síntese do supercondutor e HgCaO ₂	106
4.5.2 – Comportamento das pressões na temperatura de síntese	108
4.5.3 - Região de formação do supercondutor	110
Capítulo V – Conclusões	112
Referências	115
Produção Científica	119

Lista de Figuras

- 1.1 – Variação da resistência elétrica de uma amostra de mercúrio em função da temperatura, medida por Kamerlingh Onnes em 1911 [2]. 01
- 1.2 – Ilustração do efeito Meissner numa esfera supercondutora. O campo B é expulso do interior da esfera em $T < T_c$ 02
- 1.3 – Variação da magnetização em função do campo magnético em materiais supercondutores: (a) tipo I; (b) tipo II. 03
- 1.4 – Comportamento do campo magnético em um supercondutor do tipo II nas três fases magnéticas. 04
- 1.5 – Variação do campo crítico com a temperatura em supercondutores típicos: (a) Pb, tipo I; (b) Nb₃Sn, tipo II. 05
- 1.6 – Evolução cronológica do T_c nos materiais supercondutores. 07
- 1.7 – Estrutura cristalina do Hg-12(n-1)n para n = 1 - 3. 09
- 1.8 – Estrutura geral dos cupratos supercondutores. 09
- 1.9 – Encapsulamento comum em tubo de quartzo selado em vácuo onde ocorre a decomposição do HgO conforme eq. 1.5. 14
- 2.1 – p_{Hg} em função de $1/T_a$ para Hg-1223, (Hg,Re)-1223, HgCaO₂ puro e contaminado. As linhas são apenas guias para visualização [23]. 17
- 2.2 – Diagrama esquemático da técnica SWT. 19
- 2.3 – Medidas feitas com a técnica SWT mostrando a dependência da massa do vapor de Hg em função do tempo de tratamento: (1) Ba₂CuO_{3+ δ} /HgO (razão molar de 1/0,8) usando o CuO/Cu₂O como absorvedor de O₂, (2) Ba₂CuO_{3+ δ} /HgO (razão molar de 1/0,8) usando o Co₃O₄/CoO como absorvedor de O₂; e a decomposição de uma amostra de HgO. 20
- 2.4 – Gráfico da $p_{\text{Hg}} \times 1/T$ para as amostras (1) e (2) (da Figura 2.3) Ba₂CuO_{3+ δ} /HgO (razão molar de 1/0,8); (3) Ba₂CuO_{3+ δ} /HgO (razão molar de 1/0,7) obtidas por V. A. Ayoshin [26]. 20
- 2.5 – Vista superior do elemento sensor de pressão. Ele é feito a partir de um tubo de quartzo que foi achatado (a) (detalhe da seção transversal) e enrolado em forma de espiral (b), tendo um total de uma volta e meia. A pressão é aplicada na extremidade aberta do tubo

(c). A outra extremidade da espiral é fechada (d) e é soldada a um tubo de quartzo mais fino (e).....	22
2.6 - Vista de cima do medidor de pressão, mostrando a ampola de quartzo (f) ligada à extremidade aberta do tubo sensor de pressão (c). Na extremidade fechada da espiral (d) está ligado um tubo fino de quartzo (e) e na outra extremidade deste tubo está fixado um ímã (h) que fica entre duas sondas de efeito Hall (i). Este dispositivo permite detectar variações de décimos de milímetro na posição do ímã e conseqüentemente detectar pequenas variações devidas à deformação elástica do quartzo provenientes da pressão interna no sensor.	23
2.7 - Medidor de pressão instalado em um forno mufla (k) com dimensões internas de 15 cm x 15 cm x 30 cm. Aqui pode-se observar a posição do termopar (l) dentro de outro tubo de quartzo e ao lado da amostra no analisador termobarométrico (ATB). O elemento sensor de pressão fica à mesma temperatura da amostra enquanto a haste de quartzo (e) leva a informação para fora do forno para ser detectado por um par de sondas de efeito Hall (p). O controle de temperatura do forno possui um termopar independente (o). O fechamento do forno é feito por duas camadas de isolante térmico de modo que permita a instalação do ATB; a primeira barreira é feita de manta kawool (m) e a segunda por placas de Carbonato de Cálcio (n).	24
2.8 - Circuito eletrônico do medidor da pressão e da temperatura. O conjunto da parte (a) fica em uma caixa próxima ao medidor e faz sua ligação com o microcomputador; a parte (b) é o circuito eletrônico com as sondas de efeito Hall que fica na extremidade externa do medidor. Foram usadas duas sondas de efeito Hall modelo UGN3503 ou equivalente (c). O controle de temperatura das sondas está indicado por (e). O termopar que registra a temperatura da amostra está indicado por (f). Os dois multímetros que fazem a leitura da tensão que sai das sondas (d) e da temperatura (g) são conectados a um microcomputador por uma interface RS-232.	25
2.9 – Vista lateral do medidor. O corpo do medidor é feito de um tubo de quartzo de 3 ou 4 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento (q), preenchido com manta kawoll, possuindo três pontos de apoio (s): um dentro do forno, debaixo do sensor; e outros dois do lado de fora próximos da extremidade externa. O sensor é preso ao corpo do medidor em um único ponto indicado por (t). No ponto (u) se introduz a amostra e se faz a selagem do sistema. A abertura do medidor é feita no ponto (v) que fica a aproximadamente 1cm da extremidade aberta da ampola.	26
2.10- Montagem para o levantamento da curva de calibração do medidor de pressão.	27
2.11 - Curva de calibração típica obtida para um ATB.	27

2.12 - Curva $P \times T$ típica de um teste em vazio para se obter o ruído de fundo do aparelho. Nesta medida foram usadas rampas de aquecimento e resfriamento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$	28
2.13 - Curva $P \times T$ da decomposição do HgO . As rampas de aquecimento e resfriamento foram de $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$ e o sistema ficou 1 h na temperatura máxima de 830°C	29
2.14 - Diagrama de fases de uma substância [27].	30
2.15 - Regiões típicas de um diagrama de fase para um sistema com um componente. As linhas representam condições nas quais as duas fases adjacentes estão em equilíbrio [25].	34
3.1 - Esquema do sistema para preparação dos precursores com controle das pressões parciais dos gases.	53
3.2 - Arranjo experimental utilizado nas medidas de susceptibilidade AC.	55
4.1 - Espectros de difração de raios-x obtidos para as amostras supercondutoras tratadas a 825°C por 5 h e com diferentes fatores de preenchimento. Pode-se observar que a fase $n = 3$ precisa de um ff mínimo de $3,1 \times 10^2 \text{ kg}/\text{m}^3$ para se formar.	59
4.2 - Espectros de difração de raios-x para amostras supercondutoras tratadas com diferentes fatores de preenchimento (ff). Pode-se observar que com ff acima de $3,7 \times 10^2 \text{ kg}/\text{m}^3$ a fase $n = 3$ é predominante.	59
4.3 - Susceptibilidade magnética AC de amostras sintetizadas com diferentes fatores de preenchimento.	60
4.4 - Suscetibilidade magnética AC para as amostras com $ff \geq 3,7 \times 10^2 \text{ kg}/\text{m}^3$, onde pode-se observar que o aumento de ff a partir de um certo valor não aumenta a blindagem magnética e nem aumenta a T_c	61
4.5 - Rampas de aquecimento e resfriamento de duas amostras com fatores de preenchimento bem diferentes ($1,7$ e $5,7 \times 10^2 \text{ kg}/\text{m}^3$).	62
4.6 - Pressão a 825°C durante a rampa de aquecimento em função do fator de preenchimento (ff). Observa-se que a partir de um certo valor de ff a pressão deixa de aumentar.	63
4.7 - Espectros de difração de raios-x obtidos para as amostras supercondutoras tratadas a 850°C por 5 h e com diferentes fatores de preenchimento.	64
4.8 - Susceptibilidade magnética AC das amostras sintetizadas a 850°C em função da temperatura para diferentes fatores de preenchimento.	65
4.9 - Curvas $P \times T$, durante aquecimento e resfriamento, para duas amostras sintetizadas a 850°C com fatores de preenchimento bem distintos ($3,8$ e $7,0 \times 10^2 \text{ kg}/\text{m}^3$).	66

4.10 – Comparação da evolução da pressão em função do ff para as duas temperaturas de síntese de 825 a 850°C.	67
4.11 – Síntese de uma amostra supercondutora em que o composto reagiu com a ampola de quartzo provocando a fragilização da parede e o aumento da pressão interna até o rompimento da mesma.	69
4.12 – Espectros de difração de raios-x para as amostras de $Hg_{1-x}Re_xCaO_{2+\delta}$ dopadas com diferentes concentrações de Re.	70
4.13 – Perda percentual de massa de HgO reações de síntese de $(HgO)_{1-x} + (ReO_2)_x + CaO$, em função da concentração de Re.	71
4.14 – Diagrama $P \times T$ durante a síntese do $HgCaO_2$ para uma amostra sem Re (#a) e a outra com 18% de Re (#e).	72
4.15 – Rampa de aquecimento até 600°C as síntese de $(HgO)_{1-x} + (ReO_2)_x + CaO$, da síntese de 6 amostras com diferentes dopagens com Re; e a curva de decomposição teórica do HgO. Pode-se observar que as quedas de pressão sempre acontecem quando as curvas interceptam a curva de decomposição do HgO.	74
4.16 – Perfis da pressão durante o aquecimento para a síntese $[(HgO)_{1-x} + (ReO_2)_x + CaO]$ com $x = 0,00, 0,05, 0,15, 0,25$. Observa-se que as retas tracejadas (comportamento de gás ideal) interseccionam o eixo de pressão em $P = 0$ com uma temperatura de aproximadamente 0 K (-273°C).	76
4.17 - Gráfico do $\ln K$ em função de $1/T$ para 6 amostras com diferentes concentrações de Re na região de decomposição do $HgCaO_2$	79
4.18 - - Valores obtidos para $\Delta_d H^\circ$ e $\Delta_d S^\circ$ através da eq. de van't Hoff, para a decomposição do $HgCaO_2$ dopado com Re, para temperaturas próximas a 850°C.	80
4.19 - Diagrama de Ellingham ($\Delta_d G^\circ \times T$) para a dissociação do $HgCaO_2$ com diferentes substituições com Re.	81
4.20 – Espectros de difração de raios-x para o precursor $Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{7+\delta}$, tratado com diferentes pressões parciais de O_2	82
4.21 – Espectros de difração de raios-x para os supercondutores do tipo $n = 3$ (Hg,Re-1223), utilizando precursores com diferentes graus de oxigenação.	83
4.22 – Espectros de difração de raios-x para as amostras supercondutoras (#a e #b) sem Re (Hg-1223) com dois tipos de oxigenação bem distintos no precursor.	84

4.23 – Curvas de susceptibilidade magnética AC para as amostras do grupo I (dopadas com 18% de Re), produzidas a partir de precursores tratados com baixa pressão parcial de oxigênio.	85
4.24 - Curvas de susceptibilidade magnética AC para as amostras do grupo II (dopadas com 18% de Re), produzidas a partir de precursores tratados com altas pressões parciais de oxigênio.	85
4.25 – Comportamento da T_c em função da pressão parcial de oxigênio do precursor nos supercondutores do tipo $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	86
4.26 – Suscetibilidade AC da amostra #b ($HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$), produzida a partir de um precursor tratado com baixa pressão parcial de O_2 (p_{O_2} menor que 0,005 bar).	87
4.27 – Variação do pico de pressão durante as rampas de aquecimento, nas sínteses dos supercondutores dopados com Re, para diferentes pressões parciais de O_2 nos tratamentos dos precursores.	88
4.28 – Curvas características $P \times T$ de duas amostras sintetizadas (com 18% de Re) usando precursores com diferentes pressões parciais de O_2 , grupo I ($p_{O_2} = 0,2$ bar) e grupo II ($p_{O_2} = 0,8$ bar).	89
4.29 – Comportamento das pressões, durante as rampas de aquecimento, para a síntese das duas amostras sem Re, onde se vê que a amostra que usou um precursor muito oxigenado (#a) apresenta duas quedas na pressão.	90
4.30 – Detalhe do diagrama $P \times T$ da região em que ocorre os picos de pressão para as duas amostras sem Re, junto com a curva teórica da decomposição do HgO, a formação do $HgCaO_2$ e a amostra #c ($HgO + Ba_2CuO_{3+\delta}$).	91
4.31 - Gráficos da massa e temperatura em função do tempo de tratamento, enfocando um trecho do processo de oxigenação dos precursores; a) para o precursor sem Re ($Ba_2Ca_2Cu_3O_{7+\delta}$), e b) para o precursor com Re ($Re_{0,15}Ba_2Ca_2Cu_3O_{7+\delta}$). Pode-se observar que o precursor que contém Re perde mais oxigênio durante o resfriamento.	94
4.32 - Comportamento da massa relativa em função da temperatura em uma atmosfera de argônio com pressão parcial de $O_2 < 0,005$ bar, para dois precursores sem Re ($Ba_2Ca_2Cu_3O_{7+\delta}$), tratados anteriormente a $930^\circ C$ com atmosferas distintas.	95
4.33 – Espectros de difração raios-x para as amostras supercondutoras do tipo $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ com diversas concentrações de Re.	97

4.34 - Medidas de susceptibilidade magnética AC para as amostras com as várias concentrações de Re.	98
4.35 – Comportamento da T_c em função da concentração de Re nas amostras supercondutoras do tipo $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$	99
4.36 – Modulo da susceptibilidade magnética AC a 80 K para as diversas amostras supercondutoras do tipo $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ em função da concentração de Re.	99
4.37 - Rampas de aquecimento de quatro amostras com diferentes concentrações de Re, que tiveram os medidores de pressão calibrados imediatamente antes das medidas.	101
4.38 - Comportamento da pressão total do gás, dentro das ampolas a 850°C, medidas durante as rampas de aquecimento, em função da concentração de Re para as amostras supercondutoras que apresentaram fase única.	102
4.39 - Imagem da superfície da amostra supercondutora sem Re feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM) usando elétrons retroespalhados.	103
4.40 - Imagem da superfície da amostra supercondutora com 15% de Re feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM) usando elétrons retroespalhados.	104
4.41 – Concentração de Re, medida com EDS, em função da concentração nominal de partida dos precursores.	105
4.42 – Comportamento do teor de Re medido por EDS e o módulo da susceptibilidade magnética AC em função da concentração nominal de Re.	106
4.43 – Comportamento da perda de HgO durante as sínteses do $HgCaO_2$ dopado com Re e o módulo da susceptibilidade magnética AC dos supercondutores dopados com Re em função da concentração nominal de Re.	107
4.44 – Comportamento da pressão total a 850°C medida durante as rampas de aquecimento, dentro das ampolas de quartzo, para o supercondutor e o $HgCaO_2$ dopados com Re em função da concentração nominal de Re.	109
4.45 - Comportamento da pressão total em função da temperatura para a síntese do supercondutor sem Re ($Hg-1223$) e o $HgCaO_2$, medidas durante as rampas de aquecimento, mostrando a região de temperatura em que o supercondutor $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ foi sintetizado.	111
4.46 – Gráfico de $\ln K = 4(P/3)^3$ em função de $1/T$ para as amostras da Figura 4.45.	112

Lista de Tabelas

1.1 – Parâmetros de alguns materiais supercondutores.	05
3.1 – Amostra com diferentes fatores de preenchimento tratadas a 825°C e 850°C.	44
3.2 – Valores das pressões parciais de oxigênio usadas durante o ultimo tratamento térmico dos precursores e a massa de mercúrio líquido adicionado nas ampolas antes do inicio das sínteses em função das concentrações de Re usadas.	51
4.1 - Valores calculados para $\Delta_d H^\circ$ e $\Delta_d S^\circ$ com os respectivos intervalos de temperaturas usados, bem como a energia livre de dissociação $\Delta_d G$ à 850°C, da reação de decomposição em função da concentração de Re.	80

Capítulo I

1 - Introdução

Supercondutividade é a propriedade apresentada por certos materiais (alguns metais, ligas e compostos) que é caracterizada pelo desaparecimento da resistividade elétrica, abaixo de uma temperatura crítica (T_c) sob determinadas condições [1]. Este fenômeno foi descoberto em 1911 pelo físico holandês Kamerlingh Onnes, três anos após ter conseguido liqüefazer o gás hélio. Onnes, ao fazer medidas da resistência elétrica de materiais em torno da temperatura da liquefação do hélio (4,2 K), observou que a resistência do mercúrio metálico cai bruscamente para valores desprezíveis numa certa temperatura $T_c \approx 4,2$ K. Uma reprodução da medida pode ser vista na Fig. 1.1.

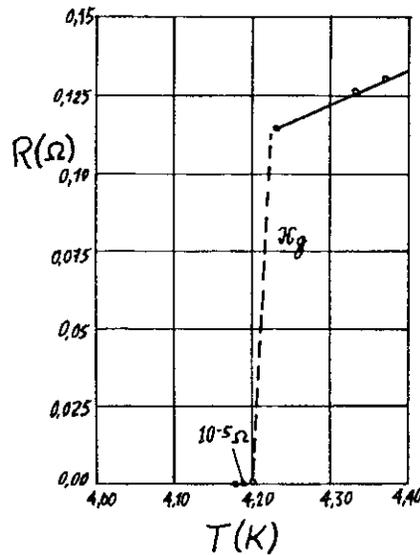


Figura 1.1 – Variação da resistência elétrica de uma amostra de mercúrio em função da temperatura, medida por Kamerlingh Onnes em 1911 [2].

Nos anos seguintes Onnes descobriu que, mesmo em $T < T_c$, a supercondutividade era destruída e a resistência voltava ao normal, quando o material era submetido a um campo magnético de intensidade acima de um valor crítico H_c . Ele também observou que a supercondutividade era destruída com a passagem de uma corrente elétrica com densidade acima de um valor crítico J_c . A partir de então inúmeros

laboratórios e pesquisadores de todo o mundo passaram a investigar as propriedades elétricas e magnéticas de materiais, à procura de novos supercondutores com temperaturas críticas mais elevadas. Por outro lado, físicos teóricos passaram a buscar uma explicação para o fenômeno.

1.1 – Propriedades magnéticas dos supercondutores.

Os materiais supercondutores apresentam forte comportamento magnético em temperaturas abaixo da T_c . Isto foi observado primeiro por Meissner e Ochsenfeld, em 1933, que descobriram que os metais simples apresentam diamagnetismo perfeito em $T < T_c$. Eles observaram que quando um supercondutor é submetido a um campo magnético externo, o campo \mathbf{B} é expulso do interior ao se diminuir a temperatura abaixo da T_c , ou seja, $\mathbf{B} = 0$ no interior do supercondutor. Este fenômeno, ilustrado na Fig. 1.2, é conhecido como efeito Meissner.

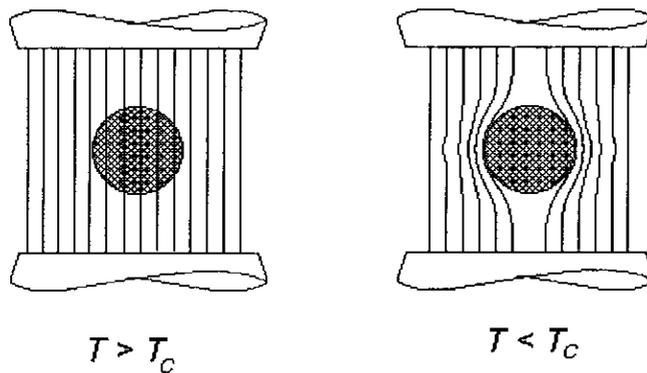


Figura 1.2 – Ilustração do efeito Meissner numa esfera supercondutora. O campo \mathbf{B} é expulso do interior da esfera em $T < T_c$ [2].

Na realidade, este fenômeno só ocorre para campos com intensidade $H < H_c$, pois acima do H_c o material é normal em qualquer temperatura. Como $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$, o efeito Meissner significa que, para $T < T_c$ e $H < H_c$,

$$\mathbf{M} = -\mathbf{H}, \quad (1.1)$$

no interior do supercondutor. Esta magnetização não tem origem em dipolos magnéticos atômicos, como ocorre nos materiais magnéticos. Ela resulta das correntes

macroscópicas, induzidas no supercondutor com a aplicação do campo magnético, chamadas supercorrentes. As supercorrentes são induzidas pelo efeito Faraday, e como a resistência do material é desprezível, elas persistem durante um longo tempo. Devido a Lei de Lenz, as supercorrentes têm o sentido contrário ao do campo, e por isto criam uma magnetização efetiva no sentido oposto ao de \mathbf{H} .

Na realidade, somente os supercondutores feitos de metais simples têm magnetização dada por (1.1) em toda a região $H < H_c$. Esses materiais, chamados de supercondutores do tipo I apresentam curva de M em função de H como a mostrada na Figura 1.3(a). Há uma outra classe de materiais, chamados supercondutores do tipo II, nos quais observa-se $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$ somente para campos H menores que um valor H_{c1} . Nestes materiais identificam-se dois campos críticos, H_{c1} e H_{c2} . O campo H_{c2} é aquele acima do qual o material deixa de ser supercondutor, isto é, a resistência elétrica é normal, enquanto H_{c1} é o campo abaixo do qual o material é perfeitamente diamagnético. Nos supercondutores do tipo II, a variação de M com H tem a forma mostrada na Figura 1.3(b).

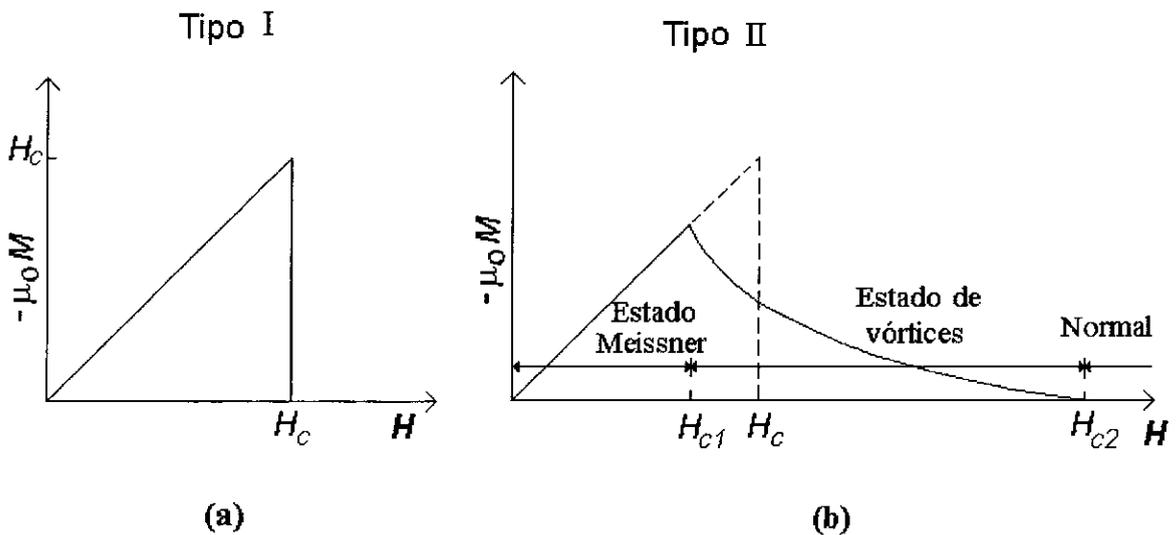


Figura 1.3 - Variação da magnetização em função do campo magnético em materiais supercondutores: (a) tipo I; (b) tipo II.

Assim o comportamento magnético é caracterizado por três fases distintas: em $H < H_{c1}$ ocorre a fase Meissner, na qual o diamagnetismo é completo ($\mathbf{M} = -\mathbf{H}$); em $H > H_{c2}$ temos a fase normal, na qual $M = 0$; e na região intermediária, $H_{c1} < H < H_{c2}$, ocorre a fase mista, na qual o comportamento é mais complexo. Nesta fase intermediária o material é diamagnético, porém o diamagnetismo não é perfeito, isto é,

$|M| < |H|$ pois a expulsão do campo H do interior do material não é completa. Como mostrado na Figura 1.4, algumas linhas de indução permanecem no interior do material, agrupadas em feixes cilíndricos chamados fluxóides. Nas regiões filamentosas atravessadas pelas linhas, o material encontra-se na fase normal, enquanto no restante, ele está na fase supercondutora. Nas regiões supercondutoras existem supercorrentes circulando em torno dos filamentos, de modo a manter o campo dos fluxóides. Por esta razão, os filamentos onde existem os fluxóides são também chamados de vórtices. Utilizando conceitos de mecânica quântica, é possível mostrar que o fluxo magnético que atravessa o material é quantizado [2], sendo igual a um múltiplo de um fluxóide Φ_0 , dado por

$$\Phi_0 = h/2e = 2,067 \times 10^{-15} \text{ T.m}^2. \quad (1.2)$$

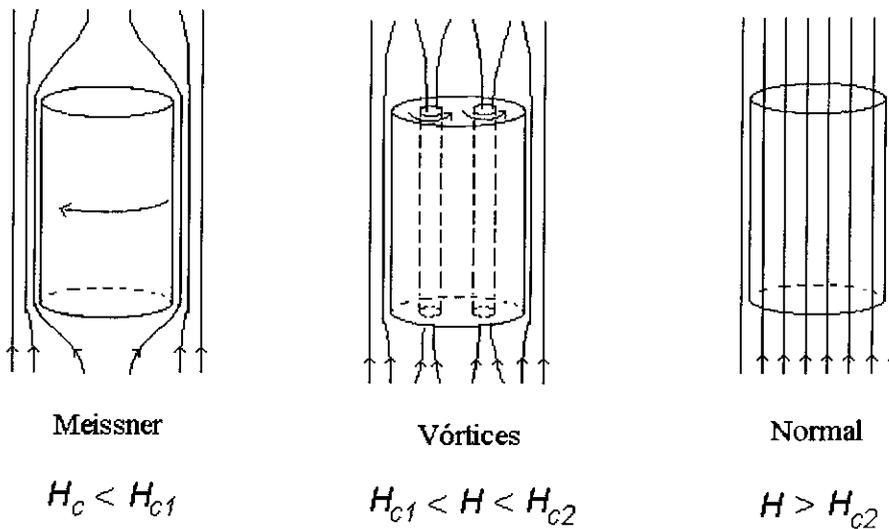


Figura 1.4 – Comportamento do campo magnético em um supercondutor do tipo II nas três fases magnéticas [2].

Como mostrado na Tabela 1.1, os supercondutores do tipo I são formados pelos metais simples, com apenas um elemento. Eles têm temperaturas críticas abaixo de 10 K e campos críticos de alguns centésimos de Teslas. Por outro lado, os compostos intermetálicos e os óxidos cuprosos cerâmicos são supercondutores do tipo II, com temperaturas críticas mais elevadas. Neste caso, os campos críticos apresentados na Tabela 1.1 são aqueles nos quais a supercondutividade é destruída, isto é, H_{c2} . Vê-se que os campos críticos nos supercondutores do tipo II são muito maiores do que nos supercondutores do tipo I. Esta é a principal razão pela qual os supercondutores do tipo II são mais importantes tecnologicamente do que os do tipo I.

Os valores de campo crítico apresentados na Tabela 1.1 são obtidos para $T = 0$. Na realidade, os campos H_c , H_{c1} e H_{c2} variam com a temperatura T . Quanto maior T , menor o valor do campo para destruir a supercondutividade. Este fenômeno está evidenciado na Figura 1.5, que mostra dois diagramas de fase para supercondutores típicos do tipo I e II.

Tabela 1.1 – Parâmetros de alguns materiais supercondutores.

Material	T_c (K)	H_c (T)
Elementos metálicos		
Al	1,2	0,01
Sn	3,7	0,03
Pb	7,2	0,08
Nb	9,3	0,2
Ligas e compostos binários		
$Nb_{0,3}Ti_{0,7}$	9,3	5,0
Nb_3Al	18,7	32,4
Nb_3Sn	18,0	24,5
Nb_3Ge	23,2	38,0
Óxidos cuprosos de alta T_c		
$Yb_2Cu_3O_7$	92	≈ 160
$Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$	110	
$Tl_2Ca_2Ba_2Cu_3O_{10}$	125	
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	133	

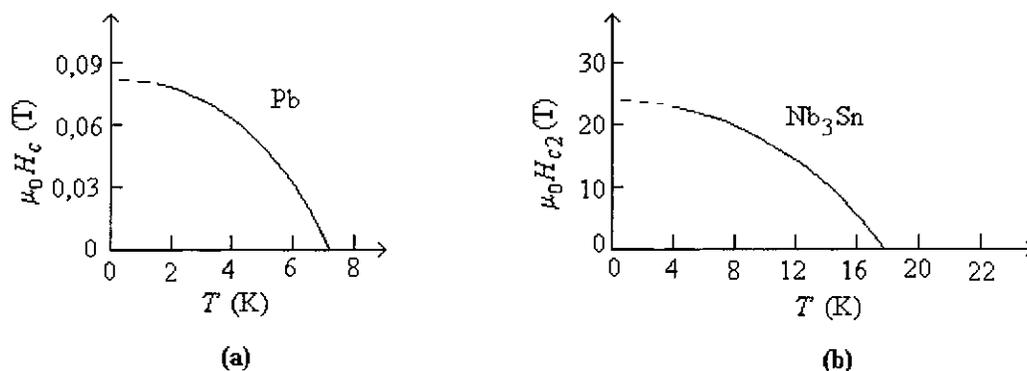


Figura 1.5 – Variação do campo crítico com a temperatura em supercondutores típicos: (a) Pb, tipo I; (b) Nb_3Sn , tipo II.

Desde sua descoberta acidental em 1911, a supercondutividade dos materiais tornou-se um dos fenômenos físicos mais intrigantes e desafiadores deste século. A supercondutividade atraiu grande interesse por parte de físicos experimentais e teóricos, na busca de novos materiais supercondutores e de explicações teóricas para os fenômenos observados. Em 1934 Hans e Fritz London anunciaram uma teoria fenomenológica que explicava o efeito Meissner. Porém, foram necessárias mais duas décadas de trabalho para a formulação de uma teoria microscópica convincente, divulgada por J. Bardeen, N. L. Cooper e J. R. Schrieffer em 1957. A teoria BCS, como é conhecida, explicava os fenômenos observados até então, resolvendo a maioria dos mistérios da supercondutividade [1,2].

1.2 – Os supercondutores de alta T_c .

Inicialmente descobriu-se que vários metais simples eram supercondutores, porém todos com baixos valores da T_c . O próprio Onnes observou a supercondutividade no Chumbo (Pb) em 1913, com $T_c = 7,2$ K. Em 1930 foi descoberto o metal simples com maior temperatura crítica, o nióbio (Nb) com $T_c = 9,2$ K. Em seguida passou-se a investigar ligas e compostos intermetálicos, sendo descoberto vários compostos de nióbio com temperaturas mais elevadas. Entretanto, até 1986, a maior temperatura crítica conhecida era $T_c = 23,2$ K, em Nb_3Ge . Esta temperatura havia se mantido por 13 anos e chegou-se a pensar que existia um limite para a temperatura crítica (23 K) e este limite coincidia com o valor estimado por alguns autores usando a teoria BCS. Naquele ano, Bednorz e Müller, pesquisadores do laboratório da IBM em Zurique, publicaram o primeiro artigo sobre supercondutores de alta temperatura crítica na revista *Zeitschrift für Physik B*, Vol. 64, pp 168-193 “Possible High Temperature Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System”, após observarem a supercondutividade em cerâmicas de $LaBaCuO$, com temperatura crítica próxima de 30 K. Este fato levou os pesquisadores a procurar a supercondutividade numa nova classe de materiais ainda inexplorada. Logo no ano seguinte, o grupo de Paul Chu, em Houston, descobriu a supercondutividade em materiais cerâmicos com fórmula química $YBa_2Cu_3O_{7+\delta}$, com $T_c = 92$ K [3].

A importância da descoberta de Chu está no fato de que o $YBaCuO$ foi o primeiro material a exibir supercondutividade em temperaturas acima de 77 K. Esta é a temperatura de liquefação do N_2 . Hélio e nitrogênio são os líquidos criogênicos mais

utilizados para abaixar a temperatura de materiais. Como é muito mais fácil e mais econômico trabalhar com nitrogênio líquido do que com o hélio, a descoberta da supercondutividade no YBaCuO trouxe grande esperança de aplicação prática dos supercondutores.

Desde 1987 vários outros óxidos cuprosos supercondutores foram sintetizados com temperaturas críticas acima de 77 K. Em 1988, foi descoberto a fase Bi-2212 e a Bi-2223 ($T_c = 117$ K) por Maeda e outros [4]. Esses compostos são os mais testados em aplicações práticas, pois são um dos poucos que permitem fazer cabos, devido às suas propriedades mecânicas, que permitem um certo grau de torção. Também em 1988 foram descobertos os supercondutores a base de Tálcio com $T_c = 127$ K por Sheng-Hermann [5]. Finalmente, em 1993 Putlin e outros [6] sintetizaram os supercondutores com mercúrio, e posteriormente Schilling e outros [7] obtiveram a fase Hg-1223 com $T_c = 133$ K, que pode chegar a ≈ 160 K sobre altas pressões.

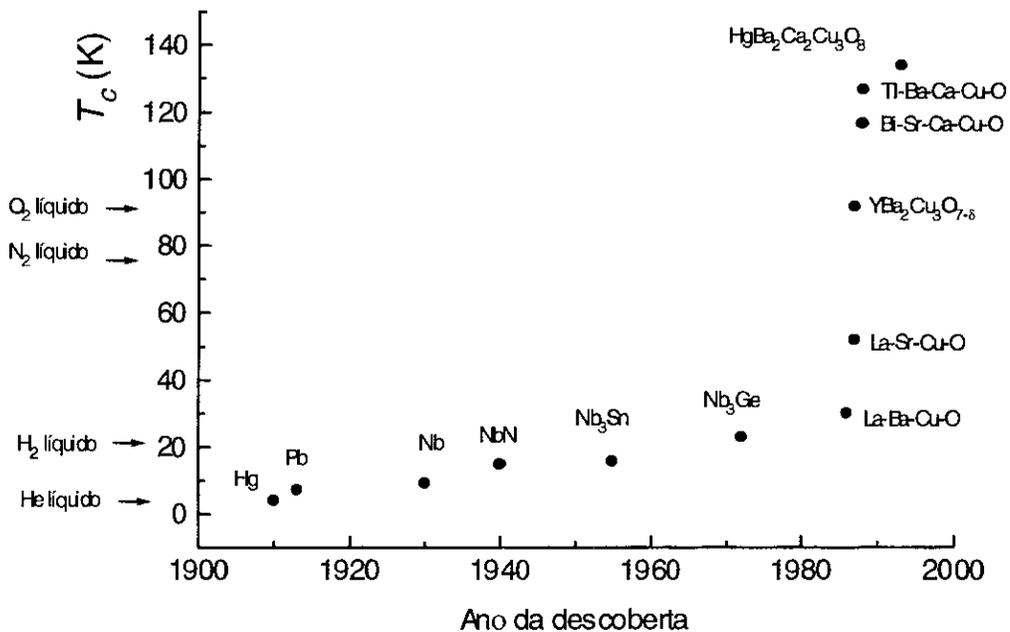


Figura 1.6 – Evolução cronológica da T_c nos materiais supercondutores.

