



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA**

**JOÃO BORGES DA SILVEIRA**

**Tratamento térmico de filmes supercondutores do sistema BSCCO  
utilizando forno de micro-ondas doméstico**

Ilha Solteira  
2014

JOÃO BORGES DA SILVEIRA

Tratamento térmico de filmes supercondutores do sistema BSCCO utilizando  
forno de micro-ondas doméstico

Tese apresentada à Faculdade de  
Engenharia de Ilha Solteira - UNESP  
como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em  
Ciências dos Materiais. Área de  
conhecimento: Física da Matéria  
Condensada

Prof. Dr. Rafael Zadorosny  
Orientador

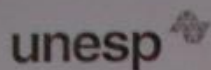
Ilha Solteira  
2014

S587t Silveira, João Borges da.  
Tratamento térmico de filmes supercondutores do sistema BSCCO utilizando forno de micro ondas doméstico / João Borges da Silveira. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2014  
121 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2014

Orientador: Rafael Zadorosny  
Inclui bibliografia

1. Supercondutividade. 2. Micro-Ondas. 3. BSCCO. 4. Método de Pechini.  
5. Tratamento térmico.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA



### CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

**TÍTULO:** Tratamento térmico de filmes supercondutores do sistema BSCCO utilizando forno de micro-ondas doméstico

**AUTOR:** JOÃO BORGES DA SILVEIRA

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em Ciência dos Materiais, Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora;

Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. FAUZE AHMAD AOUADA  
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. MAYCON MOTTA  
Departamento de Física / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR

Prof. Dr. CESAR VANDERLEI DEIMLING  
Departamento de Física / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - PR

Data da realização: 07 de outubro de 2014.

À minha mãe Milena, aos meus irmãos, Gilmar, Maria das Dores, Almiro, Guiomar e aos meus sobrinhos Nádia, Júnior, Talita, Marco Túlio, Larissa, João Eduardo e Sofia, pelo amor, carinho, compreensão e incentivo dispensados principalmente nos momentos de maiores dificuldades.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela dádiva da vida e tudo que nela me concedeste.

Em especial aos professores Cláudio Luiz Carvalho, mentor deste trabalho e Rafael Zadorosny, pela atenção, amizade, companheirismo, compreensão e principalmente pela dedicação na condição de orientadores, não medindo esforços para a conclusão deste.

Aos meus familiares, avós (*In memorian*), tios e tias, primos e primas, aos meus padrinhos, João Silveira e Cleusa, Antônio Tártaro (*In memorian*) e Lúcia, ao meu compadre Wender e à minha comadre Janete, à minha princesinha Taciane, à minha comadre Maria Eli, à minha cunhada Maria Ivanir e um especial agradecimento à cunhada/mãe Marlene Borges, obrigado por me apoiarem, me incentivarem me suportarem e principalmente por confiarem no meu potencial.

À minha namorada Vanessa Santos pelo amor, carinho, atenção, dedicação, amizade, companheirismo e compreensão pelos momentos de ausência e/ou estresse de minha parte.

A todos os professores do Departamento de Física e Química, que de uma forma ou de outra, direta ou indiretamente, colaboraram não só com a realização deste trabalho, mas também com o melhoramento de meu nível cultural.

A todos os servidores da Unesp – Campus de Ilha Solteira, especialmente aos secretários do DFQ, Solange Nascimento e Tiago Nicolette, pela gentileza e carinho com que sempre fui tratado; às secretárias da seção de Pós-Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda de Oliveira Akasaki, pela atenção, prestatividade e gentileza dispensada a mim; aos bibliotecários, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva, Terezinha Alves de Souza e especialmente a João Josué Barbosa e Sandra Maria Clemente de Souza, pelos atendimentos sempre atenciosos; aos técnicos laboratoriais, Gilberto Antônio de Brito, Mário Pinto Carneiro Júnior e Levi Jacinto Vieira Júnior, por toda prestatividade, paciência, atenção, esforço e colaboração no desenvolvimento das atividades colaboradoras com o desenvolvimento deste.

A todos os colegas do Departamento de Física e Química, especialmente aos amigos do laboratório Gisele Souza, Élton Souza, Guilherme Torsoni, Alex Sanches, e mais que especialmente à Vivian Delmute, por toda experiência compartilhada.

Aos companheiros de república Tiago Almeida, Ricardo Pedrosa, Daniel Gonçalves (Goiano), Willian Gomes (Will), Fabrício Tanaka (Japonês), especialmente ao Salmo Sidel e ao amigo irmão Michael Jones (Pirica).

Aos professores da AEMS, destacando os amigos, Gabriel Dias e Carlos Júnior.

Às amizades que conquistei ao longo de minha vida, com destaque aos grandes amigos Eustáquio Borges, Pedro Júnior, Jéferson Silva, Rodrigo Souza, Fabrícia Lunas, Niléia Cristina, José Neves (Zequinha) e Leidiani Tobias.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa de estudos.

E finalmente a todos aqueles de uma forma ou de outra, direta ou indiretamente, colaboram não somente com a realização deste sonho, mas também por todos os passos que me trouxeram até este momento.

## RESUMO

Neste trabalho será apresentado o estudo da preparação de filmes supercondutores do sistema BiSrCaCuO. A partir de um pó adquirido comercialmente com composição nominal  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , foi preparado um filme tratado termicamente a  $800^\circ\text{C}$  (B12CM800) por 7 minutos. Outro filme usando um pó de composição semelhante, produzido pelo método de Pechini modificado para este fim, foi preparado e tratado termicamente a  $810^\circ\text{C}$  (B12SM810) durante 7 minutos em forno de micro-ondas. Também foi produzido pelo método de Pechini, um pó de composição nominal  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , o qual foi utilizado na preparação de outros três filmes tratados termicamente a  $780^\circ\text{C}$  (B23SM780),  $810^\circ\text{C}$  (B23SM810) e  $840^\circ\text{C}$  (B23SM840), durante 10, 5 e 5 minutos, respectivamente. Os filmes foram crescidos sobre um substrato cristalino de  $\text{LaAlO}_3$  (100) e tratados termicamente em um forno de micro-ondas doméstico (2.45 GHz, 1200 W) devidamente adaptado para esta finalidade. As propriedades estruturais foram estudadas utilizando as técnicas de difração de raios-X, DRX, e a microscopia eletrônica de varredura, MEV. A técnica de DRX indicou a formação da fase 2212 nos filmes B12CM800, B12SM810, B23SM780 e B23SM810, assim como o surgimento da fase 2201 e de fases agregadas,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  e  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ . O filme B23SM840 apresentou, além das fases 2212 e secundárias, também a fase 2223. A técnica de MEV indicou a formação de estruturas na forma de placas crescidas em camadas, típicas do material em estudo, além da formação de estruturas superficiais ricas em Ca em todos os filmes, exceto para o B23SM840, que apresentou apenas a formação de placas. Utilizando a técnica de energia dispersiva de raios-X, EDX, foi possível verificar uma provável composição nominal dos filmes correspondente à fase 2223 para o filme B23SM840 e 2212 para os demais. As medidas elétricas foram feitas utilizando o método de quatro pontas, possibilitando a identificação das temperaturas críticas de transição,  $T_c$ ,  $T_{c\text{-onset}}$ ,  $T_{c\text{-midpoint}}$  e  $T_{c\text{-offset}}$ , além da determinação da densidade de corrente crítica,  $J_c$ . Todos os filmes apresentaram  $T_c$  característica da fase 2212 ( $\approx 80$  K) e os filmes B23SM810 e B23SM840 apresentaram, conjuntamente,  $T_c$  característica da fase 2223 ( $\approx 110$  K). Os valores de  $J_c$  estimados para os filmes B23SM780, B23SM810 e B23SM840 foram 0,248, 0,384 e 0,950  $\text{A}\cdot\text{cm}^2$ , os quais aumentaram com a temperatura de tratamento térmico e o filme B12SM810 foi o que apresentou maior valor dentre todos, da ordem de 1,43  $\text{A}\cdot\text{cm}^2$ . Medidas de susceptibilidade-DC, realizadas apenas na amostra B12CM800, mostram que o campo



aplicado afeta significativamente a resposta magnética da amostra, a qual apresenta uma região reversível associada à fusão da rede de vórtices no interior dos grãos da amostra. Medidas de susceptibilidade-AC em função da temperatura com diferentes valores de campos de excitação AC foram realizadas indicando  $T_c = 79$  K. Além disso, foi determinado o valor da densidade de corrente crítica a campo magnético externo zero,  $J_c^0$ , a partir do modelo de estado crítico de Bean, obtendo valores de  $J_c^0 = 8,64 \times 10^4$  A.cm<sup>-2</sup> e  $J_c^0 = 2,50 \times 10^3$  A.cm<sup>-2</sup> nas temperaturas de 10 e 65 K, respectivamente.

**Palavras-chave:** Supercondutividade. Micro-ondas. BSCCO. Método de Pechini. Filmes. Tratamento térmico.

## ABSTRACT

In the present work, the preparation of superconducting films of the BSCCO system will be presented. From a commercially available powder with nominal composition  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ , a film was prepared and heat-treated at  $800^\circ\text{C}$  (B12CM800). Powder with a similar composition was produced by the Pechini method modified for this purpose and a film heat-treated at  $810^\circ\text{C}$  (B12SM810) was then prepared. Also produced by Pechini method, a powder with nominal composition  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  was used to prepare other three films thermally treated at  $780^\circ\text{C}$  (B23SM780),  $810^\circ\text{C}$  (B23SM810) and  $840^\circ\text{C}$  (B23SM840). The films were grown on crystalline substrates of  $\text{LaAlO}_3$  (100) and thermally treated in a domestic microwave oven (2.45 GHz, 1200 W) adapted suitably for this purpose. The structural properties were studied using X-ray diffraction techniques, XRD, and scanning electron microscopy, SEM. The XRD technique indicated the formation of the 2212 phase in the B12CM800, B12SM810, B23SM780 and B23SM810 films, as well as the appearance of the 2201 phase and the following secondary phases:  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  and  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ . The film B23SM840 also indicated the formation of 2223 besides the 2212 phase and aggregates. The SEM technique presented the formation of structures with plate shape, typical of this material, and a superficial formation of structures rich in Ca on all the films, except for the B23SM840 film, which showed only the formation of plates. The energy dispersive X-rays technique, EDX, was carried out to verify a likely nominal composition of the films corresponding to 2223 phase for the B23SM840 film and 2212 phase for the others. The electrical measurements were made using the four-probe method, enabling the identification of the critical transition temperatures,  $T_c$ ,  $T_{c\text{-onset}}$ ,  $T_{c\text{-midpoint}}$  and  $T_{c\text{-offset}}$ , also the determination of the critical current density,  $J_c$ . All films shown a characteristic  $T_c$  of the 2212 phase ( $\approx 80$  K) and B12SM810 and B23SM780 films presented characteristic  $T_c$  of the 2223 phase ( $\approx 110$  K). The estimated values of  $J_c$  at  $T = 78$  K for B23SM780, B23SM810 and B23SM840 films were 0,248, 0,384 and 0,950  $\text{A}\cdot\text{cm}^2$ , respectively, increased with temperature and the film B12SM810 showed the highest value among all, of the order of 1.43  $\text{A}\cdot\text{cm}^2$ . DC-susceptibility measurements were performed in the sample B12CM800, showing that the applied field can affect significantly the magnetic response of the sample which shows a region associated with reversible melting of the vortex lattice inside the grains. AC-susceptibility measurements were carried out as a function of the temperature by the

application of different values of the AC excitation field. With such measurements, it was obtained a  $T_c = 79$  K. Furthermore, we determined the values of the critical current density,  $J_c$ , using some hysteresis curves and the critical state model of Bean. Such values are  $J_c^0 = 8,64 \times 10^4$  A.cm<sup>-2</sup> and  $J_c^0 = 2,50 \times 10^3$  A.cm<sup>-2</sup> at the temperatures are of 10 to 65 K, respectively.