Paralelamente à evolução dos cerâmicos cupratos supercondutores, apareceram outras fases supercondutoras que não são baseados nos planos de óxido de cobre. Existe um grande número de supercondutores que representam novos sistemas, como

(Ba,K)BiO₃ (30 K), C₆₀M (M = dopado com metal alcalino) (33 K), LuPtB₂C (23 K) e HfNCl dopado com Li (26 K).

A Figura 1.6 mostra um gráfico da evolução cronológica da T_c nos materiais supercondutores.

1.3 – Supercondutores do tipo HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ}.

O mercúrio (Hg) metálico foi o primeiro supercondutor descoberto por Onnes em 1911 e com $T_c = 4,2$ K. Oito décadas mais tarde, após a descoberta de vários compostos supercondutores, o mercúrio volta a ser um tema central na supercondutividade. Mas desta vez combinado com outros elementos químicos, dentro de uma mistura de óxidos metálicos formando um composto cerâmico que possui o recorde de temperatura crítica a pressões normais de ≈ 133 K.

Este novo avanço nos materiais supercondutores a base de mercúrio iniciou-se em 1993 [4,5] na família dos complexos mercurocupratos que seguem a fórmula geral HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} (n = 1-7). Esta família de compostos supercondutores é isoestrutural à do Tl (TlBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_x). O primeiro membro sintetizado (n = 1) [4], HgBa₂CuO_{4+δ}, possui uma $T_c = 94$ K. Este valor da T_c é bem maior que o da fase TlBa₂CuO_{4+δ} que apresenta $T_c \leq 10$ K [8].

O descobrimento das novas fases da família do mercúrio foi o resultado de uma exaustiva investigação. Um grupo de Moscow, liderado por Putilin e Antipov, estabeleceu um programa de desenho químico que estudava a grande tendência do mercúrio de formar ligações de coordenação linear com o oxigênio em compostos de estado sólido [9]. Assim, em 1991 Putilin e outros realizaram a síntese do primeiro cuprato que continha uma camada de HgO_δ [10].

O terceiro membro da série, HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}, exhibe o recorde de temperatura crítica em 134(1) K a pressões normais [7]. Este valor é significativamente maior do que o correspondente da fase Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_{10+δ} que possuía o recorde anterior da T_c (128 K) [5, 11-13]. A fase HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} foi apresentada por Schilling, Cantoni, Guo y Ott em maio de 1993 [7]. Este composto é formado por três camadas eletronicamente ativas de óxido de cobre, intercaladas por uma camada de óxido de mercúrio, como é mostrado na Figura 1.7 para n = 3.

As estruturas cristalinas dos três primeiros membros da série $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ estão representadas na Fig. 1.7.

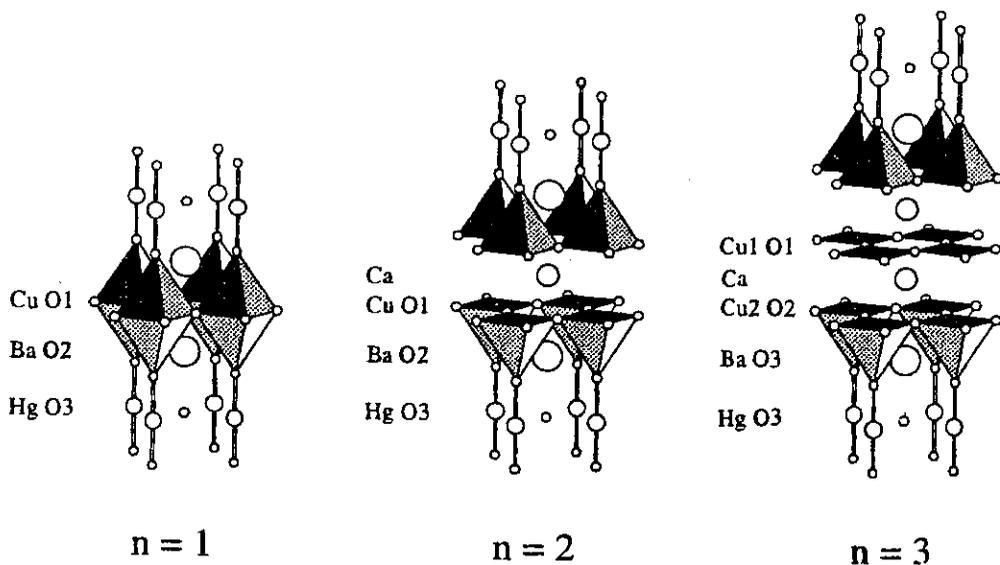


Figura 1.7 – Estrutura cristalina do Hg-12(n-1)n para $n = 1 - 3$.

Quando se aplica uma pressão hidrostática da ordem de 30 GPa no composto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ($n = 3$) pode-se chegar a uma $T_c = 164$ K [14-16], sendo este o valor máximo da T_c já medido. Conforme é ilustrado na Figura 1.8, a característica estrutural comum a estes supercondutores de alta temperatura crítica é a presença de planos de óxido de cobre, reservas de cargas formadas pelos óxidos de mercúrio e oxigênios apicais entre as camadas de óxido de cobre e os planos de reserva de carga.

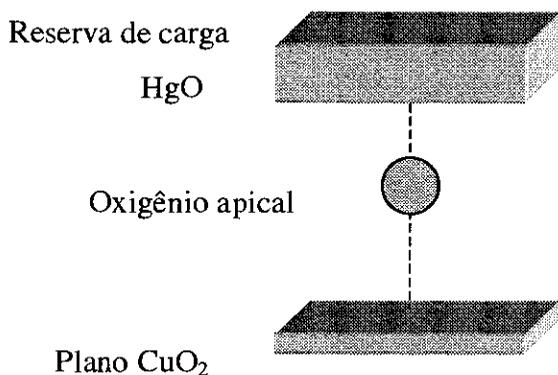


Figura 1.8 – Estrutura geral dos cupratos supercondutores.

A substituição parcial do Hg por Re permite trabalhar com os precursores sem a necessidade de uma atmosfera controlada, devido a sua pouca reatividade com o CO_2 e

a umidade do ar. A adição de Re provoca uma maior estabilidade do Ba frente ao CO₂ atmosférico, devido à formação de compostos mais estáveis. Estes compostos podem ser Ba(ReO₄)₂, Ba₃(ReO₅)₂ ou Ba₅(ReO₆)₂, os quais podem chegar a se formar a partir de 700°C [17]. Esta substituição leva a uma T_c de 133 K e diminui consideravelmente a anisotropia do material, devido a uma possível metalização do bloco isolante, fazendo com que se proporcione uma melhoria nas propriedades supercondutoras. O Re forma uma estrutura octaédrica na posição do Hg, se ligando a quatro átomos de oxigênio. Assim, uma substituição de 25% poderia produzir uma ocupação completa da camada de mercúrio, estabilizando a estrutura [18].

1.3.1 – Processos de síntese do supercondutor.

Os processos de síntese dos supercondutores de mercúrio são relativamente complexos quando comparados com as sínteses dos demais cupratos supercondutores conhecidos, sendo progressivamente mais complicado à medida que se aumenta o número de planos de óxido de cobre.

Os três primeiros membros da série HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} (n = 1, 2, 3) podem ser sintetizados com elevada pureza pelo método comum de encapsulamento (MCE) [18-20]. Os outros compostos da série até n = 8 são obtidos usando métodos de alta pressão [21]. Até o momento os compostos com valores elevados de n (6, 7 e 8) só foram obtidos na forma polifásica.

Para sintetizar o supercondutor a base de mercúrio, os óxidos precursores com os elementos são misturados e a seguir se aquece a mistura a altas temperaturas (acima de 800°C) para que ocorra a reação de formação do supercondutor. Como o óxido de mercúrio sólido começa a decompor-se em gás mercúrio e oxigênio em torno de 460°C à pressão atmosférica, a decomposição do HgO nessas temperaturas relativamente baixas faz com que o mercúrio saia da fase sólida, impedindo que o supercondutor se forme. Para resolver esse problema, a síntese dos supercondutores a base de mercúrio deve ser feita em reatores fechados, ou seja, em tubos de quartzo selados em vácuo (MCE) ou em câmaras de alta pressão que não permitem a decomposição do HgO (técnicas de alta pressão isostática - API ou alta pressão e alta temperatura - AP/AT).

Existem basicamente dois métodos para preparar o precursor para a síntese do supercondutor: o método direto e o método indireto.

O **método direto** consiste em se preparar o precursor a partir da mistura dos óxidos dos cátions que fazem parte da síntese, os quais apresentam a seguinte reação:



O **método indireto** consiste em sintetizar primeiro um composto multifásico de $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$. A síntese do precursor pode ser feita a partir de uma mistura estequiométrica dos respectivos óxidos, carbonatos e nitratos. Normalmente se parte de algum composto de carbonato ou nitrato, fazendo-se tratamentos térmicos posteriores para a retirada do carbono e nitrato, a fim de se obter uma mistura de óxidos. Uma vez preparado o composto precursor, este é misturado com o óxido de mercúrio na proporção estequiométrica para a formação do supercondutor. Este último procedimento corresponde à seguinte reação:



Os precursores são extremamente sensíveis à umidade e ao CO_2 (devido ao Ba e o Ca presentes). Para evitar a contaminação do material, todos os procedimentos de preparação do precursor devem ser feitos em ambientes fechados com atmosfera controlada. Uma vez preparado o precursor, se procede à síntese do supercondutor que pode ser feita por diversos métodos.

Neste trabalho se utilizou o método indireto para a síntese da cerâmica supercondutora.

1.3.1.1 – Método comum de encapsulamento (MCE).

O método comum de encapsulamento consiste em tomar um tubo de quartzo; fechar uma de suas extremidades com uma chama; colocar a amostra pela extremidade aberta fazendo com que esta fique encostada na parte fechada do tubo; afinar a parede do tubo de quartzo com a chama a uma distância segura para não aquecer a amostra; fazer vácuo pela extremidade aberta do tubo; e após algum tempo aquecer a parte afilada do tubo para que ele se feche.

Este método tem sido utilizado por diferentes grupos de investigação com bons resultados para a síntese dos mercurocupratos. Este método sofreu modificações no presente trabalho que objetivaram obter mais informações durante a síntese dos supercondutores, o que será visto em detalhes no próximo capítulo. O uso de um metal de valência elevada (Re) como dopante durante a síntese da fase $n = 3$ tem fornecido algumas vantagens. A hipótese sugerida até o momento para a função do Re na síntese do supercondutor é a de reduzir a pressão de vapor do mercúrio, devido a melhor estabilização da estrutura cristalina dos supercondutores, e desta forma evitar que a pressão suba excessivamente, o que poderia levar à explosão do tubo de quartzo [22, 23]. Tal hipótese será discutida mais criticamente nas seções 4.1.3 e 4.4.

1.3.1.2 – Método de alta pressão isostática no aquecimento (API).

Este é um método intermediário entre o encapsulamento comum e o de altas pressões e altas temperaturas. Este método resolve alguns problemas do método comum de encapsulamento, como o limite de pressão interna admissível sem que a ampola se rompa. Geralmente a amostra é recoberta com uma lamina de ouro ou prata, depois se aplica uma pressão externa adicional (Ar ou N_2) que excede a pressão interna, que pode ser gerada pela decomposição do HgO , a fim de colapsar a embalagem metálica ao redor da amostra. As pressões externas utilizadas podem exceder a 10 vezes a pressão interna gerada pelo vapor do mercúrio, mas este método tem a limitação da reatividade do ouro e mais ainda a da prata com o Hg [24].

Esta técnica também é adequada para a produção de monocristais de $\text{Hg-12}(n-1)n$. Karpinski e outros [25] conseguiram obter monocristais dos seis primeiros

membros da série usando PbO ou BaCO₂/CuO como fundentes sob uma pressão de Ar de 1 GPa e temperaturas em torno de 1070°C.

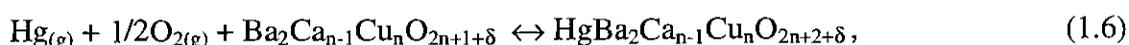
1.3.1.3 – Método de alta pressão e alta temperatura (AP-AT).

Este método de preparação de supercondutores de mercúrio permite a utilização de pressões mais elevadas que a técnica anteriormente mencionada (API). Pode-se realizar a síntese sem que o HgO se decomponha devido à elevada pressão a que os reagentes estão submetidos. A síntese é feita dentro de uma célula, feita de material deformável (pirofilita, um silicato de alumina hidratado), situada dentro de uma câmara que é prensada entre dois pistões cilíndricos. Este método pode também utilizar altas temperaturas, pois nesta situação o precursor é mais reativo. Mesmo assim, o sistema também tem limitações similares ao API. Por exemplo, o ouro usado como embalagem funde a 1040°C (à pressão ambiente) e além disso forma amalgama com o Hg. Com embalagens de platina pode-se alcançar temperaturas mais altas, mas a Pt pode reagir facilmente com o Bário.

A síntese em AP-AT se baseia em um princípio simples. Os pós reagentes são comprimidos em recipientes adequados e em seguida são aquecidos até o sistema chegar à temperatura desejada. Quando a reação é completada, geralmente em um curto espaço de tempo, o aquecimento é interrompido e a pressão é diminuída até a pressão ambiente. As elevadas pressões que se aplicam durante a síntese permitem obter amostras com uma boa conectividade intergranular e com melhor qualidade que as obtidas pelas outras técnicas mencionadas.

1.3.1.4 – Controle da síntese.

As principais reações que acontecem durante a síntese do supercondutor a base de mercúrio dentro de uma ampola de quartzo selada são:



onde $n = 1, 2, 3$.

Acredita-se que as reações de formação do supercondutor sejam do tipo sólido-gás, Figura 1.9, mas antes do presente trabalho não havia sido apresentado um método que permitisse medir a pressão total dos gases durante a síntese dos supercondutores.

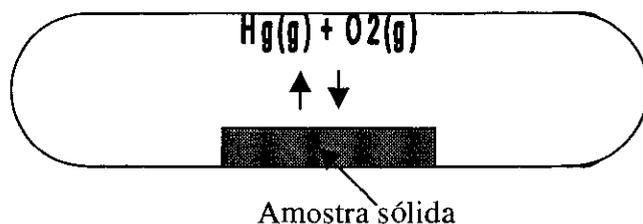


Figura 1.9 – Encapsulamento comum em tubo de quartzo selado em vácuo onde ocorre a decomposição do HgO conforme eq. 1.5.

No método comum de encapsulamento os únicos parâmetros controlados durante as sínteses são: a temperatura de síntese e o tempo de tratamento. Devido ao pouco conhecimento das reações dentro das ampolas de quartzo costumam acontecer explosões das ampolas e as causas acabam ficando indeterminadas.

Assim quando a ampola de quartzo explode devido à excessiva pressão interna normalmente tem-se 3 soluções:

- (a) diminuir a temperatura de tratamento;
- (b) diminuir o tempo em que a amostra fica em alta temperatura; ou
- (c) colocar o forno do lado de fora do prédio para que o mercúrio não contaminasse o prédio em caso de rompimento da ampola.

A inexistência de um método direto para medir a pressão dentro da ampola de quartzo durante a síntese tornava difícil a determinação das temperaturas em que ocorrem as reações, bem como a velocidade das reações.

Primeiramente, descrevemos dois métodos indiretos para medir a pressão dentro de uma ampola de quartzo apresentados na literatura. Em seguida, iremos apresentar um novo método direto e não destrutivo para medir a pressão total durante o ciclo térmico da amostra, desenvolvido durante esta tese. Esta nova técnica nos permitiu estudar e otimizar a produção dos supercondutores a base de mercúrio e poderá se tornar mais uma técnica de análise térmica aplicada a sistemas fechados, que envolva transições de fases gás-sólido e/ou gás-líquido.

1.4 – Objetivos do trabalho.

Os objetivos deste trabalho são:

- i) Apresentar uma nova técnica de análise térmica denominada **Análise Termobarométrica** (ATB) que foi desenvolvida neste trabalho de tese e se destina a medir pressões de gases em geral dentro de uma ampola de quartzo com temperaturas variando da ambiente até 900°C;
- ii) Utilizar esta nova técnica para estudar a síntese dos supercondutores da família do mercúrio, visando os seguintes itens:
 - Identificar pela medida da pressão o efeito que a quantidade de material colocado dentro das ampolas de quartzo tem sobre a pressão interna e a formação do supercondutor $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$;
 - estudar a formação do HgCaO_2 e determinar o efeito que a substituição do Hg por Re pode provocar nas reações;
 - estudar os efeitos do grau de oxigenação do precursor na síntese do $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$;
 - sintetizar o supercondutor $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, variando a concentração de Re para determinar como a presença do Re afeta a pressão de síntese;
 - fazer uma comparação entre os diagramas $P \times T$ do supercondutor e a impureza HgCaO_2 para tentar determinar a faixa de temperatura em que o supercondutor se forma mais facilmente.

Capítulo II

Medida da pressão durante a síntese.

2.1 – Introdução.

Para poder obter dados relevantes sobre a síntese dos supercondutores do tipo $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ seria muito importante medir a evolução da pressão dentro das ampolas de quartzo durante as sínteses.

Os gases envolvidos são produtos dos compostos relacionados com a síntese que são liberados normalmente em temperaturas acima de 400°C. Destacamos assim a decomposição do HgO e óxidos binários como HgCaO_2 , a liberação de O_2 pelo precursor, e a decomposição do próprio supercondutor em altas temperaturas.

Até o momento os principais parâmetros controlados na técnica comum de encapsulamento sob vácuo eram: a temperatura e o tempo de tratamento. Anteriormente a esse trabalho foram encontradas na literatura duas técnicas indiretas para medir a pressão de vapor de mercúrio dentro das ampolas de quartzo. Neste capítulo será feita uma breve descrição desses métodos indiretos mostrando suas vantagens e desvantagens e a seguir será apresentada uma nova técnica para medir a pressão total, *in-situ*, dentro de ampolas de quartzo em altas temperaturas.

2.2 – Métodos indiretos para medir a pressão.

2.2.1 – Resfriamento rápido com nitrogênio líquido.

A amostra é selada em um tubo de quartzo com volume conhecido pelo método comum de encapsulamento MCE, aquecida até uma temperatura de tratamento T_a , e mantida nesta temperatura por uma hora antes de ser resfriada rapidamente em nitrogênio líquido [23].

A pressão de equilíbrio do vapor de mercúrio é determinada pela variação da massa da amostra durante o tratamento térmico. A massa da amostra é medida antes e depois do tratamento e a perda de massa é atribuída à liberação de gases/vapor da amostra. Admitindo que o equilíbrio seja alcançado após a amostra ficar algum tempo em uma mesma temperatura, o equilíbrio p_{Hg} pode ser calculado pela variação da massa do vapor de mercúrio, se ele se comporta como um gás ideal.

Na Figura 2.1 são apresentadas as pressões medidas com o método de resfriamento rápido com N_2 , feitas por Y.Y. Xue e outros [23] para a síntese de duas cerâmicas supercondutoras e a impureza competidora HgCaO_2 com e sem contaminação. Este tipo de gráfico permite calcular a entalpia e entropia de reação do composto em estudo.

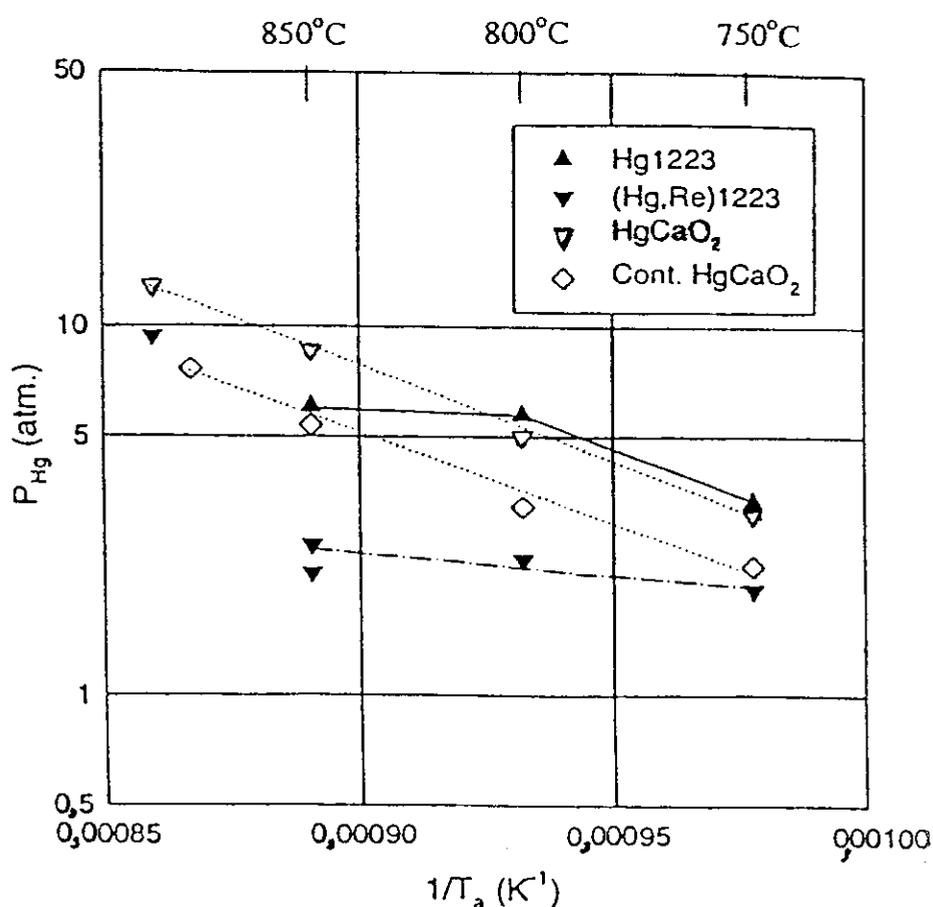


Figura 2.1 – p_{Hg} em função de $1/T_a$ para Hg-1223, (Hg,Re)-1223, HgCaO_2 puro e contaminado. As linhas são apenas guias para visualização [23].

Com os dados apresentados no gráfico da Figura 2.1, Xue concluiu que a presença do Re, substituindo o Hg na síntese do supercondutor (Hg,Re)-1223, faz baixar a pressão de vapor do Hg na temperatura de síntese ($\approx 850^\circ\text{C}$) quando esta é comparada com o valor obtido para o composto inicial sem Re, (Hg-1223).

As principais desvantagens desta técnica são:

- Para se levantar a curva apresentada são necessárias várias amostras;
- o uso de diversas amostras não garante que todas sejam idênticas e alguma diferença na preparação ou armazenamento de uma delas pode influenciar muito o perfil do gráfico de pressão;
- o resfriamento rápido das amostras em temperaturas baixas não garante que essas amostras iriam formar o supercondutor com fase única em altas temperaturas;
- apesar do método de resfriamento com N_2 congelar o estado do sistema na temperatura de tratamento térmico, ele leva de 1 a 2 minutos para se completar e neste tempo parte do mercúrio gasoso pode ser absorvido pela amostra dando um resultado com um desvio considerável na medida da pressão;
- a incerteza na medida da pressão afeta muito a determinação do cálculo da entalpia e entropia.

2.2.2 – Técnica estática de medida do peso (SWT).

A técnica de medida indireta de pressão SWT (“*static weight technique*”) usa somente uma amostra para levantar o diagrama $p_{\text{Hg}} \times T$ e se baseia na medida da massa de Hg na fase de vapor que deve estar em equilíbrio com a fase sólida. Recentemente V. A. Alyoshin e outros [26] usaram a técnica SWT dentro das ampolas de quartzo para a síntese do supercondutor $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$.

A montagem experimental desta técnica é mostrada na Figura 2.2. Ela é constituída por um tubo de quartzo fechado pelo MCE, que é colocado em um forno de duas zonas, sendo que as duas extremidades são sustentadas por um sistema especial de uma balança analítica. A amostra é colocada no lado direito do forno a uma temperatura T_2 ; na outra extremidade do forno a uma temperatura T_1 , é colocada uma mistura de $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ ou $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$, para controlar a pressão parcial de oxigênio.

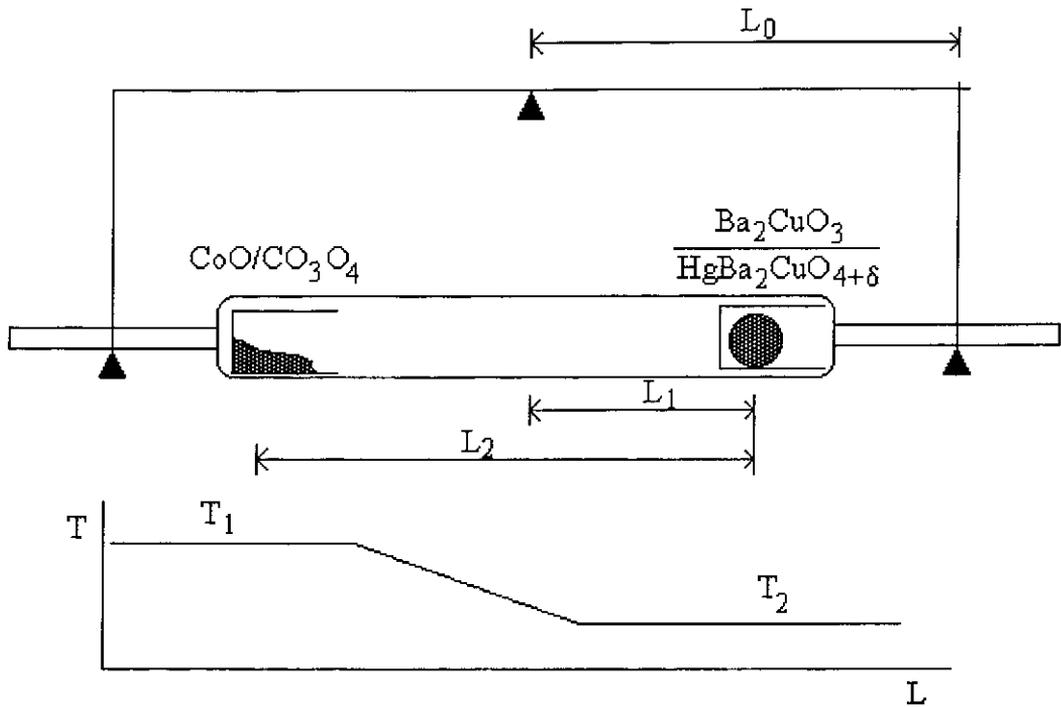


Figura 2.2 – Diagrama esquemático da técnica SWT.

A variação da pressão (Δp) é determinada pela seguinte equação:

$$\Delta p \times L_0 = M_v \times L_1 + \Delta M_g \times L_2, \quad (2.1)$$

onde M_v é a massa total do vapor; ΔM_g é a massa absorvida pelo absorvedor de oxigênio; L_0 é comprimento do braço da balança; L_1 é a distância entre o centro da massa do precursor e o centro do tubo e L_2 é a distância entre o centro de massa do precursor e o centro de massa do absorvedor de O_2 .

A Figura 2.3 apresenta três medidas feitas por V. A. Alyoshin [26] usando a técnica SWT. A medida inicial permite determinar a massa do gás. Para determinar o valor da pressão parcial do Hg em função da temperatura é preciso saber o valor da pressão parcial de O_2 , que é determinada pela temperatura T_1 do controlador de pressão parcial de O_2 (CoO/CO_3O_4). O gráfico com as pressões parciais de Hg obtidas por esta técnica para as amostras 1 e 2 da Figura 2.3 são mostradas na Figura 2.4.

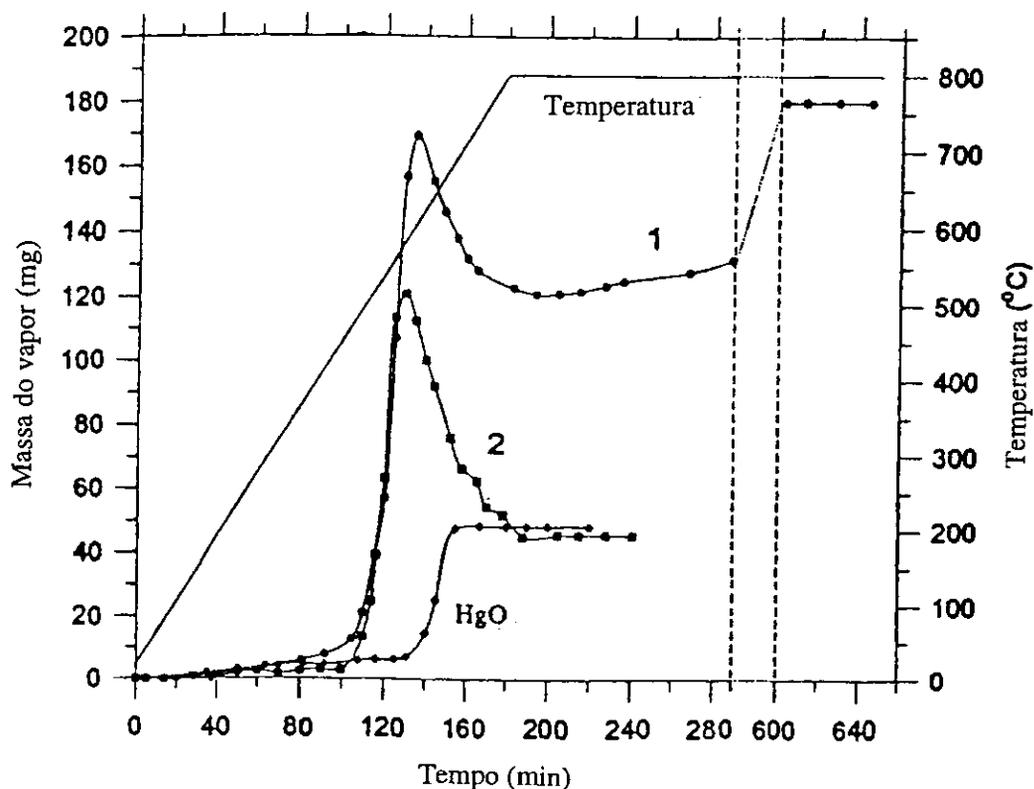


Figura 2.3 – Medidas feitas com a técnica SWT mostrando a dependência da massa do vapor de Hg em função do tempo de tratamento: (1) Ba₂CuO_{3+δ}/HgO (razão molar de 1/0,8) usando o CuO/Cu₂O como absorvedor de O₂, (2) Ba₂CuO_{3+δ}/HgO (razão molar de 1/0,8) usando o Co₃O₄/CoO como absorvedor de O₂; e a decomposição de uma amostra de HgO [26].

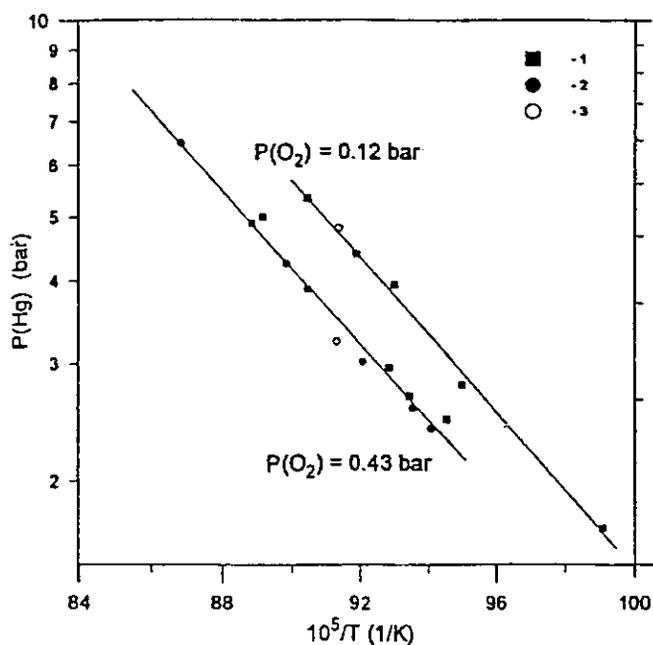


Figura 2.4 – Gráfico da $p_{\text{Hg}} \times 1/T$ para as amostras (1) e (2) (da Figura 2.3) Ba₂CuO_{3+δ}/HgO (razão molar de 1/0,8); (3) Ba₂CuO_{3+δ}/HgO (razão molar de 1/0,7) obtidas por V. A. Ayoshin [26].

As principais desvantagens da técnica SWT são:

- No caso de gases com dois ou mais componentes, a técnica não permite calcular diretamente a pressão total dentro do tubo, pois o sistema só mede a massa do gás e não separadamente cada tipo de molécula.;
- é um método estático, pois o uso de um controlador da pressão parcial de O_2 , através do Co_3O_4/CoO ou CuO/Cu_2O , exige que a amostra seja mantida algumas horas em uma mesma temperatura para o oxigênio se difundir e estabilizar a sua pressão parcial;
- é um método intrusivo, pois uso de um controlador da pressão parcial de oxigênio pode alterar a observação da cinética das reações que acontecem dentro das ampolas de quartzo seladas.

2.3 – Método direto para medir a pressão.

Os detetores atuais de pressão para vapor de gases, como os emanados do mercúrio acima de $470^\circ C$, não são projetados para trabalhar em altas temperaturas. Para se medir a pressão de vapor dos gases durante a síntese de compostos em que haja uma transição de fase do tipo sólido/gás, como acontece nos supercondutores a base de mercúrio do tipo $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$, é necessário que o sensor esteja na mesma temperatura que o gás e o composto. Desse modo o sensor deve estar dentro do forno à mesma temperatura da ampola de quartzo. Isto se faz necessário pois o vapor de mercúrio se condensa abaixo de $470^\circ C$ à pressão atmosférica. Essa mudança de fase inviabiliza a colocação de um sensor de pressão do lado de fora do forno, à temperatura ambiente, e ligado por um tubo de quartzo à ampola onde está sendo feita a síntese do supercondutor, que deve estar por volta de $850^\circ C$.

Com o objetivo de resolver estes problemas foi desenvolvida uma nova técnica, apresentada nesta tese, que poderá ser também usada em outras áreas de pesquisa.

2.3.1 – O analisador termobarométrico (ATB) desenvolvido.

Para um sensor de pressão funcionar nas condições mencionadas anteriormente ele precisa resistir a altas temperaturas, não ser atacado pelo gás que se está medindo a pressão, não interferir na síntese do composto, e variar muito pouco a propriedade física que será utilizada como sensor de pressão, quando se varia a temperatura do sistema. O material encontrado para isso foi o próprio tubo de quartzo utilizado para a síntese de compostos pelo método de encapsulamento comum. Ele resiste às temperaturas de tratamento das amostras, não é atacado pelos vapores dos gases corrosivos e tóxicos e o quartzo possui baixo coeficiente de dilatação linear, isto é, sua forma não se altera significativamente com a variação da temperatura. Dessa forma é possível usar sua **propriedade de deformação elástica como sensor de pressão**, sem que essa medida seja afetada pela variação da temperatura.

O sensor construído usa o mesmo princípio do manômetro tipo Bourdon [27]. A diferença significativa é que o manômetro Bourdon é feito de metal, podendo ser atacado por gases corrosivos como o oxigênio que o obrigam a trabalhar próximo à temperatura ambiente. O elemento medidor de pressão no ATB é um tubo de quartzo achatado e curvado, conforme Figura 2.5, sendo fechado em uma extremidade. A outra extremidade aberta é conectada com o interior da ampola de quartzo e com a amostra a ser tratada, como mostra a Figura 2.6.

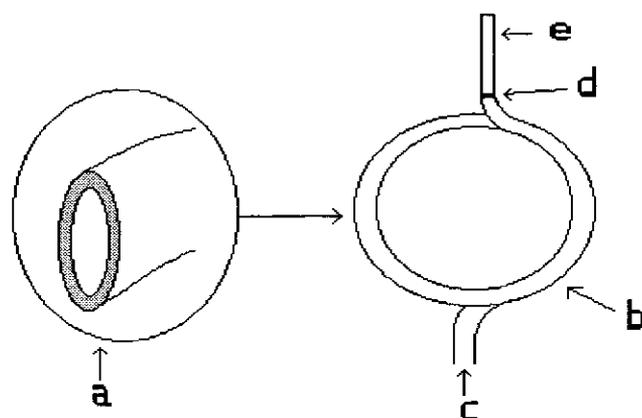


Figura 2.5 – Vista superior do elemento sensor de pressão. Ele é feito a partir de um tubo de quartzo que foi achatado (a) (detalhe da seção transversal) e enrolado em forma de espiral (b), tendo um total de uma volta e meia. A pressão é aplicada na extremidade aberta do tubo (c). A outra extremidade da espiral é fechada (d) e é soldada a um tubo de quartzo mais fino (e).

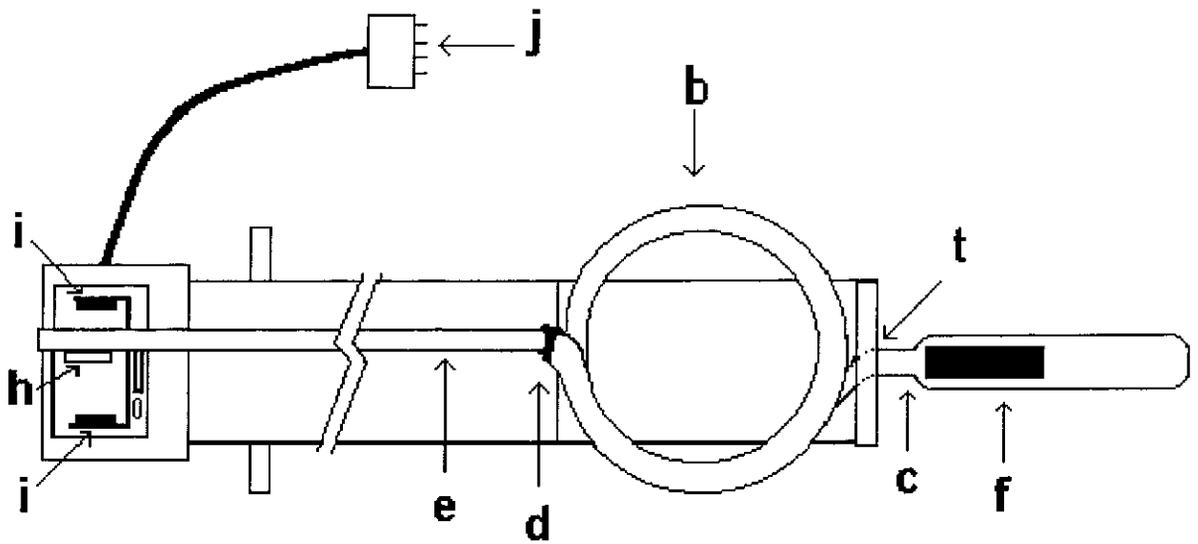


Figura 2.6 - Vista de cima do medidor de pressão, mostrando a ampola de quartzo (f) ligada à extremidade aberta do tubo sensor de pressão (c). Na extremidade fechada da espiral (d) está ligado um tubo fino de quartzo (e) e na outra extremidade deste tubo está fixado um ímã (h) que fica entre duas sondas de efeito Hall (i). Este dispositivo permite detectar variações de décimos de milímetro na posição do ímã e conseqüentemente detectar pequenas variações devidas à deformação elástica do quartzo provenientes da pressão interna no sensor.

Quando a pressão interna do tubo aumenta, este tende a reduzir sua curvatura. Assim a informação da pressão dentro da ampola de quartzo pode ser medida pela deformação elástica da espiral. Para se levar essa informação para fora do forno, é soldada na extremidade fechada do sensor uma vareta mais fina de quartzo que vai até o lado de fora do forno, como mostra a Figura 2.7. Esta vareta além de levar a informação para fora do forno também serve como um amplificador da deformação sofrida pela espiral. Assim, a informação da deformação elástica da espiral fica disponível do lado de fora do forno, à temperatura ambiente. Essa informação da deformação pode ser lida diretamente em uma escala graduada usando a haste de quartzo como ponteiro, ou usando algum outro dispositivo que possa melhorar a detecção do movimento da haste.

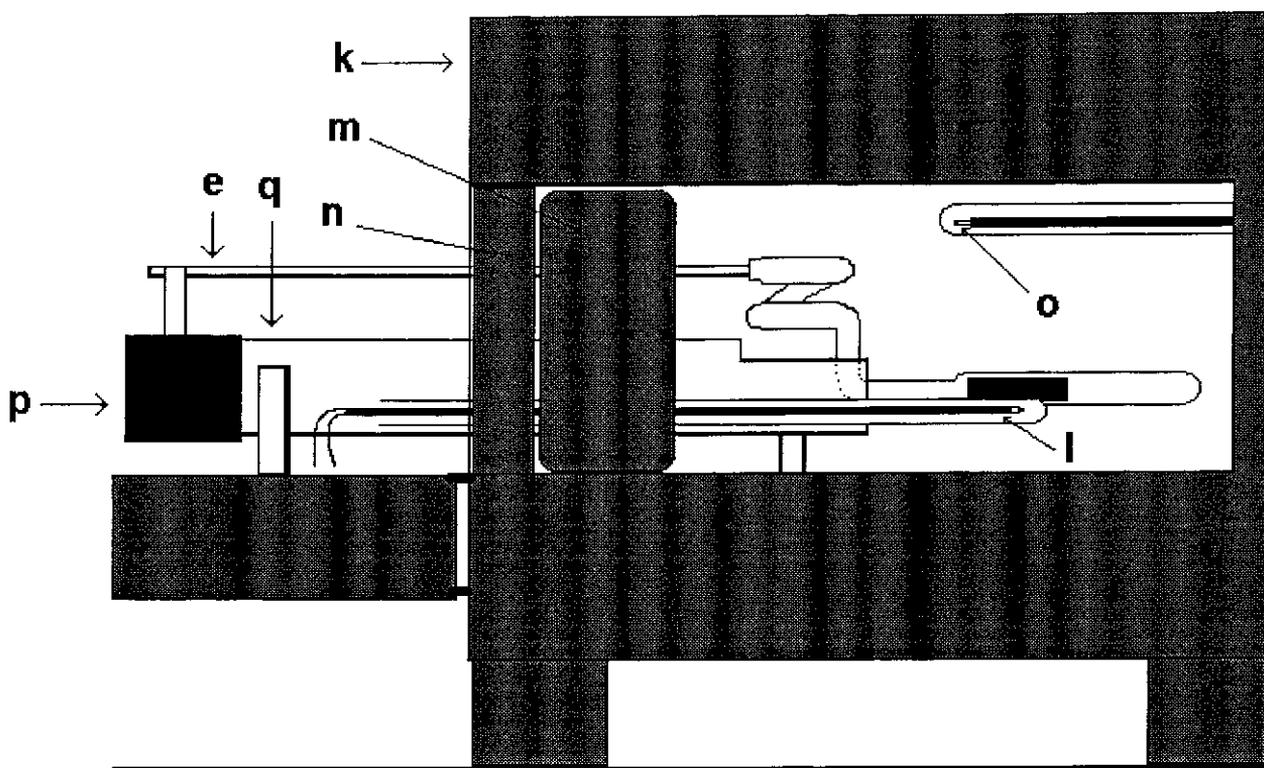


Figura 2.7 - Medidor de pressão instalado em um forno mufla (k) com dimensões internas de 15 cm x 15 cm x 30 cm. Aqui pode-se observar a posição do termopar (l) dentro de outro tubo de quartzo e ao lado da amostra no analisador termobarométrico (ATB). O elemento sensor de pressão fica à mesma temperatura da amostra enquanto a haste de quartzo (e) leva a informação para fora do forno para ser detectado por um par de sondas de efeito Hall (p). O controle de temperatura do forno possui um termopar independente (o). O fechamento do forno é feito por duas camadas de isolante térmico de modo que permita a instalação do ATB; a primeira barreira é feita de manta kawool (m) e a segunda por placas de Carbonato de Cálcio (n).

Uma das soluções possíveis para melhorar a detecção do movimento da haste é colar um ímã na extremidade da haste. Esse ímã fica posicionado entre dois sensores de campo magnético (sonda de efeito Hall), ligados de forma diferencial e alimentados por um circuito eletrônico que também mede as tensões de saída, como mostra a Figura 2.8.

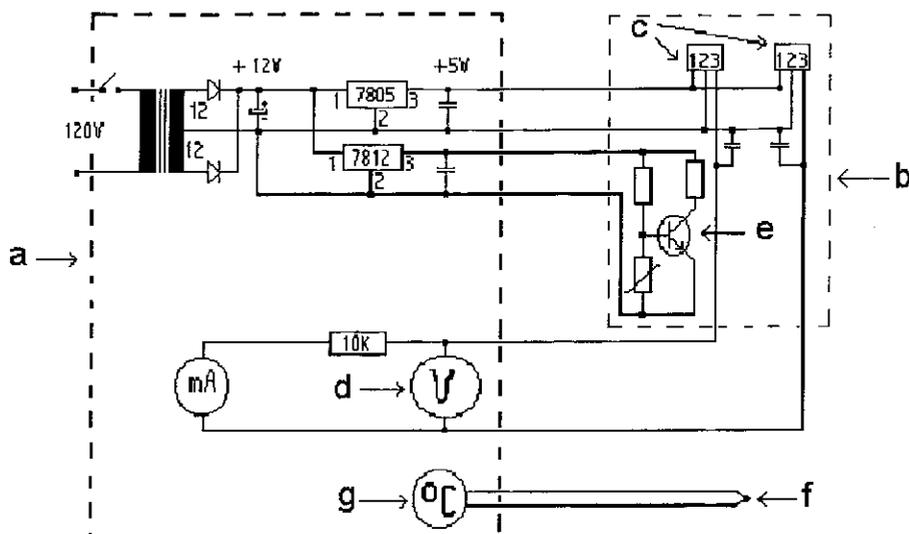


Figura 2.8 - Circuito eletrônico do medidor da pressão e da temperatura. O conjunto da parte (a) fica em uma caixa próxima ao medidor e faz sua ligação com o microcomputador; a parte (b) é o circuito eletrônico com as sondas de efeito Hall que fica na extremidade externa do medidor. Foram usadas duas sondas de efeito Hall modelo UGN3503 ou equivalente (c). O controle de temperatura das sondas está indicado por (e). O termopar que registra a temperatura da amostra está indicado por (f). Os dois multímetros que fazem a leitura da tensão que sai das sondas (d) e da temperatura (g) são conectados a um microcomputador por uma interface RS-232.

Assim, qualquer variação de posição da ordem de centésimos de milímetros é detectada pelo sistema. Os sensores de campo magnético podem ser montados em uma placa de circuito impresso, juntamente com um aquecedor e isolamento térmico em relação ao ambiente para garantir o controle e a mesma temperatura nos dois sensores. Conforme mostra a Figura 2.9, o sistema de medida da posição do ímã fica preso em uma extremidade de um tubo de quartzo de aproximadamente 3 ou 4 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento.

A outra extremidade deste tubo está soldada ao elemento medidor de pressão no lado que contém a ampola de quartzo. Dessa forma o tubo maior de quartzo fica sendo o corpo e a referência do instrumento. O sistema possui três pontos de apoio. O primeiro fica abaixo do elemento sensor de pressão; o segundo e o terceiro ficam aproximadamente a 15 cm da outra extremidade fora do forno, um de cada lado.

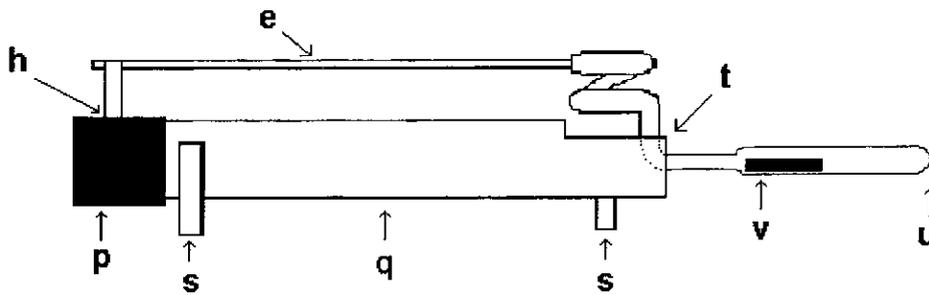


Figura 2.9 – Vista lateral do medidor. O corpo do medidor é feito de um tubo de quartzo de 3 ou 4 cm de diâmetro e 50 cm de comprimento (q), preenchido com manta kawoll, possuindo três pontos de apoio (s) um dentro do forno, debaixo do sensor, e outros dois do lado de fora próximos da extremidade externa. O sensor é preso ao corpo do medidor em um único ponto indicado por (t). No ponto (u) se introduz a amostra e se faz a selagem do sistema. A abertura do medidor é feita no ponto (v) que fica a aproximadamente 1cm da extremidade aberta da ampola.

2.3.1.1 – Calibração.

Antes de usar o medidor de pressão é preciso fazer o levantamento da curva de calibração do instrumento para obter a função que faz a conversão de voltagem para pressão. A Figura 2.10 apresenta uma montagem para o levantamento da curva de calibração do medidor de pressão. O medidor (a), é colocado sobre uma bancada (b), sendo apoiado em três pontos e rodeado por uma parede de tijolos que serve de proteção no caso de quebra do medidor. Uma mangueira de média pressão (c) é ligada à extremidade aberta do medidor (d) e a uma saída de um regulador de pressão (e) de um cilindro de gás inerte como nitrogênio ou argônio (f). Como não há fluxo de gás na montagem, a pressão indicada na saída do regulador é a mesma do ATB. Antes de iniciar a calibração, o medidor necessita ficar ligado pelo menos por uma hora para estabilizar a temperatura das sondas Hall.

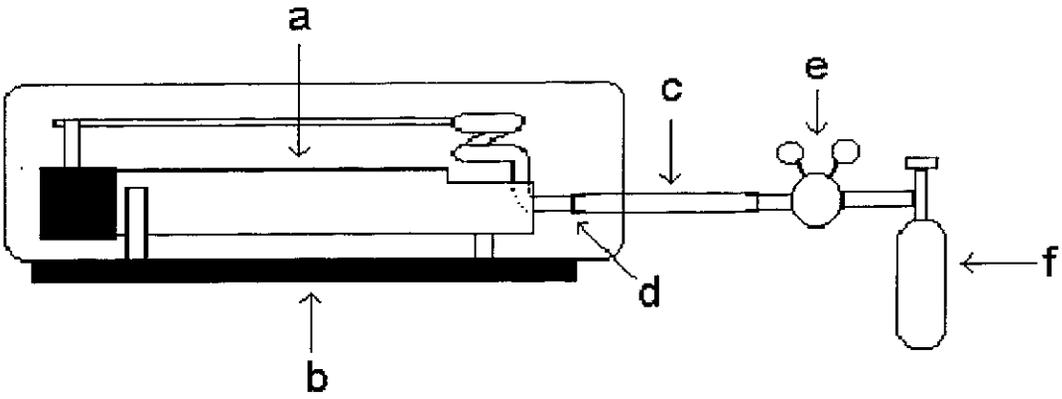


Figura 2.10- Montagem para o levantamento da curva de calibração do medidor de pressão.

Este procedimento gera uma tabela com diversos valores de pressões e tensões que serão usados para levantar a curva de calibração do medidor.

Por medida de segurança, as pressões aplicadas durante a calibração não ultrapassam 8,0 bar. Fazendo-se um gráfico da pressão em função da tensão lida, obtém-se uma reta no gráfico de calibração, como pode ser visto na Figura 2.11. Este comportamento linear é proveniente do uso de duas sondas de efeito Hall de forma diferencial. Através da curva de calibração determinamos valores de pressões de até 50,0 bar.

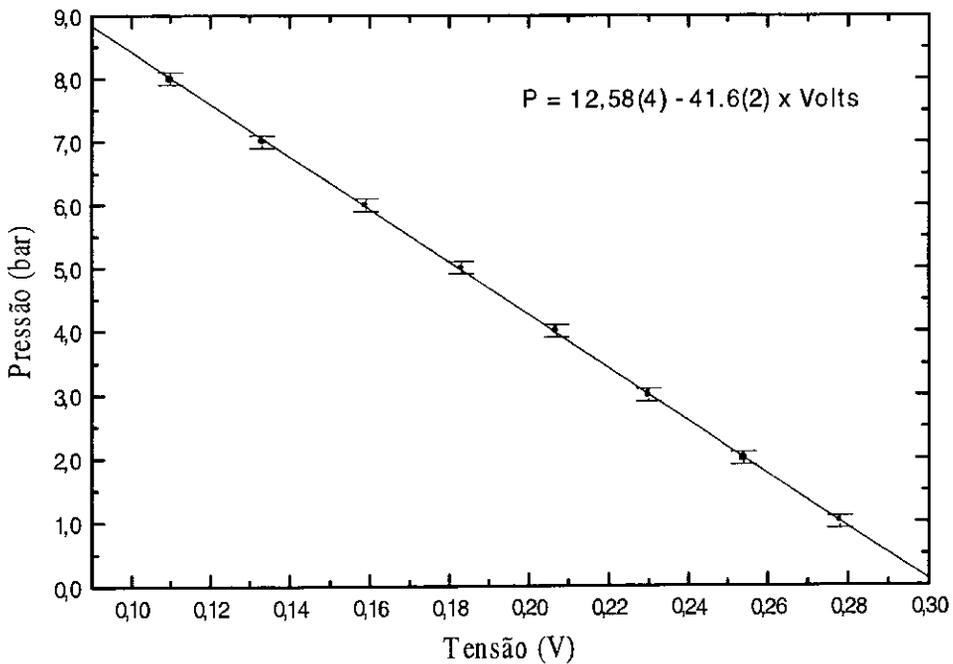


Figura 2.11 - Curva de calibração típica obtida para um ATB.

2.3.1.2 – Teste em vazio.

Para se avaliar os efeitos que a variação da temperatura no sensor pode causar na medida da pressão, deve-se fazer um teste em vazio, após a montagem do medidor. A Figura 2.12 apresenta uma curva típica $P \times T$ de um teste em vazio para obter o ruído de fundo do aparelho. O medidor é colocado no forno mufla conforme a Figura 2.7, sem a ampola de quartzo, Figura 2.6.(f), e com o sensor de pressão aberto para a atmosfera. O medidor é aquecido fazendo o mesmo ciclo térmico que será usado durante as medidas de pressão dos compostos a serem analisados. Durante esse tempo se faz uma coleta de dados a cada minuto. Usando a função de calibração já determinada se levanta o ruído de fundo do medidor. A forma desse ruído pode variar dependendo de como a espiral é soldada no corpo do medidor, Fig. 2.9(t). Essa variação da leitura devido ao ruído de fundo representa uma incerteza absoluta máxima de 1% do fundo de escala do medidor, que pode medir pressões até 50 bar. Assim para se obter valores absolutos da pressão nas medidas deve-se fazer a calibração imediatamente antes e depois de cada medida. O sistema permite ler variações de aproximadamente 0,1 bar na medida da pressão, dependendo da montagem da espiral.

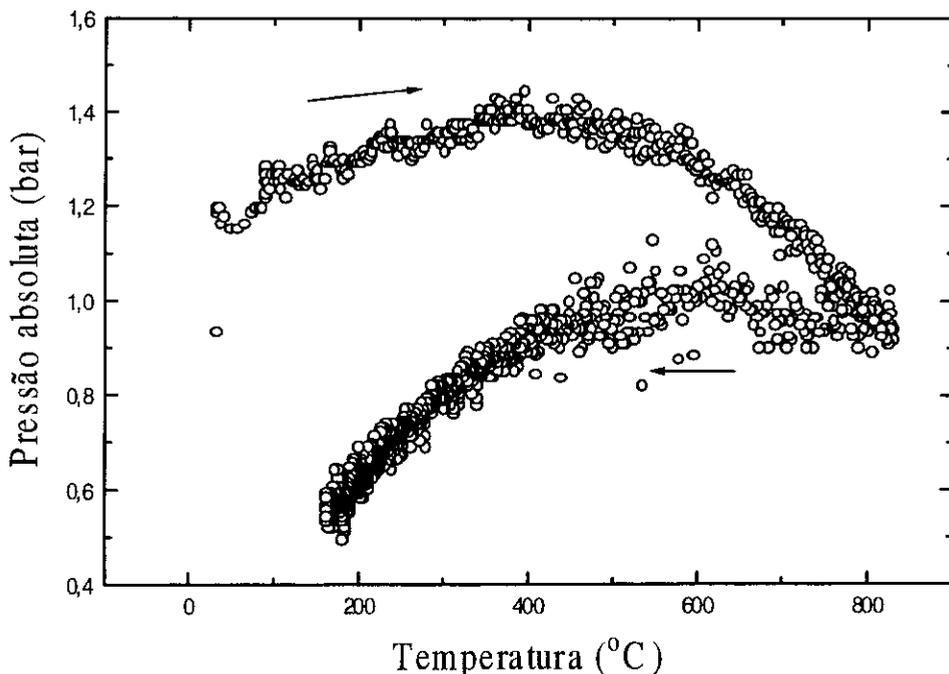


Figura 2.12 - Curva $P \times T$ típica de um teste em vazio para se obter o ruído de fundo do aparelho. Nesta medida foram usadas rampas de aquecimento e resfriamento de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

2.3.1.3 – Teste de verificação usando HgO.

Para verificar a eficiência do TBA e a validade da curva de calibração para pressões acima da faixa de calibração, foi feita a decomposição de uma amostra de HgO com massa de $2,90 \times 10^{-4}$ kg, compactada com uma pressão uniaxial de 0,3 GPa. A amostra foi introduzida no interior do ATB, que possuía um volume interno total de $6,3 \times 10^{-6}$ m³, e então foi selada sob vácuo de 10^{-4} bar. O diagrama $P \times T$ está mostrado na Figura 2.13 e representa mais de 1500 pontos que foram adquiridos a uma razão de 1 medida por minuto. O gráfico mostra os processos físicos e químicos que acontecem dentro da ampola. Primeiro, na rampa de aquecimento (Fig.2.13.a), pode-se observar que o início da decomposição do HgO está por volta de 500°C, conforme informado pelo fabricante do produto. Depois, quando o HgO está completamente decomposto, em torno de 650°C, a pressão do gás segue o comportamento de um gás ideal. Na rampa de resfriamento (Fig.2.13.b), a pressão total segue um comportamento diferente da rampa de aquecimento, Isto é esperado porque a cinética de reação gás/sólido é mais lenta que a reação correspondente sólido/gás devido à lei do tipo Arrhenius que controla a velocidade das reações de recombinação dos gases no resfriamento.

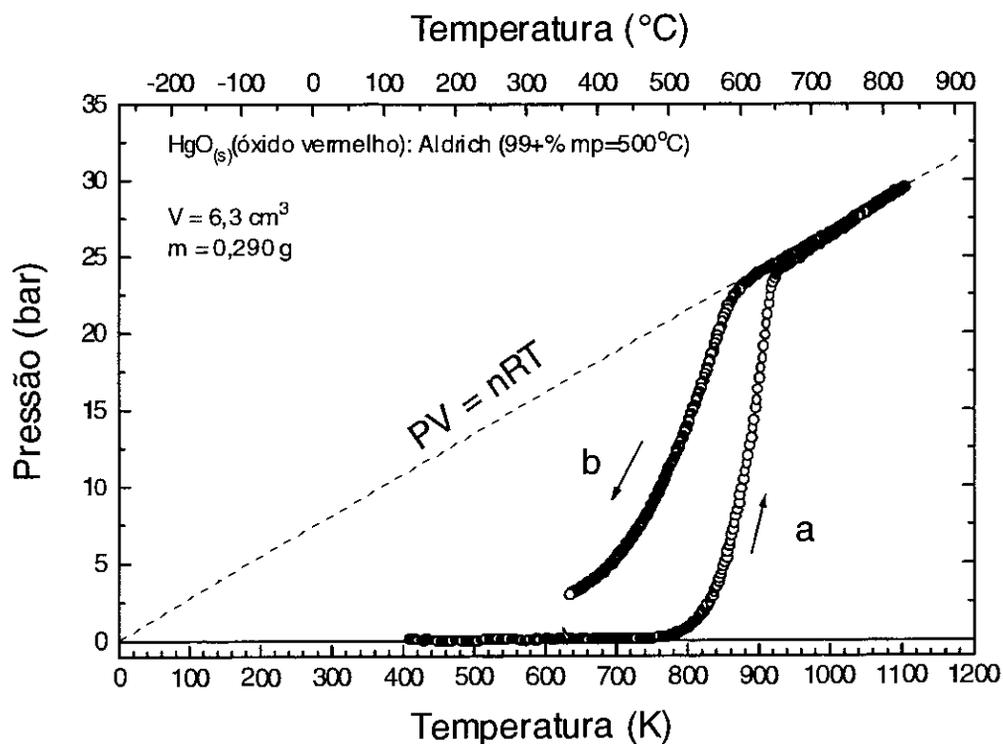


Figura 2.13 - Curva $P \times T$ da decomposição do HgO. As rampas de aquecimento e resfriamento foram de 120°C/h e o sistema ficou 1 h na temperatura máxima de 830°C.

2.4 – Fundamentos de termodinâmica relacionados a medida da pressão.

2.4.1 – Introdução.

Um dos modos mais sucintos de mostrar as mudanças de estado físico que uma substância pode sofrer é através de seu diagrama de fases. Uma fase de uma determinada substância é um estado da matéria em que esta é homogênea em toda sua extensão, composição química e estado físico. A transição de fase é a conversão espontânea de uma fase em outra fase e que ocorre a uma temperatura específica (T_{trs}) para uma dada pressão. A temperatura de transição (T_{trs}), é a temperatura na qual os potenciais químicos (μ) das duas fases são iguais e as duas fases estão em equilíbrio a uma mesma pressão [27].

O diagrama de fases de uma substância mostra as regiões de pressão e temperatura na qual as várias fases são termodinamicamente estáveis, como mostra a Figura 2.14. As linhas que separam as regiões são chamadas limites de fases, pois mostram os valores de p e T na qual as duas fases coexistem em equilíbrio.

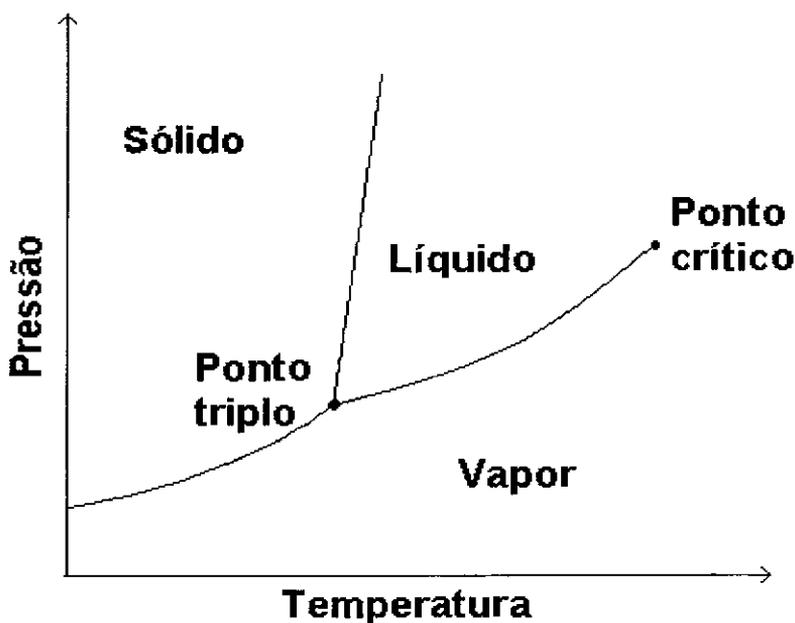


Figura 2.14 – Diagrama de fases de uma substância [25].

No caso de sistemas fechados a transição de fase não ocorre a uma temperatura constante. Para entender melhor o mecanismo envolvido, consideremos um líquido sendo aquecido em um recipiente fechado, neste caso o líquido não entra em ebulição. Ao invés disso, a pressão do vapor, do mesmo modo que a densidade do vapor, aumentam continuamente com o aumento da temperatura. Ao mesmo tempo a densidade do líquido decresce ligeiramente com o resultado da sua expansão. Persistindo o aumento da temperatura, se atinge o estágio em que a densidade do vapor é igual à do líquido restante e a interface entre as duas fases desaparece. A temperatura em que a superfície do líquido desaparece é chamada de temperatura crítica (T_c) da substância. A pressão de vapor na temperatura crítica é chamada de pressão crítica p_c e acima desta temperatura crítica a fase líquida da substância não mais existe.

2.4.2 – A localização dos limites das fases.

Uma das propriedades físicas mais importantes dos líquidos é a pressão de vapor e esta surge como consequência de um equilíbrio entre as moléculas das fases líquida e vapor. Em geral, se estabelece um equilíbrio entre as moléculas que deixam e retornam à superfície, e em tais condições se diz que o líquido exerce sua pressão de vapor saturado. Quando se aumenta a temperatura do líquido, sua pressão de vapor aumenta, sendo esta uma nova consequência da distribuição de energias de Boltzmann entre as moléculas.

Considerando um sistema líquido e gás de uma substância pura em equilíbrio em um recipiente fechado, seus potenciais químicos devem ser iguais, isto é,

$$\mu_A(p, T) = \mu_B(p, T) . \quad (2.2)$$

Variando p e T infinitesimalmente, de tal forma que as fases permaneçam em equilíbrio, os potenciais químicos continuam iguais, mesmo quando as condições forem mudadas para outro ponto no limite de fases, com as fases continuando em equilíbrio. Deste modo, as variações nos potenciais químicos das duas fases devem ser iguais, e pode-se escrever $d\mu_A = d\mu_B$. Como o potencial químico de uma substância pura é igual à energia molar de Gibbs da substância, pode-se escrever

$$d\mu = - S_m dT + V_m dp \quad (2.3)$$

para cada fase. Fazendo-se a igualdade entre os potenciais das duas fases, obtemos

$$- S_{A,m} dT + V_{A,m} dp = - S_{B,m} dT + V_{B,m} dp, \quad (2.4)$$

onde $S_{A,m}$ e $S_{B,m}$ são as entropias molares das fases, e $V_{A,m}$ e $V_{B,m}$ são os volumes molares. Desenvolvendo a equação acima temos

$$(V_{B,m} - V_{A,m}) dp = (S_{B,m} - S_{A,m}) dT, \quad (2.5)$$

$$dp/dT = (S_{B,m} - S_{A,m}) / (V_{B,m} - V_{A,m}), \quad (2.6)$$

$$dp/dT = \Delta_{\text{trs}} S / \Delta_{\text{trs}} V. \quad (2.7)$$

Esta é a equação de Clapeyron, onde $\Delta_{\text{trs}} S$ e $\Delta_{\text{trs}} V$ são a entropia e o volume de transição. A equação de Clapeyron é uma expressão exata para a declividade do limite de fases e se aplica a qualquer equilíbrio de fases de qualquer substância pura.

Nas medidas apresentadas nesta tese as mudanças de fase são tipicamente do tipo líquido/gás e sólido/gás. Assim, as equações aqui apresentadas deverão descrever este tipo de situação.

A entropia de dissociação de um sólido para um gás a uma temperatura T é igual a $\Delta_d H/T$. Desse modo a equação de Clapeyron para a dissociação fica

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_d H}{T \Delta_d V}. \quad (2.8)$$

A entalpia de dissociação é positiva, pois $\Delta_d H$ é grande e positiva. Portanto, a derivada dp/dT é também positiva. Como o volume molar de um gás é muito maior que o volume molar de um sólido, pode-se escrever $\Delta_d V \approx V_{m(g)}$. Se ainda mais, o gás se comporta como um gás perfeito, $V_{m(g)} = RT/p$. Essas duas aproximações transformam a equação de Clapeyron em

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_d H}{T(RT/p)}, \quad (2.9)$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_d H}{RT^2}. \quad (2.10)$$

Esta é a **equação de Clausius-Clapeyron** para a variação da pressão de vapor em função da temperatura. Assumindo que a entalpia de dissociação seja independente da temperatura, a integração desta equação resulta em

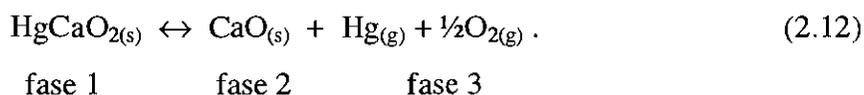
$$p = p^* \cdot e^{-\chi} \quad \text{e} \quad \chi = \left(\frac{\Delta_d H}{R} \right) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right), \quad (2.11)$$

onde p^* é a pressão de vapor quando a temperatura é T^* e p é a pressão de vapor quando a temperatura é T .

2.4.3 – Diagramas de fase.

O termo **fase** significa o estado em que a matéria é homogênea, não somente na composição química mas também no estado físico. O número de fases de um sistema é representado por P . Um gás ou uma mistura gasosa é considerada uma fase única ($P = 1$). A mistura de água e gelo é um sistema de duas fases ($P = 2$), mesmo que seja difícil mapear a região que separa as duas fases.

Constituinte (N) de um sistema são como as espécies químicas (íon ou uma molécula) que estão presentes. Assim, uma mistura de etanol e água possui dois constituintes. O termo constituinte deve ser cuidadosamente diferenciado de “componente”, que tem um significado mais técnico. Um **componente** é um constituinte quimicamente independente de um sistema. O número de componentes (C) em um sistema é o número mínimo de espécies independentes necessárias para definir a composição de todas as fases presentes no sistema. O número de componentes pode ser escrito como $C = N - r$, sendo r o número de constituintes que podem ser expressos em função de outros constituintes. Considerando o caso da decomposição do HgCaO_2 no equilíbrio, temos



Neste caso existem três fases (duas fases sólidas: HgCaO_2 e CaO ; e o gás: $\text{Hg}_{(g)} + \frac{1}{2}\text{O}_2$). Apesar de ser 4 o número de constituintes (N), o número de componentes (C) é

Para se determinar a variância de um sistema em equilíbrio, pode-se usar a regra de fase de Gibbs que estabelece uma relação geral entre a variância (F), o número de componentes (C), e o número de fases em equilíbrio (P). Para um sistema com qualquer composição:

$$F = C - P + 2 . \quad (2.13)$$

2.4.4 – Potencial químico.