**Keywords:** Superconductivity. Microwave. BSCCO. Pechini method. Film. Heat treatment.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Heike Kamerlingh Onnes(direita) e seu técnico chefe Flim Gerrit em frente ao liquefator de hélio no laboratório de Leiden, por volta do ano de 1911. ....	23
<b>Figura 2</b> – (a) Anotações do caderno de registro, nº 56, de Heike K. Onnes, indicando quando e observada a supercondutividade; (b) Gráfico da resistência em função da temperatura mostrando a transição para o estado supercondutor do mercúrio em 4,2 K.....	25
<b>Figura 3</b> – Comportamento de um cilindro supercondutor e um condutor perfeito resfriados sem a presença de campo magnético (ZFC) e resfriados após a aplicação de campo magnético (FC). ....	27
<b>Figura 4</b> – Diagrama esquemático da atenuação do fluxo magnético ao penetrar um supercondutor. ....	29
<b>Figura 5</b> – Comportamento da quantidade de portadores supercondutores em função da temperatura (T).....	30
<b>Figura 6</b> – Representação dos comprimentos característicos na interface entre os domínios supercondutor e normal. ....	31
<b>Figura 7</b> – Atração entre dois elétrons pela distorção da rede cristalina. ....	32
<b>Figura 8</b> – Representação esquemática do calor específico de um metal no estado supercondutor e no estado normal, demonstrando a descontinuidade do calor específico do material no estado supercondutor. ....	34
<b>Figura 9</b> – Comportamento da resistência em função da temperatura para um metal normal e um supercondutor.....	35
<b>Figura 10</b> – (a) Demonstração do comportamento de $\Delta T_c$ com relação ao grau de pureza e uniformidade da amostra e (b) curva característica de $dR/dT$ em função da temperatura.....	36
<b>Figura 11</b> – Representação de curvas de magnetização para supercondutores (a) Tipo I e (b) Tipo II em função do campo magnético aplicado.....	37
<b>Figura 12</b> – Demonstração do comportamento do campo magnético e das supercorrentes para duas linhas de fluxo e o comportamento repulsivo dos vórtices arranjando-se de forma hexagonal (rede de Abrikosov).....	37
<b>Figura 13</b> – Diagrama de temperatura, campo magnético e densidade de corrente separando os estados normal e supercondutor em seus valores críticos. ....	39
<b>Figura 14</b> – Diagrama da evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores.....	41
<b>Figura 15</b> – (a) Célula unitária da estrutura do tipo <i>perovskita</i> $ABO_3$ e (b) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros $BO_6$ . ....	42
<b>Figura 16</b> – Estrutura cristalina do sistema $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ para valores de $n=1, 2$ e $3$ . ....	43
<b>Figura 17</b> – Diagrama (esquemático) da temperatura de formação de fase pela concentração estequiométrica dentro do intervalo entre $Bi_2Sr_2CuO_6$ e $Bi_2Sr_2Ca_{2,6}Cu_{3,6}O_{11,2}$ .....	44
<b>Figura 18</b> – Espectro eletromagnético. ....	45
<b>Figura 19</b> – Interação das micro-ondas com os materiais.....	46
<b>Figura 20</b> – Percy Lebaron Spencer em frente ao gerador de micro-ondas na <i>Raytheon Company</i> . ....	47

<b>Figura 21</b>	– Diagrama esquemático do comportamento de uma molécula de água frente a um campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética.....	49
<b>Figura 22</b>	– Representação esquemática do método de Pechini.....	51
<b>Figura 23</b>	– Diagrama esquemático do processo de obtenção do material pelo método de Pechini.....	53
<b>Figura 24</b>	– Padrão de nomenclatura para as amostras.....	56
<b>Figura 25</b>	– Estudo da posição de incidência da radiação no interior do forno de micro-ondas no interior do forno.....	58
<b>Figura 26</b>	– Esquema experimental utilizando forno de micro-ondas doméstico automatizado para tratamento térmico das amostras.....	59
<b>Figura 27</b>	– Comportamento da temperatura em função do tempo de tratamento térmico utilizando o forno de micro-ondas para todas as amostras.....	61
<b>Figura 28</b>	– Diagrama esquemático do equipamento para análises termogravimétricas.....	62
<b>Figura 29</b>	– Sistema utilizado para obtenção de imagens pelo microscópio ótico.....	64
<b>Figura 30</b>	– Esquema de medição pelo método quatro pontas ( <i>dc</i> ).....	67
<b>Figura 31</b>	– Sistema utilizado para caracterizações elétricas em baixas temperaturas.....	68
<b>Figura 32</b>	– Dedo frio utilizado para caracterização através do método de quatro pontas <i>dc</i> .....	68
<b>Figura 33</b>	– TGA demonstrando as perdas de massa em função da temperatura e DTG demonstrando os picos onde a perda de massa ocorre mais abruptamente da amostra 2212 com estequiometria $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}\text{O}_{8+\delta}$ inicialmente tratada a 150°C.....	71
<b>Figura 34</b>	– TGA demonstrando as perdas de massa em função da temperatura e DTG demonstrando os picos onde a perda de massa ocorre mais abruptamente da amostra 2223 com estequiometria $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{8+\delta}$ .....	72
<b>Figura 35</b>	– Imagem da amostra B12CM800 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (b) 25,0x.....	73
<b>Figura 36</b>	– Imagem da amostra B12SM810 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (b) 25,0x.....	74
<b>Figura 37</b>	– Imagem da amostra B23SM780 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (b) 25,0x.....	75
<b>Figura 38</b>	– Imagem da amostra B23SM810 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (b) 25,0x.....	76
<b>Figura 39</b>	– Imagem da amostra B23SM840 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (b) 25,0x.....	77
<b>Figura 40</b>	– Difratoograma de raios-X do pó precursor de BSCCO comercial utilizado na obtenção da amostra B12CM800 e difratogramas de raios-X das amostras B12CM800 e B12SM810 indicando a presença das fases 2201 (■), 2212 (■) e de fases secundárias (■).....	80
<b>Figura 41</b>	– Difratoogramas de raios-X das amostras B23SM780, B23SM810 e B23SM840 indicando a presença das fases 2201 (■), 2212 (■), 2223 (■) e de fases secundárias (■).....	83

<b>Figura 42</b> – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B12CM800, com ampliação de 1000 e 2000 vezes. ....	88
<b>Figura 43</b> – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B12SM810, com ampliação de 1000 e 2000 vezes. ....	89
<b>Figura 44</b> – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B23SM780, com ampliação de 1000 e 2000 vezes. ....	90
<b>Figura 45</b> – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B23SM810, com ampliação de 1000 e 2000 vezes. ....	91
<b>Figura 46</b> – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B23SM840, com ampliação de 1000, 2000 e 5000 vezes. ....	92
<b>Figura 47</b> – Imagens de MEV para determinação da espessura dos filmes das amostras B12CM800, B12SM810, B23SM780, B23SM810 e B23SM840 todas com ampliação de 1000 vezes. ....	93
<b>Figura 48</b> – (a) Imagem padrão obtida durante análise de EDX e (b) Espectro padrão obtido durante análise de EDX. ....	95
<b>Figura 49</b> – Comportamento da resistência elétrica normalizada por 150 K em função da temperatura para as amostras B12CM800, B12SM810, B23SM780, B23SM810 e B23SM840. A curva pontilhada ilustra a derivada da resistência elétrica em função da temperatura. ....	98
<b>Figura 50</b> – Comportamento de $dR/dT$ em função da temperatura ajustada por uma função gaussiana possibilitando a obtenção de $T_{c-onset}$ , $T_{c-midpoint}$ , $T_{c-offset}$ e $\Delta T_c$ . ....	100
<b>Figura 51</b> – Voltagem em função da corrente elétrica. ....	103
<b>Figura 52</b> – Dependência da magnetização (normalizada por H) pela temperatura. ....	105
<b>Figura 53</b> – Dependência da susceptibilidade AC pela temperatura. ....	106
<b>Figura 54</b> – MEV da amostra B12CM800, com ampliação de 500x. ....	107
<b>Figura 55</b> – Loop de histerese da magnetização em T=10 K (■) e em T=65 K (●), com campo magnético externo aplicado no intervalo de -1000 a 1000 Oe. ....	108

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Os parâmetros de rede das fases 2201, 2212 e 2223 do sistema BSCCO.....	43
<b>Tabela 2</b> – Reagentes utilizados e algumas de suas características. ....	52
<b>Tabela 3</b> – Sequência de formação das fases supercondutoras 2201, 2212 e 2223 do sistema BSCCO.....	60
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros utilizados para tratamento térmico utilizando o forno de micro-ondas. ....	60
<b>Tabela 5</b> – Tamanho médio (D) dos cristalitos. ....	85
<b>Tabela 6</b> – Parâmetros de rede das amostras de BSCCO tratadas em diferentes temperaturas. ....	86
<b>Tabela 7</b> – Espessuras dos filmes, obtidas através de uma microscopia óptica e de uma MEV. ....	94
<b>Tabela 8</b> – Estequiometria de todas as amostras obtida pelas análises de EDX no interior dos filmes.....	96
<b>Tabela 9</b> – Estequiometrias obtidas pelas análises de EDX das superfícies de todas as amostras. ....	97
<b>Tabela 10</b> – Valores da $T_{c-onset}$ , $T_{c-midpoint}$ , $T_{c-offset}$ , e $\Delta T_c$ de todas as amostras, obtidos pelo método dR/dT. ....	101
<b>Tabela 11</b> – Parâmetros utilizados na obtenção da densidade de corrente crítica. ....	103
<b>Tabela 12</b> – Dependência da densidade corrente crítica a campo magnético externo zero ( $J_c^0$ ) em função da temperatura. ....	109

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura crítica de transição
$J_c$	Densidade de corrente crítica
$J_{c0}$	Densidade de corrente crítica a 0 K
$H_c$	Campo magnético crítico
$H_{c0}$	Campo magnético crítico a 0 K
ZFC	<i>Zero field Cooling</i> (resfriado sem a presença de campo)
FC	<i>Field Cooling</i> (resfriado na presença de campo)
$j_s$	Densidade de corrente supercondutora
$n_s$	Densidade de elétrons supercondutores
$e^*$	Carga dos elétrons pareados
$m^*$	Massa dos elétrons pareados
$E$	Campo elétrico
$B$	Campo magnético
$B_0$	Campo magnético a 0 K
$\lambda_L$	Profundidade de penetração de London
$\mu_0$	Permeabilidade magnética no vácuo
GL	Teoria GL (Ginzburg-Landau)
$G_s$	Energia de Gibbs no estado supercondutor
$G_n$	Energia de Gibbs no estado normal
$\Psi$	Parâmetro de ordem da teoria GL
$h$	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck dividida por $2\pi$
$\xi_{GL}$	Comprimento de coerência de Ginzburg-Landau
$\kappa$	Parâmetro de Ginzburg-Landau
BCS	Teoria BCS (Bardeen, Cooper e Schrieffer)
$E_g$	Energia do <i>gap</i>
$k_B$	Constante de Boltzmann
$C$	Calor específico
SC-I	Supercondutor do tipo I
SC-II	Supercondutor do tipo II



$H_{c1}$	Campo magnético crítico 1
$H_{c2}$	Campo magnético crítico 2
$\Phi$	Quantum de fluxo magnético
$F_L$	Força de Lorentz
$F_A$	Força de aprisionamento
$\nu$	Frequência
$c$	Velocidade da luz no vácuo
$\lambda$	Comprimento de onda
$P_J$	Potência dissipada pelo efeito Joule
$\sigma$	Condutividade elétrica
$P_d$	Potência dissipada pela despolarização dos dipolos elétricos
$\omega$	Frequência angular
$\epsilon$	Permissividade elétrica
$\epsilon'$	Permissividade elétrica real
$\epsilon''$	Permissividade elétrica imaginária
$\tan\delta$	Fator de perda ou fator de dissipação
TGA	<i>Termogravimetry Analyzer</i> (análise termogravimétrica)
DTG	Termogravimetria derivada
DRX	Difração de Raios-X
$d_{hkl}$	Distância interatômica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDX	Energia dispersiva de Raios-X
<i>dc</i>	<i>Direct current</i> (corrente contínua)
$\rho$	Resistividade elétrica
$V$	Tensão elétrica
$i$	Corrente elétrica
$M$	Magnetização
$m$	Momento magnético
$\chi$	Susceptibilidade magnética
$\chi'$	Susceptibilidade magnética real
$\chi''$	Susceptibilidade magnética imaginária
$D$	Diâmetro de cristalitos
$R$	Resistência elétrica
$I_c$	Corrente elétrica crítica

WLs *Weak-links* (ligações fracas)

$J_c^0$  Densidade corrente crítica a campo magnético externo zero ( $J_c^0$ )

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO TEÓRICA</b>	23
2.1	SUPERCONDUTIVIDADE	23
2.1.1	Descoberta de Heike K. Onnes	23
2.1.2	Efeito Meissner	26
2.1.3	Equações de London	27
2.1.4	Teoria de GL	29
2.1.5	Teoria BCS	32
2.1.6	Efeito Josephson	33
2.2	PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS DA SUPERCONDUTIVIDADE	33
2.2.1	Calor específico	33
2.2.2	Temperatura crítica em termos de propriedades elétricas	35
2.2.3	Campo magnético crítico	36
2.2.4	Densidade de corrente crítica	38
2.3	SUPERCONDUTORES HTS	39
2.3.1	Histórico dos HTS	39
2.3.2	Sistema BSCCO	41
2.4	MICRO-ONDAS	45
2.4.1	Definição	45
2.4.2	Utilização para aquecimento	47
2.4.3	Micro-ondas e supercondutividade	50
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	51
3.1	OBTENÇÃO DO MATERIAL	51
3.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	54
3.3	TRATAMENTO TÉRMICO UTILIZANDO FORNO DE MICRO-ONDAS DOMÉSTICO	56
3.4	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	62
3.4.1	Análise termogravimétrica (TGA)	62
3.4.2	Microscopia óptica	63
3.4.3	Difração de Raios-X	64
3.4.4	Microscopia eletrônica de varredura e Energia dispersiva de raios-X	65
3.4.5	Caracterização elétrica (método de quatro pontas <i>dc</i> )	66
3.4.6	Caracterização magnética	69

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	70
4.1	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA (TGA).....	70
4.1.1	<b>Análise termogravimétrica (TGA)</b> .....	70
4.2	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA.....	72
4.2.1	<b>Microscopia óptica</b> .....	73
4.2.2	<b>Difração de Raios-X</b> .....	77
4.2.3	<b>Microscopia eletrônica de varredura</b> .....	87
4.2.4	<b>Energia dispersiva de raios-X</b> .....	94
4.3	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA .....	97
4.3.1	<b>Resistência elétrica</b> .....	98
4.3.2	<b>Densidade de corrente crítica (<math>J_c</math>)</b> .....	101
4.4	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	104
4.4.1	<b>Magnetometria DC</b> .....	104
4.4.2	<b>Magnetometria AC</b> .....	105
4.4.3	<b>Densidade de corrente crítica</b> .....	106
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	111
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	113

## 1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos houve uma significativa evolução tecnológica tanto no que se refere à utilização dos recursos naturais quanto com relação ao desenvolvimento de novas técnicas e/ou materiais visando a sustentabilidade. Tal evolução tecnológica apresentou ao longo da história alguns momentos de importância ímpar, dentre os quais podem ser destacados: (i) o domínio e utilização do fogo pelo homem no período paleolítico a cerca de 500 mil anos atrás, sendo isto, fundamental no preparo de alimentos e na comunicação através de sinais de fumaça; (ii) a utilização da escrita através de símbolos e sinais <sup>[1]</sup>, de expressiva importância para registro e troca de conhecimentos; (iii) a domesticação de animais durante a revolução agrícola (entre 9000 e 7000 a.C.) <sup>[2]</sup>, facilitando o deslocamento e conseqüentemente a troca de experiências e informações de forma mais rápida; (iv) o domínio do homem sobre a máquina a partir da revolução industrial (Sec. XVIII), onde o avanço tecnológico deu um salto gigantesco jamais imaginado na época; (v) o advento da teoria eletromagnética proposta por Maxwell (Sec. XIX) <sup>[3]</sup>, um novo começo para a tecnologia; (vi) e o desenvolvimento da era digital nos dias atuais, com a miniaturização dos equipamentos e componentes associado à maximização das suas capacidades.

Associado a essa evolução tecnológica, ocorreu também um aumento no consumo de energia. Dessa forma, passou-se a extrair energia das mais variadas fontes, principalmente as denominadas fontes de energias não renováveis, oriundas principalmente dos combustíveis fósseis, a saber, petróleo mineral, gás natural e carvão. No entanto, surgiram dois problemas associados a isso: i) a poluição causada por essas fontes de energia, uma vez que, quando queimados, liberam dióxido de carbono que, além de causar chuvas ácidas e poluição do solo e da água, causa o efeito estufa aumentando o aquecimento global; e ii) capacidade de produção de energia por meio dessas fontes foi reduzida a pequenas proporções. Sendo assim, muitas pesquisas foram direcionadas no intuito de se obter fontes de energias renováveis e, principalmente, no desenvolvimento de sistemas e componentes que apresentassem gastos de energia reduzidos, tanto no processo de produção dos mesmos como durante sua utilização.

Dentre os materiais utilizados no transporte de energia elétrica que apresentam gastos de energia reduzidos, podemos citar os supercondutores, foco de estudo de muitos pesquisadores. A descoberta de tal fenômeno ocorreu em 1911, quando Heike

Karmeling Onnes (1853-1926) <sup>[4]</sup> estudava as propriedades elétricas de diversos materiais em função da temperatura. Dessa forma, Onnes verificou que uma amostra de mercúrio apresentava uma queda abrupta para zero em sua resistência elétrica quando resfriada abaixo de 4,2 K. Esta temperatura foi denominada de temperatura crítica de transição,  $T_c$ . Os materiais supercondutores por apresentarem resistência elétrica nula, não dissipam energia na forma de calor pelo efeito Joule, podendo conduzir correntes elétricas sem perdas. Essa propriedade na prática poderia aumentar significativamente a economia de energia. Além disso, esses materiais têm sido utilizados para produzir campos magnéticos mais elevados e estáveis, sendo muito empregados na obtenção de imagens por Ressonância Magnética e Ressonância Magnética Nuclear <sup>[5]</sup>.

Outra descoberta que se mostrou promissora na economia de energia foi a utilização das micro-ondas em aplicações térmicas. Isto ocorreu acidentalmente por Percy Lebaron Spencer em 1945 e, desde então, as micro-ondas tem sido usadas para aplicações nas áreas científica, industrial e médica <sup>[6]</sup>. A grande vantagem apresentada pela utilização das micro-ondas como ferramenta térmica está relacionada ao processo de aquecimento dos materiais. Em fornos convencionais, o aquecimento ocorre através de efeito Joule nas resistências dos fornos e, conseqüentemente, a transmissão de calor das resistências para o material se dá, principalmente, pelo processo de radiação. Nos fornos de micro-ondas, o aquecimento ocorre através do processo de polarização e de despolarização de moléculas polares, dissipando energia na forma de calor. Assim, uma maior temperatura poderá ser atingida em um menor tempo e a redução do tempo no processo de aquecimento está associada diretamente à economia de energia.

Baseando-se no argumento de desenvolvimento de sistemas para produção de materiais com reduzidos gastos de energia, o objetivo principal do presente trabalho é viabilizar a síntese e tratamento térmico de filmes supercondutores utilizando, como ferramenta térmica, um forno de micro-ondas doméstico. Outros objetivos gerais são: i) sintetizar e tratar termicamente filmes da família BSCCO visando melhorias de suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas e; ii) estudar a influência do tratamento térmico utilizando micro-ondas nas propriedades estruturais, químicas, elétricas e magnéticas.

Este trabalho está dividido da seguinte maneira: no item “2. REVISÃO TEÓRICA” é feita uma breve revisão histórica das principais descobertas e teorias acerca da supercondutividade, suas propriedades fundamentais, histórico dos supercondutores de alta temperatura crítica; a utilização das micro-ondas como

ferramenta térmica no tratamento de materiais supercondutores; no item “3. MATERIAIS E MÉTODOS” são apresentados os procedimentos para obtenção das amostras, o tratamento térmico e as técnicas de caracterização utilizadas; em “4. RESULTADOS E DISCUSSÃO” são abordados e discutidos os resultados obtidos nas caracterizações estruturais, químicas, elétricas e magnéticas; e as conclusões são apresentadas no item “5. CONCLUSÃO”.

Ressalta-se ainda que alguns resultados obtidos durante a pesquisa foram publicados como a seguir:

- ✓ J. B. SILVEIRA, C. L. CARVALHO, G. B. TORSONI, H. A. AQUINO and R. ZADOROSNY, Thermal treatment of superconductor thin film of the BSCCO system using domestic microwave oven, **Physica C**, v. 478, p. 56-59, 2012.

Além do trabalho supra citado, outras produções vinculadas à pesquisa podem ser visualizadas na sequência:

- ✓ J. B. SILVEIRA, C. L. CARVALHO, e R. ZADOROSNY, Study of the magnetic properties of a BSCCO superconducting film thermally treated in a domestic microwave oven. In: **XII Brazilian MRS Meeting**, 2013, Campus do Jordão.
- ✓ J. B. SILVEIRA, C. L. CARVALHO, G. B. TORSONI, H. A. AQUINO e R. ZADOROSNY, Tratamento térmico de filme fino supercondutor do sistema BSCCO utilizando forno de micro-ondas doméstico. In: **II Encontro de Pesquisadores em Ciências e Engenharia de Materiais**, 2012, Ilha Solteira.
- ✓ SILVEIRA J. B.; CARVALHO, C. L.; TORSONI G. B.; SOUZA E. J.; RODRIGUES, V. D.; REYNOSO, V. C. S. and SOUZA G. A. Synthesis and Characterization of Superconductor Thin Films Using Microwaves Oven. In: **2011 MRS Spring Meeting**, 2011, San Francisco, Symposium VV - Future Directions in High- Temperature Superconductivity-New Materials and Applications.

- ✓ SILVEIRA, J. B.; CARVALHO, C. L.; ZADOROSNY, R.; TORSONI, G. B.; SILVA, M. J.; AQUINO, H. A. and REYNOSO, V. C. S. Thermal treatment effect in the synthesis of superconductors films obtained from conventional and microwave furnaces. In: **Encontro de física 2011**, 2011, Foz do Iguaçu, Models for superconductivity and low dimensional superconductors.
  
- ✓ SILVEIRA, J. B.; CARVALHO, C. L.; REYNOSO, V. C. S.; AQUINO, H. A.; and PEREIRA, S. C. Synthesis of ceramic materials using microwaves. In: **2010 MRS Spring Meeting**, 2010, San Francisco. Symposium L - Recent Advances and New Discoveries in High Temperature Superconductivity.



## 2 REVISÃO TEÓRICA

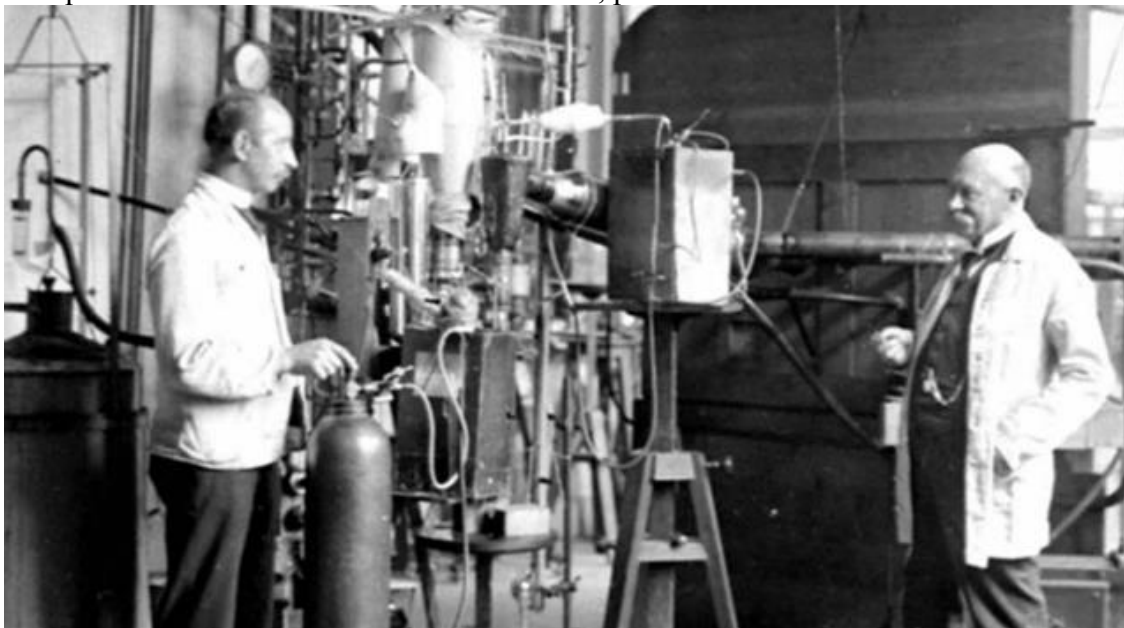
### 2.1 SUPERCONDUTIVIDADE

Uma descrição da evolução temporal sobre o fenômeno da supercondutividade será feita no sentido de pontuar algumas das principais características desde a sua descoberta e também rever aspectos de algumas teorias que buscam descrevê-lo.

#### 2.1.1 Descoberta de Heike K. Onnes

A descoberta da supercondutividade ocorreu em 1911 pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926) [4,7,8]. Tal feito somente se tornou possível pelo fato de Onnes ter conseguido liquefazer hélio em 1908 em seu laboratório na Universidade de Leiden na Holanda (Figura 1). A liquefação do hélio, além de lhe render o Prêmio Nobel de Física em 1913 pela pesquisa “*Researches on the properties of matter at low temperatures*” [4], proporcionou uma grande evolução nos estudos voltados à física de baixas temperaturas.

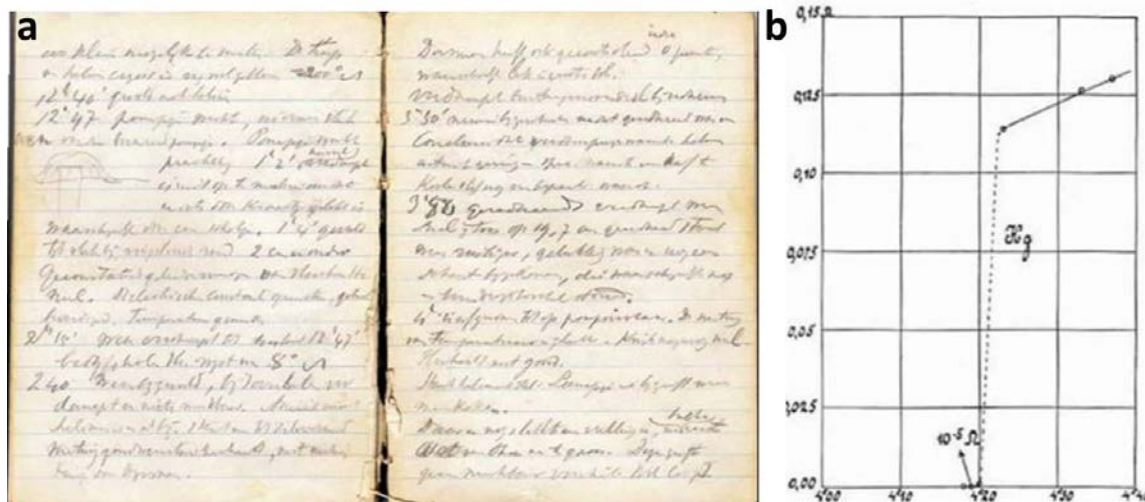
**Figura 1** – Heike Kamerlingh Onnes(direita) e seu técnico chefe Flim Gerrit em frente ao liquefator de hélio no laboratório de Leiden, por volta do ano de 1911.