O **potencial químico** (μ) de uma substância pura é definido como

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} , \quad (2.14)$$

isto é, o potencial químico mostra como a energia de Gibbs de um sistema muda quando uma substância é adicionada a este sistema. Para uma substância pura, a energia de Gibbs é simplesmente $G = n \cdot G_m$, onde G_m é a energia de Gibbs molar. Assim,

$$\mu = \left(\frac{\partial n G_m}{\partial n} \right)_{T,p} = G_m , \quad (2.15)$$

ou seja, o potencial químico é igual a energia de Gibbs molar. Por exemplo, o potencial químico de um gás perfeito, a uma pressão p , pode ser escrito usando $G(p) = G^0 + nRT \ln (p/p^0)$ e portanto

$$\mu = \mu^0 + RT \ln (p/p^0) , \quad (2.16)$$

onde μ^0 é o potencial químico padrão, que é a energia de Gibbs molar de um gás puro a 1 bar, e p^0 é a pressão padrão que é igual a 1 bar.

Para uma substância em uma mistura, o potencial químico é definido como sendo a energia de Gibbs molar parcial,

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{T,p,n} , \quad (2.17)$$

isto é, o potencial químico é a inclinação do gráfico da energia de Gibbs em função da quantidade de um dos componentes, mantendo-se constantes a pressão, a temperatura e a composição dos outros elementos. Assim, a energia de Gibbs de um sistema binário é

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B , \quad (2.18)$$

onde μ_A e μ_B são os potenciais químicos dos componentes da mistura. Isto é, o potencial químico de uma substância em uma mistura é a contribuição desta substância na energia de Gibbs total da mistura.

Em um sistema aberto com composição constante, a energia de Gibbs depende da composição, da pressão e da temperatura. Então G pode variar quando p , T e a composição mudarem, e para um sistema com componentes A , B , ..., a equação $dG = Vdp - SdT$ torna-se

$$dG = Vdp - SdT + n_A d\mu_A + n_B d\mu_B + \dots . \quad (2.19)$$

Esta expressão é a equação fundamental da química termodinâmica.

2.4.5 – Equilíbrio químico.

A determinação da composição de equilíbrio da reação de uma mistura é feita calculando a energia de Gibbs e identificando a composição que corresponde a um valor mínimo para G .

Considerando A e B dois gases perfeitos, pode-se usar a eq. 2.16, chamando $p = p/p^0$ para escrever

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \mu_B - \mu_A = & (2.20) \\ &= (\mu_B^0 + RT \ln p_B) - (\mu_A^0 + RT \ln p_A) = \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln (p_B/p_A) . \end{aligned}$$

Chamando a razão das pressões parciais de Q , se obtém

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q , \quad (2.21)$$

onde $Q = p_B/p_A$. A razão Q é um exemplo de um quociente de reação. Ele varia de 0 (somente A) até infinito (somente B). No equilíbrio $\Delta_r G = 0$, e a razão entre as pressões parciais passa a ser chamada de K , e a equação fica:

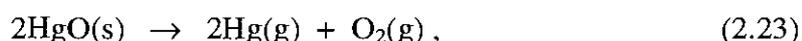
$$\begin{aligned} 0 &= \Delta_r G^\circ + RT \ln K, \\ RT \ln K &= -\Delta_r G^\circ, \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde $K = (p_B/p_A)_{\text{equilíbrio}}$. Esta relação é um caso especial de uma das equações mais importantes na química termodinâmica. Ela é a ligação entre os dados termodinâmicos e a importante constante de equilíbrio K .

2.4.5.1 – Caso geral para uma reação.

O argumento que levou à equação (2.22) pode facilmente ser estendido para uma reação geral. Primeiro é necessário definir o conceito de extensão da reação ξ . Se sua variação é $\Delta\xi$, então a mudança na quantidade de alguma espécie J é $\nu_J \Delta\xi$, onde ν_J é o número estequiométrico de J na equação química.

Considerando a reação de dissociação de dois moles de HgO,



os números estequiométricos são $\nu_{\text{HgO}} = -2$, $\nu_{\text{Hg}} = 2$ e $\nu_{\text{O}_2} = 1$.

A variação da energia de Gibbs da reação, $\Delta_r G$, pode sempre ser escrita como

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q, \quad (2.24)$$

onde a energia de Gibbs da reação padrão é calculada de

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{\text{Produtos}} \nu \Delta_f G^\circ - \sum_{\text{Reagentes}} \nu \Delta_f G^\circ, \quad (2.25)$$

ou mais formalmente,

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_J \Delta_f G^\circ(J). \quad (2.26)$$

O quociente da reação, Q , tem a forma

$$Q = \frac{\textit{atividade dos produtos}}{\textit{atividade dos reagentes}}. \quad (2.27)$$

A expressão mais geral é escrita como

$$Q = \prod_j a_j^{\nu_j}. \quad (2.28)$$

onde $a_j^{\nu_j}$ são os coeficientes de atividade. Como os reagentes possuem números estequiométricos negativo, eles aparecem automaticamente no denominador quando o produto é escrito explicitamente. Para sólidos puros e líquidos a atividade é 1, de tal modo que essas substâncias não contribuem para Q , mesmo que elas apareçam na equação química. Para um gás, $a_j = f_j/p^\circ$, onde f_j é a fugacidade do gás. Para um gás perfeito, $f_j = p_j$, que é a pressão parcial do gás.

Nas medidas de pressão apresentadas neste trabalho, o gás foi considerado ideal, pois o efeito da fugacidade é bem pequeno e menor que a incerteza das medidas de pressão.

Na condição de equilíbrio, $\Delta_r G = 0$ e a equação (2.28) pode ser escrita como

$$K = \prod_j a_j^{\nu_j} \quad (2.29)$$

onde a constante de equilíbrio K , expressa em termos de atividades (ou fugacidades), é uma **constante de equilíbrio termodinâmica**.

No equilíbrio se faz $\Delta_r G = 0$, o que substituindo-se na equação (2.24) e trocando-se Q por K , se obtém

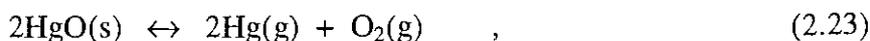
$$RT \ln K = - \Delta_r G^\circ. \quad (2.30)$$

Esta é a importante relação termodinâmica, que permite calcular a constante de equilíbrio de qualquer reação a partir de tabelas com dados termodinâmicos, e daí prever a composição de equilíbrio da mistura após a reação. Em casos que ainda não existam dados termodinâmicos tabelados, a determinação experimental de K poderá fornecer esses valores.

O gráfico de $\Delta_r G^\circ = - RT \ln K$ em função da temperatura é conhecido como **diagrama de Ellingham** e é usado para determinar a espontaneidade das reações.

2.4.5.2 – Determinação da equação para a constante de equilíbrio.

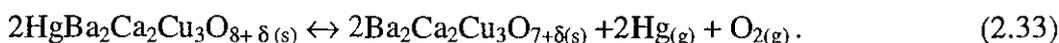
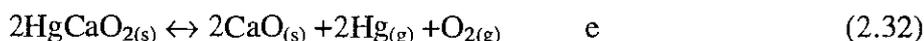
Considerando a reação de decomposição do HgO, eq. (2.23),



os números estequiométricos são $\nu_{\text{HgO}} = -2$, $\nu_{\text{Hg}} = 2$ e $\nu_{\text{O}_2} = 1$. $P = p_{\text{Hg}} + p_{\text{O}_2}$, $p_{\text{Hg}} = 2/3 P$, $p_{\text{O}_2} = 1/3 \cdot P$ e $a_{\text{HgO}} = 1$. Assim, a constante de equilíbrio fica

$$K = \frac{p_{\text{Hg}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{a_{\text{HgO}}} = p_{\text{Hg}}^2 \cdot p_{\text{O}_2} \quad ,$$
$$K = \left(\frac{2}{3}P\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3}P\right) \quad ,$$
$$K = 4\left(\frac{P}{3}\right)^3 \quad , \quad (2.31)$$

onde P é a pressão total do gás. A expressão obtida para a constante de equilíbrio é referente à reação de decomposição de 2 moles de HgO. A mesma expressão é obtida para as seguintes reações que serão usadas neste trabalho:



2.4.6 – Equação de van't Hoff.

A partir da equação (2.30) sabe-se que

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \quad .$$

Diferenciando $\ln K$ em relação a temperatura obtém-se

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta_r G^\circ / T)}{dT} \quad .$$

Usando a equação de Gibbs-Helmholtz na forma, $d(\Delta_r G^\circ/T)/dT = -(\Delta_r H^\circ/T^2)$, sendo $\Delta_r H^\circ$ a entalpia de reação padrão na temperatura T , obtém-se

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} . \quad (2.34.a)$$

Como $d(1/T)/dT = -1/T^2$, então $dT = -T^2 d(1/T)$. Assim, a equação acima pode ser escrita de outra forma:

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} . \quad (2.34.b)$$

As duas expressões anteriores são dois modos de se escrever **a equação de van't Hoff**, que é uma expressão para o coeficiente angular do gráfico da constante de equilíbrio (especificamente $\ln K$) em função do inverso da temperatura. Este é um método não calorimétrico para determinar a entalpia da reação, ($\Delta_r H^\circ$).

Substituindo-se a variação da energia de Gibbs, que é dada por

$$(\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ) , \quad (2.35)$$

na equação (2.30), obtém-se

$$\ln K = -\left(\frac{\Delta_r H^\circ}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_r S^\circ}{R} , \quad (2.36)$$

que é a equação de uma reta, quando se expressa $\ln K$ em função de $1/T$. Através do gráfico de $\ln K$ *versus* $1/T$ obtém-se a entalpia da reação, bem como a entropia da reação, utilizando-se respectivamente o coeficiente angular e o coeficiente linear da reta.

Capítulo III

Procedimentos experimentais e técnicas de análise.

3.1 – Precursores e processos de síntese.

A síntese dos supercondutores do tipo $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ é muito complicada quando comparada com a síntese de outros supercondutores baseados em planos de cobre. Isto é decorrente da volatilidade dos compostos de mercúrio e da grande quantidade de parâmetros que influem na síntese. O método comum de encapsulamento em tubo de quartzo selado a vácuo tem sido usado por diferentes autores, com diferentes rotas de síntese, para se chegar à otimização das amostras supercondutoras.

Alguns trabalhos da literatura têm apresentados resultados contraditórios relativos a alguns parâmetros, indicando que ainda são necessários mais estudos neste assunto.

As sínteses dos supercondutores apresentadas neste trabalho foram feitas em ampolas de quartzo, seladas em vácuo e acopladas a um medidor de pressão inédito. A nova técnica utilizada foi chamada análise termobarométrica (ATB) e se destina a fornecer mais informações sobre a síntese dos supercondutores a base de mercúrio.

A síntese do precursor $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{1+2n+\delta}$ pode ser feita via estado sólido [23, 29-31] ou via úmida [32-36]. O processo mais comum é o via estado sólido, que consiste em partir da mistura estequiométrica dos respectivos óxidos, carbonatos e/ou nitratos, fazendo a seguir tratamentos térmicos a altas temperaturas sob fluxo de oxigênio para a eliminação de carbonatos e formação do composto final. Os processos mais importantes utilizados por via úmida para a síntese de cerâmicas supercondutoras são: *spray pirólise* e *sol-gel* [32-36].

Neste trabalho a preparação do precursor $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{1+2n+\delta}$ ($n = 1$ e 3) foi feita pela via estado sólido. Como material precursor foram utilizados produtos comerciais, que foram previamente tratados com processos de descarbonatação e homogeneização.

3.2 – Linhas de investigação.

3.2.1 – Fator de preenchimento.

3.2.1.1 – Introdução.

O desconhecimento do comportamento da pressão dentro das ampolas de quartzo, durante a síntese dos supercondutores a base de mercúrio, normalmente faz com que se tomem certas precauções que acabam interferindo na síntese do composto, tais como: evitar colocar muito material na ampola, achando-se que a pressão, gerada pelos gases da decomposição do HgO, irá aumentar muito e explodir a ampola; submeter a amostra a altas temperaturas apenas por alguns minutos e repetir o procedimento várias vezes; colocar a ampola de quartzo dentro de um tubo de aço para evitar que uma explosão venha a danificar o forno; colocar esponjas de prata nas extremidades do forno para absorver o Hg no caso de vazamento; e até colocar o forno do lado de fora do prédio para evitar contaminá-lo com Hg, no caso do rompimento da ampola.

Nesta seção será feito um estudo do efeito que a quantidade de precursor colocado dentro da ampola de quartzo provoca na formação da fase supercondutora. Para relacionar melhor o estudo, foi utilizado o termo **fator de preenchimento** (*ff*), “*filling factor*”, que é um parâmetro de síntese de muita importância para a obtenção da fase $n = 3$. O fator *ff* foi definido como a razão entre a massa da amostra e o volume interno do tubo de quartzo onde o supercondutor é sintetizado. As unidades deste parâmetro são $\text{kg (massa da amostra)}/\text{m}^3$ (volume interno do tubo de quartzo).

Este fator está ligado diretamente com a pressão total dentro da ampola de quartzo na temperatura de síntese. Até o momento, não se tem conhecimento de outro trabalho que relacione o fator de preenchimento e a pressão de síntese, devido a dificuldade de se medir a pressão de forma direta e não intrusiva.

O estudo do fator de preenchimento foi feito para duas temperaturas de síntese (825°C e 850°C). A variação do *ff* foi obtida aumentando-se a quantidade de material precursor no tubo de quartzo e também diminuindo o espaço interno ocupando os espaços vazios com tarugos de quartzo e placas cerâmicas.

Para o estudo do *ff* foi sintetizado o supercondutor $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$.

3.2.1.2 – Preparação dos precursores.

Neste trabalho se optou por utilizar um precursor obtido a partir dos seguintes compostos comerciais: $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ (99,9% Praxair), ReO_2 (99,9% Aldrich) e HgO (99% Aldrich).

Para se obter os precursores para as sínteses dos supercondutores, foram pesados o $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ e o ReO_2 na relação molar de 1:0,18. Os materiais foram misturados em um gral de ágata e em seguida prensados na forma de uma pastilha sob uma pressão uniaxial de 0,5 GPa. As pastilhas obtidas foram tratadas termicamente a 800°C por 15 horas, sob fluxo de O_2 ($1,17 \times 10^{-6}$ kg/s). Após o tratamento inicial as pastilhas foram trituradas em gral de ágata e prensadas novamente nas mesmas condições anteriores. As pastilhas sofreram um novo tratamento térmico a 850°C durante 15 horas, sob fluxo de O_2 . Estes dois tratamentos têm como objetivo a homogeneização e retirada de impurezas como a água e o CO_2 do material.

Para preparar a cerâmica supercondutora $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, se misturou o precursor já preparado, $\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, com o HgO na razão 1:0,82. Os materiais foram misturados em gral de ágata e prensados da mesma forma já descrita na preparação do precursor.

A síntese da cerâmica supercondutora $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ foi feita no analisador termobarométrico. As amostras foram seladas em vácuo (10^{-4} bar), em tubos com 8,0 mm de diâmetro interno, 1,0 mm de parede e 80 mm de comprimento. Os tratamentos térmicos foram feitos em um forno mufla controlado por um microcomputador.

As amostras foram divididas em dois grupos que diferem pela temperatura de síntese. O primeiro grupo foi constituído por 7 amostras que foram sintetizadas a 825°C , e o segundo grupo por 4 amostras que foram sintetizadas a 850°C ; ambos permanecendo 5 horas na temperatura máxima. As rampas de aquecimento e resfriamento foram de $120^\circ\text{C}/\text{h}$.

Na Tabela 3.1 estão listadas os nomes e os respectivos fatores de preenchimento das amostras sintetizadas a 825°C e 850°C .

3.2.2 – Síntese do HgCaO₂.

3.2.2.1 – Introdução.

O composto HgCaO₂ tem aparecido freqüentemente na fase final da síntese dos supercondutores a base de mercúrio, HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2+2n+δ} (n = 2, 3, ...), sendo uma fase competidora e indesejável no produto final. Desse modo, o estudo cinético e termodinâmico da sua formação é de grande utilidade para saber evitar o seu aparecimento durante a síntese dos supercondutores a base de mercúrio. A substituição parcial do Hg por Re na síntese do supercondutor, tem dados bons resultados na qualidade do material produzido, bem como tem permitido preparar os precursores sem a necessidade de uma atmosfera completamente livre de CO₂ e umidade. Assim, para procurar compreender o mecanismo de formação do HgCaO₂ e a competição na formação do supercondutor, foi feito um estudo de sua síntese, obtendo-se dados termodinâmicos tais como entalpia e entropia da reação de dissociação. Para se tentar entender o efeito que o Re possa ter na formação do HgCaO₂, foi feita uma série de amostras substituindo o Hg por Re até uma proporção de 25%.

3.2.2.2 – Preparação dos precursores.

Para estudar o efeito do Re na reação de formação do HgCaO₂, os reagentes foram preparados com diversas razões entre as misturas, (HgO)_{1-x}:(ReO₂)_x:(CaO), usando x = 0,00, 0,05, 0,10, 0,15, 0,18, 0,20 e 0,25. Os reagentes usados foram: HgO (99% Aldrich), ReO₂ (99,9% Aldrich) e CaO (99,9% Aldrich). O CaO foi inicialmente calcinado a 1000°C por 15 h em fluxo de O₂ (1,17 x 10⁻⁶ kg/s) para a eliminação de hidróxido e carbonato de cálcio. A qualidade do CaO após a calcinação foi confirmada por medidas de difração de raios-x.

Após a determinação das massas, os compostos foram misturados em gral de ágata, a seguir foram compactados com uma pressão uniaxial de 0,3 GPa em forma de pastilha, obtendo-se uma massa em torno de 0,360 g. Os procedimentos de pesagem, mistura e colocação dos precursores dentro do pastilhador foram feitos dentro de uma caixa de luvas com atmosfera de N₂ para evitar a contaminação do CaO.

Após o preparo dos precursores, estes eram introduzidos dentro da ampola de quartzo do ATB e imediatamente selados sob um vácuo de 10^{-4} bar. Sendo este colocado no forno mufla para proceder o tratamento térmico. Para que as medidas pudessem ser comparadas com segurança o medidor foi calibrado antes de cada medida.

As amostras foram aquecidas a uma taxa de $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até uma temperatura máxima de 860°C , ficando nesta temperatura por 1 h e resfriadas a seguir a um taxa de $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ até a temperatura ambiente.

Após os tratamentos, as amostras foram novamente pesadas para determinar a perda de massa. A seguir foram trituradas em gral de ágata e peneiradas até atingirem um diâmetro menor que $63\ \mu\text{m}$ (250 mesh) antes de irem para as medidas de difração de raios-x. Todos os procedimentos descritos acima foram feitos em atmosfera de N_2 , inclusive as medidas de difração de raios-x.

3.2.3 – Oxigenação do precursor.

3.2.3.1 – Introdução.

O procedimento de preparação do precursor para a síntese do supercondutor ($\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ [Hg12(n-1)n]) é de fundamental importância para a qualidade final do produto. Uma característica importante para o tipo de síntese usado neste trabalho é o grau de homogeneização dos cátions presentes no precursor. Lin et al [37] mostraram que o grau de homogeneização do Ca e Cu no último tratamento térmico tem um papel importante durante a síntese do supercondutor. O precursor no qual o íon Ca está bem ligado aos outros íons facilita a formação da fase $n = 3$ do supercondutor.

O precursor se contamina muito facilmente com o CO_2 e a umidade do ar, necessitando de um ambiente controlado para sua preparação. Contudo, a substituição parcial do Hg por átomos de alta valência (Re, Pb, Tl, Bi, V, ...) tem dado bons resultados na produção de supercondutores com fase única [38-42], além disso, o uso dessa série de dopantes, como o cátion Re, torna a manipulação mais fácil, permitindo preparar os materiais sem a necessidade de uma atmosfera absolutamente controlada [43].

Outra característica muito importante é o grau de oxigenação do precursor. Para a formação da fase $n = 3$, se usa um precursor que foi preparado para ter a estequiometria do $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, mas na realidade o precursor consiste de uma mistura de fases estequiométricas e não estequiométricas, tais como: $\text{BaCuO}_{2+\delta}$, $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{5+\delta}$, Ca_2CuO_3 , CuO , $\text{Ba}_4\text{CaCu}_3\text{O}_{8+\delta}$, ... [44]. As fases não estequiométricas permitem variar o conteúdo de oxigênio no precursor, e isto faz variar a valência do Cu. Ainda mais, a distribuição entre as fases pode ser variada através de um tratamento térmico feito no precursor variando a pressão parcial de O_2 .

O ATB é usado para identificar os efeitos da variação da oxigenação no precursor, monitorando a pressão durante a síntese do supercondutor, procurando identificar um padrão no perfil da pressão que caracterize o efeito da oxigenação e sirva como parâmetro para a otimização da produção do supercondutor.

A variação da oxigenação do precursor será feita pelo controle das pressões parciais de uma mistura de gases (Ar e O_2) usada durante o último tratamento térmico aplicado ao precursor.

O supercondutor usado neste estudo foi o $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, pois esta concentração de Re tem apresentado os melhores resultados na qualidade do material e facilidade de produção do supercondutor. Também são mostradas duas sínteses do supercondutor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, com dois tipos bem distintos de oxigenação do precursores para mostrar o efeito na oxigenação do precursor quando o teor de Re é mudado.

3.2.3.2 – Preparação dos precursores.

Para se obter os precursores para a síntese dos supercondutores, inicialmente foram pesados o $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ e o ReO_2 na relação molar de 1:0,18. Os materiais foram misturados em um gral de ágata e em seguida prensados na forma de uma pastilha sob uma pressão uniaxial de 0,5 GPa. As pastilhas obtidas foram tratadas termicamente a 850°C por 15 horas, sob fluxo de O_2 e após o tratamento inicial foram trituradas em gral de ágata e prensadas novamente nas mesmas condições anteriores. As pastilhas sofreram um novo tratamento térmico a 930°C durante 15 horas sob fluxo de

O₂. Estes dois tratamentos têm como objetivo a homogeneização e descarbonatação do material.

Para mudar a oxigenação dos precursores foram aplicados novos tratamentos térmicos a 930°C por 12h, sob fluxo de uma mistura de argônio (99,5%) e oxigênio (99,5%). A pressão parcial de oxigênio foi variada de 5 mbar até 1,0 bar, sendo que a pressão do outro gás (argônio) foi a necessária para complementar a pressão total, sempre de 1,0 bar.

As diferentes amostras precursoras foram denominadas: 0,0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,8 e 1,0 bar, em correspondência com as pressões parciais de oxigênio utilizadas durante os processos finais de oxigenação.

Para preparar a cerâmica supercondutora Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+δ}, misturou-se o precursor já preparado, Re_{0.18}Ba₂Ca₂Cu₃O_{7+δ}, com o HgO na razão 1:0,82. Os materiais foram misturados em gral de ágata e prensados da mesma forma descrita na preparação do precursor.

As sínteses das cerâmicas supercondutoras Hg_{0.82}Re_{0.18}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8+δ} foram feitas no ATB. As amostras foram seladas em vácuo (10⁻⁴ bar) em um tubo com 8,0 mm de diâmetro interno, 1,0 mm de parede e 80 mm de comprimento. O fator de preenchimento (*ff*) usado foi maior ou igual a 6,0x10² kg/m³.

O ciclo térmico aplicado às amostras foi: uma rampa inicial de 300°C/h até 700°C, para minimizar a formação do HgCaO₂, a seguir outra rampa de 120°C/h até a temperatura de síntese de 850°C e mantendo esta temperatura por 10 h. Finalmente as amostras foram resfriadas com uma rampa de 120°C/h.

Para as duas amostras sem Re, o precursor teve o mesmo tipo de tratamento térmico inicial que foi aplicado às amostras com Re. A amostra #a teve um tratamento final com $p_{O_2} = 1,0$ bar e a amostra #b com $p_{O_2} = 0,0$ bar .

O precursor para a amostra #a foi misturado com HgO na razão de 1:1, e para a amostra #b a proporção HgO:Ba₂Ca₂Cu₃O_{7+δ} foi 0,98:1. Após a homogeneização, os materiais foram compactados na forma retangular (40 x 5 x 5 mm³).

A amostra #a com m = 3,633 g foi embrulhada em uma folha de ouro (m = 1,291 g) e inserida na ampola do ATB junto com 86 mg de Hg_(l). O tratamento térmico aplicado a esta amostra foi: uma rampa de aquecimento de 300°C/h até 780°C, 120°C/h até 880°C, mantendo esta temperatura por 0,1 horas, - 120°C/h até 870°C, mantendo esta temperatura por 10 horas, e finalmente resfriamento à 120°C/h.

A amostra #b com $m = 3,425$ g também foi embrulhada em uma folha de ouro ($m = 1,255$ g) e inserida no ATB junto com 86 mg de $\text{Hg}_{(l)}$. O tratamento térmico aplicado foi: uma primeira rampa de aquecimento de $300^\circ\text{C}/\text{h}$ até 780°C , $120^\circ\text{C}/\text{h}$ até 890°C , mantida esta temperatura por 0,1 horas, $-120^\circ\text{C}/\text{h}$ até 870°C , mantendo esta temperatura por 10 horas. A rampa de resfriamento foi também de $120^\circ\text{C}/\text{h}$.

Junto das amostras #a e #b foram colocados tarugos de quartzo para minimizar o espaço livre dentro das ampolas com o intuito de aumentar o *ff*, e as amostras foram fechadas no ATB com um vácuo de 10^{-4} bar.

Para verificar se a pico de pressão estava ligado diretamente à existência do cálcio no precursor, foi preparada uma terceira amostra sem cálcio, (#c) com a estequiometria para a fase $n = 1$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Partiu-se do precursor $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3+\delta}$ (99,9% Praxair), que foi prensado na forma de uma pastilha sob uma pressão uniaxial de 0,5 GPa, e tratado termicamente a 930°C por 15 horas, sob fluxo de O_2 ($1,17 \times 10^{-6}$ kg/s). Este tratamento teve como objetivo a homogeneização e descarbonatação do material. O precursor já tratado, $\text{Ba}_2\text{CuO}_{3+\delta}$, foi misturado com o HgO na razão 1:1, em gral de ágata e prensado da mesma forma já descrito na preparação do precursor.

A síntese foi feita no ATB, sendo a amostra, com massa de 1,512 g, embrulhada em uma folha de ouro (1,208 g), selada em vácuo (10^{-4} bar) em um tubo com 8,0 mm de diâmetro interno, 1,0 mm de parede e 80 mm de comprimento.

O tratamento térmico aplicado à amostra #c foi: uma rampa de aquecimento $300^\circ\text{C}/\text{h}$ até 700°C , $120^\circ\text{C}/\text{h}$ até 830°C , mantendo esta temperatura por 5 horas, e finalmente resfriando à $120^\circ\text{C}/\text{h}$.

3.2.3.3 – Análise termogravimétrica.

Para determinar como o Re interfere na oxigenação dos precursores, foi usado um analisador termogravimétrico para repetir o mesmo ciclo de oxigenação aplicado aos precursores ($\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$), para duas concentrações de Re ($x = 0,0$ e $0,15$), medindo a massa do material enquanto se varia a temperatura da amostra.

As amostras sob fluxo de O_2 foram aquecidas com uma taxa de $300^\circ\text{C}/\text{h}$ até 930°C e mantidas nesta temperatura por 12 horas. A seguir foram resfriadas à $300^\circ\text{C}/\text{h}$

até a temperatura ambiente, mantida nessa temperatura por algumas horas e novamente repetido o mesmo ciclo térmico.

Para conhecer em que condições o oxigênio entra ou sai do precursor, foram também feitas mais duas medidas com o precursor $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$. Inicialmente, os precursores sofreram tratamentos com ciclos térmicos idênticos, mas com diferentes atmosferas. Para o precursor #a foi usado $p_{\text{O}_2} = 1,0$ bar e para o #b $p_{\text{O}_2} = 0,0$ bar. Este procedimento permitiu obterem-se concentrações de oxigênio bem diferentes para as duas amostras. A seguir, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 930°C a uma taxa de $300^\circ\text{C}/\text{h}$ em uma atmosfera de argônio com $p_{\text{O}_2} < 0,005$ bar, isto é, um ambiente pobre em oxigênio.

3.2.4 –Influência da concentração de Re na formação do $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$.

3.2.4.1 – Introdução.

O estudo da concentração de Re no supercondutor teve como objetivo entender os efeitos que ele provoca durante a síntese do composto e a sua otimização. Xue e outros [23] fizeram medidas indiretas da pressão de vapor de Hg dentro das ampolas de quartzo entre 750°C e 880°C , usando o resfriamento rápido em nitrogênio líquido (seção 2.2.1). Eles reportaram que a pressão de vapor de Hg diminui com o aumento de Re na amostra.

As medidas realizadas com o ATB sobre o comportamento da pressão total dos gases dentro das ampolas na temperatura de síntese apresentou resultados um pouco diferentes aos obtidos por Xue [23] para o comportamento da pressão parcial de Hg.

Com o intuito de analisar as pressões das sínteses para as várias concentrações de Re, apresentamos nesta seção as melhores amostras obtidas para cada dopagem com Re. Como foi visto no estudo da oxigenação, o teor de Re no precursor afeta a quantidade de oxigênio no mesmo e a quantidade de oxigênio usada para a síntese. Assim, para se obter boas amostras com fase única $n = 3$, fizemos variações na preparação dos precursores.

3.2.4.2 – Preparação dos precursores.

As amostras foram preparadas partindo-se da mistura do $Ba_2Ca_2Cu_3O_{7+\delta}$ e o ReO_2 na relação molar de 1:x, (sendo $x = 0,0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,18, 0,20, 0,25$). Os materiais foram misturados em um gral de ágata e em seguida prensados na forma de uma pastilha sob uma pressão uniaxial de 0,5 GPa, as quais foram tratadas termicamente a 850°C por 15 horas, sob fluxo de O_2 ($1,17 \times 10^{-6}$ kg/s). Após o tratamento inicial as pastilhas foram novamente trituradas em gral de ágata e prensadas nas mesmas condições anteriores. As pastilhas sofreram um novo tratamento térmico a 930°C durante 15 horas sob fluxo de O_2 . Estes dois tratamentos têm como objetivo a homogeneização e descarbonatação do material.

Os precursores sofreram um terceiro tratamento térmico a 930°C por 12 h, sob fluxo de uma mistura de argônio e oxigênio, com pureza de 99,5%. Isto foi necessário porque o teor ideal de oxigênio no precursor para a síntese depende da concentração de Re. As pressões parciais de oxigênio para as diversas concentrações de Re estão mostradas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Valores das pressões parciais de oxigênio usadas durante o último tratamento térmico dos precursores e a massa de mercúrio líquido adicionado nas ampolas antes do início das sínteses em função das concentrações de Re usadas.

% Re	p_{O_2} no último tratamento (bar)	Hg(l) (mg)
0	0,00	86
5	0,10	100
10	0,10	-
15	0,10	86
18	0,10	-
20	0,10	-
25	1,00	-

Para preparar as cerâmicas supercondutoras $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$, misturou-se o precursor já preparado, $Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{7+\delta}$, com o HgO na razão 1:(1-x), onde $x = 0,0, 0,05, 0,10, 0,15, 0,18, 0,20, 0,25$. Os materiais foram misturados em gral de ágata e prensado da mesma forma descrita na preparação do precursor. As amostras foram embrulhadas em folhas de ouro e algumas tiveram o acréscimo de $Hg_{(l)}$ para aumentar a relação p_{Hg}/p_{O_2} . A Tabela 3.2 mostra os valores das massas de $Hg_{(l)}$ usadas em cada amostra. A amostra com 15% de Re também pode ser produzida com fase única sem a adição de $Hg_{(l)}$.

A síntese das cerâmicas supercondutoras foi feita no ATB. As amostras foram seladas em vácuo (10^{-4} bar) em um tubo com 8,0 mm de diâmetro interno, 1,0 mm de parede e 80 mm de comprimento. O fator de preenchimento (ff) mínimo foi de $6,0 \times 10^2$ kg/m³.

O ciclo térmico aplicado às amostras foi: uma rampa inicial de 300°C/h até 700°C, para minimizar a formação do $HgCaO_2$, a seguir outra rampa de 120°C/h até a temperatura de síntese de 850°C e mantida esta temperatura por 10 h. A seguir as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente com uma rampa de 120°C/h.

3.3 – Sistemas de preparação das amostras e sínteses.

3.3.1 – Oxigenação dos precursores.

A Figura 3.1 mostra um esquema com o sistema usado para fazer os tratamentos térmicos nos precursores, onde se pode variar a pressão parcial dos gases (Ar e O₂). A amostra é colocada em um cadinho dentro do tubo de quartzo do forno tubular, que é controlado por um microcomputador. A leitura da temperatura é feita por um termopar do tipo K conectado a um multímetro marca Protek, modelo 506, que permite ler a temperatura diretamente em graus Celsius e com uma resolução de 1°C. O multímetro se comunica com o microcomputador (PÇ-386) por um cabo RS-232 e o microcomputador controla a placa de controle de potência através da saída paralela.

A mistura dos gases é feita por um misturador eletrônico, marca Quanta-Crome, modelo LMFC-6, sendo que o gás que sai do forno borbulha em uma proveta com óleo.

3.4 – Técnicas experimentais de análise.

3.4.1 – Difração de raios-x

Para as análises de difração de raios-x as amostras foram preparadas em forma de pó com diâmetro máximo de 62 μm (250 mesh). As medidas foram feitas no Departamento de Física da UFES em um difratômetro Rigaku Geigerflex, modelo CAT No 4053A3, operando com uma potência de 1,5 kW (30 mA e 50 kV), utilizando-se radiação Cu-K α ($\lambda = 0,15418$ nm). No feixe difratado foi usado um filtro de Ni e um discriminador eletrônico para separar a radiação desejada.

3.4.2 – Suscetibilidade magnética AC.

A suscetibilidade magnética AC, medida através da intensidade de campos magnéticos variáveis no tempo, tem sido uma importante técnica para a caracterização das diferentes fases supercondutoras presentes nas cerâmicas de alta T_c . A identificação de diferentes fases é oriunda do fato que o resultado obtido com essa medida representa a fração de material supercondutor existente na amostra em uma determinada temperatura.

O dispositivo usado nas medidas desse trabalho foi baseado no trabalho de tese de mestrado desenvolvido por Orlando [45]. A montagem final utilizada é mostrada na Figura 3.2. A faixa de temperatura de operação é de 77 a 300 K, a intensidade do campo na região da amostra é: $H_{ac} = 5$ A/m, e a frequência usada foi $\nu = 4,23$ kHz.

Para realizar a medida, a amostra é colocada dentro da bobina (B), o sistema é resfriado lentamente até a temperatura do N₂ líquido, inserindo-o lentamente dentro do “Dewar”, já com um pouco de N₂ líquido. Quando a amostra atinge a temperatura do N₂ líquido, o sistema de medida é alinhado, sendo iniciada a medida. Como o N₂ líquido se evapora com o tempo, a temperatura do sistema começa a aumentar lentamente até a temperatura ambiente, levando em média um tempo de 12 h. Um microcomputador com uma placa GBIP controla os equipamentos, fazendo uma leitura da susceptibilidade a cada variação de 0,2 K na temperatura. Esse método de medida evita o uso de controladores de temperatura na amostra e gasta aproximadamente 1,0 kg de N₂ líquido por medida.