Fonte: DELFT et al. (2010) [4]

Desde o feito em 1908, Onnes começou a realizar pesquisas com propriedades elétricas dos metais a baixas temperaturas, preferencialmente ouro e platina por esses serem obtidos com alto grau de pureza. Observou-se, então, que apresentavam um valor de resistência limitado, denominando-o de “resistência residual”, o qual é diretamente proporcional à pureza do material. Em Abril de 1911, ao estudar as propriedades elétricas do mercúrio obtido com alto grau de pureza através de destilação múltipla, Onnes relata em seu caderno de anotações nº 56 que a resistência do mercúrio caía abruptamente quando resfriado a uma temperatura de aproximadamente 4,2 K, conforme ilustrado na Figura 2-a. A tal propriedade, Onnes denominou na ocasião de “supracondutividade” conforme relatórios enviados à *Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences* (KNAW-Koninklijke Nederlandse Akademie Van Wetenschappen) em 28 de abril e 27 de Maio de 1911 <sup>[4]</sup>. Depois da realização de diversos testes, inclusive por acreditar que houvesse falhas no equipamento, Onnes relata que “a uma temperatura de 4,00 K a resistência se mantém em um valor significativamente baixo (da ordem de  $10^{-5} \Omega$ ) não apresentando crescimento; à temperatura de 4,05 K, esse valor se manteve inalterado; à temperatura de 4,12 K ocorre um pequeno aumento desse valor; ligeiramente acima de 4,20 K a resistência ainda se manteve na ordem de  $10^{-5} \Omega$ . No entanto, com um aumento de 0,1 K a resistência aumentou abruptamente atingindo um valor da ordem de  $10^{-1} \Omega$ , acarretando em um aumento da ordem de  $10^4 \Omega$  <sup>[4,8]</sup>, conforme ilustrado na Figura 2-b. A temperatura de ocorrência da transição do estado normal para o estado doravante denominado supercondutor é conhecida como temperatura crítica. Onnes afirma ainda que o mercúrio atingiu um novo estado, que, em função de suas extraordinárias propriedades elétricas, pode ser chamado de supercondutor <sup>[9]</sup>.

**Figura 2** – (a) Anotações do caderno de registro, nº 56, de Heike K. Onnes, indicando quando e observada a supercondutividade; (b) Gráfico da resistência em função da temperatura mostrando a transição para o estado supercondutor do mercúrio em 4,2 K.



Fonte: DELFT et al. (2007). [4]

Em estudos realizados posteriormente sobre as propriedades elétricas dos supercondutores, Onnes examinou o comportamento da densidade de corrente e registrou que em um determinado valor limite a supercondutividade desaparecia. Atualmente este valor é conhecido como densidade de corrente crítica,  $J_c$ , e sua dependência com a temperatura,  $T$ , pode ser representada pela equação (1), como segue:

$$J_c(T) = J_{c0} \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (1)$$

onde  $J_{c0}$  é a densidade de corrente crítica extrapolado para de  $T = 0$  K.

Não obstante aos feitos em 1908, com a liquefação do hélio e em 1911, com a descoberta da supercondutividade, Onnes continuou a pesquisar as propriedades dos supercondutores à baixas temperaturas focando no comportamento desses quando submetidos a um campo magnético,  $H$ . Verificou então, que em determinado valor de  $H$ , denominado de campo magnético crítico,  $H_c$ , o material deixa de exibir suas propriedades supercondutoras. Na ocasião, Onnes descreveu o fenômeno da seguinte maneira: “Ao introduzir um campo magnético este se assemelha ao efeito de aquecimento de um condutor”. O valor de  $H_c$  foi obtido empiricamente através de ajuste de dados experimentais e na conjectura de F. B. Silsbee, que em 1916 demonstrou uma interrelação entre a corrente crítica e o campo magnético <sup>[10]</sup>. A dependência de  $H_c$  com

$T$  foi determinada por Onnes em colaboração com W. Tuyn <sup>[11]</sup> obtendo-se a equação (2).

$$H_c(T) \approx H_{c0} \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right) \quad (2)$$

onde,  $H_{c0}$  é o campo magnético crítico extrapolado para  $T = 0$  K.

Dessa maneira, Onnes e demais pesquisadores não somente descobriram o surpreendente fenômeno da supercondutividade, denotando sua primeira propriedade fundamental, a resistência elétrica nula. Além disso, conseguiram determinar parâmetros que limitavam a sua ocorrência, a saber, temperatura, densidade de corrente elétrica e campo magnético aplicado.

### 2.1.2 Efeito Meissner

Um dos grandes problemas encontrados nas pesquisas envolvendo a supercondutividade era a liquefação do hélio, condição necessária para se trabalhar com experimentos em baixas temperaturas. Em 1925, um novo laboratório capaz de liquefazer hélio foi instalado na *Physikalische Technische Reichsanstalt* na Alemanha, sob comando do físico alemão Walther Meissner, dando novos rumos à pesquisa acerca da supercondutividade. No ano de 1933, Meissner, em colaboração com Robert Ochsenfeld publicaram seus primeiros resultados experimentais <sup>[12]</sup>.

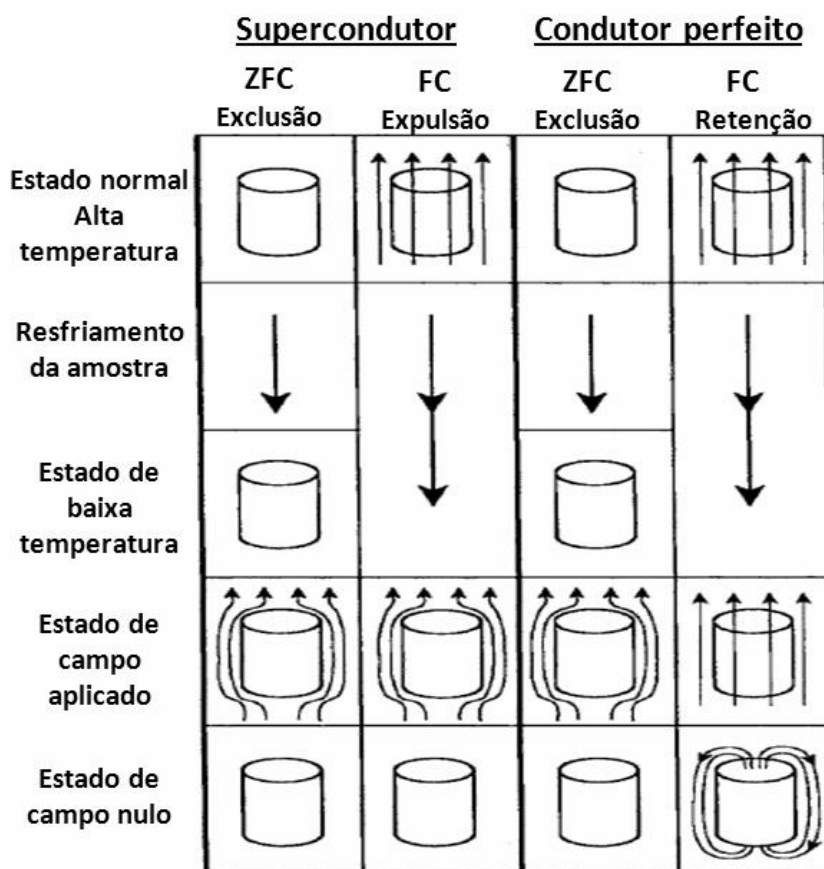
Em tal trabalho foi descrito que ao ser aplicado um campo magnético em um material supercondutor resfriado abaixo de  $T_c$ , o mesmo expulsava o fluxo magnético do seu interior. Tal comportamento é originário do surgimento de correntes superficiais, ou supercorrentes, as quais se deslocam através do material criando um campo magnético induzido contrário àquele aplicado, blindando então, o material da penetração de campo no seu interior <sup>[7,8,12,13]</sup>.

A Figura 3 ilustra a comparação entre o comportamento de um cilindro supercondutor e um suposto condutor perfeito. Ambos os materiais quando submetidos ao processo ZFC (*Zero Field Cooling*), no qual se resfria o material e, posteriormente, aplica-se um campo magnético, apresentam o mesmo comportamento, não permitindo a entrada do fluxo supercondutor em seu interior. No entanto, quando submetidos ao processo FC (*Field Cooling*), onde o campo magnético é aplicado sobre o material e, posteriormente, o mesmo é resfriado, cada um apresenta comportamentos diferentes. No

supercondutor, o fluxo magnético será expulso do seu interior, e no condutor perfeito, o fluxo magnético permanecerá retido.

O fenômeno descoberto recebeu o nome de Efeito Meissner-Ochsenfeld, embora comumente denominado apenas de Efeito Meissner, denota a segunda propriedade fundamental da supercondutividade, o diamagnetismo perfeito [7,8].

**Figura 3** - Comportamento de um cilindro supercondutor e um condutor perfeito resfriados sem a presença de campo magnético (ZFC) e resfriados após a aplicação de campo magnético (FC).



Fonte: Poole Junior et al. (2007) [8]

### 2.1.3 Equações de London

Em 1935, dois irmãos ingleses, Fritz London e Heinz London propuseram uma teoria sobre as propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores empregando as equações de Maxwell [14]. Essa teoria pode ser melhor entendida partindo do pressuposto de que a densidade total de elétrons equivale à soma da densidade de

elétrons normais e superelétrons<sup>1</sup>. A densidade de superelétrons depende diretamente da temperatura, de forma que se  $T > T_c$  a densidade de superelétrons é nula, prevalecendo os elétrons normais. Os irmãos London descreveram a eletrodinâmica dos supercondutores a partir das equações de Maxwell do eletromagnetismo, juntamente com uma solução para o efeito Meissner<sup>[7,8,13]</sup>. Essa teoria descreve, mas não explica o fenômeno da supercondutividade<sup>[16]</sup>.

Assim, foi demonstrado que os superelétrons não eram espalhados por impurezas ou vibrações da rede, de forma que esses não contribuíssem com a resistividade do material obtendo, então, a equação (3), que descreve a propriedade de resistividade nula em um material supercondutor.

$$\frac{d\vec{j}_s}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{E} \quad (3)$$

onde  $j_s$  é a densidade de correntes supercondutora,  $n_s$  é a densidade de superelétrons,  $e^*$  é a carga dos superelétrons emparelhados,  $m^*$  é a massa dos superelétrons pareados e  $E$ , o campo elétrico. A partir da equação (3), foi possível obter uma condição complementar demonstrando que a exclusão do fluxo magnético do interior de um supercondutor não se dava por completo, isto ocorria de forma decrescente a partir da superfície do mesmo, cuja solução é descrita pela equação (4)<sup>[7,8,13]</sup>.

$$B = B_0 e^{-x/\lambda_L} \quad (4)$$

A equação (4) demonstra que o campo magnético é atenuado numa pequena espessura de penetração, denominada de profundidade de penetração de London,  $\lambda_L$ , dado por:

$$\lambda_L = \sqrt{\left( \frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}} \right)} \quad (5)$$

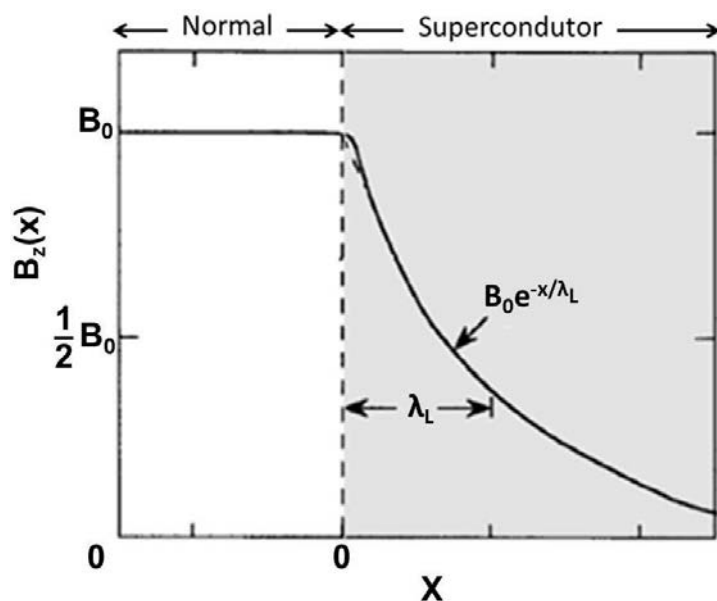
sendo  $\mu_0$  a permeabilidade magnética no vácuo.