3.4.3 – Microscopia eletrônica de varredura (SEM) e EDS.

A razão principal da utilização do microscópio eletrônico de varredura está associada à alta resolução que pode ser atingida, 3,0 nm, e à grande profundidade de foco, cerca de 300 vezes melhor que a do microscópio ótico, permitindo obter imagens com aparência tridimensional. Informações topológicas são obtidas utilizando elétrons de baixa energia, da ordem de 50 eV, e as informações sobre o número atômico ou orientação são obtidos utilizando-se elétrons de alta energia.

A microanálise eletrônica está baseada na medida de raios-x característicos emitidos em uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-x características são específicas do número atômico da amostra e os seus comprimentos de onda (ou sua energia) podem identificar o elemento que está emitindo radiação. O espectrômetro por dispersão de energia EDS trabalha sobre o princípio de que a energia de um fóton E está relacionada com a frequência da onda eletromagnética ν , pela relação $E = h\nu$, onde h é a constante de Planck. A equação de Moseley, $(\nu)^{1/2} \propto Z - C$, onde Z é o número atômico do elemento químico e C é uma constante, pode ser formulada em termos de energia $(E/h)^{1/2} = Z - C$, e portanto a medida da energia de um fóton identifica o elemento considerado.

As imagens obtidas por SEM e as medidas de EDS feitas neste trabalho foram feitas por um microscópio Cambridge Leica 440i equipado com link Oxford para microanálise, pertencente a Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST).

3.4.4 – Análise Termogravimétrica

Um parâmetro físico particularmente adequado para estudar as variações químicas em um material é o decréscimo da massa na amostra que ocorre quando os produtos de reações voláteis são perdidos. A medida contínua da temperatura e massa de uma amostra enquanto esta está sendo aquecida com uma taxa uniforme é chamada termogravimetria (TG) [46]. O gráfico resultante da massa em função da temperatura é chamado curva termogravimétrica. A TG é uma técnica útil para diferenciar entre eventos térmicos que aparecem devido a mudanças físicas e aqueles que aparecem devido a mudanças químicas na amostra.

O equipamento para esta medida é essencialmente uma balança analítica cujo prato com a amostra ficam dentro de um forno. A massa da amostra permanece constante ou decresce durante o aquecimento a não ser que a amostra se combine com a atmosfera do forno. A curva TG pode registrar uma série de perdas de massas, refletindo a série de sucessivas reações que produzem materiais voláteis durante o aquecimento da amostra a uma taxa constante. Também são feitas medidas da variação da massa para isotermas, que permitem obter curvas *massa x tempo*, onde se pode estudar a cinética das reações de decomposição.

As medidas de análise termogravimétrica realizadas neste trabalho foram feitas em um analisador termobarométrico da marca Shimadzu, modelo: TGA-50H pertencente ao Departamento de Física da UFES.

Capítulo IV

Resultados e discussão

4.1 – Fator de preenchimento.

4.1.1 – Fator de preenchimento a 825°C.

4.1.1.1 – Medidas de difração de raios-x.

A Figura 4.1 mostra os espectros de difração de raios-x obtidos para as amostras tratadas a 825°C por 5 h e com fatores de preenchimento $ff = 1,0, 1,7, 2,2, 3,1$ e $3,7$ (10^2 kg/m^3). Pode-se observar que para valores baixos do ff , as fases HgCaO_2 , $n = 2$ e alguns compostos dos precursores são os materiais predominantes na fase final da síntese. A fase $n = 2$ aumenta até um valor de $ff = 3,1 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$, sendo que a fase $n = 3$ já aparece em pequena quantidade nesse ff . Para um $ff = 3,7 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ as reflexões cristalinas de difração de raios-x da fase $n = 3$ são predominantes, sendo minoritária a fase $n = 2$.

Assim, observa-se que, partindo-se inicialmente da estequiometria para a formação da fase $n = 3$, é necessário um fator de ocupação mínimo para a formação desta fase.

Quando se aumenta ainda mais o ff ($4,8$ e $5,7 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$) a fase $n = 3$ continua estável, não havendo variações das outras fases presentes. O gráfico com os espectros dessas amostras podem ser vistos na Figura 4.2.

4.1.1.2 – Análise da susceptibilidade magnética AC.

A Figura 4.3 mostra as medidas de susceptibilidade magnética AC dos supercondutores sintetizados com fatores de ocupação 1,0, 1,7, 2,2, 3,1 e 3,7 $\times 10^2 \text{ kg/m}^3$. A medida que se aumenta o fator de preenchimento, a partir de $1,0 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$, aparecem duas transições supercondutoras, com um aumento gradativo da blindagem magnética. A primeira transição corresponde à fase $n=2$ com temperatura crítica $T_c \approx 122 \text{ K}$ e a segunda corresponde à fase $n=3$ com $T_c \approx 133 \text{ K}$. Estes resultados estão de acordo com as medidas de difração de raios-x apresentados na Figura 4.1.

Para valores de $ff \geq 3,7 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$, se obtém uma só transição com temperatura crítica correspondente à fase $n=3$, mas o aumento do ff não aumentou a blindagem magnética e nem a temperatura crítica. O gráfico da suscetibilidade magnética AC para as amostras com $ff \geq 3,7 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ pode ser visto na Figura 4.4. Assim, pode-se concluir que existe um fator de preenchimento mínimo para a formação da fase $n=3$.

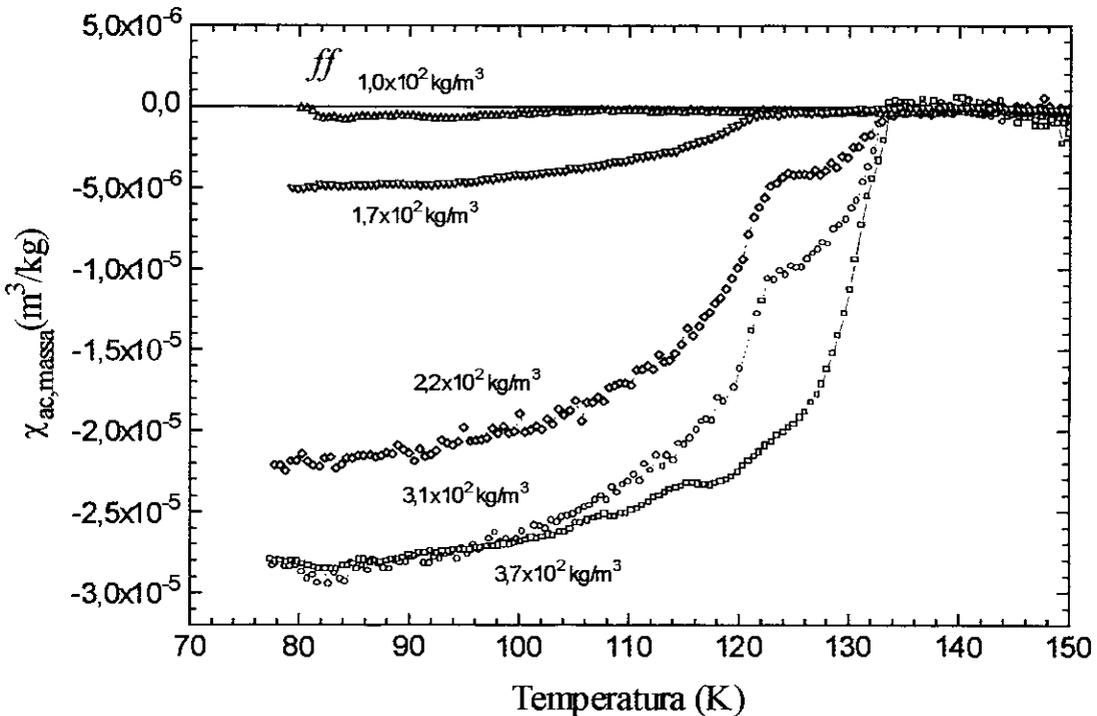


Figura 4.3 – Susceptibilidade magnética AC de amostras sintetizadas com diferentes fatores de preenchimento.

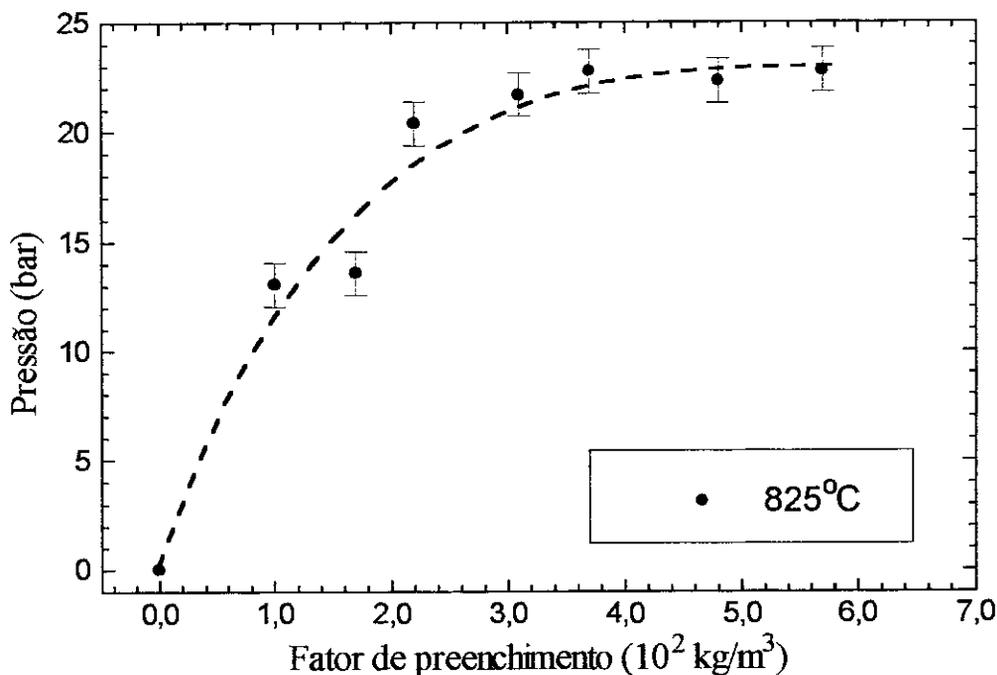


Figura 4.6 – Pressão a 825°C durante a rampa de aquecimento em função do fator de preenchimento (ff). Observa-se que a partir de um certo valor de ff a pressão deixa de aumentar.

A morfologia da curva $P \times T$ é a mesma para todas as amostras com ff acima de $3,7 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$, pois a partir deste valor a pressão obedece ao equilíbrio entre as fases sólida e gasosa. Isto quer dizer que uma parte do mercúrio e oxigênio inicial formam a atmosfera dentro da ampola que é usada para manter a pressão de equilíbrio sólido-gás, mas ainda existe mercúrio e oxigênio suficiente para formar o supercondutor. Quando o ff é pequeno, isto é, menor que $3,7 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$, grande parte do mercúrio e do oxigênio saem para formar a atmosfera dentro da ampola, e assim o composto acaba ficando com a estequiometria comprometida para formar a fase supercondutora desejada.

Assim, podemos concluir que para formar o supercondutor com fase única é necessário usar um fator de preenchimento mínimo, sendo que o aumento desse fator não irá aumentar a pressão dentro das ampolas de quartzo a ponto de provocar uma explosão, como pode ser visto na Figura 4.6.

4.1.2 – Fator de preenchimento a 850°C.

4.1.2.1 – Medidas de difração de raios-x.

A Figura 4.7 mostra os espectros de difração de raios-x obtidos para as amostras tratadas a 850°C por 5 h e com fatores de preenchimento $ff = 3,8, 6,0, 6,6$ e $7,0 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$. Pode-se observar que para o valor do fator de preenchimento $3,8 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$ a fase $n = 3$ não é mais predominante como acontecia para as amostras tratadas a 825°C e sim a fase $n = 2$ e a impureza HgCaO_2 . Somente quando o ff é maior ou igual a $6,0 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$, a fase $n = 3$ se torna predominante frente às outras fases existentes. Assim observa-se que à medida que se aumenta a temperatura de síntese é necessário aumentar o ff .

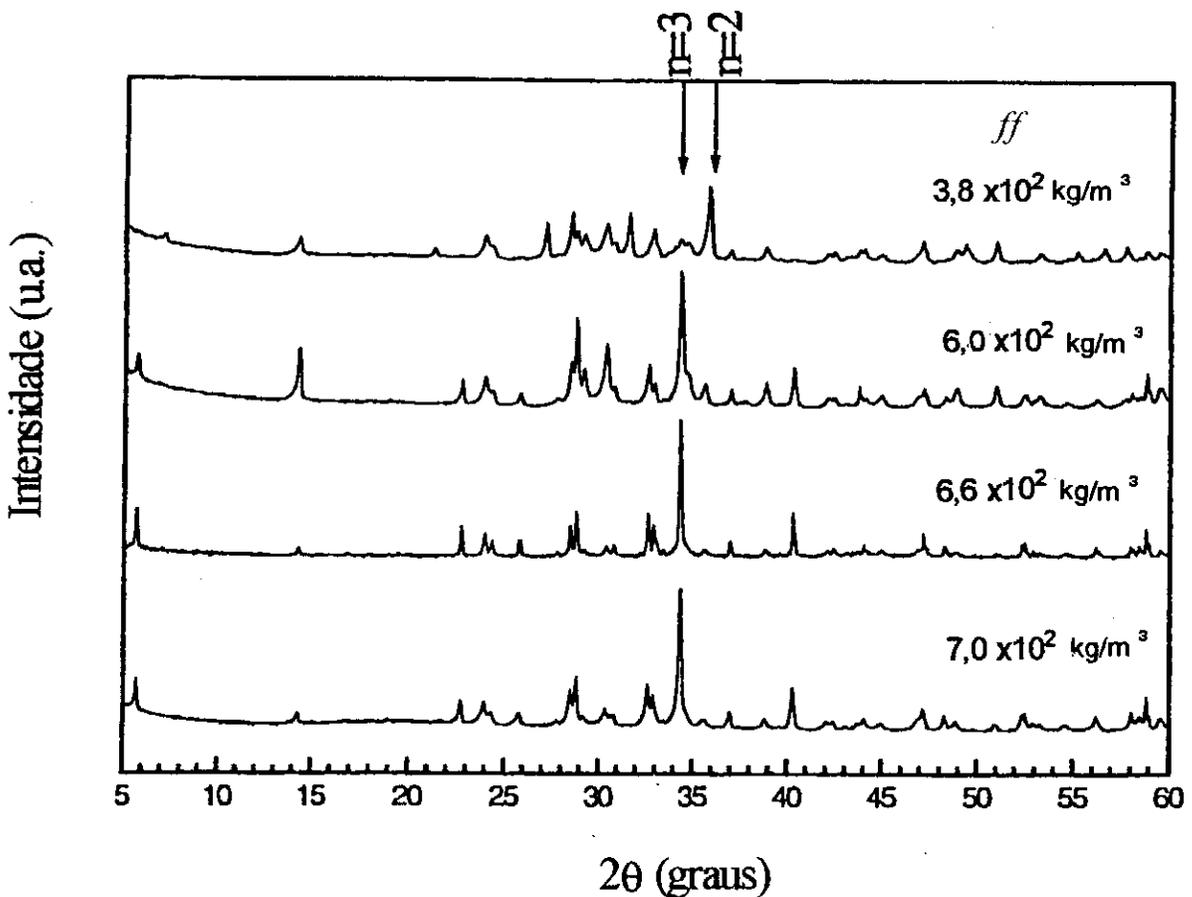


Figura 4.7 - Espectros de difração de raios-x obtidos para as amostras supercondutoras tratadas a 850°C por 5 h e com diferentes fatores de preenchimento.

4.1.2.2 – Análise da susceptibilidade magnética AC.

A Figura 4.8 mostra as medidas da susceptibilidade magnética AC dos supercondutores sintetizados com diferentes fatores de preenchimento ($3,8$, $6,0$ e $7,0 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$). As medidas confirmam os resultados de difração de raios-x que indicavam que a amostra, com ff igual a $3,8 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$, possuía duas fases, sendo predominante a fase $n = 2$. As amostras com ff maiores apresentaram a fase $n = 3$ como predominante e ainda mais, tiveram um aumento na blindagem magnética. Isto demonstra que para se obter somente uma transição supercondutora ($T_c \approx 133 \text{ K}$) correspondente a fase $n = 3$, é necessário usar um fator de preenchimento superior ao que se precisa para sintetizar esta mesma fase a 825°C . A intensidade da blindagem magnética aumentou com o aumento do ff , mas atingiu um valor de saturação e a partir desse ponto não aumentou mais. O aumento na blindagem magnética indica que a sintetização na temperatura de 850°C é melhor que na de 825°C , mas para isso acontecer é preciso um ff maior.

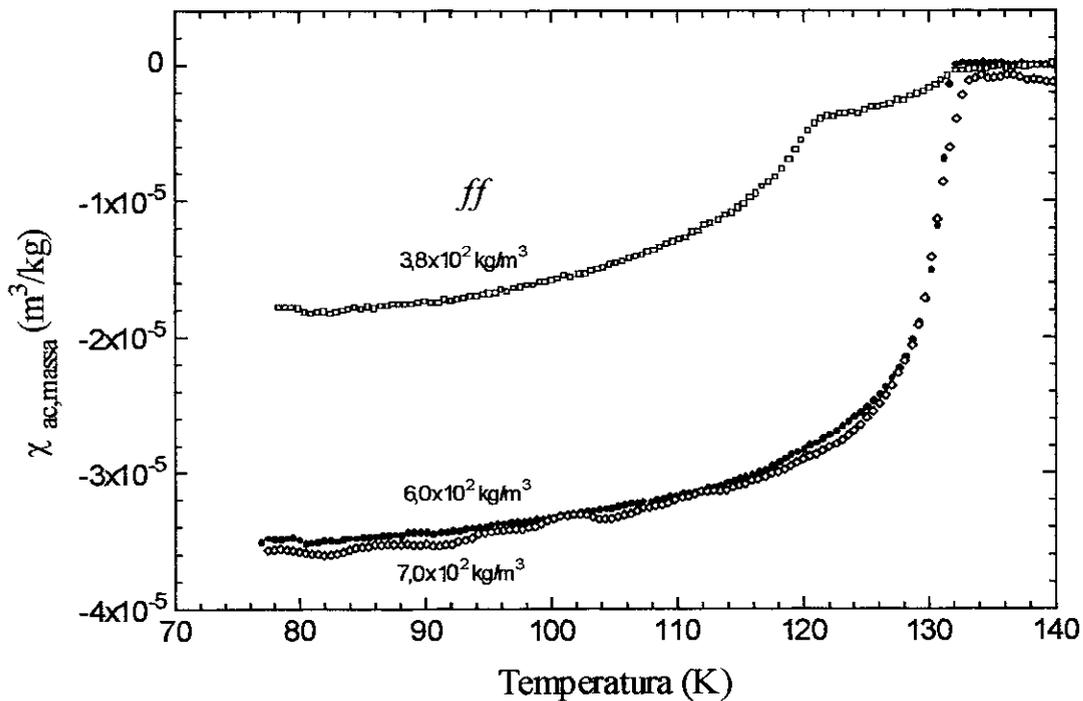


Figura 4.8 – Susceptibilidade magnética AC das amostras sintetizadas a 850°C em função da temperatura para diferentes fatores de preenchimento.

4.1.2.3 – Análise termobarométrica.

A Figura 4.9 mostra duas curvas do comportamento da pressão, durante o aquecimento e resfriamento, para amostras sintetizadas a 850°C com fatores de preenchimento bem distintos ($3,8$ e $7,0 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$). Novamente pode-se observar as mesmas características principais que diferenciavam as curvas para as amostras sintetizadas a 825°C:

Do mesmo modo ao observado anteriormente, a pressão de síntese aumenta com o fator de preenchimento até um valor limite do ff que está em torno de $6,0 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$. A partir desse valor de ff a pressão atinge novamente um valor de saturação, ou melhor dizendo, a quantidade de material dentro da ampola já atingiu a quantidade mínima para que exista o equilíbrio entre as fases sólida e gasosa nesta temperatura.

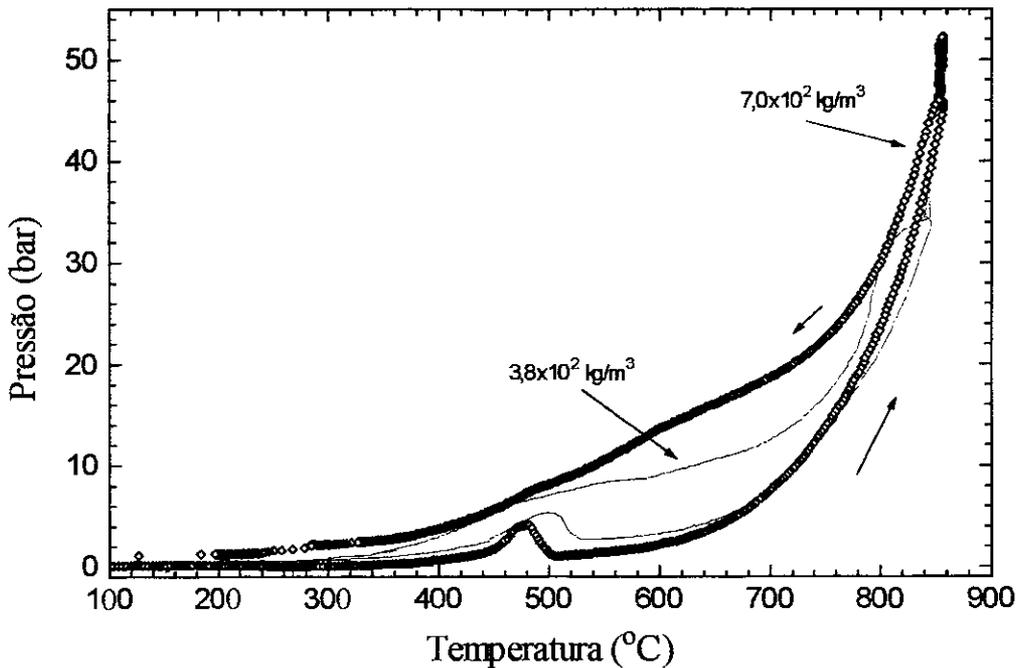


Figura 4.9 - Curvas $P \times T$, durante aquecimento e resfriamento, para duas amostras sintetizadas a 850°C com fatores de preenchimento bem distintos ($3,8$ e $7,0 \times 10^2 \text{ kg/m}^3$).

O gráfico das pressões de síntese em função do ff para as amostras sintetizadas a 825°C e 850°C é mostrado na Figura 4.10. Observa-se que a pressão de síntese também aumentou com o aumento da temperatura, o que é um comportamento esperado para um sistema que está no equilíbrio entre duas fases.

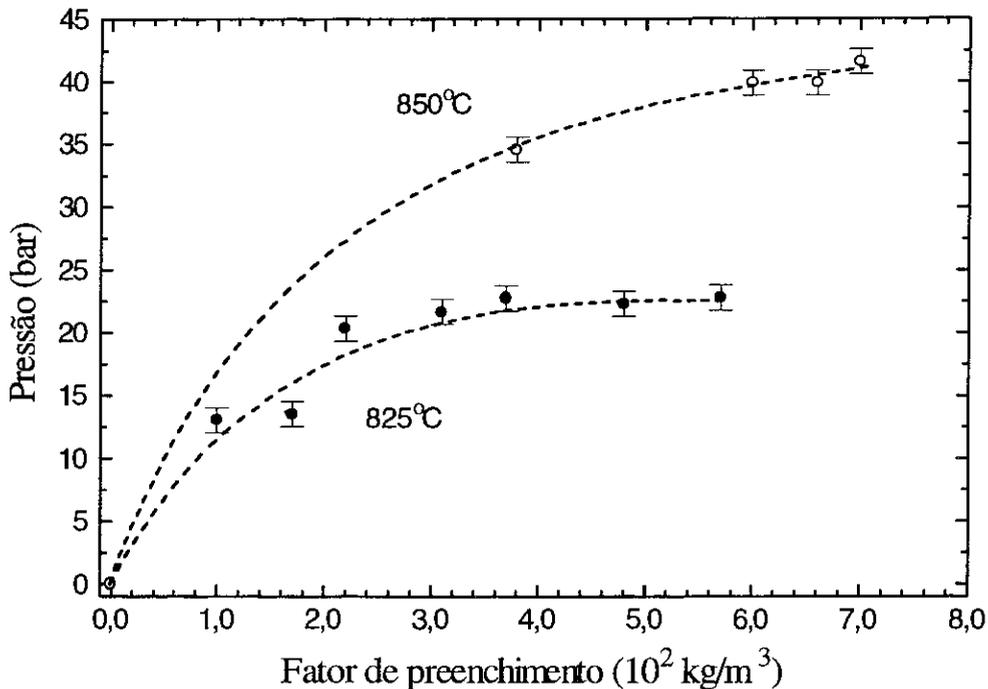


Figura 4.10 – Comparação da evolução da pressão em função do ff para as duas temperaturas de síntese de 825 e 850°C.

O aumento na temperatura de síntese também provocou um aumento na porção supercondutora do material produzido, como foi mostrado pelas medidas de susceptibilidade magnética AC. Assim, seria de se esperar que uma pressão mais elevada de síntese a uma temperatura mais alta, poderia causar uma aceleração no processo de síntese, para um mesmo tempo de tratamento. Desse modo elevando-se a temperatura de síntese e aumentando o ff , deveria melhorar a qualidade do material produzido. Entretanto, será visto que a síntese dos supercondutores dopados com mercúrio possuem uma faixa de temperatura onde ela é favorecida. Assim, um aumento continuado da temperatura de síntese não irá sempre melhorar a qualidade do material produzido. O uso do ATB permite estudar esta faixa de formação, comparando as pressões de síntese do supercondutor Hg-1223 com as pressões da impureza HgCaO₂. Isto será analisado nas próximas seções.

4.1.3 – Causa de explosões de ampolas.

Como foi visto anteriormente, durante as sínteses dos supercondutores a base de mercúrio, a pressão dentro das ampolas de quartzo, atinge um valor de saturação, sendo que o aumento da quantidade de HgO dentro das ampolas não aumenta a pressão interna. Assim sendo, como se explica que em alguns casos ocorre a explosão da ampola?

Durante os trabalhos feitos com o ATB, pôde-se observar cinco motivos para a ruptura das ampolas de quartzo:

- a) Erro na estequiometria do composto com a colocação de uma quantidade exagerada de HgO;
- b) contaminação dos precursores com H₂O e CO₂ durante a preparação;
- c) presença de carbonatos no precursor, devido ao uso de tratamentos térmicos inadequados para a retirada dos mesmos;
- d) qualidade dos tubos de quartzo usados e fechamento das ampolas;
- e) reação entre o precursor e o tubo de quartzo enfraquecendo a parede do tubo.

Os três primeiros motivos são erros grosseiros, inerentes à preparação do precursor, que podem ser evitados tomando precauções tais como: usar atmosfera inerte durante a preparação, fazer o controle de qualidade do precursor produzido através da medidas de difração de raios-x e calcular corretamente a quantidade de HgO que deve ser usada. O quarto item depende da qualidade do tubo de quartzo usado e da técnica de fechamento para as ampolas de quartzo.

Resolvidos os quatro problemas anteriores, fica o último motivo, que é inerente ao processo. Foi observado, após várias sínteses, que o tubo de quartzo apresentava pontos esverdeados nas regiões de contato com a amostra, sendo que as partes da amostra que ficavam mais próximas do tubo de quartzo apresentavam regiões esbranquiçadas. Nos pontos de contato entre a amostra e a parede da ampola, o bário presente no composto reage com o tubo de quartzo enfraquecendo sua parede, e com a saída do Ba do composto, há a quebra da estequiometria da composição inicial. Assim, passa a existir um excesso de Hg na atmosfera que irá aumentar a pressão interna a ponto de romper a ampola de quartzo. A Figura 4.11 mostra o gráfico da síntese de uma amostra em que isto aconteceu.

Para se evitar a reação da amostra com a parede do tubo de quartzo, a amostra deve ser embrulhada em folha de ouro ou colocada dentro de um tubo cerâmico. Os dois

procedimentos foram usados e apresentaram bons resultados, sendo que as amostras não ficaram mais esbranquiçadas, passando a apresentar um aspecto preto brilhante.

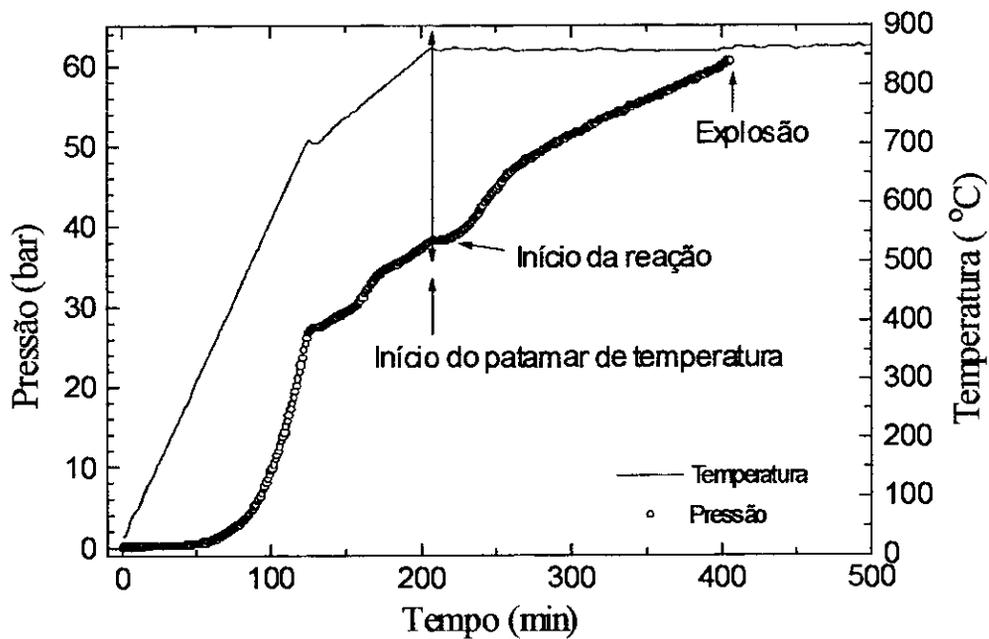


Figura 4.11 – Síntese de uma amostra supercondutora em que o composto reagiu com a ampola de quartzo provocando a fragilização da parede e o aumento da pressão interna até o rompimento da mesma.

4.2 – Formação do HgCaO_2 .

4.2.1 - Medidas de difração de raios-x e perda de massa.

A Figura 4.12 fornece os resultados das medidas de difração de raios-x após a síntese para 7 amostras que apresentam diferentes graus de substituição de Hg por Re. As medidas mostram que o ReO_2 não formou o composto $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{CaO}_{2+\delta}$, mas sim reagiu com o CaO para formar o $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$, enquanto o restante do CaO formou o HgCaO_2 . Também, pode-se observar que as reflexões do composto $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ só começam a ficar bem definidas para concentrações de Re $\geq 15\%$.

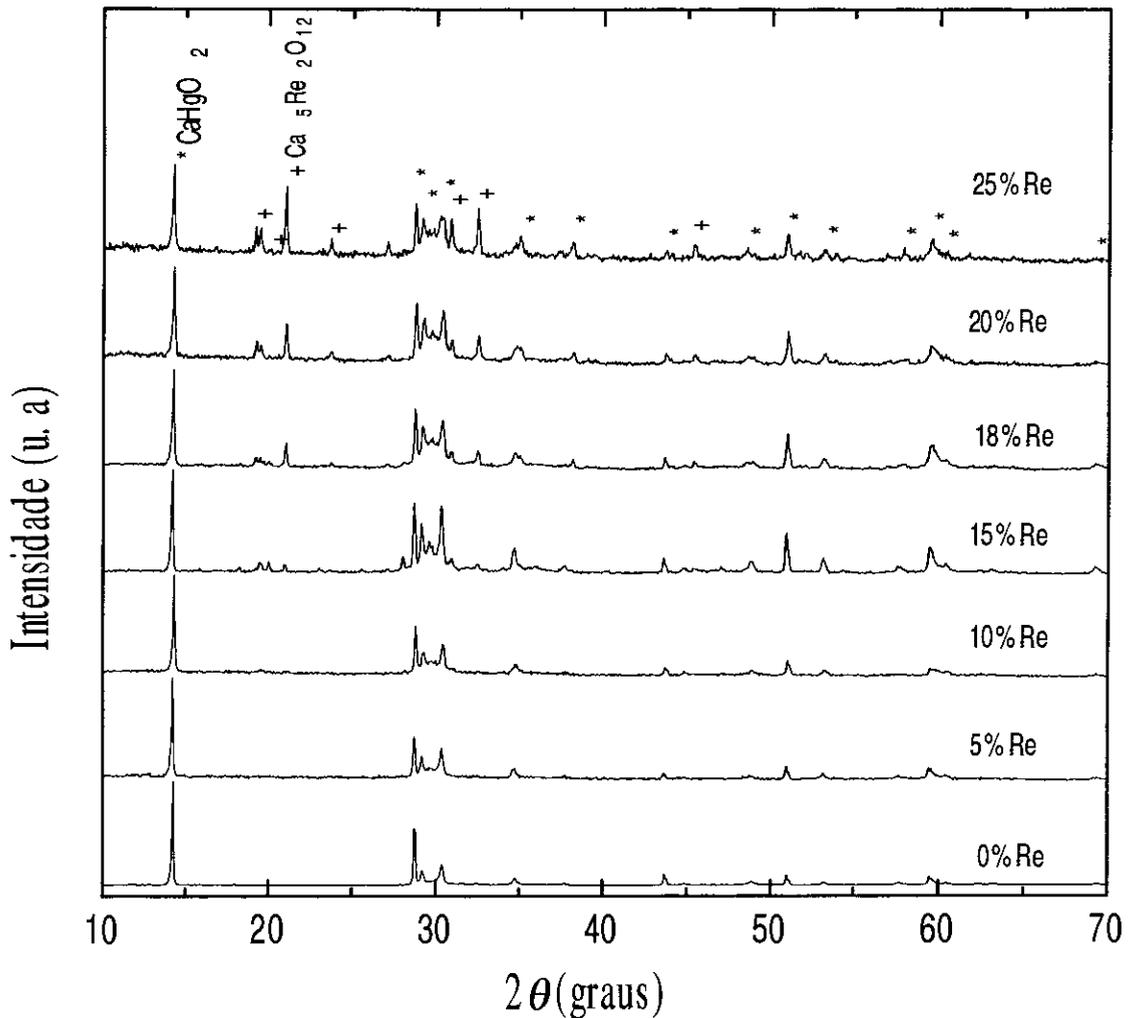


Figura 4.12 – Espectros de difração de raios-x para as amostras de $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{CaO}_{2+\delta}$ dopadas com diferentes concentrações de Re.

Observa-se que para a formação do $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$, a partir do CaO e ReO_2 , faltam 3 átomos de oxigênio para completar a reação, os quais podem ser obtidos do HgO e assim deverá sobrar $\text{Hg}_{(l)}$ na composição inicial. Desse modo, durante o aquecimento da amostra o Hg deverá ir para a fase gasosa, mais isso não implica que durante o resfriamento do sistema o mercúrio necessariamente volte a se condensar na pastilha e, neste caso deverá haver uma perda de massa. A Figura 4.13 mostra a perda percentual de massa de HgO da amostra em função da concentração de Re , que aumenta com a concentração de Re . Entretanto, é interessante observar que para uma concentração de rênio em torno de 5%, o mesmo funciona como um catalisador na formação do HgCaO_2 , apresentando a menor perda de HgO .

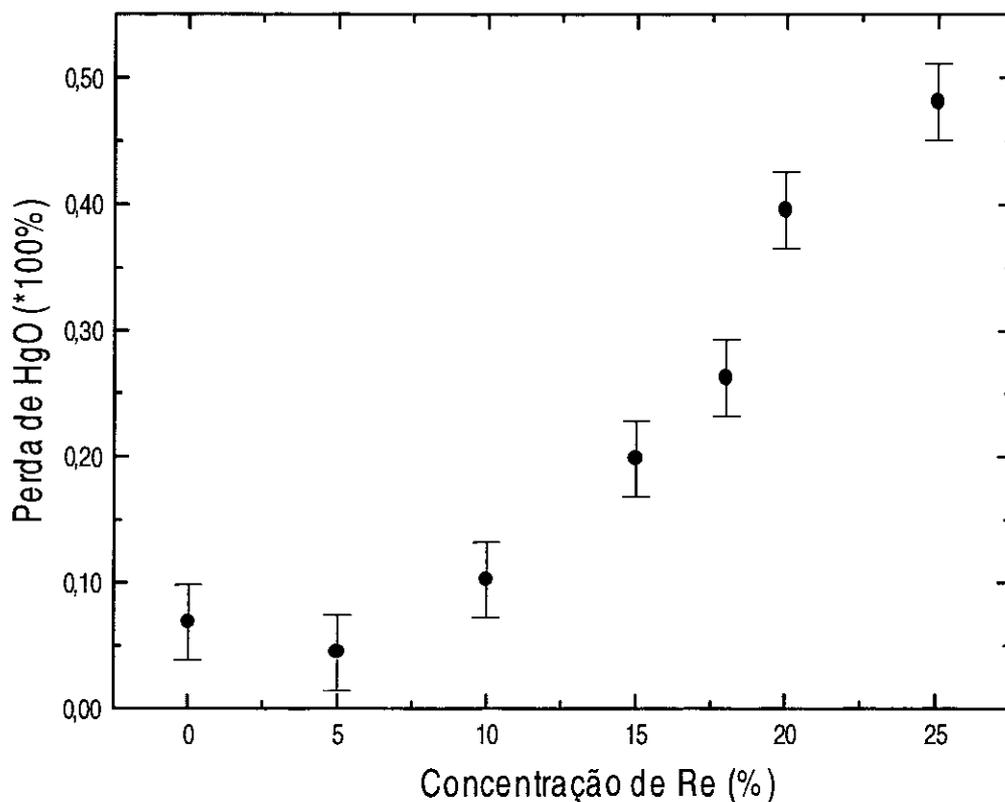


Figura 4.13 – Perda percentual de massa de HgO para reações de síntese do tipo $(\text{HgO})_{1-x} + (\text{ReO}_2)_x + \text{CaO}$, em função da concentração de Re .

átomos e moléculas e dependem da seção de choque entre eles. Deste modo, o equilíbrio termodinâmico não é totalmente atingido na rampa de resfriamento, pois a cinética de formação de um sólido a partir de um gás durante o resfriamento é mais lenta que no processo oposto durante a rampa de aquecimento. Conseqüentemente, a análise termodinâmica não deve ser aplicada na rampa de resfriamento. De qualquer modo, alguns sinais da existência de reações químicas podem ser observados no processo de resfriamento. Por exemplo, a curva de resfriamento da amostra #e, em torno de 600°C, mostra uma pequena inflexão que pode ser atribuída à formação do $\text{HgO}_{(s)}$, que está em concordância com a observação verificada após a síntese, da existência de pequenas quantidades de $\text{HgO}_{(s)}$ vermelho cobrindo a parede interna do tubo de quartzo e a superfície da amostra. Além do mais, para ambas as amostras foi observado um ponto de inflexão em torno de 470°C, que pode ser atribuído à condensação de $\text{Hg}_{(g)}$, pois também foram observadas pequenas gotas de $\text{Hg}_{(l)}$ dentro das ampolas de quartzo, depois da síntese.

Como pode ser visto na Figura 4.14, os diagramas de pressão apresentam um comportamento complexo. Assim, para tornar mais fácil a interpretação das curvas de aquecimento, elas foram divididas em diferentes regiões que apresentam mecanismos de reação diferentes.

Espera-se que durante o aquecimento das ampolas de quartzo, a pressão total dentro das ampolas seja no máximo igual à pressão de decomposição do HgO. Mas para temperaturas de até aproximadamente 550°C, observa-se (conforme Figura 4.15) que a medida que se aumenta a dopagem de Re, a curva da pressão total dos gases começa a apresentar valores bem maiores que a pressão de decomposição do HgO. Essa elevação no perfil de pressão não sobe continuamente com o aumento da concentração de Re, mas sim atinge uma saturação, onde todas as curvas passam a ter comportamentos similares. Também, pode-se observar que quando as curvas de pressão para as várias dopagens com Re atingem a curva de decomposição do HgO, essas curvas apresentam uma descontinuidade no crescimento da pressão. Este comportamento pode ser explicado, assumindo que o ReO_2 reage com o CaO, formando o $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$. Para que a reação se complete é preciso que o HgO forneça o oxigênio necessário para a reação e conseqüentemente deve restar $\text{Hg}_{(l)}$ na mistura. Assim, podemos concluir que a elevação inicial da pressão é causada pela pressão de vapor do $\text{Hg}_{(l)}$ que é maior que a pressão de dissociação do HgO nessas temperaturas.

A descontinuidade no crescimento da pressão com a temperatura, indica uma forte reação do gás com a parte sólida, que deve ser o CaO. Nas temperaturas em que ocorrem as descontinuidades, a pressão total do gás é igual à pressão de dissociação do HgO. Isto indica que nestas condições a composição do gás deve ser $2\text{Hg}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$, que está na relação estequiométrica para reagir com o CaO, formando o HgCaO_2 .

Observa-se ainda que o comportamento do composto, sem a dopagem com Re, apresenta uma formação muito rápida do HgCaO_2 que já começa a baixas temperaturas, sendo que a temperatura de formação do $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ acontece em temperaturas ainda mais baixas.

Este comportamento pode ser entendido considerando a regra de fase de Gibbs (seção 2.4.3). Para este caso o número de constituintes N é 3 ($\text{HgCaO}_{2(s)}$, $\text{Hg}_{(g)}$, $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12(s)}$), $r = 0$ e o número de fases P é 3 (duas fases sólidas: $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12(s)}$ e $\text{HgCaO}_{2(s)}$ e uma fase gasosa: $\text{Hg}_{(g)}$). Substituindo estes valores na regra de fase de Gibbs (eq. 2.13) se obtém $F = 2$, que corresponde a um gás em expansão.

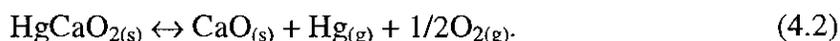
Para a amostra #b, o comportamento linear não termina imediatamente quando sua curva se encontra com a curva da amostra #a, mas o comportamento linear se mantém por mais 40°C e só depois disso a curva passa a ter o comportamento do tipo exponencial. Este comportamento sugere que para baixas concentrações de Re ($\approx 5\%$), este atua como um catalisador para a formação do HgCaO_2 . Essa hipótese é reforçada pelas medidas da perda de massa, mostradas na Figura 4.13, em que a amostra com 5% de Re apresentou a menor perda de massa.

Quando a concentração de Re é aumentada de 18 a 25% começa a aparecer alterações no início do comportamento linear, como pode ser visto na amostra #g. Inicialmente há uma queda de pressão e só então o gás assume o comportamento linear. Apesar do $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ se formar a baixas temperaturas, para as várias concentrações de Re usadas, quando se aumenta a temperatura, o excesso de Re na mistura pode mudar o potencial químico do $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$ fazendo com que parte deste composto mude de fase, formando outros compostos e liberando o Ca e O_2 para reagir com o $\text{Hg}_{(g)}$, formando mais HgCaO_2 . Deste modo, a queda de pressão pode ser associada com a redução de $\text{Hg}_{(g)}$ na atmosfera da ampola de quartzo.

Os resultados obtidos indicam que o Re possui dois papéis durante a síntese do HgCaO_2 . Para baixas concentrações (5%) o Re se mostrou um catalisador para a formação do HgCaO_2 e para altas concentrações ($\geq 10\%$) ele compete com a formação do HgCaO_2 , buscando o CaO para formar o $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12}$.

4.2.2.3 – Região de decomposição do HgCaO_2 .

Após o término da região com comportamento linear, entre 750°C - 780°C , tem início o comportamento tipo exponencial, indicando que o estado termodinâmico do sistema mudou e passou a ocorrer a reação de decomposição do HgCaO_2



Aplicando a regra de fases de Gibbs para o presente caso, $N = 5$ ($\text{Hg}_{(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, $\text{CaO}_{(s)}$, $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12(s)}$, $\text{HgCaO}_{2(s)}$), $r = 2$ (1: $p_{\text{Hg}} = 2p_{\text{O}_2}$; 2: $\text{Hg} + 1/2\text{O}_2 + \text{CaO} \leftrightarrow \text{HgCaO}_2$) e $P = 4$ (três fases sólidas: $\text{Ca}_5\text{Re}_2\text{O}_{12(s)}$, $\text{CaO}_{(s)}$ e $\text{HgCaO}_{2(s)}$; e uma fase gasosa: $\text{Hg}_{(g)}$ junto com $\text{O}_{2(g)}$), obtém-se $F = 1$. Este resultado corresponde a um equilíbrio entre duas fases, confirmando a hipótese de que acima de 750°C , o HgCaO_2 já se formou e prevalece o processo de decomposição.

4.2.2.4 – Cálculo de parâmetros termodinâmicos.

Na região de decomposição do HgCaO_2 é possível determinar-se a entalpia e a entropia da reação de decomposição do composto. Como o gás resultante é uma mistura de dois gases, deve ser usada a constante de equilíbrio K , dada pela eq. (2.31). Para isto, deve-se fazer um gráfico do $\ln K = \ln 4(P/3)^3$ em função de $1/T$. Quando somente uma fase sólida estiver se decompondo, o gráfico deverá apresentar um comportamento linear.

A Figura 4.17 mostra o gráfico do $\ln K$ em função de $1/T$ na região com comportamento linear para 6 amostras com diferentes concentrações de Re. Aplicando a equação de van't Hoff (eq. 2.34.b), obtém-se a entalpia $\Delta_d H^\circ$ através do coeficiente angular da reta e a entropia $\Delta_d S^\circ$ pelo coeficiente linear.

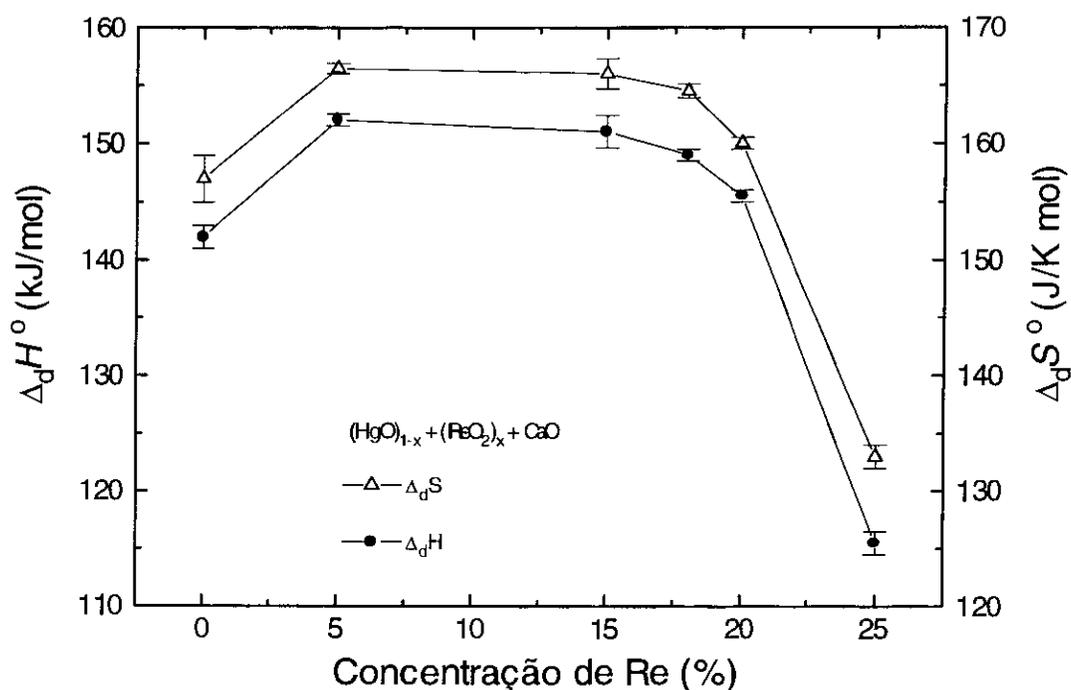


Figura 4.18 – Valores obtidos para $\Delta_d H^\circ$ e $\Delta_d S^\circ$ através da eq. de van't Hoff, para a decomposição do HgCaO_2 dopado com Re, para temperaturas próximas a 850°C .

Tabela 4.1 - Valores calculados para $\Delta_d H^\circ$ e $\Delta_d S^\circ$ com os respectivos intervalos de temperaturas usados, bem como a energia livre de dissociação $\Delta_d G$ à 850°C , da reação de decomposição em função da concentração de Re.

% Re	$T_i - T_f$ ($^\circ\text{C}$)	$\Delta_d H$ (kJ/mol)	$\Delta_d S$ (J/Kmol)	$\Delta_d G$ (kJ/mol) (850°C)
0	831 - 857	142(1)	157(1)	-34,3(6,5)
5	825 - 854	152,0(5)	166,5(5)	-34,9(1,5)
15	816 - 857	151(1,4)	166(1,3)	-35,4(3,4)
18	825 - 851	149,0(6)	164,5(6)	-35,7(1,7)
20	828 - 857	145,5(5)	160,0(0)	-34,2(1,5)
25	846 - 858	116(1)	133(1)	-33,9(2,5)

4.3 – Oxigenação do precursor.

4.3.1 – Medidas de difração de raios-x.

A Figura 4.20 mostra os espectros de difração de raios-x para os precursores $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, sintetizados com diferentes pressões parciais de O_2 . As fases identificadas foram: $\text{BaCuO}_{2+\delta}$, $\text{Ba}_4\text{CaCu}_3\text{O}_x$ (fase 413), Ca_2CuO_3 , CaO , CaCu_2O_3 e BaCu_2O_3 . Pode-se observar uma variação nas intensidades relativas das reflexões de algumas fases. À medida que a pressão parcial de O_2 , diminui, há um aumento da concentração da fase 413 às custas da redução de outras fases tais como CaO , Ca_2CuO_3 e $\text{BaCuO}_{2+\delta}$. Esta mudança nas concentrações das fases do precursor em função da pressão parcial de oxigênio no tratamento térmico foi também observada no caso do precursor não dopado com Re, inclusive com mais intensidade.

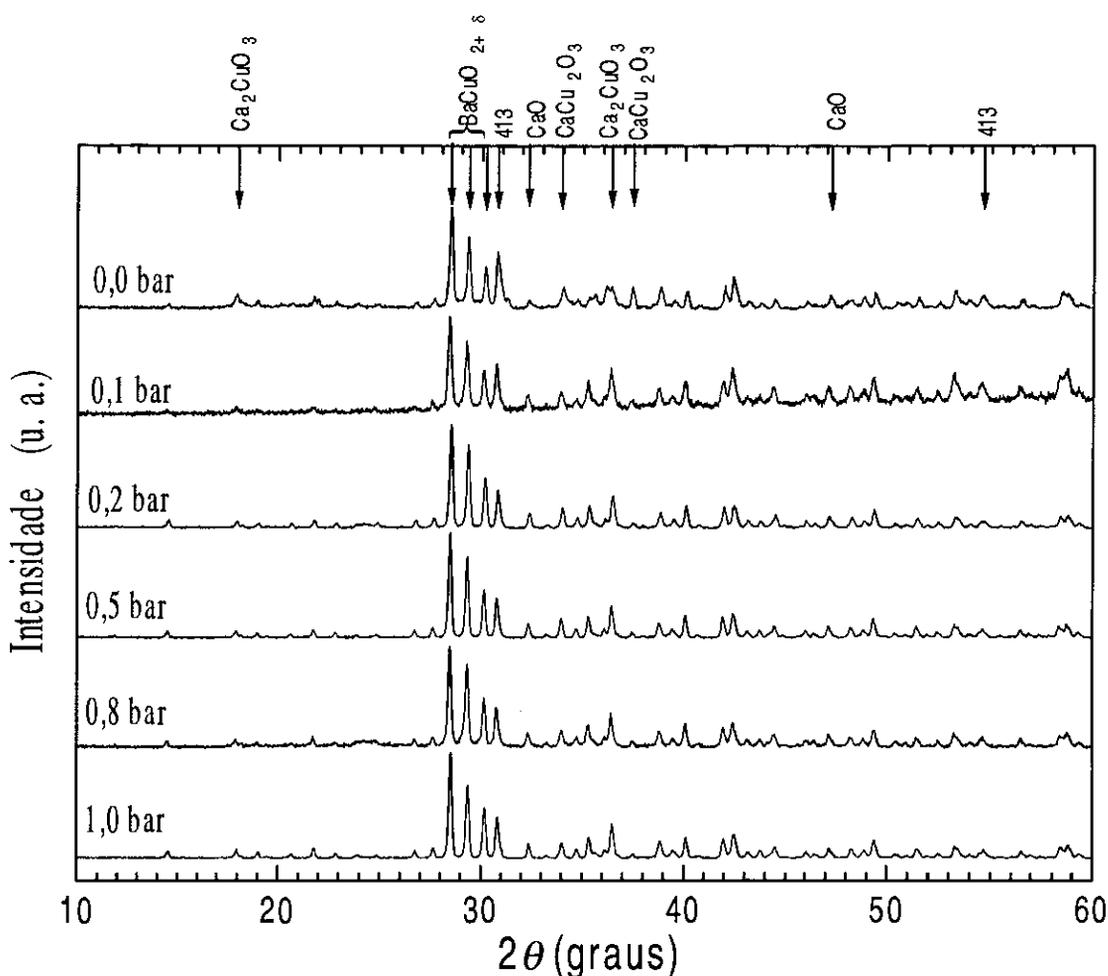


Figura 4.20 – Espectros de difração de raios-x para o precursor $\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$, tratado com diferentes pressões parciais de O_2 .

A Figura 4.21 mostra os espectros de difração de raios-x para os supercondutores do tipo $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, sintetizados a partir dos precursores preparados com diferentes graus de oxigenação. Em todas as amostras pode-se observar a presença majoritária da fase $n=3$ e pequenas quantidades de $\text{BaCuO}_{2+\delta}$, HgCaO_2 e da fase $n=2$. As fases residuais diminuem à medida que diminui a oxigenação do precursor. Na prática a fase $n=2$ desaparece quando p_{O_2} é inferior a 0,5 bar e o HgCaO_2 desaparece efetivamente para p_{O_2} abaixo de 0,2 bar.

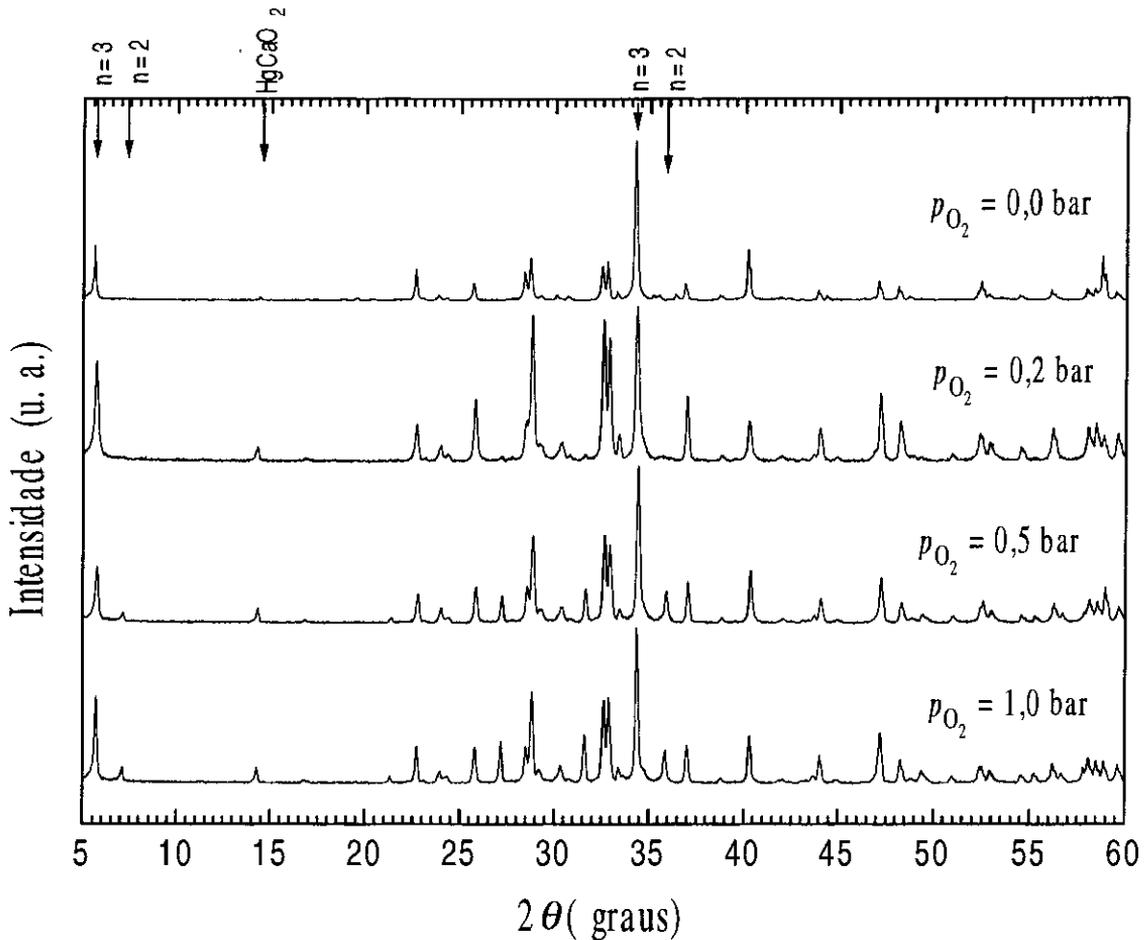


Figura 4.21 – Espectros de difração de raios-x para os supercondutores do tipo $n=3$ (Hg,Re-1223), utilizando precursores com diferentes graus de oxigenação.

A Figura 4.22 mostra os espectros para duas amostras supercondutoras sem Re, mas que apresentaram comportamentos bem diferentes. A amostra #b, com precursor tratado com $p_{\text{O}_2} \approx 0,0$ bar, formou o supercondutor ($n=3$) com um pouco da impureza HgCaO_2 , mas a amostra #a, produzida com o precursor tratado com $p_{\text{O}_2} \approx 1,0$ bar, não formou o supercondutor e teve como fases predominantes no produto final o HgCaO_2 , $\text{BaCuO}_{2+\delta}$ e o CaCuO_2 .

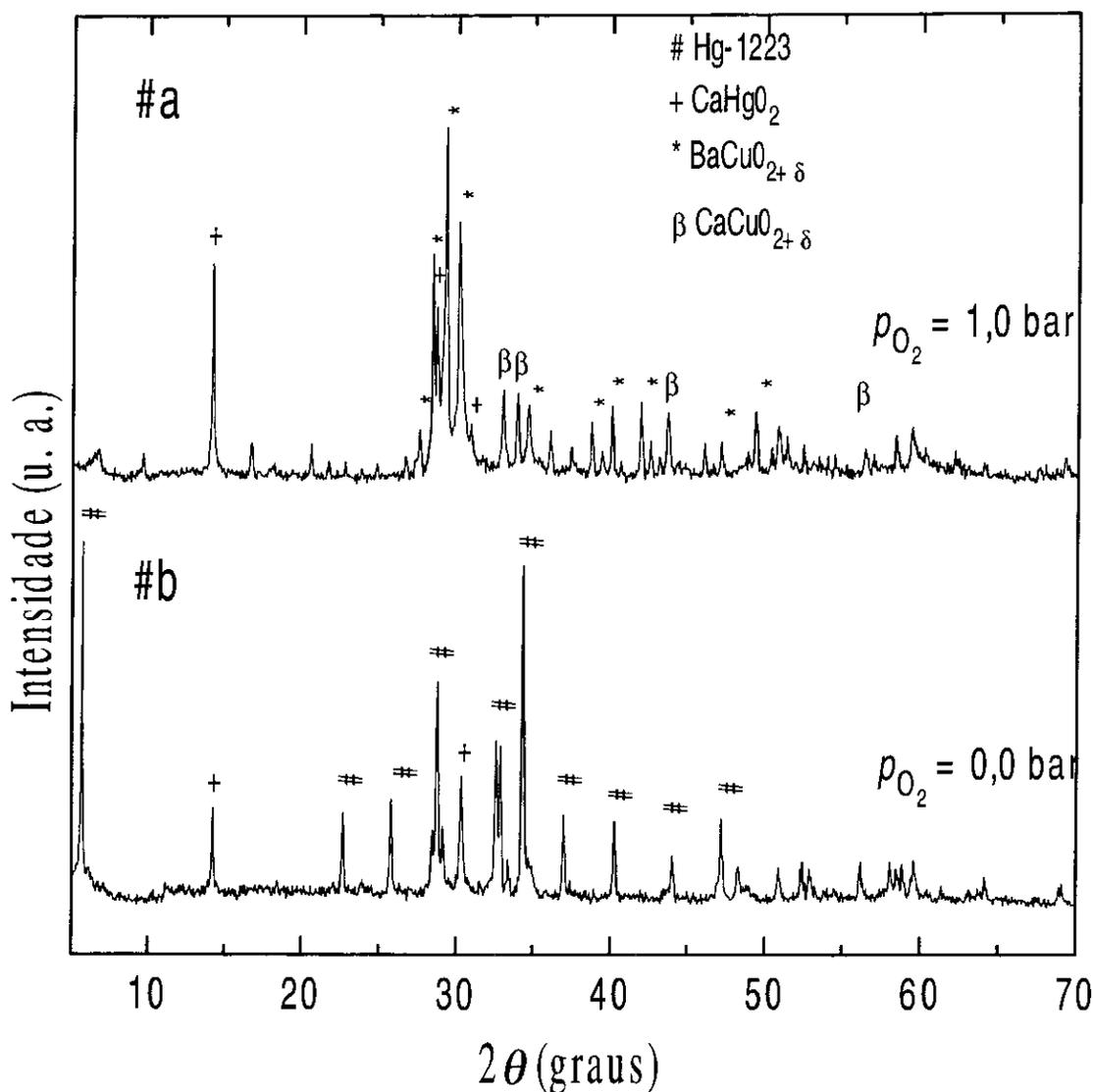


Figura 4.22 –Especros de difração de raios-x para as amostras supercondutoras (#a e #b) sem Re (Hg-1223) com dois tipos de oxigenação bem distintos no precursor.

4.3.2. – Análise da susceptibilidade magnética AC.

As medidas de susceptibilidade magnética AC, das amostras dopadas com Re, e com diferentes graus de oxigenação dos precursores ($\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$), foram divididas em dois grupos, que diferem pela temperatura crítica e pelo número de fases supercondutoras. As amostras do grupo I ($p_{\text{O}_2} \approx 0,0, 0,1, \text{ e } 0,2 \text{ bar}$), apresentaram somente uma transição supercondutora com $T_c \approx 133 \text{ K}$, como pode ser visto na Figura 4.23. As amostras do grupo II ($p_{\text{O}_2} \approx 0,3, 0,4, 0,5, 0,8 \text{ e } 1,0 \text{ bar}$), apresentaram $T_c < 133 \text{ K}$ e duas fases supercondutoras, como pode ser visto na Figura 4.24.

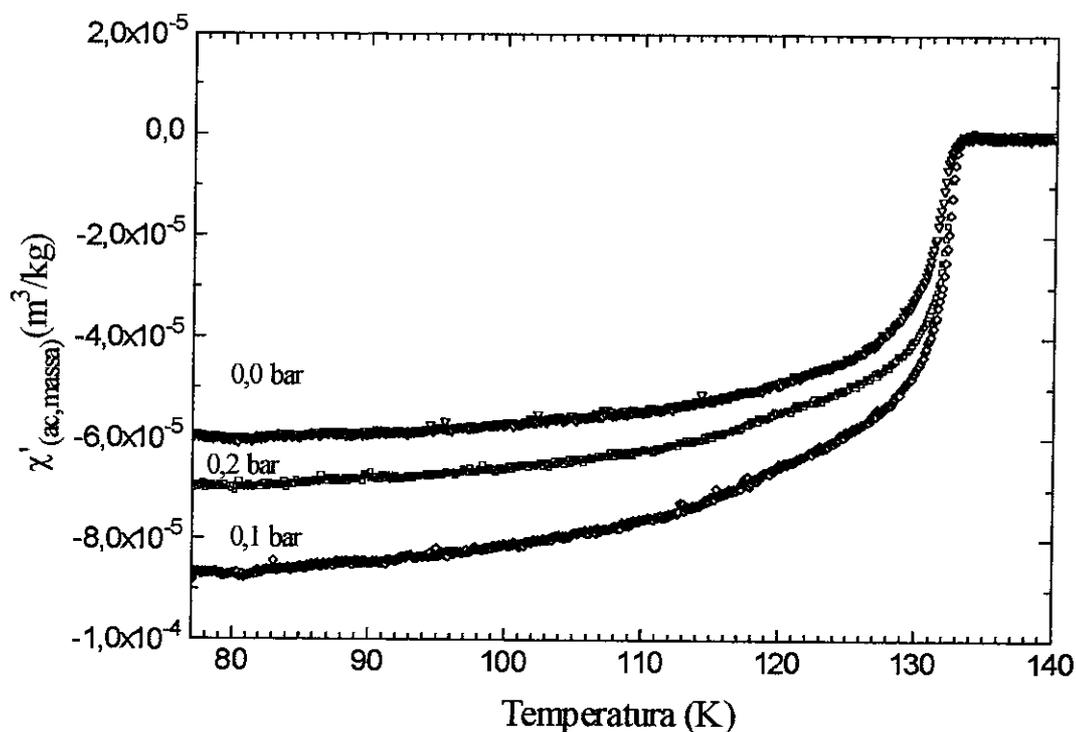


Figura 4.23 – Curvas de susceptibilidade magnética AC para as amostras do grupo I (dopadas com 18% de Re), produzidas a partir de precursores tratados com baixa pressão parcial de oxigênio.

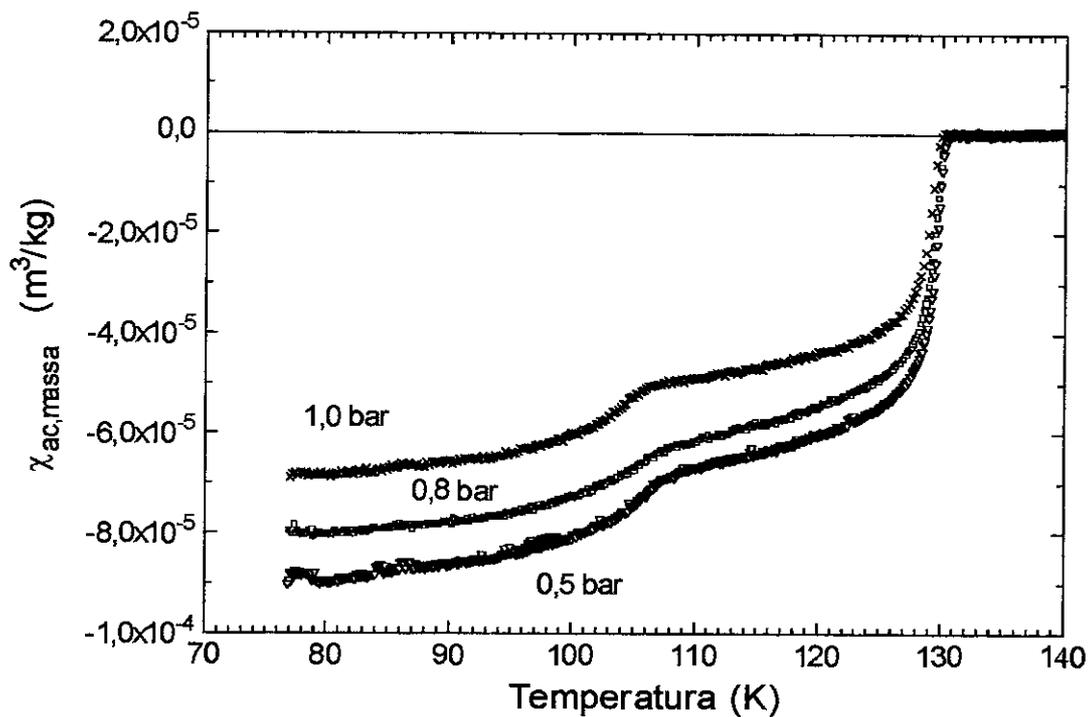


Figura 4.24 - Curvas de susceptibilidade magnética AC para as amostras do grupo II (dopadas com 18% de Re), produzidas a partir de precursores tratados com altas pressões parciais de oxigênio.

A transição única das amostras do grupo I se atribui à fase $n = 3$, como foi confirmado por medida de difração de raios-x; a fração supercondutora máxima obtida foi de 70%. As amostras pertencentes ao grupo II, apresentaram uma T_c menor para a fase $n = 3$, chegando a uma diferença máxima de 3 K, caindo para 130 K. A presença de outra fase supercondutora com T_c próxima a 110 K foi identificada como a fase $n = 2$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$.

A Figura 4.25 mostra um gráfico da temperatura crítica T_c das amostras em função da pressão parcial de oxigênio dos precursores usados nas sínteses. Observa-se duas regiões distintas com uma transição brusca próximo da pressão $p_{\text{O}_2} \approx 0,4$ bar. A primeira região, para baixas pressões parciais de O_2 , apresenta valores da $T_c \approx 133$ K e a segunda região, para pressões mais altas, apresenta valores da $T_c \approx 130$ K.