A Figura 4 ilustra o comportamento de um campo magnético ao penetrar um supercondutor.

---

<sup>1</sup> Portadores de carga no estado supercondutor

**Figura 4** – Diagrama esquemático da atenuação do fluxo magnético ao penetrar um supercondutor.



Fonte: Poole Junior et al. (2007) [8]

#### 2.1.4 Teoria de GL

Em 1950, os físicos soviéticos Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau desenvolveram a chamada teoria GL. Essa teoria fenomenológica foi desenvolvida a partir do trabalho de Landau sobre transições de fase, aplicando-o à transição de fase de um supercondutor em  $T = T_c$ . Com tal teoria foi possível explicar as propriedades termodinâmicas na transição do estado normal para o estado supercondutor [7,8,15]. Essa teoria baseou-se em três suposições: i) a existência de um parâmetro de ordem  $\Psi$  que vai a zero na transição para o estado normal; ii) a energia livre que poderia ser expandida em potências de  $\Psi$  e iii) os coeficientes da expansão que são funções da temperatura  $T$  [7,8,15]. Considerando essas três suposições, a energia livre de Gibbs do supercondutor na ausência de campo magnético pode ser escrita de acordo com a equação (6).

$$G_s = G_n + \int \left\{ \alpha |\Psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\Psi|^4 + \frac{1}{4m} |-i\hbar \nabla \Psi|^2 \right\} d^3r \quad (6)$$

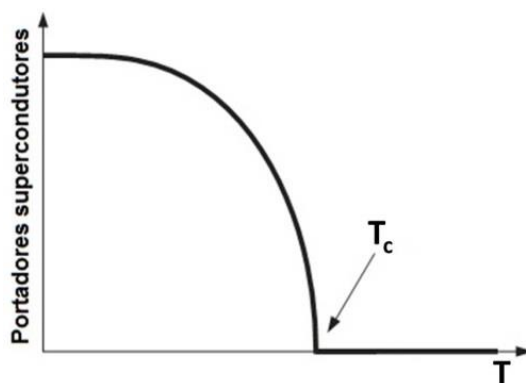
onde,  $G_s$  é a energia no estado supercondutor,  $G_n$  é a energia no estado normal,  $\alpha$  é um coeficiente dependente da temperatura,  $\beta$  é um coeficiente positivo independente da temperatura,  $|\Psi|^2 = n_s$  é a densidade de superelétrons,  $\hbar$  é a constante de Planck e

$\frac{1}{4m} | -i\hbar\nabla\Psi|^2$  é a densidade de energia cinética dos superelétrons. O parâmetro de ordem obedece as seguintes condições:

$$\begin{aligned} \Psi = 0 &\rightarrow T > T_c \\ \Psi(T) \neq 0 &\rightarrow T < T_c \end{aligned} \quad (7)$$

A equação (7) pressupõe a existência de portadores da supercondutividade abaixo de  $T_c$  e a ausência desses acima de  $T_c$ , como esquematizado na Figura 5.

**Figura 5** – Comportamento da quantidade de portadores supercondutores em função da temperatura (T)



Fonte: Blundell (2009). [16]

É possível verificar que a quantidade de portadores supercondutores é máxima para baixíssimas temperaturas, sofrendo uma diminuição com o aumento da temperatura, até ser totalmente nulo quando atingida a  $T_c$ .

A teoria GL, quando de sua publicação, não se popularizou no meio científico. Porém, em 1959, teve sua grande aceitação em virtude do trabalho realizado por Lev Gor'kov demonstrando que a mesma era obtida a partir da teoria supercondutora de primeiros princípios, ou simplesmente teoria BCS, publicada em 1957, que será tratada a seguir. O ápice da teoria GL ocorreu na década de 1980 com a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica, pelo fato de explicar satisfatoriamente o comportamento dos domínios supercondutores e normais de tais materiais. [7,8].

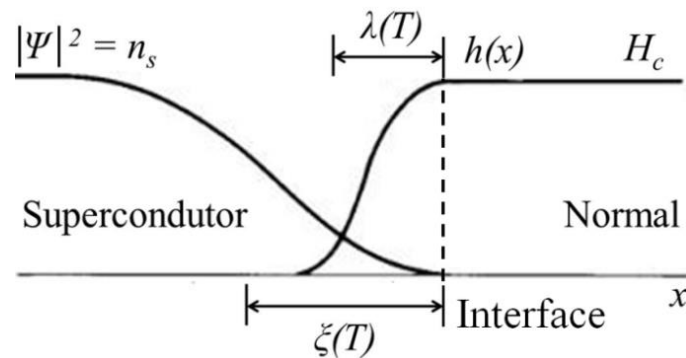
A teoria GL permite a obtenção de dois comprimentos característicos do estado supercondutor. A profundidade de penetração,  $\lambda_L$ , semelhante àquela obtida pela teoria dos irmãos London (equação (5)) e o comprimento de coerência de Ginsburg–Landau,  $\xi_{GL}$ , dado pela equação (8), que representa o comprimento ao longo do qual o parâmetro de ordem  $\Psi$  varia apreciavelmente [7,8].



$$\xi_{GL} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}} \quad (8)$$

A Figura 6 representa o comportamento dos comprimentos característicos da teoria GL na interface supercondutor e normal. É possível verificar uma penetração do campo magnético, o qual é atenuado a partir da interface que delimita os estados normal e supercondutor. Por outro lado, a densidade de portadores supercondutores, que é nula na interface, atinge seu máximo no interior da amostra.

**Figura 6** – Representação dos comprimentos característicos na interface entre os domínios supercondutor e normal.



Fonte: Tinkham (1975). [7]

A relação entre os comprimentos característicos da teoria GL, equação (9), permite qualificar os supercondutores em função de sua energia superficial com relação ao seu comportamento quando imerso num campo magnético.

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_{GL}} \quad (9)$$

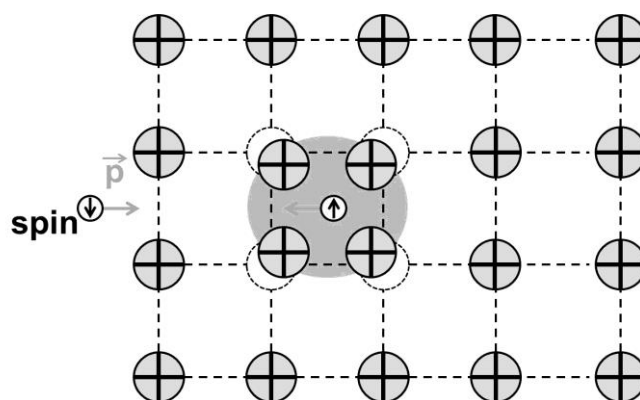
Se  $\kappa < 1/\sqrt{2}$ , a energia superficial é positiva, neste caso são denominados supercondutores do tipo I e se  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ , a energia superficial é negativa, o que é energeticamente favorável à penetração de fluxo magnético, neste caso são denominados supercondutores do tipo II. Esse assunto será tratado com mais detalhes adiante.

É importante ressaltar que, tanto a teoria proposta pelos irmãos London quanto a teoria GL, são teorias fenomenológicas, ou seja, descrições matemáticas dos efeitos observados em laboratório. Elas são incapazes de explicar o fenômeno como consequência das leis fundamentais da física.

### 2.1.5 Teoria BCS

Em 1957, John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer formulam a teoria microscópica da supercondutividade, conhecida posteriormente como teoria BCS<sup>[17]</sup>. Essa teoria complexa dá uma explicação da origem da supercondutividade baseando-se na ideia de que as vibrações quantizadas da rede cristalina do material, denominadas de fônons, podem eventualmente criar regiões com maior densidade de cargas positivas e assim atrair um elétron que se encontre próximo a essas. Esse elétron ao se deslocar perturbará a rede cristalina criando uma região de acúmulo de cargas positivas, que por sua vez atrairá outro elétron na região. Essa partícula formada pela interação atrativa entre dois elétrons e mediada pelos fônons da rede é o chamado par de Cooper. Para haver a formação dos pares de Cooper, os elétrons devem ter *spins* e momentos lineares de mesmo módulo, porém com sentidos opostos. O tamanho efetivo dessa interação é dada pelo comprimento de coerência,  $\xi_{GL}$ <sup>[7,8,13]</sup>. A Figura 7 ilustra de forma pictórica e em uma visão clássica, a formação dos pares de Cooper.

**Figura 7** – Atração entre dois elétrons pela distorção da rede cristalina.



Fonte: Desenvolvido pelo autor.

Uma peculiaridade da Teoria BCS refere-se à energia dos pares de Cooper, i.e., essa é menor que a energia de cada elétron livre. Nesse aspecto, os materiais supercondutores se assemelham aos materiais semicondutores, por ambos possuírem um *gap* de energia. O surgimento desse *gap* justifica o motivo da formação dos pares de Cooper ocorrer apenas em baixas temperaturas, cujos valores máximos são da ordem de 30 K. Isso se deve ao fato de que em temperaturas acima da citada, a disponibilidade de energia térmica seria tal que os pares de Cooper sequer seriam formados. A relação

entre a temperatura crítica e o gap de energia do supercondutor é dada pela equação (10):

$$T_c = \frac{2E_g}{7k_B} \quad (10)$$

onde  $E_g$  é a energia do gap do supercondutor (da ordem de  $10^{-5} - 10^{-3} eV$ ) e  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $8,62 \times 10^{-5} eV/K$ ). Essa teoria rendeu aos seus formuladores o Prêmio Nobel de Física de 1972.

### 2.1.6 Efeito Josephson

Em 1960, o físico norte-americano Brian David Josephson prediz que se dois materiais supercondutores fossem separados por uma fina camada isolante haveria fluxo de corrente *dc* através dessa camada na ausência de campo elétrico ou magnético aplicado <sup>[18]</sup>. Em seus estudos, Josephson percebeu que a função de onda da teoria GL é intrínseca de cada supercondutor e, dessa maneira, se dois supercondutores que apresentem diferença de fase da função de onda forem separados por uma fina camada isolante seria criada, então, uma diferença de potencial no isolante acarretando o surgimento do fluxo espontâneo de cargas <sup>[7,8,19]</sup>. Essa camada isolante, no entanto, deve apresentar valores da ordem de  $\xi_{GL}$ , ou seja, ter algumas dezenas de angstroms <sup>[7,8,19]</sup>.

## 2.2 PROPRIEDADES FUNDAMENTAIS DA SUPERCONDUTIVIDADE

Os materiais supercondutores apresentam três propriedades fundamentais: i) resistência elétrica nula, discutida no item 0; ii) diamagnetismo perfeito, discutido no item 0 e iii) descontinuidade do calor específico, que será discutido a seguir. Além disso, as propriedades supercondutoras dos materiais podem ser destruídas por parâmetros críticos, tais como: i) a temperatura crítica; ii) o campo magnético crítico; e iii) densidade de corrente crítica.

### 2.2.1 Calor específico

O calor específico é uma propriedade cujo comportamento em função da temperatura comprova a existência de um fenômeno de transição de fase eletrônica em  $T_c$ . Sem a aplicação de um campo magnético, a transição será de segunda ordem não

havendo calor latente. No entanto, se houver aplicação de campo magnético inferior a  $H_c$ , a transição do estado normal para o supercondutor será de primeira ordem, havendo, assim, a existência de calor latente. Em um metal no estado normal, o calor específico é dado pela equação (11) [8]:

$$C = \gamma T + AT^3 \quad (11)$$

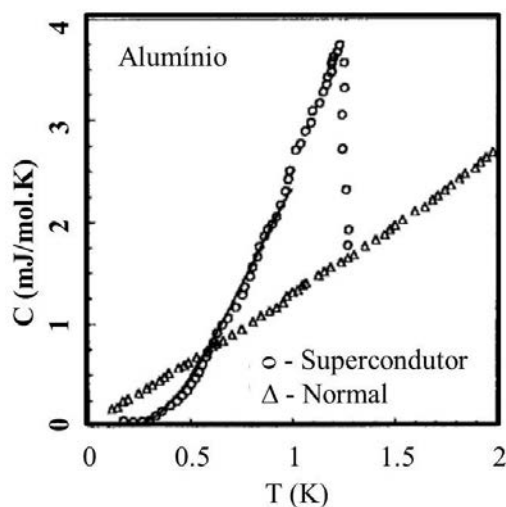
onde o termo linear se deve às contribuições dos elétrons de condução e o termo cúbico às vibrações da rede cristalina. As constantes  $\gamma$  e  $A$  são específicas de cada material. Quando o material encontra-se no estado supercondutor e em temperaturas bem inferiores à  $T_c$ , a contribuição eletrônica para o calor específico apresenta um comportamento regido pela equação (12) [8]:

$$C_S \approx a \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (12)$$

onde  $2\Delta$  é a energia do gap do estado supercondutor e  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ).

Este comportamento é ilustrado na Figura 8, confirmando a existência de uma descontinuidade do calor específico em  $T = T_c$ . Quando a temperatura aproxima-se do zero absoluto,  $\Delta$  é da ordem  $k_B T_c$  e quando esta for de  $10 \text{ K}$ ,  $\Delta$  é aproximadamente  $10^{-21} \text{ J}$  [8]. A teoria BCS, descrita no item 0, prevê a existência desse *gap* de energia para  $T < T_c$  [8]. Análises tanto teóricas como experimentais indicam que a largura do *gap* de energia é dependente da temperatura, se anulando quando  $T_c$  é atingida.