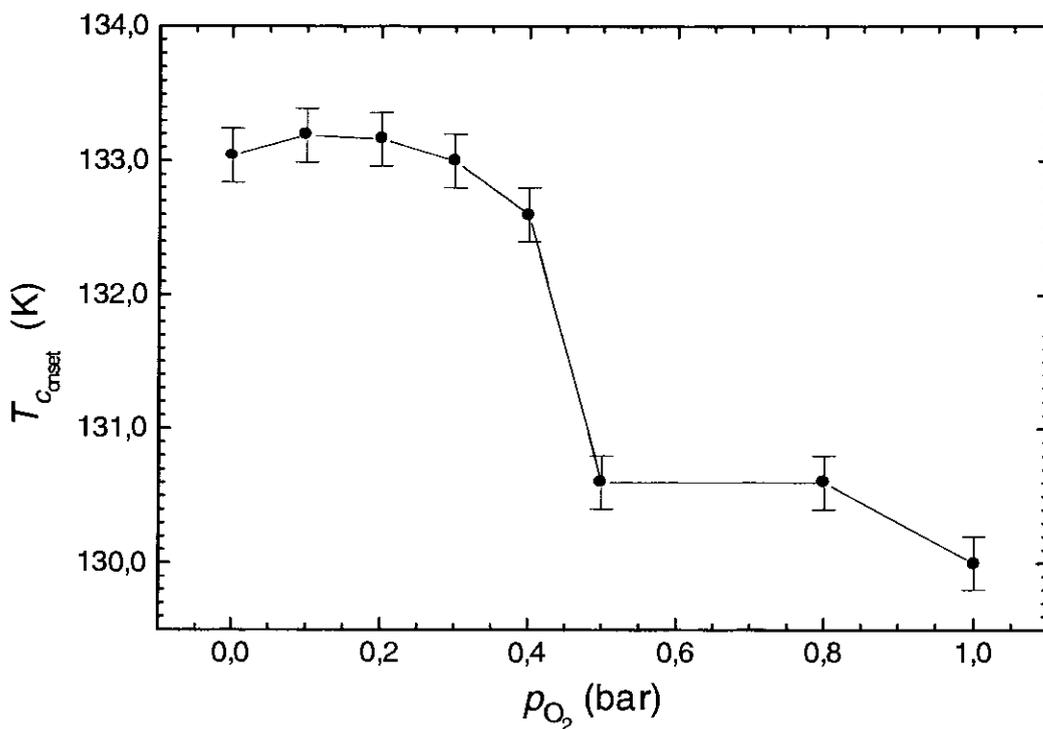


Figura 4.25 – Comportamento da T_c em função da pressão parcial de oxigênio do precursor nos supercondutores do tipo $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$.

Assim, pode-se concluir que, para se otimizar a fase com $n = 3$ e $T_c = 133,3(2)$ K do supercondutor $\text{Hg}_{0,82}\text{Re}_{0,18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, existe uma oxigenação ótima do precursor, que neste caso está em torno de 0,1 bar.

O efeito da oxigenação no precursor sem Re foi bem diferente. A amostra produzida a partir de um precursor tratado com $p_{O_2} \approx 0,0$ bar (#b) apresentou fase única, $n = 3$ com $T_c = 132,5(5)$ K, conforme mostrado na Figura 4.26. Entretanto, a amostra #a, que usou um precursor tratado em uma atmosfera rica em oxigênio $p_{O_2} \approx 1,0$ bar, não formou nenhuma fase supercondutora. Assim, o teor de Re na amostra altera significativamente a quantidade de oxigênio no precursor. Isto será melhor discutido na seção 4.3.4.

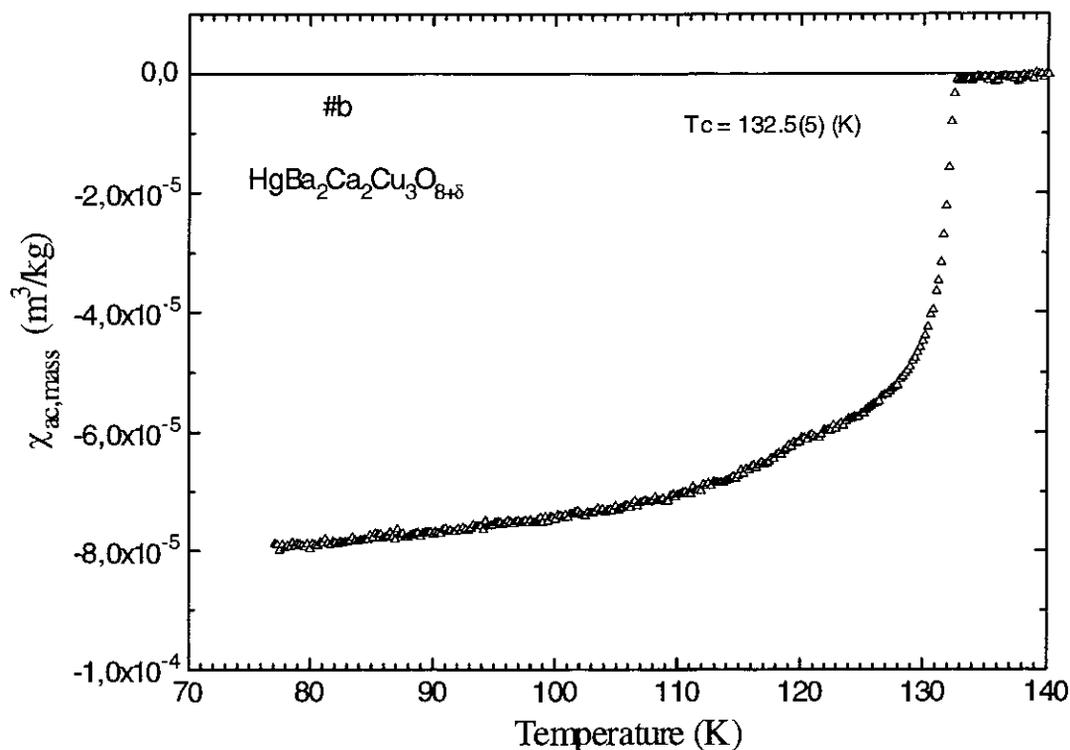


Figura 4.26 – Suscetibilidade AC da amostra #b ($HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$), produzida a partir de um precursor tratado com baixa pressão parcial de O_2 (p_{O_2} menor que 0,005 bar).

Como a amostra #c ($\text{HgO} + \text{Ba}_2\text{CuO}_{3+\delta}$) não possui átomos de Ca, mas apresenta também a mesma queda de pressão característica das outras amostras supercondutoras, somos levados a concluir que este primeiro pico de pressão deve estar associado ao início da formação da fase $n = 1$.

Observando-se os valores das pressões, para as três curvas das amostras supercondutoras até o ponto em que ocorre a queda de pressão, verifica-se que as pressões são maiores que a pressão de decomposição do HgO. Como as amostras #a e #b tinham um excesso de $\text{Hg}_{(l)}$ e só foi variada a oxigenação do precursor, conclui-se que essa elevação inicial da pressão seja proveniente principalmente do excesso de O_2 no precursor.

Conforme discutido anteriormente, a elevação da pressão do primeiro pico está associada com o início da reação do HgO com o precursor, para formar a fase $n = 1$. Mas se o precursor está com excesso de oxigênio, esse excesso deve ser liberado posteriormente em forma de gás, aumentando a pressão dentro da ampola como foi observado. O excesso de O_2 no precursor deve afetar a velocidade de formação da fase $n = 1$, pois o oxigênio liberado pela parte do precursor que já reagiu com o HgO pode ser incorporado pelo resto do precursor tornando a reação ainda mais lenta.

Assim, conclui-se que, o excesso de oxigênio no precursor atrasa a formação da fase $n = 1$, mas como a formação da impureza HgCaO_2 , se inicia a baixas temperaturas e compete com a formação do supercondutor, conforme mostrado na Figura 4.14, o atraso na formação da fase $n = 1$ leva a um aumento na quantidade do HgCaO_2 produzido.

Ainda na Figura 4.30, pode-se observar que entre 570°C e 680°C todas as amostras possuem praticamente a mesma pressão. Mas a partir de 680°C a curva da amostra #c passa a apresentar pressões maiores que a das outras amostras. O gráfico sugere que a síntese, com o precursor preparado para a fase $n = 3$, forme inicialmente a fase $n = 1$ e para temperaturas acima de 680°C forma a fase $n = 2$, isto porque a pressão de equilíbrio da fase $n = 1$ é maior que a das outras fases que podem se formar com os elementos presentes no material precursor. Estando o precursor na estequiometria correta para formar a fase 3, após a formação da fase 1 deverá se iniciar acima de 680°C a formação da fase $n = 2$, e acima de 800°C a fase $n = 3$. Entretanto, se o precursor estiver com excesso de O_2 , a estabilidade das fases oxigenadas ($\text{BaCuO}_{2+\delta}$, CaCuO_2 e outras) não permite a formação da fase $n = 2$, mas como a pressão de equilíbrio da fase

$n = 1$, para temperaturas acima de 680°C , é maior que a pressão de equilíbrio do composto HgCaO_2 , o composto formado inicialmente ($n = 1$) se decompõe liberando o $\text{Hg} + 1/2\text{O}_2$ para formar o HgCaO_2 .

Deste modo, o segundo pico de pressão da amostra #a, em torno de 680°C deve ser devido à decomposição da fase $n = 1$ e formação do HgCaO_2 , $\text{BaCuO}_{2+\delta}$, CaCuO_2 e outras fases minoritárias.

4.3.4 – Análise termogravimétrica.

A Figura 4.31 mostra dois gráficos da massa e temperatura de tratamento dos precursores com e sem Re, em fluxo de O_2 em função do tempo. Foi focado um trecho do processo de oxigenação para melhor visualização do efeito da presença do Re. Em (a) temos o precursor sem Re ($\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$) e em (b) o precursor com Re ($\text{Re}_{0,15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$). O intervalo apresentado começa no final do primeiro ciclo térmico aplicado à amostra, com a temperatura já no patamar de 930°C ; fornecendo em seguida a rampa de resfriamento; o tempo que ficou na temperatura ambiente; a segunda rampa de aquecimento; e o início do segundo tratamento a 930°C .

Verifica-se que a amostra com Re apresentou uma maior perda de massa quando submetida a um tratamento térmico de 930 a 25°C sob um fluxo de oxigênio, corroborando nossa conclusão de que o uso do Re deve diminuir a quantidade de oxigênio no precursor. As perdas de massa foram: $0,05\%$ para a amostra sem Re e $0,18\%$ para a amostra com Re. Assim, a amostra dopada com Re, além de ter uma quantidade menor de oxigênio no precursor, usa mais oxigênio durante a síntese do supercondutor, pois o Re fixa melhor os quatro átomos de oxigênio vizinhos do plano de Hg-O formando uma coordenação octaédrica em relação aos átomos de oxigênio, como foi mostrado por L. Gao [16].

A Figura 4.32 mostra o gráfico da massa relativa em função da temperatura para dois precursores sem Re ($\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$) tratados anteriormente a 930°C com atmosferas distintas. A amostra #a foi tratada com $p_{\text{O}_2} = 1,0$ bar e a amostra #b com $p_{\text{O}_2} = 0,0$ bar. Nas duas medidas a atmosfera de argônio usada no TGA na verdade apresenta uma pressão parcial de $\text{O}_2 < 0,005$ bar.

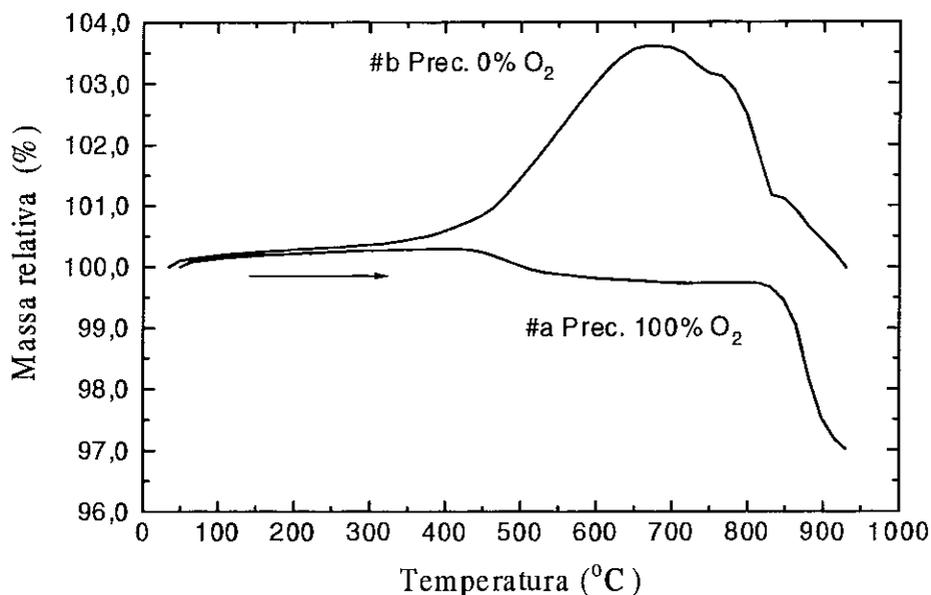


Figura 4.32 – Comportamento da massa relativa em função da temperatura em uma atmosfera de argônio com pressão parcial de $\text{O}_2 < 0,005$ bar, para dois precursores sem Re ($\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$), tratados anteriormente a 930°C com atmosferas distintas.

A amostra muito oxigenada (#a) apresentou uma perda inicial pequena de massa entre 450°C e 550°C e uma perda muito acentuada para temperaturas acima de 850°C . Esse comportamento é esperado pois um precursor oxigenado, aquecido em um ambiente pobre em O_2 , deve liberar oxigênio.

A amostra pobre em oxigênio (#b) apresentou um comportamento diferente, mesmo em uma atmosfera com baixa pressão parcial de oxigênio. A partir de 300°C a amostra já começa a apresentar um aumento na massa, e de 450°C a 650°C o aumento da massa é muito menor. A partir de 700°C observa-se um decréscimo sistemático da massa, sendo que a 930°C a massa final torna-se aproximadamente igual a inicial. Assim, estes resultados vêm reforçar a hipótese de que o oxigênio gasoso liberado durante a reação possa ser absorvido por parte do precursor, estabilizando fases mais oxigenadas, que prejudicam a formação do supercondutor.

Estes dados indicam que uma rampa de aquecimento mais rápida irá diminuir a formação da impureza HgCaO_2 e favorecer a formação do supercondutor. Este procedimento permitirá que a amostra passe rapidamente pela região de formação da fase $n = 1$, diminuindo conseqüentemente a absorção do oxigênio pelo precursor, devido às limitações da cinética de absorção dos gases. O efeito do aumento da velocidade da rampa de aquecimento é visto no gráfico da pressão *versus* temperatura como um deslocamento do pico de pressão para temperaturas mais altas, pois a taxa de liberação do oxigênio fica maior que a taxa de absorção.

4.4 – Influencia da concentração de Re na síntese do $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$.

4.4.1 – Medidas de difração de raios-x.

A Figura 4.33 mostra os espectros de difração de raios-x das amostras supercondutoras sintetizadas com várias concentrações de Re. A primeira informação obtida é que todas as amostras têm a fase $n = 3$ ($\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$) como fase predominante. A amostra com 10% de Re apresenta claramente a formação da fase $n = 2$ e uma grande formação da impureza HgCaO_2 , indicando que o precursor utilizado neste caso estava muito oxigenado. A impureza HgCaO_2 aparece praticamente em todas as amostras, mas à medida em que a concentração de Re é aumentada de 0 a 10% de Re, cresce a fração da impureza. Mas acima de 10% de Re observa-se que a quantidade da impureza diminui bastante, melhorando significativamente a qualidade da amostra. Assim, em uma primeira análise pode-se dizer que as amostras que apresentaram melhores condições de síntese têm concentrações entre 15 e 25% de Re.

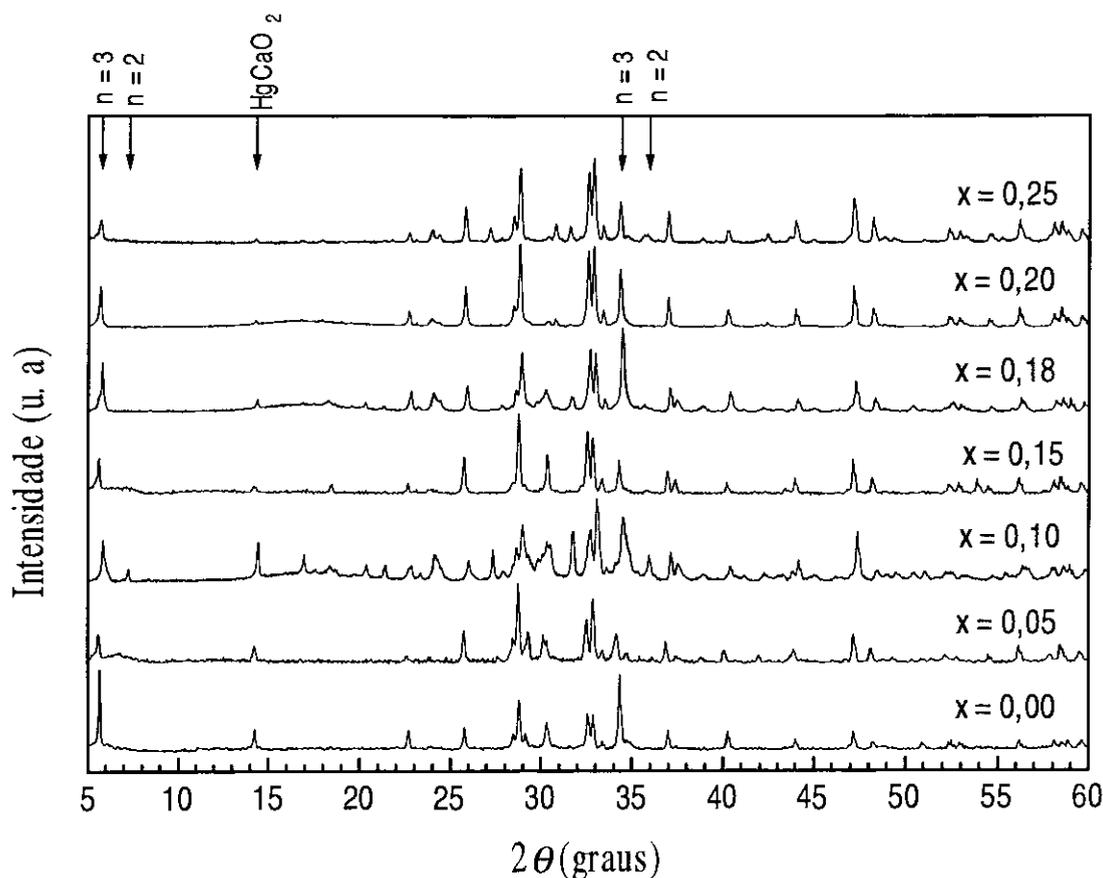


Figura 4.33 – Espectros de difração de raios-x para as amostras supercondutoras do tipo $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ com diversas concentrações de Re.

A Figura 4.35 mostra os valores da T_c para as várias concentrações de Re, revelando que sua variação é mínima e indicando que a T_c praticamente não varia com a dopagem de Re.

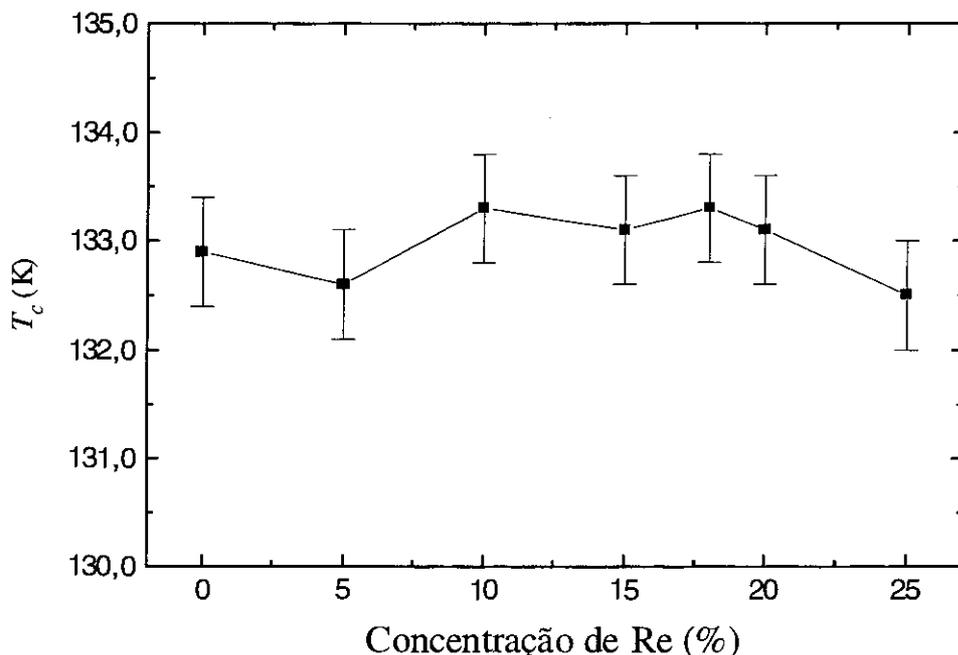


Figura 4.35 – Comportamento da T_c em função da concentração de Re nas amostras supercondutoras do tipo $Hg_{1-x}Re_xBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$.

Para se visualizar o comportamento da blindagem magnética das amostras em função da concentração de Re, apresentamos na Figura 4.36 os módulos das medidas de susceptibilidade magnética AC em função da concentração de Re para a temperatura de 80 K. A amostra com 5% de Re apresentou a menor blindagem, enquanto as amostras com 15 e 18% de Re apresentaram as maiores blindagens. Posteriormente, foram feitas sínteses com tempos de permanência de 24 h na temperatura máxima para as amostras com 5, 10 e 18% de Re, observando-se com isso um aumento de aproximadamente 30% na intensidade da blindagem magnética para essas concentrações de Re; mas entretanto, a relação entre as intensidades permaneceu a mesma da Figura 4.36.

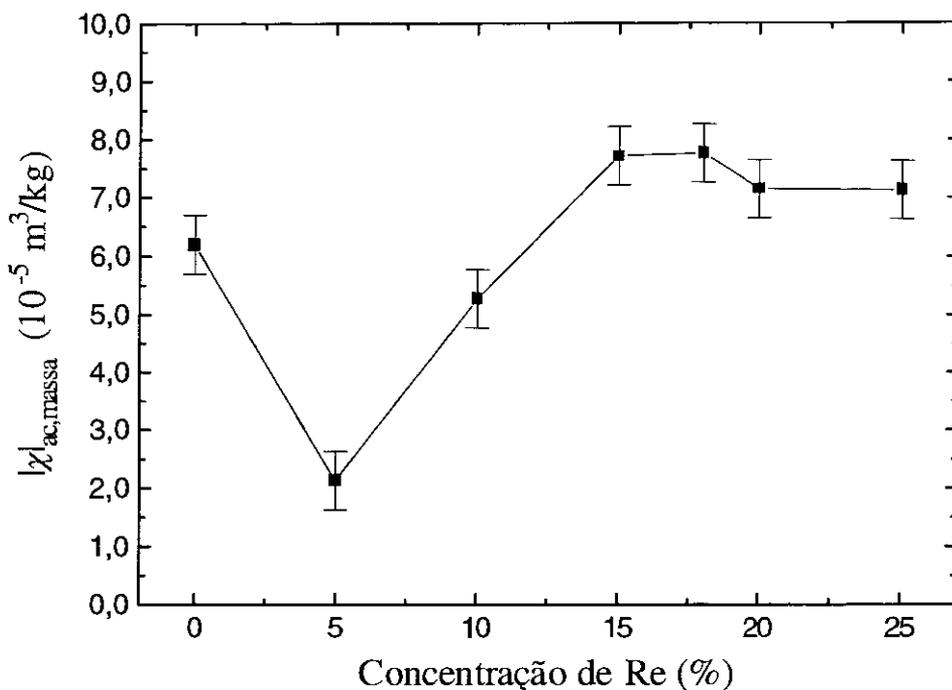


Figura 4.36 – Módulo da susceptibilidade magnética AC a 80 K para as diversas amostras supercondutoras do tipo $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ em função da concentração de Re.

4.4.3 – Análise termobarométrica.

A Figura 4.37 apresenta as rampas de aquecimento para quatro amostras com diferentes concentrações de Re, as quais tiveram os medidores de pressão calibrados imediatamente antes de cada medida.

A primeira observação que se pode tirar desse gráfico está no pico de pressão que fica na faixa de temperatura que vai de 430 a 500°C. Embora, como discutido na seção 4.3.3, o deslocamento do pico de pressão para a direita corresponda a uma maior quantidade de oxigênio no precursor e seja prejudicial à formação da fase única, no caso da amostra com 25% de Re, isto não foi prejudicial pois o Re fixa melhor os quatro átomos de oxigênio vizinhos do que o Hg. Isto é, quanto maior é o teor de Re, maior é a necessidade de O_2 .

A segunda região de interesse vai de 550°C até 750°C. Nesta região as amostras que tiveram um excesso de $\text{Hg}_{(l)}$ incluído nas ampolas, antes das sínteses, apresentaram uma maior pressão total. O aumento da pressão nesta região tem sido sempre observado

aparentemente não esperado se fosse considerado apenas os dados do trabalho de Xue e outros, transpondo o comportamento da pressão parcial de Hg para a pressão total.

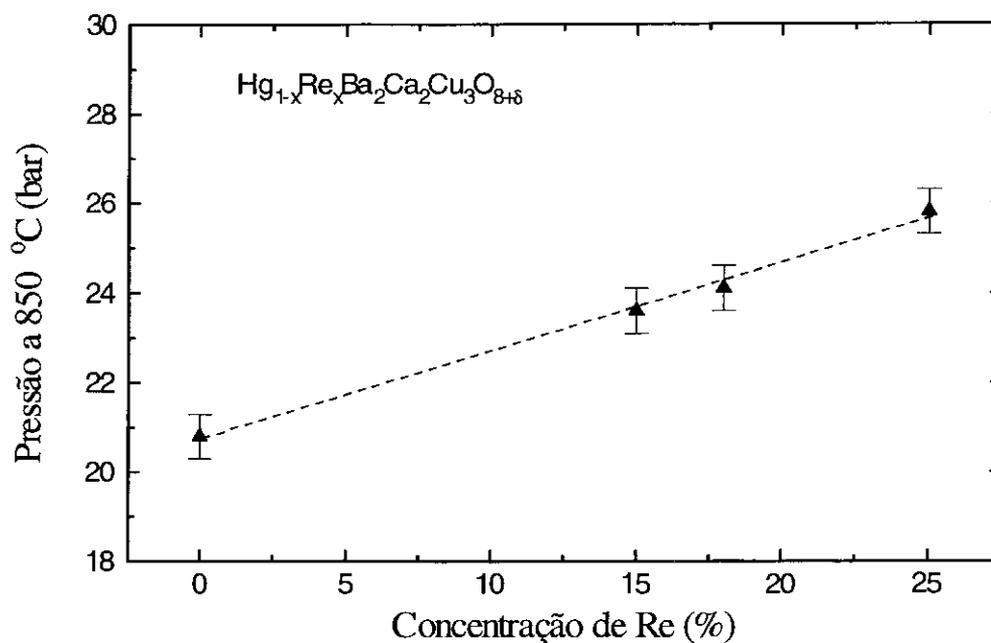


Figura 4.38 - Comportamento da pressão total do gás, dentro das ampolas a 850°C, medidas durante as rampas de aquecimento, em função da concentração de Re para as amostras supercondutoras que apresentaram fase única.

Esse aumento de pressão total poderia ser provocado pelos átomos de oxigênio ligados ao Re, pois quando este substitui o Hg, as ligações com os quatro átomos de oxigênio vizinhos se tornam mais fortes, aproximando-os e deixando-os mais ligados ao Re. Isto faz com que o plano de Hg/Re-O tenha mais átomos de oxigênio que o plano Hg-O, pois a ligação do Hg com o oxigênio é muito fraca e permite que haja a falta de alguns átomos de oxigênio. Assim, um aumento na quantidade de Re da amostra poderia aumentar a pressão parcial de oxigênio em relação à pressão parcial de Hg dentro da ampola em altas temperaturas.

4.4.4 – Microscopia eletrônica de varredura e EDS.

As Figuras 4.39 e 4.40 mostram as imagens feitas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) na superfície das amostras supercondutoras sem Re, e com 15% de Re. As imagens foram feitas nas mesmas condições usando elétrons retro-espalhados. As duas amostras apresentaram características cristalinas similares, com um grande número de cristais com formas bem definidas. Observou-se que o crescimento dos cristais é maior nos eixos *a* e *b* do que no eixo *c* e alguns cristais apresentam o crescimento em camadas. Entretanto verificou-se que a amostra sem Re apresentou pequenos grãos com formas irregulares sobre os cristais que foram identificados com a impureza HgCaO_2 , o que indica que esta impureza fica na periferia dos cristais sendo absorvida durante o crescimento da fase supercondutora.

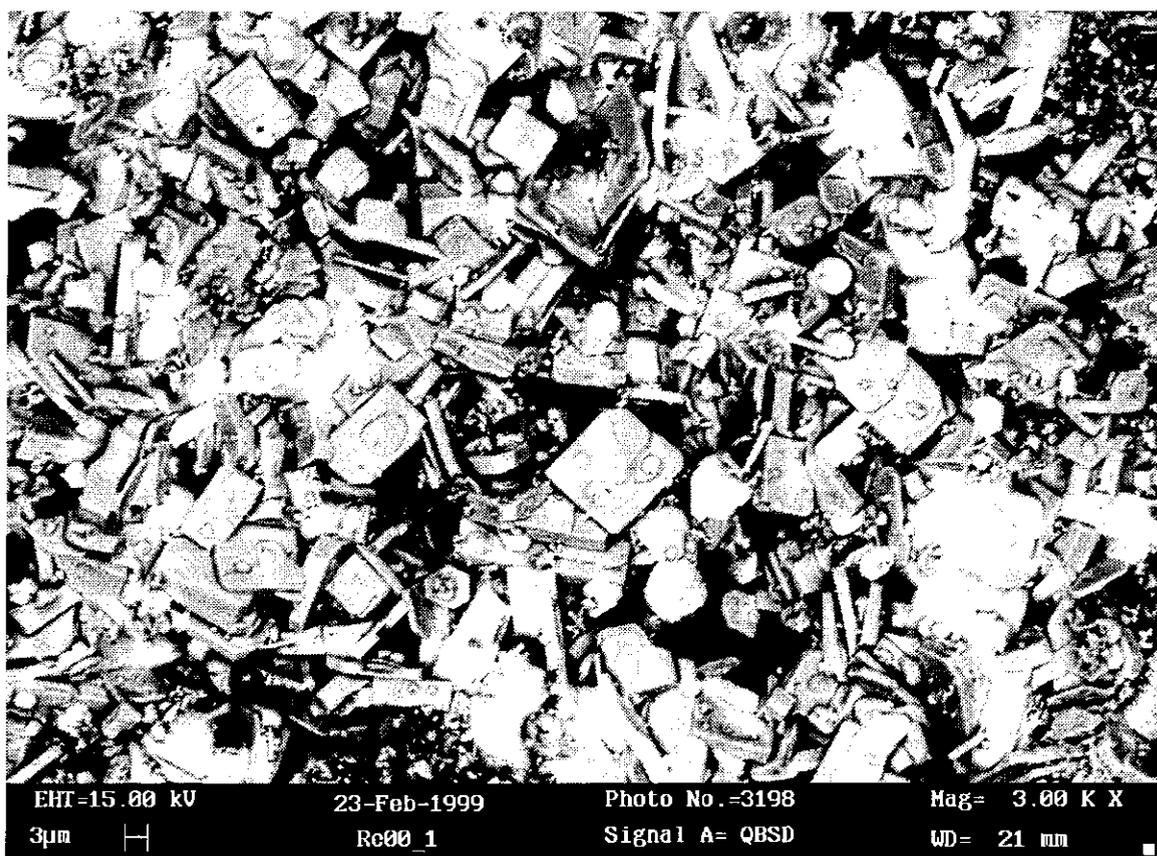


Figura 4.39 Imagem da superfície da amostra supercondutora sem Re feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM) usando elétrons retroespalhados.

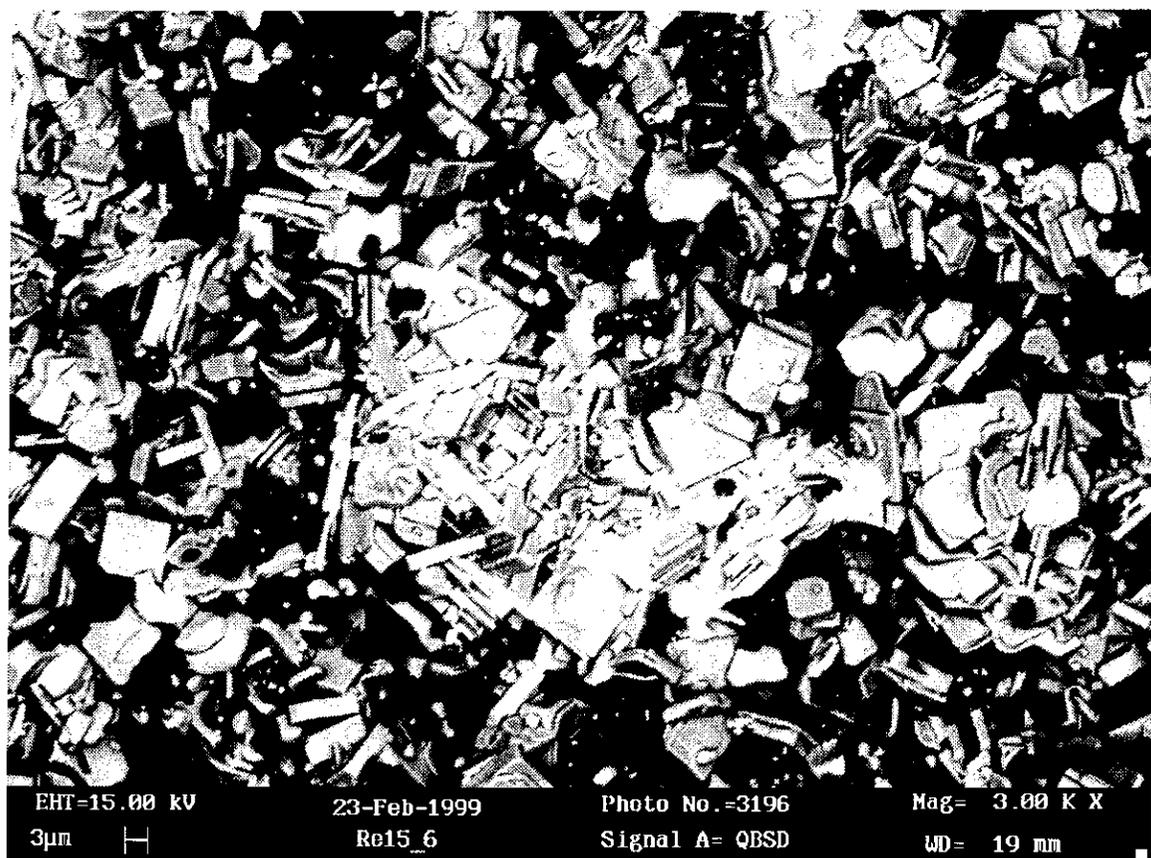


Figura 4.40 - Imagem da superfície da amostra supercondutora com 15% de Re feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM) usando elétrons retroespalhados.

Foram também feitas medidas de espectrometria por dispersão de energia de raios-x (EDS) em amostras polidas a seco com diferentes concentrações de Re. Foi observado que as concentrações de Re medidas por EDS diferiam dos valores nominais estando o Re presente somente na parte que formou o supercondutor. O valor nominal da concentração de Re denota a composição de partida na preparação dos precursores. Os resultados estão mostrados na Figura 4.41. Observa-se que já a partir de concentrações nominais de 15% o supercondutor tende a alcançar a estequiometria ideal com 25% de Re, procurando formar uma super rede [16].

As amostras que tiveram como ponto de partida inicial uma concentração de 15 a 20% de Re atingiram a concentração ideal para o Re ($1/4\text{Re}$ e $3/4\text{Hg}$) no plano do Hg. Isto é possível pois a parte não supercondutora do composto pode ter perdido o Re para a formação da estrutura de super rede [16].

O supercondutor, que teve como ponto de partida inicial 25% de Re, não apresentou melhoria nas qualidades supercondutoras em relação ao de 18% de Re. Isto é

corroborado pela medida da concentração de Re por EDS que forneceu valores acima do valor nominal ideal. As medidas de EDS indicaram que o Re tende sempre estar a na parte supercondutora da amostra. Como nem todo o material inicial se tornou supercondutor, a quantidade de Re disponível para a parte supercondutora p \hat{o} de ser maior que 25%. Como cada Re , ao substituir um Hg , incorpora mais 4 O , uma substitui \hat{c} o maior do que 25% implicaria que mais de dois O devessem ocupar a mesma posi \hat{c} o no plano do Hg , sendo esta uma situa \hat{c} o pouco prov \hat{a} vel. Assim sendo, a op \hat{c} o que resta \acute{e} que uma pequena parte do Re ocupe outras posi \hat{c} oes na estrutura do supercondutor que n \hat{a} o seja a do Hg . Estudos feitos por K. Yamaura e outros [48] indicam que nestes casos o Re substituiria o Cu . Esta hip \hat{o} tese foi confirmada por an \acute{a} lise de micro-Raman mostrada por A. Sin [22].

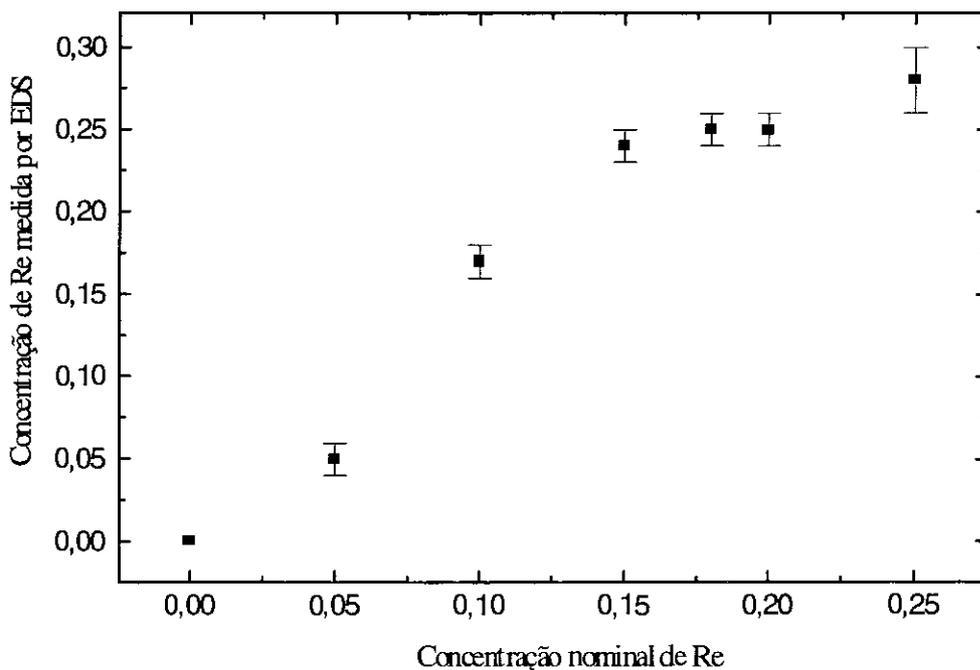


Figura 4.41 – Concentra \hat{c} o de Re, medida com EDS, em fun \hat{c} o da concentra \hat{c} o nominal de partida dos precursores.

Assim, como o HgCaO_2 compete com a formação do supercondutor durante a rampa de aquecimento, para baixas concentrações de Re ($\approx 5\%$), o efeito de catálise do Re na formação do HgCaO_2 pode aumentar a quantidade de HgCaO_2 produzido e consequentemente prejudicar a formação do supercondutor em relação à amostra com 0% de Re, explicando o comportamento observado para as medidas de susceptibilidade magnética AC.

Finalmente, com relação a esta questão, convém observar que é experimentalmente difícil obter boas amostras supercondutoras com 0% de Re. No entanto, quando isto é conseguido, como no trabalho de Puzniak e outros [49], a amostra apresenta blindagens muito boas, em acordo com os resultados do presente trabalho.

4.5.2 – Comportamento das pressões na temperatura de síntese.

Como o HgCaO_2 compete com a formação do supercondutor durante sua síntese, é interessante analisar o comportamento da pressão total do supercondutor e a da impureza HgCaO_2 , na temperatura de síntese do supercondutor, para estabelecer um comportamento na competição entre essas duas fases.

Os comportamentos $P \times T$ para as sínteses dos supercondutores e o HgCaO_2 são muito parecidos, diferindo apenas no pico de pressão em torno de 470°C , que aparece no supercondutor devido principalmente ao grau de oxigenação do precursor.

A Figura 4.44 mostra um gráfico com as pressões a 850°C , medidas durante as rampas de aquecimento, para os supercondutores e o HgCaO_2 dopados com Re em função da concentração nominal de Re. Os dados de pressão dos supercondutores são os mesmos da Figura 4.38 (seção 4.4.3) e as pressões do HgCaO_2 dopados com Re foram tiradas da Figura 4.16 (seção 4.2.2.2).

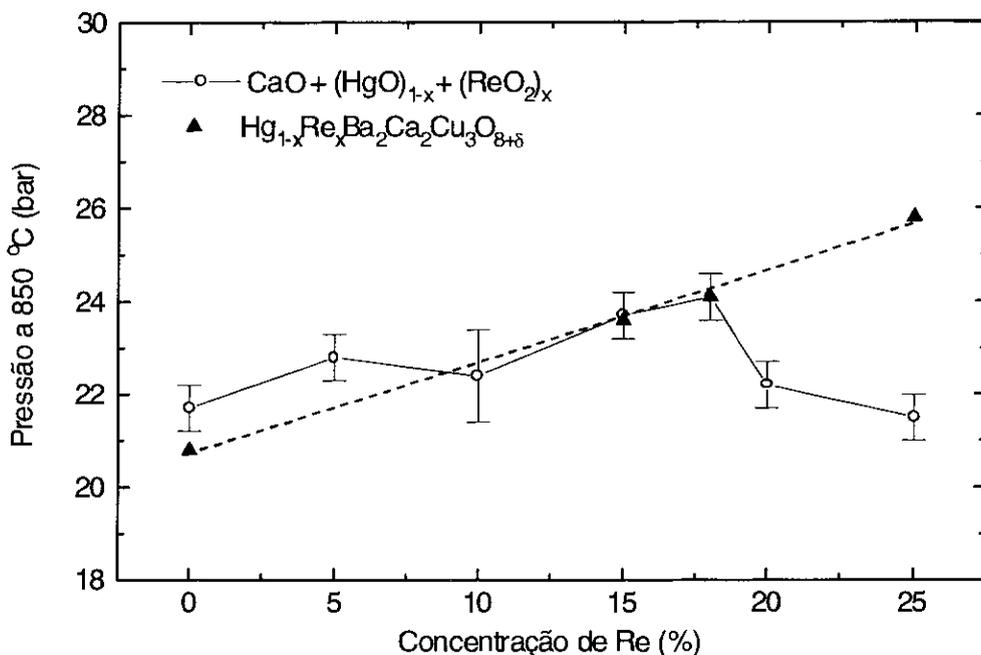


Figura 4.44 – Comportamento da pressão total a 850°C medida durante as rampas de aquecimento, dentro das ampolas de quartzo, para o supercondutor e o HgCaO_2 dopados com Re em função da concentração nominal de Re.

A pressão a 850°C do supercondutor apresenta um crescimento linear com a concentração de Re, enquanto a pressão do HgCaO_2 apresenta um aumento com a concentração de Re até um máximo de 18% e a partir daí um decréscimo. Observa-se que as pressões para a síntese dos supercondutores, com concentrações de Re até 18%, são menores ou aproximadamente iguais às pressões do HgCaO_2 . Para concentrações maiores de Re, a pressão de síntese do supercondutor é maior que a pressão do HgCaO_2 .

Uma interpretação para este gráfico pode ser dada pela seguinte hipótese: considerando os valores de pressão juntamente com o efeito de catalise do Re, se chega a conclusão de que para concentrações nominais de 15 até 18% de Re, a formação do supercondutor é favorecida, pois a sua pressão de síntese é menor que a da fase competidora HgCaO_2 e a estrutura de super-rede se estabelece no supercondutor. Para concentrações maiores de Re a síntese do supercondutor seria menos favorecida devido à diminuição da pressão de equilíbrio do HgCaO_2 .

Pelo comportamento das pressões, para concentrações maiores que 20% de Re, o supercondutor teria dificuldade em se formar, pois sua pressão de síntese é maior que a

pressão da fase competidora HgCaO_2 . Entretanto, observa-se que a fase $n = 3$ continua a se formar, mas a intensidade da blindagem magnética diminui (cf. Figura 4.42).

4.5.3 - Região de formação do supercondutor.

A Figura 4.45 mostra um gráfico com o comportamento da pressão total em função da temperatura, para a síntese do supercondutor sem rênio (Hg-1223) e o HgCaO_2 , medidas durante as rampas de aquecimento. Esta figura apresenta a região de temperatura em que o supercondutor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,8}$ é sintetizado e é a continuação da Figura 4.30 (seção 4.3.3). Foram mantidas apenas duas curvas para uma melhor visualização do comportamento das pressões. Neste gráfico pode-se ver claramente que a síntese do supercondutor deve ser mais favorável para temperaturas acima de 810°C , sendo que o efeito é mais forte para temperaturas em torno de 860°C , pois nesta temperatura a diferença de pressão é máxima.

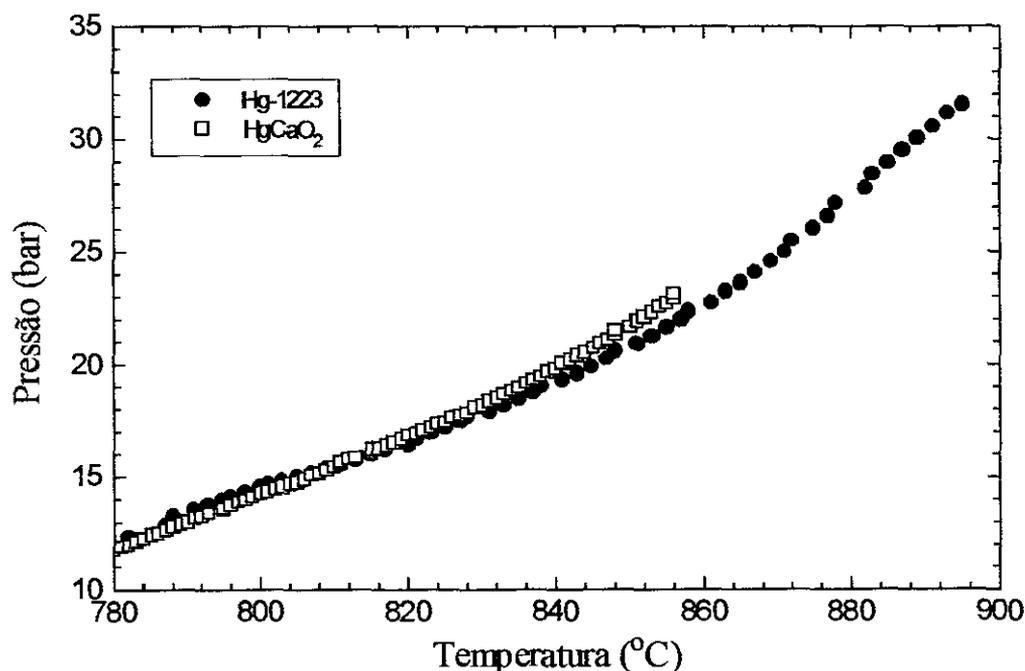


Figura 4.45 – Comportamento da pressão total em função da temperatura para a síntese do supercondutor sem Re (Hg-1223) e o HgCaO_2 , medidas durante as rampas de aquecimento, mostrando a região de temperatura em que o supercondutor $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8,8}$ foi sintetizado.

Para comparar os resultados obtidos nesta tese com as medidas feitas por Xue e outros [23] (cf. na Figura 2.1), apresentamos na Figura 4.46 um gráfico de $\ln K = 4(P/3)^3$ em função de $1/T$ para as amostras da Figura 4.45. Os perfis de pressão aqui obtidos apresentam um comportamento similar aos reportados por Xue, mas a diferença de pressão por nós obtida entre o Hg-1223 e o HgCaO₂ é relativamente menor. Os perfis de pressão obtidos neste trabalho indicam que o supercondutor tem uma pequena faixa de temperatura, entre 810°C e 900°C com um máximo em 860°C, em que a sua formação é favorecida. Outro ponto a destacar é que a medida da pressão com o ATB permite uma riqueza de detalhes no levantamento da pressão além de usar apenas uma amostra.

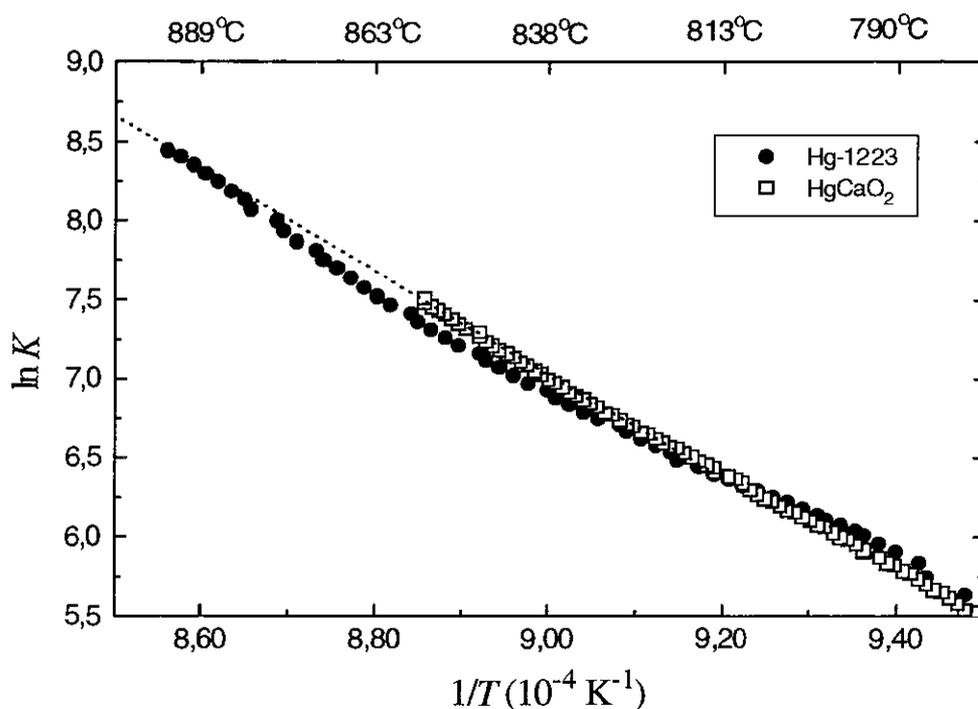


Figura 4.46 – Gráfico de $\ln K = 4(P/3)^3$ em função de $1/T$ para as amostras da Figura 4.45.

Capítulo V

Conclusões

O analisador termobarométrico (ATB) se mostrou muito útil na otimização dos supercondutores a base de mercúrio, permitindo observar os efeitos da oxigenação do precursor, fazer comparações entre a fase competidora e o supercondutor além de fornecer parâmetros termodinâmicos tais como entalpia e entropia para compostos binários.

O ATB poderá se tornar uma importante técnica de análise de pressão dedicada ao estudo de reações químicas em sistemas fechados onde estejam envolvidos gases corrosivos e tóxicos.

Convém observar que para comparar valores absolutos da pressão o medidor deve ser calibrado antes de cada medida tornando mais confiáveis os dados obtidos para as rampas de aquecimento. Para obter valores absolutos da pressão durante o resfriamento deve-se fazer uma nova calibração após o tratamento térmico e aplicá-la para a rampa de resfriamento. Isto é importante quando o medidor ficar exposto várias horas a altas temperaturas ($> 825^{\circ}\text{C}$).

O uso do ATB no estudo do fator de preenchimento mostrou que a pressão total dentro dos tubos de quartzo atinge um valor de equilíbrio para cada temperatura, e a partir desse ponto não aumenta mais. Verificou-se que a qualidade da amostra supercondutora a base de Hg está ligada à obtenção desta pressão de equilíbrio.

O estudo da síntese do HgCaO_2 mostrou que este composto se forma muito rápido e compete com a formação do supercondutor a base de Hg. O estudo da síntese do HgCaO_2 , substituindo o Hg por Re até 25% mostrou que o Re tem dois efeitos na síntese deste composto: para baixas concentrações de Re ($\approx 5\%$) ele atua como um catalisador do HgCaO_2 ; e para concentrações maiores ($> 15\%$) ele compete com o Hg na utilização do CaO para formar o $\text{Ca}_3\text{Re}_2\text{O}_{12}$, diminuindo a formação do HgCaO_2 .

Os dados indicam que uma rampa de aquecimento mais rápida irá diminuir a formação da impureza HgCaO_2 e favorecer a formação do supercondutor, permitindo

que a amostra passe rápido pela região de formação da fase $n = 1$, diminuindo conseqüentemente a absorção do oxigênio pelo precursor, devido às limitações da cinética de absorção dos gases. O efeito do aumento da velocidade da rampa de aquecimento é visto no gráfico da pressão *versus* temperatura como um deslocamento do pico de pressão para temperaturas mais altas, pois a taxa de liberação do oxigênio fica maior que a taxa de absorção.

No estudo da oxigenação dos precursores, observou-se sistematicamente um pico de pressão em torno de 500°C que se desloca para temperaturas mais altas e aumenta de intensidade quando o precursor está mais oxigenado. A análise das medidas mostrou que esta elevação inicial da pressão é devida ao excesso de oxigênio no precursor e isto prejudica a formação do supercondutor, favorecendo a formação de outras fases supercondutoras e não supercondutoras.

Observou-se que a pressão cai quando o valor da pressão total do gás é igual à pressão de decomposição do HgO , indicando que nestas condições a composição do gás dentro da ampola deve ser $\text{Hg} + 1/2\text{O}_2$, condição esta ideal para reagir com a parte sólida.

Para se obter fase única durante a síntese do supercondutor o grau de oxigenação do precursor deve variar com a concentração de Re usada. Foi observado que as amostras com maiores concentrações de Re podem ter um teor de oxigênio maior, pois cada átomo de Re, que substitui um átomo de Hg, possui uma maior força de ligação química com os 4 átomos vizinhos de oxigênio. Assim, o excesso de oxigênio é incorporado na estrutura do supercondutor e não para estabilizar fases não supercondutoras mais estáveis como o $\text{BaCuO}_{2+\delta}$.

Observou-se que supercondutores dopados com pequenas quantidade de Re ($\approx 5\%$) têm sua síntese prejudicada pois nestas concentrações o Re funciona como um catalisador na formação do HgCaO_2 , prejudicando a formação do supercondutor.

Após a síntese, os supercondutores com substituições iniciais de 15 a 20% de Re apresentaram uma concentração de Re em torno de 25%, indicando que nestes casos se formou uma estrutura de super-rede ($1/4\text{Re}$ e $3/4\text{Hg}$) no plano do mercúrio. As medidas de susceptibilidade mostraram que as melhores amostras produzidas foram as que tiveram uma concentração inicial de 15 e 18% de Re.

Comparando as pressões durante a síntese dos supercondutores, com diversas dopagens com Re para a temperatura de 850°C , observou-se que a pressão total

aumenta linearmente com o teor de Re. Este comportamento não está de acordo com o relato de outros autores [23] quando é feita a extrapolação dos dados de pressão parcial de Hg para pressão total.

O gráfico comparativo com as pressões a 850°C para as amostras supercondutoras, e do HgCaO₂ com diferentes dopagens de Re, indica que o supercondutor com dopagem inicial de 18% de Re tem sua formação favorecida.

O gráfico da pressão em função da temperatura, para a síntese do supercondutor HgBa₂Cu₂Ca₃O_{8+δ} e a fase competidora HgCaO₂, permitiu observar a faixa de temperatura em que a formação da fase supercondutora n = 3 é favorecida. Esta faixa (860 ± 40)°C, claramente verificada por nós, onde a pressão total dos gases é menor que a da fase competidora coincide com os melhores resultados de síntese de supercondutores a base de Hg reportados na literatura.

Referências

- [1] A. M. Luiz, "Aplicações da Supercondutividade", Editora Edgar Blücher Ltda, São Paulo, SP, 1992.
- [2] S. M. Rezende, "A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos", Editora da Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 1996.
- [3] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987) 908.
- [4] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fujimoto, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27** (1998) L 209.
- [5] Z. Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature* **332** (1988) 138.
- [6] S. N. Putilin, E. V. Antipov, M. Marezio, *Physica C* **212** (1993) 266.
- [7] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, H. R. Ott, *Nature* **363** (1993) 56.
- [8] I. K. Gopalakrishnan, J. V. Yakhmi, R. M. Iyer, *Physica C* **175** (1991) 183.
- [9] A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5th ed., Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [10] S. N. Putilin, I. Bryntse, E. V. Antipov, *Mat. Res. Bull.* **26** (1991) 1299.
- [11] S. S. Parkin, V. Y. Lee, E. M. Engler, A. I. Nazzal, T. C. Huang, G. Gorman, R. Savoy, R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1998) 2539.
- [12] T. Kaneko, H. Yamauchi, S. Tanaka, *Physica C* **178** (1991) 377.
- [13] R. S. Liu, J. L. Tallon, P. P. Edwards, *Physica C* **182** (1991) 119.
- [14] C. W. Chu, L. Gao, F. Chen, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Xue, *Nature* **365** (1993) 323.

- [15] H. Takahashi, A. Tokiwa-Yamamoto, N. Mori, S. Adachi, H. Yamauchi, S. Tanaka, *Physica C* **218** (1993) 1.
- [16] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, H. K. Mao, *Phy. Rev. B* **50** (1994) 4260.
- [17] R. Scholder, K. L. Hupper, P. P. Pfeifer, *Angew. Chem.* **75** (1993) 275.
- [18] O. Chmaissem, P. Guptasarma, U. Welp, D. G. Hinks, J. D. Jorgensem, *Physica C* **292** (1997) 305.
- [19] M. Paranthaman, *Physica C* **222** (1994) 7.
- [20] K. Isawa, A. Tokwiwa-Yamamoto, M. Itoh, S. Adachi, H. Yamauchi, *Physica C* **222** (1994) 33.
- [21] B. A. Scott, E. Y. Suard, C. C. Tsuei, D. B. Mitzi, T. M. McGuire, B. H. Chen, D. Walker, *Physica C* **230** (1994) 239.
- [22] A. Sin, Tese de Doutorado: Síntesis a presión controlada y caracterización de superconductores de mercurio, Universidade de Barcelona, Espanha, Novembro de 1998.
- [23] Y. Y. Xue, R. L. Meng, Q. M. Lin, B. Hickey, Y. Y. Sun, C. W. Chu, *Physica C* **281** (1997) 11.
- [24] W. Lecher, T. Toth, M. Osofsky, E. Skelton, R. J. S. Jr., S. Quadri, J. Schwarz, J. Kessler, C. Wolters, *Physica C* **249** (1995) 213.
- [25] J. Karpinski, K. Conder, H. Scüwer, J. Löhle, L. Lesne, C. Rossel, A. Morawski, A. Paszewin, T. Lada, *J. of Superconductivity* **8** (1995) 515.
- [26] V. A. Alyoshin, D. A. Mikhailova, E. V. Antipov, *Physica C* **271** (1996) 197.
- [27] V. L. Streeter, E. B. Wylie, "Mecânica dos Fluidos", 7/e, Editora McGraw-Hill, São Paulo, SP, 1982.

- [28] P. W. Atkins, "Physical Chemistry", 6th edition, Oxford University Press, Oxford, New York, USA, 1998.
- [29] R. L. Meng, L. Beauvais, X. N. Zhang, Z. J. Huang, Y. Y. Sun, Y. Y. Xue, C. W. Chu, *Physica C* **216** (1993) 21.
- [30] S. M. Loureiro, E. V. Antipov, J. L. Tholence, J. J. Capponi, O. Chmaissem, Q. Huang, M. Marezio, *Physica C* **217** (1997) 253.
- [31] P. Planinic, I. Basic, M. Tonkovic, N. Brnicevic, D. Drobac, *Physica C* **235-240** (1994) 919.
- [32] Y. Moriwaki, T. Sugano, C. Gasser, A. Fukuoka, K. Nakanishi, S. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3423.
- [33] H. K. Singh, A. K. Saxena, O. N. Srivastava, *Physica C* **273** (1997) 181.
- [34] N. Khare, A. K. Gupta, S. Khare, H. K. Singh, A. K. Saxena, O. N. Srivastava, *Physica C* **274** (1997) 161.
- [35] A. Kareiva, I. Bryntse, *J. Mater. Chem.* **5(6)** (1995) 885.
- [36] K. Knizek, M. Vereverka, E. Hadova, J. Hetmanek, D. Sedmidubsky, E. Pollert, *Physica C* **302** (1998) 290.
- [37] Q. M. Lin, Z. H. He, Y. Y. Sun, L. Gao, Y. Y. Xue e C. W. Chu, *Physica C* **254** (1995) 207.
- [38] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu e A. Maignan, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 803.
- [39] D. Pelloquin, A. Maignan, S. Malo, M. Hervieu, C. Michel e B. Raveau, *J. Mater. Chem.* **5** (1995) 701.
- [40] J. Shimoyama, S. Hahakura, R. Kobayashi, K. Kitazawa, K. Yamafuji e K. Kishio, *Physica C* **235-240** (1994) 2795.
- [41] J. C. L. Chow, P. C. W. Fung, H. M. Shao e C. C. Lam, *J. Mater. Res.* **11** (1996) 1367.

- [42] Y. Y. Xue, Z. J. Huang, X. D. Qiu, L. Beauvais, X. N. Zhang, Y. Y. Sun, R. L. Meng e C. W. Chu, *Mod. Phys. Lett. B* **7** (1994) 1833.
- [43] S. Piñol, A. Sin, A. Calleja, J. Fontcuberta, X. Obradors and F. Espiell, *J. Supercond.* **11** (1998) 125.
- [44] J. D. Withler e R. S. Roth, “Phase Diagrams for High-Tc Superconductors” (westerville: American Ceramics Society) (1991).
- [45] M. T. D. Orlando, Tese de mestrado: Caracterização Física e Estudos das Propriedades Elétricas, Magnéticas e Térmicas do Supercondutor de Alta Tc Policristalino $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, IPEN, São Paulo, 1991.
- [46] T. Daniels BSc, PhD, “Thermal Analysis”, Editora Kogan Page Limited, London, UK, 1973.
- [47] Kubaschewski, “Metallurgical Thermochemistry”, 5/e, Pergamon International Library, London, 1979.
- [48] K. Yamaura, J. Shimoyama, S. Hahakura, Z. Hiroi, M. Takano, K. Kishio, *Physica C* **246** (1995) 351.
- [49] R. Puzniak, J. Karpinski, A. Wisniewski, R. Szymczak, M. Angst, H. Schwer, R. Molinski e E. M. Kopnim, *Physica C* **309** (1998) 161.

Produção Científica

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS

- “Influence of precursor oxygen stoichiometry on the formation of Hg,Re-1223 superconductors”, A. SIN, A. G. CUNHA, A. CALLEJA, M. T. D. ORLANDO, F. G. EMMERICH, E. BAGGIO-SAITOVITCH, M. SEGARRA, S. PINOL e X. OBRADORS, *Supercond. Sci. Technol.*, Vol. **12**, pp. 120-127 (1999).
- “Pressure-controlled synthesis of the $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor”, A. SIN, A. G. CUNHA, A. CALLEJA, M. T. D. ORLANDO, F.G. EMMERICH, E. BAGGIO-SAITOVITCH, M. SEGARRA, S. PIÑOL e X. OBRADORS, *Advanced Materials*, Vol. **10**, No. 14, pp. 1126-1129 (1998).
- “Formation and stability of HgCaO_2 , a competing phase in the synthesis of $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor” A. SIN, A. G. CUNHA, A. CALLEJA, M. T. D. ORLANDO, F. G. EMMERICH, E. BAGGIO-SAITOVICH, S. PIÑOL, J. M. CHIMENOS e X. OBRADORS, *Physica C*, Vol. **306**, pp. 34-46 (1998).

PEDIDO DE REGISTRO DE PATENTE.

- "Analisador termobarométrico que se destina a medir pressões de gases em geral, com temperaturas variando da ambiente até cerca de 900°C em ampolas fechadas de quartzo". A.G. CUNHA e A.S. XICOLA, Depósito do Pedido de Registro de Patente nº PI980288-4, feito no INPI em 27/03/98.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

“Análise termobarométrica, uma poderosa técnica para medir a pressão *in-situ* em tubos de quartzo durante a síntese de compostos supercondutores do tipo $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ ”, A. G. CUNHA, M.T.D. ORLANDO, E. BAGGIO-SAITOVITCH, F.G. EMMERICH, A. SIN, A. CALLEJA, S. PIÑOL e X. OBRADORS. *Anais do XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, São Lourenço, 11-15 de maio, 1999. Apresentação oral.

- "Influência da pressão parcial de mercúrio na síntese da fase $n = 3$ do composto $\text{Hg}_x\text{Re}_{1223}$ ", W. VANONI, M.T.D. ORLANDO, A.G. CUNHA, L.G. MARTINEZ, E. BAGGIO-SAITOVITCH, F.G. EMMERICH, A. SIN, e X. OBRADORS. *Anais do XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, São Lourenço, 11-15 de maio, 1999. Painel.
- "Estudo da influência da dopagem de Re no Hg na síntese do composto CaHgO_2 usando um analisador termobarométrico", A. G. CUNHA, M.T.D. ORLANDO, L.G. MARTINEZ, E. BAGGIO-SAITOVITCH, F.G. EMMERICH e X. OBRADORS. *Anais do XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, São Lourenço, 11-15 de maio, 1999. Painel.
- "Resistência versus temperatura sob pressão hidrostática em amostras monofásicas de $\text{Hg}_x\text{Re}_{1223}$ ", M.T.D. ORLANDO, A. G. CUNHA, W. VANONI, L.G. MARTINEZ, E. BAGGIO-SAITOVITCH, F.G. EMMERICH e X. OBRADORS. *Anais do XXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, São Lourenço, 11-15 de maio, 1999. Apresentação oral.
- "Filme espesso de $\text{Hg}_{0.85}\text{Re}_{0.15}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ sobre substrato de alumina", A. G. CUNHA, M.T.D. ORLANDO, E. BAGGIO-SAITOVITCH, F.G. EMMERICH, K.M.B. ALVES, A. SIN, A. CALLEJA, M. SEGARRA, S. PINHOL e X. OBRADORS. *Anais do XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Caxambu, 2-6 de junho, 1998. Apresentação oral.
- "Pressure-controlled synthesis of the $\text{Hg}_{0.82}\text{Re}_{0.18}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ superconductor", M.T.D. ORLANDO, A. G. CUNHA, E. BAGGIO-SAITOVITCH, F.G. EMMERICH, C. LARICA, A. SIN, A. CALLEJA, M. SEGARRA, S. PINHOL e X. OBRADORS. *Anais do XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Caxambu, 2-6 de junho, 1998. Apresentação oral.
- "Influência da pressão parcial de oxigênio na síntese do precursor utilizado na formação da fase $n = 3$ do composto $\text{Hg}_x\text{Re}_{1223}$ ", M.T.D. ORLANDO, A. G. CUNHA, E. BAGGIO-SAITOVITCH, F.G. EMMERICH, C. LARICA, A. SIN, e X. OBRADORS. *Anais do XXI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada*, Caxambu, 2-6 de junho, 1998. Apresentação em painel.

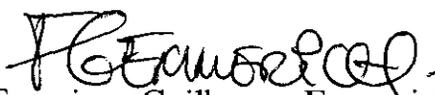
**“ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA APLICADA À
SINTESE DE SUPERCONDUTORES DE MERCÚRIO”**

Alfredo Gonçalves Cunha

Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



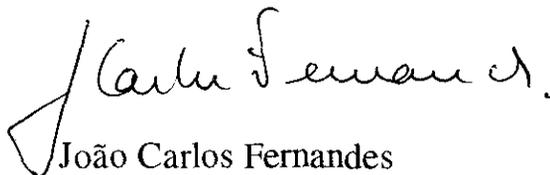
Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



Francisco Guilherme Emmerich – Co-orientador



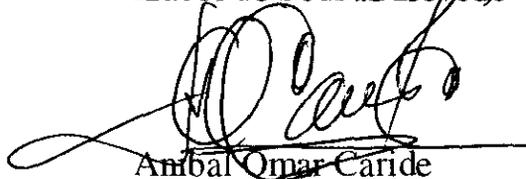
Jamil Duailibi Filho



João Carlos Fernandes



Izabel de Souza Azevedo



Amal Omar Caride

Rio de Janeiro, 05 de novembro de 1999

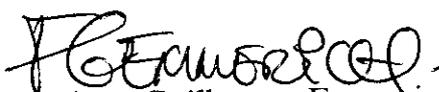
**“ANÁLISE TERMOBAROMÉTRICA APLICADA À
SINTESE DE SUPERCONDUTORES DE MERCÚRIO”**

Alfredo Gonçalves Cunha

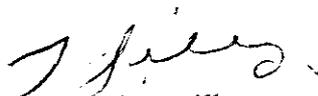
Tese de Doutorado apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, fazendo parte da Banca Examinadora os seguintes professores:



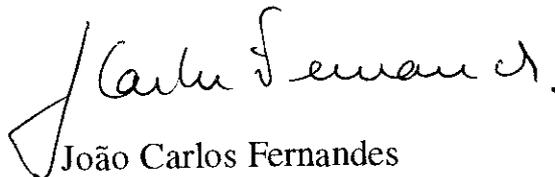
Elisa Maria Baggio Saitovitch - Presidente



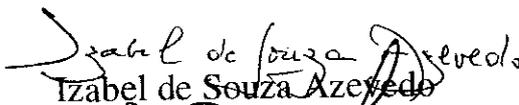
Francisco Guilherme Emmerich – Co-orientador



Jamil Duailibi Filho



João Carlos Fernandes



Izabel de Souza Azevedo



Amílcar Omar Caride

Rio de Janeiro, 05 de novembro de 1999