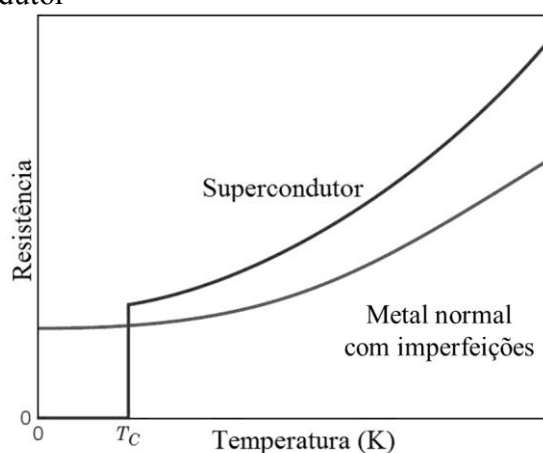
**Figura 8** - Representação esquemática do calor específico de um metal no estado supercondutor e no estado normal, demonstrando a descontinuidade do calor específico do material no estado supercondutor.



### 2.2.2 Temperatura crítica em termos de propriedades elétricas

Uma das diferenças entre um metal normal e um supercondutor é o comportamento das resistências elétricas quando esses são resfriados a baixas temperaturas. Um metal normal, ao ser resfriado, sofre uma queda em sua resistência elétrica até esta temperatura estar próxima do zero absoluto, onde o mesmo apresenta uma resistência residual devida à presença de defeitos na rede cristalina, átomos impurezas e outras imperfeições [8]. Nos materiais supercondutores esse comportamento é semelhante até certa temperatura. Ao atingir  $T_c$ , a resistência do material cai abruptamente a zero. O comportamento característico da resistência elétrica em função de  $T$  para um metal normal e um supercondutor é mostrado na Figura 9.

**Figura 9** – Comportamento da resistência em função da temperatura para um metal normal e um supercondutor

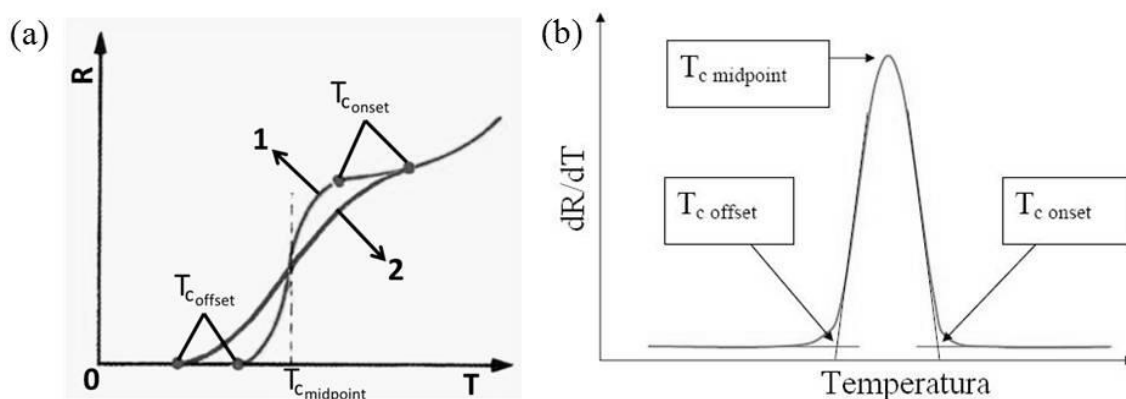


Fonte: Callister Junior (2007). [20]

No entanto, em alguns materiais supercondutores essa queda não se dá de forma totalmente abrupta, ou seja, existe um intervalo de temperatura de ocorrência da mesma. Esse intervalo denominado de largura de transição,  $\Delta T_c$ , é dependente do grau de pureza e uniformidade da amostra. Seu início é dado no ponto onde a queda da resistência elétrica começa a ser mais abrupta, denominada de  $T_{c-onset}$ , e seu final na temperatura onde a resistência nula é atingida, denominada de  $T_{c-offset}$ . O ponto médio entre esses dois pontos é denominado de  $T_{c-midpoint}$  ou temperatura crítica média. A Figura 10 (a) ilustra pictoriamente dois comportamentos 1 e 2, onde é possível verificar que o  $\Delta T_c$  (diferença entre  $T_{c-onset}$  e  $T_{c-offset}$ ) de 1 é menor que de 2, indicando maior grau de pureza e uniformidade para 1 [8], ou no caso dos HTS's pode significar uma estequiometria de

oxigênio desfavorável. Um método geralmente utilizado para determinar com maior precisão essas informações é através da derivada da curva de  $R(T)$  com relação à  $T$ . O resultado característico é apresentado na Figura 10 (b), onde é possível verificar que a  $T_{c-onset}$  corresponde ao ponto de interseção das linearizações das regiões de  $dR/dT$  constante e ascendente; a  $T_{c-offset}$  ao ponto de interseção das linearizações das regiões de  $dR/dT$  constante e descendente, e,  $T_{c-midpoint}$  à temperatura do pico da curva  $dR/dT$  em função da temperatura<sup>[8]</sup>, como indicado na Figura 10 (b).

**Figura 10** – (a) Demonstração do comportamento de  $\Delta T_c$  com relação ao grau de pureza e uniformidade da amostra e (b) curva característica de  $dR/dT$  em função da temperatura



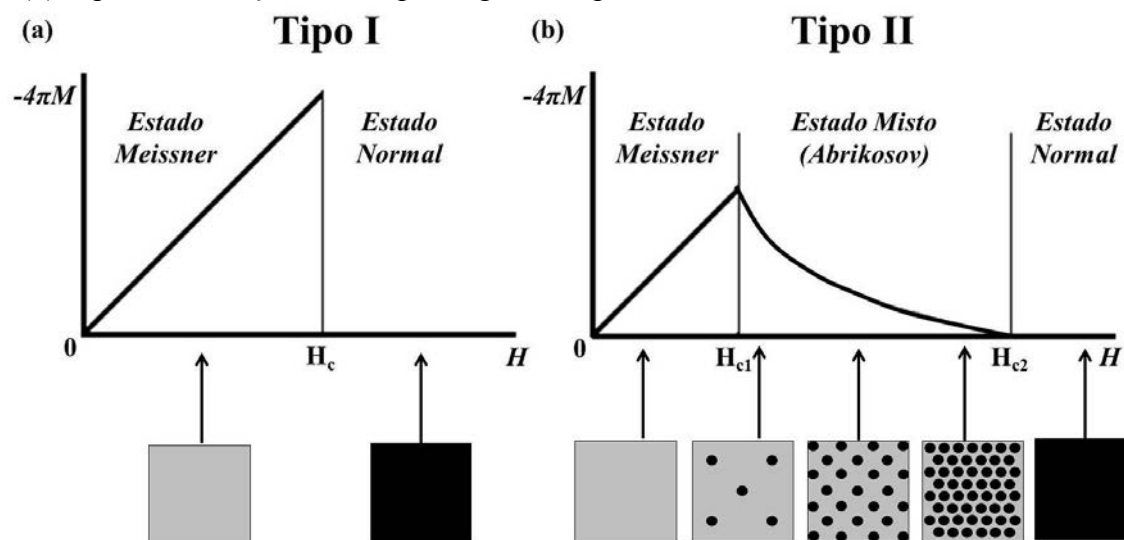
Fonte: Ginzburg et al (2004). [15]

### 2.2.3 Campo magnético crítico

Conforme descrito na seção 2.1.2, um material supercondutor ao ser resfriado abaixo de sua  $T_c$  expulsará do fluxo magnético do seu interior. No entanto, em 1957, A. A. Abrikosov descreveu em seu trabalho que, se a energia associada à interface entre um material supercondutor e um normal fosse negativa, haveria a possibilidade de penetração de campo magnético no material<sup>[15]</sup>. A partir desse trabalho os supercondutores foram classificados em dois tipos: supercondutores do Tipo I (SC-I) - que apresentam o efeito Meissner completo, até um campo crítico denominado de  $H_c$ , acima do qual o material vai para o estado normal (Figura 11 a); e supercondutores do Tipo II (SC-II) - que apresentam efeito Meissner semelhante aos SC-I até um campo crítico  $H_{c1}$  e, partir deste, o fluxo magnético penetra de forma quantizada, através de vórtices, havendo, assim, o convívio de regiões normais (os núcleos dos vórtices) e regiões supercondutoras. Esse estado é denominado de estado misto e permanece até um

campo crítico  $H_{c2}$ , onde o material perde definitivamente as propriedades supercondutoras, retornando ao seu estado normal (Figura 11 b).

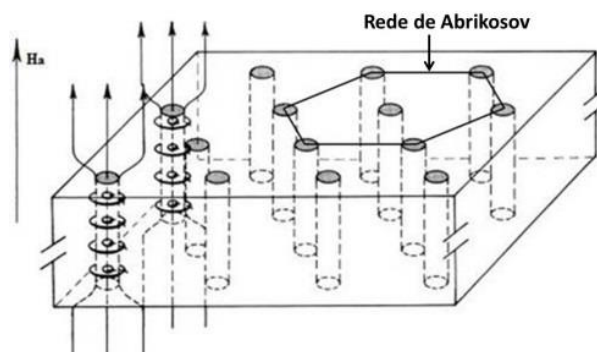
**Figura 11** – Representação de curvas de magnetização para supercondutores (a) Tipo I e (b) Tipo II em função do campo magnético aplicado.



Fonte: Ketterson e Song (1999). [21]

Os vórtices podem ser descritos como cilindros cujo núcleo é composto de material no estado normal, atravessado por um quantum de fluxo magnético,  $\Phi = h/2e = 2,07 \times 10^{-15}$  Webber, o qual é circundado por correntes de blindagem <sup>[21]</sup>, onde a supercondutividade é suprimida (detalhes na Figura 12). Pelo fato das correntes apresentarem o mesmo sentido de rotação, a interação entre os vórtices é repulsiva, de forma que eles se arranjam em uma rede hexagonal, conhecida por rede de Abrikosov, como pode ser observado na Figura 12 <sup>[21]</sup>.

**Figura 12**– Demonstração do comportamento do campo magnético e das supercorrentes para duas linhas de fluxo e o comportamento repulsivo dos vórtices arranjando-se de forma hexagonal (rede de Abrikosov).



Fonte: Buckel e Kleiner (2004). [22]

Para representar o comportamento dos SC-II, alguns modelos foram propostos baseando-se na construção de regras envolvendo valores críticos das grandezas elétricas e magnéticas representativas e mensuráveis de tais materiais. O americano Charles P. Bean <sup>[23]</sup> foi o pioneiro e propôs que as curvas de magnetização dos materiais supercondutores poderiam ser obtidas através de um modelo representado por correntes críticas macroscópicas. No modelo de Bean admite-se que a densidade de corrente crítica é independente do campo magnético aplicado, ou seja, para qualquer campo, o supercondutor responderá com sua máxima corrente, que é  $J_c$ . Dessa forma, analisa-se o perfil do campo magnético penetrado na amostra e, então, consegue-se construir uma curva de histerese magnética do material supercondutor. A variação do campo interno,  $H_i$ , com relação à  $J_c$  é determinada pela lei de Ampère, sendo também influenciada pela geometria da amostra. No instante em que o campo interno alcança o centro da amostra, esta é totalmente percorrida por  $J_c$  <sup>[24]</sup>.

#### 2.2.4 Densidade de corrente crítica

Materiais supercondutores ao serem submetidos a um campo magnético poderão ter a penetração deste em seu interior na forma de fluxos quantizados, denominados vórtices. Em materiais puros e homogêneos, i.e., materiais ideais, os vórtices se movem livremente com total facilidade pelo material, o que gera um estado dissipativo, mesmo o material ainda tendo regiões supercondutoras. Porém, em materiais impuros e/ou com defeitos, i.e., materiais reais, os vórtices tendem a ficar aprisionados nessas regiões, pois essas são energeticamente favoráveis à permanência desses. Quando uma corrente elétrica atravessa o material, os vórtices aprisionados ficam sujeitos a uma força de Lorentz ( $F_L$ ), dada pela equação (13), que tende a retirá-los do centro de aprisionamento <sup>[25]</sup>.

$$\vec{F}_L = \vec{j} \times \vec{B} \quad (13)$$

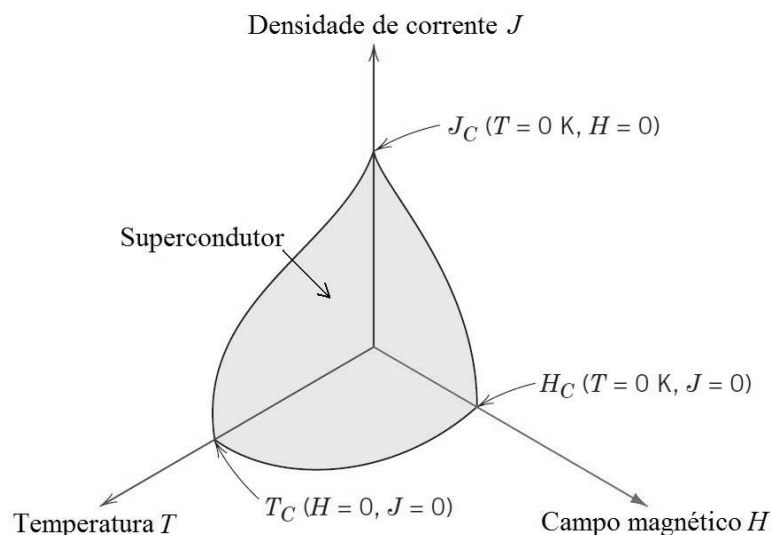
Caso a força de Lorentz seja menor que a força de aprisionamento ( $F_L < F_A$ ), os vórtices permanecerão aprisionados não se descolando pelo material supercondutor. Quando a força de Lorentz supera a força de aprisionamento ( $F_L \geq F_A$ ), os vórtices passam a se mover pelo material gerando aquecimento local, o que pode levar a uma transição para o estado normal.

A Figura 13 ilustra o esquema dos parâmetros críticos que delimitam os estados normal e supercondutor, descritos nas seções anteriores. Na região em destaque, o



material encontra-se no estado supercondutor, e além desta, o material retorna ao seu estado normal.

**Figura 13** – Diagrama de temperatura, campo magnético e densidade de corrente separando os estados normal e supercondutor em seus valores críticos.



Fonte: Callister Junior (2007). [20]

## 2.3 SUPERCONDUTORES HTS

### 2.3.1 Histórico dos HTS

Os supercondutores de alta temperatura crítica, os HTS's (do inglês High Temperature Superconductors), foram descobertos em 1986 pelos físicos alemães J. G. Bednorz e K. A. Müller<sup>[26]</sup> quando estudavam um material cerâmico composto por La-Ba-Cu-O e verificaram que esta a temperatura crítica era de 30 K. Tal feito rendeu-lhes o prêmio Nobel de Física em 1987. Dessa forma, as pesquisas nessa área se intensificaram, pois, além de se tratar de um material cerâmico, ainda superou a  $T_c$  limite proposta pela teoria BCS em 1957<sup>[17]</sup>.

Em 1987, M. K. Wu et al<sup>[27]</sup> descobriram um sistema composto por Y-Ba-Cu-O com  $T_c = 93$  K. A descoberta desta família de óxidos supercondutores revolucionou a pesquisa científica na área da supercondutividade, pois permitiu o estudo de materiais com  $T_c$  acima da temperatura do nitrogênio líquido (77 K), devido à facilidade de obtenção e do seu baixo custo, se comparado ao hélio.

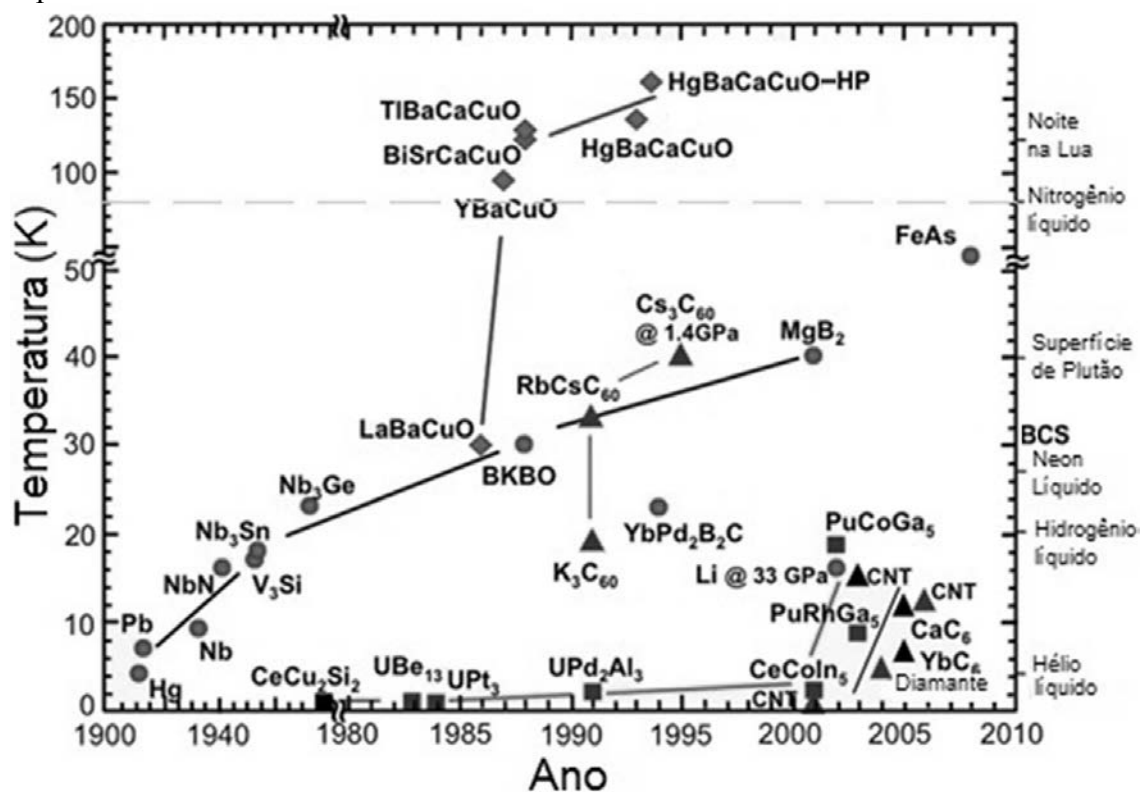
Em 1988, H. Maeda et al <sup>[28]</sup> do *Tsukuba Laboratories*, descobriram um sistema composto por Bi-Sr-Ca-Cu-O com valores de  $T_c$  entre de 30K e 110 K. O sistema, denominado simplesmente BSCCO, foi o primeiro supercondutor cerâmico sem nenhum elemento de terra rara. O BSCCO é o objeto deste estudo e maiores informações serão dadas no item seguinte. Ainda em 1988, C. C. Torardi et al <sup>[29]</sup> sintetizaram um sistema composto por Tl-Ba-Ca-Cu-O cuja estequiometria se assemelha à do BSCCO, no entanto o valor de  $T_c$  atingido foi de 125 K.

A. O. Schilling et al <sup>[30]</sup> produziram, no ano de 1993, em Zurich na Suíça, um sistema composto por Hg-Ba-Ca-Cu-O com  $T_c$  de 133 K. Este composto foi estudado pelo pesquisador norte americano Ron Goldfarb <sup>[31]</sup> do *National Institute of Standards and Technology*, sob pressão da ordem de  $3 \times 10^5$  atm, obtendo  $T_c$  de 158 K.

Em 2001, J. Nagamatsu et al <sup>[32]</sup>, verificaram que amostras de diboreto de magnésio, MgB<sub>2</sub>, apresentava propriedades supercondutoras com  $T_c = 39$  K. Tal composto renovou as expectativas de obtenção de materiais supercondutores relativamente mais simples que aqueles denominados cupratos e com  $T_c$  mais elevadas, já que este apresenta comportamento semelhante aos supercondutores metálicos clássicos, porém, com  $T_c$  mais elevada.

Y Kamihara et al <sup>[33]</sup>, anunciam, em 2006, o desenvolvimento do sistema composto por La-O-Fe-P, o qual se tornava supercondutor a 4 K. No entanto, em 2008, Kamihara et al <sup>[34]</sup> sintetizou outro sistema composto por La-O-F-Fe-As, onde os pnictogenetos de ferro formado com base em arseneto de ferro, FeAs, tornavam-se supercondutores com  $T_c$  próxima a 26 K. Ainda em 2008, Y. Yang et al <sup>[35]</sup> desenvolveram um composto formado por GdFeAsO, com  $T_c$  da ordem de 53 K. Com essas descobertas as pesquisas com tais materiais se intensificaram, principalmente pelo fato de haver um convívio entre supercondutividade e magnetismo, propriedades, até então, pensadas como se fossem antagônicas. A Figura 14 ilustra o diagrama da evolução cronológica da temperatura crítica dos principais materiais supercondutores descobertos até o ano de 2010.

**Figura 14** – Diagrama da evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores.

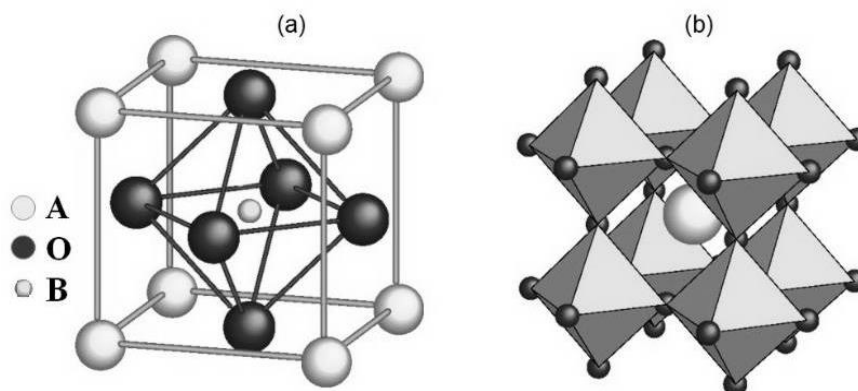


Fonte: Buckel e Kleiner (2004). [22]

### 2.3.2 Sistema BSCCO

A estrutura do composto supercondutor BSCCO é do tipo *perovskita* e sua fórmula química é  $ABO_3$ , onde  $A$  e  $B$  são átomos metálicos (cátions) e  $O$  são os átomos de oxigênio (ânions) [8, 15, 36]. Esta configuração é definida de forma que os átomos  $A$  estejam posicionados nas arestas de um cubo, o átomo  $B$  no centro do cubo e os átomos  $O$  entre os átomos  $A$  formando um octaedro ao redor do átomo  $B$ . A Figura 15 (a) ilustra uma célula unitária do tipo *perovskita*  $ABO_3$  e a Figura 15 (b) ilustra a mesma estrutura a partir dos octaedros  $BO_6$ .

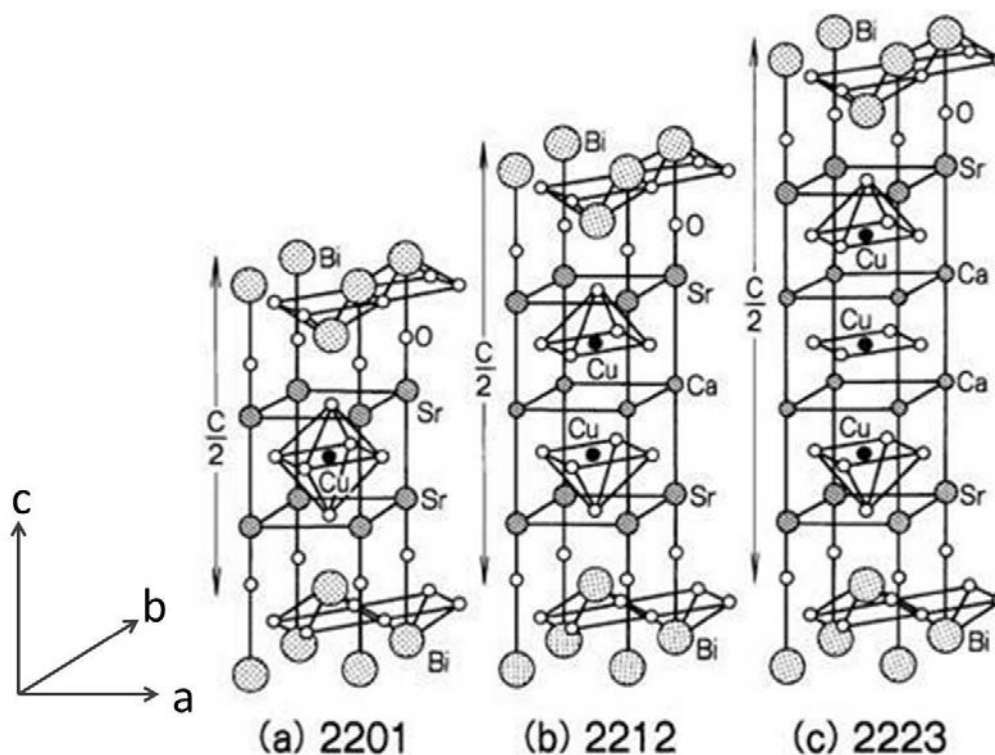
**Figura 15**—(a) Célula unitária da estrutura do tipo *perovskita*  $ABO_3$  e (b) e a mesma estrutura visualizada a partir dos octaedros  $BO_6$ .



Fonte: Jaffe (1971). [37]

Como descrito anteriormente, existem diversos compostos de cupratos supercondutores conhecidos e se destacam por apresentarem uma larga faixa de  $T_c$ . No caso do sistema BSCCO, tal valor depende fortemente da composição do material cuja fórmula molecular é  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4+\delta}$ , onde  $n$  é o número de planos de óxido de cobre de cada fase. As principais fases são 2201 para  $n=1$ , 2212 para  $n=2$  e 2223 para  $n=3$  as quais apresentam  $T_c$  de aproximadamente 30 K <sup>[15]</sup>, 80-90 K <sup>[28]</sup> e 105-110 K <sup>[28, 38]</sup>, respectivamente. Embora seja notório um aumento da  $T_c$  com o aumento de  $n$ , é importante ressaltar que isto não é uma regra, pois para  $n > 3$  o valor da  $T_c$  sofre um decréscimo, como por exemplo, a fase 2234 que possui  $T_c = 90$  K. De uma forma geral, a estrutura cristalina do sistema BSCCO é formada basicamente por camadas ligantes separadas por camadas de condução. As camadas ligantes são compostas por dois planos de  $SrO$  separados por dois planos de  $BiO$  e as camadas de condução são compostas por: um plano de  $CuO_2$  para a fase 2201 como indicado na Figura 16 a; dois planos de  $CuO_2$  separados por um plano de  $Ca$  para a fase 2212 como indicado na Figura 16 b; e três planos de  $CuO_2$ , onde cada um é separado por um plano de  $Ca$ , para a fase 2223, como indicado na Figura 16 c.

**Figura 16** – Estrutura cristalina do sistema  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  para valores de  $n=1, 2$  e 3.



Fonte: Kanaïet et al (1989). [39]

A forma como todos os planos estão arranjados anisotropicamente neste sistema cria uma morfologia na forma de placas. Essa característica o torna um supercondutor bidimensional, pois, a supercondutividade ocorre nos planos de  $\text{CuO}_2$  [40].

Os parâmetros de rede  $a$  e  $b$  para as fases 2201 [41], 2212 [42] e 2223 [43] não sofrem alterações significativas com a adição dos planos de  $\text{Ca}$  e de  $\text{CuO}_2$ . No entanto, o parâmetro  $c$  sofre grande influência com a adição desses, como indicado na Tabela 1. Além disso, ocorre uma mudança na estrutura da célula unitária na fase 2223, passando de ortorrômbica para pseudo-tetragonal.

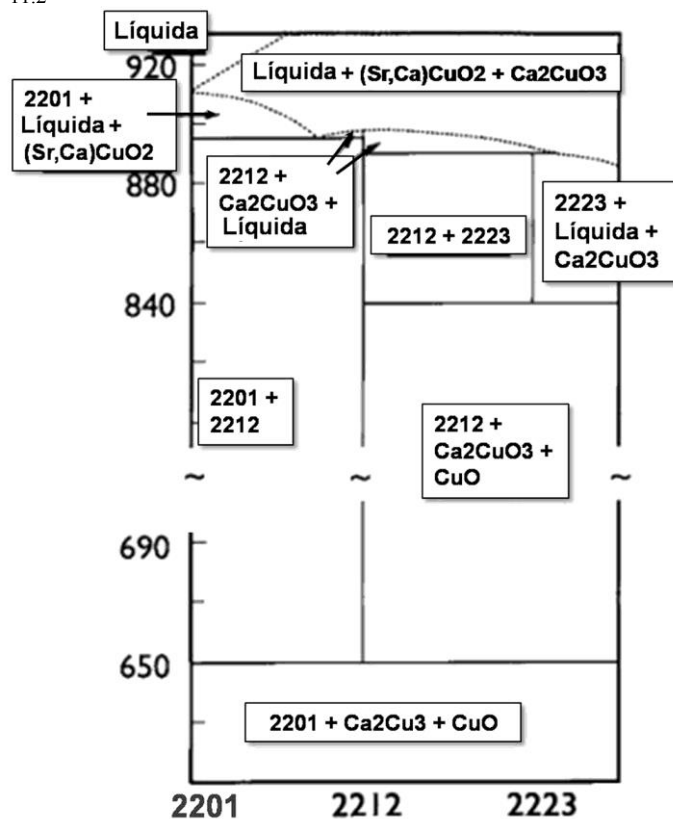
**Tabela 1** - Os parâmetros de rede das fases 2201, 2212 e 2223 do sistema BSCCO.

Fase	Parâmetros de rede (Å)			Estrutura da célula unitária
	A	B	c	
2201	5,36	5,37	24,62	Ortorrômbica
2212	5,41	5,42	30,89	Ortorrômbica
2223	5,40	5,40	37,10	Pseudo-tetragonal

Em termos de aplicação, não há uma diferença significativa entre as fases 2212 e 2223 quando se fala em temperatura de transição, pois ambas podem atingir o estado supercondutor utilizando-se do mesmo agente refrigerante, dada a pequena diferença de  $T_c$  entre ambas. O fator que poderá implicar na opção entre uma ou outra será a densidade de corrente que cada fase pode transportar. No entanto, no meio científico a fase mais almejada é, sem dúvida, a 2223, haja vista, o grau de dificuldade de sua obtenção. Isto se deve à pequena faixa de temperatura para sua formação, bem como de sua instabilidade durante o processo de preparação, como se pode notar pelo diagrama de fases da Figura 17.

É possível verificar que a obtenção da fase 2223 está limitada a uma pequena faixa de temperatura, e, mesmo dentro desta pequena faixa, ainda é possível que se obtenham fases indesejadas, como por exemplo, a fase 2212. Diante dessas limitações, alguns trabalhos utilizam a dopagem com *Pb*, pois, o átomo de *Pb* substitui um átomo de *Bi* [44], aumentando, dessa forma, a estabilidade da fase e facilitando a formação do plano de  $CuO_2$  adicional, supostamente responsáveis pelos superelétrons [45].

**Figura 17** - Diagrama (esquemático) da temperatura de formação de fase pela concentração estequiométrica dentro do intervalo entre  $Bi_2Sr_2CuO_6$  e  $Bi_2Sr_2Ca_{2.6}Cu_{3.6}O_{11.2}$ .



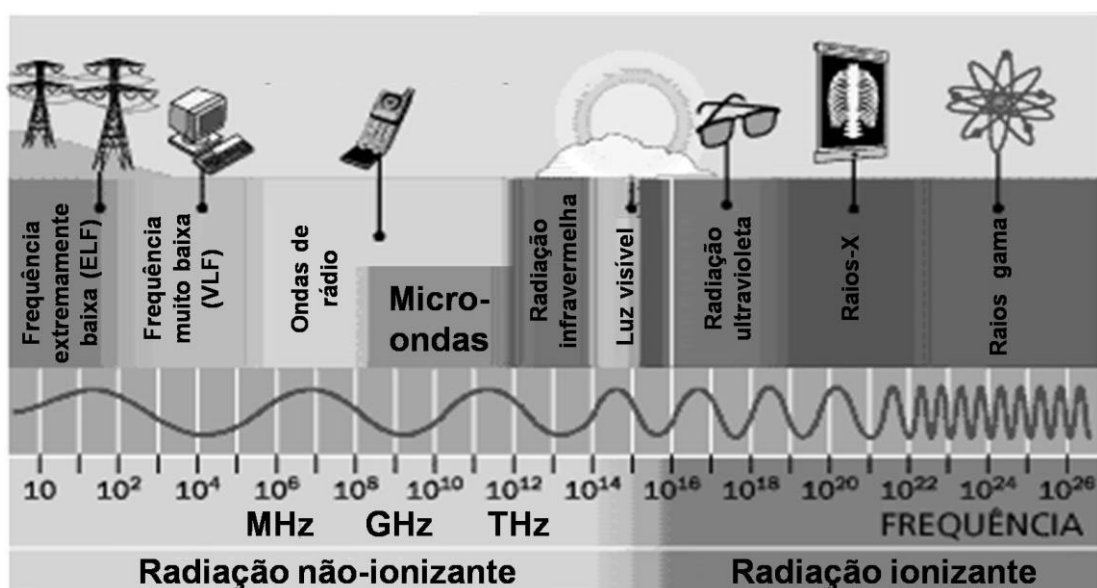
## 2.4 MICRO-ONDAS

O desenvolvimento de novas rotas para síntese de materiais tem sido o foco de diversos pesquisadores das áreas de ciência e engenharia de materiais. Algumas das importantes razões para isto é a contínua necessidade da associação que envolva a economia de energia, assunto muito abordado atualmente, associado a melhorias das propriedades dos materiais estudados. Nesse ínterim, alguns pesquisadores têm utilizado as micro-ondas como sistema gerador de calor, pois combinam os dois itens anteriores que já tem um menor tempo de processamento. Diversas pesquisas estão focadas na comparação das propriedades dos materiais sintetizados e tratados termicamente utilizando fornos convencionais e de micro-ondas. V. Santos et al <sup>[47]</sup> e A. Z. Simões et al <sup>[48,49]</sup> descrevem que alguns materiais óxidos foram tratados termicamente em forno de micro-ondas a temperaturas e tempos inferiores àqueles tratados em forno convencionais, tendo apresentado significativas melhorias nas propriedades estruturais.

### 2.4.1 Definição

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas situadas na região espectral de 300 a 300.000 MHz <sup>[50,51,52,53]</sup>, correspondendo a comprimentos de onda entre 1,0 m e 1,0 mm. A Figura 18 ilustra o espectro eletromagnético e a região onde as micro-ondas estão situadas neste.

**Figura 18** – Espectro eletromagnético.



Fonte: Ventura et al. (2009). [54]

A extensa largura dessa faixa de frequências permite a sua utilização em diversas aplicações, tais como radares de aviação civil, satélites de comunicação, computadores, aparelhos de telefonia, fornos de micro-ondas, entre outros [51,52].

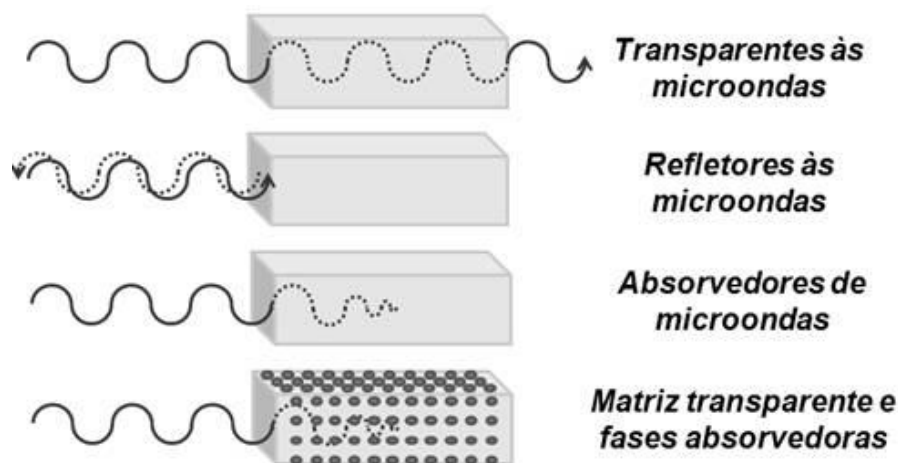
Outra característica importante das micro-ondas é que sua radiação é do tipo não ionizante [55], ou seja, a energia das micro-ondas, cujos valores estão entre 1,24  $\mu\text{eV}$  e 1,24  $\text{meV}$ , é insuficiente para quebrar moléculas orgânicas comuns. A energia das micro-ondas é obtida pela equação (14).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (14)$$

sendo  $h$ , a constante de Planck e vale  $6,626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 4,135 \times 10^{-15} \text{ eV}\cdot\text{s}$  [55].

A interação de diferentes materiais com as micro-ondas obedece às leis do eletromagnetismo. Com base nessas leis, eles podem ser divididos em três categorias: aqueles que são refletores de micro-ondas, geralmente compostos por metais ou ligas metálicas; aqueles que são transparentes às micro-ondas, geralmente compostos por quartzo, zircônia, vidros, materiais cerâmicos e alguns polímeros; e os materiais que são absorvedores das micro-ondas, como os dielétricos. Os absorvedores constituem a classe mais importante de materiais para serem utilizados nos processos de aquecimento, pois convertem rapidamente a energia das micro-ondas em calor. Além dessas três categorias existem também os materiais compostos por uma matriz transparente, na qual são introduzidos materiais altamente absorvedores [50, 55]. A Figura 19 representa os diferentes comportamentos dos materiais frente à incidência de micro-ondas.

**Figura 19** - Interação das micro-ondas com os materiais



Fonte: O próprio autor



### 2.4.2 Utilização para aquecimento

A descoberta do aquecimento utilizando as micro-ondas ocorreu acidentalmente em 1945, quando Percy Lebaron Spencer (1894-1970) funcionário da *Raytheon Company*, trabalhando em seu laboratório na fabricação de magnetrons para radares (Figura 20), percebeu que, após certo período sob o efeito da radiação, uma barra de chocolate havia derretido em seu bolso. A partir de então, Spencer passou a trabalhar no desenvolvimento de fornos de micro-ondas para fins domésticos. Em 1999, Spencer, teve seu nome incluído no “*National Inventors Hall of Fame*” [6].

Alguns trabalhos reportam que as primeiras ocorrências da utilização do forno de micro-ondas para aplicações não domésticas ocorreram na década de 60, onde fora utilizado para secagem de cerâmicas vermelhas e na década de 70 na preparação de amostras e atividades laboratoriais envolvendo secagem de amostras, cura de resinas, entre outros [52,56].

**Figura 20** - Percy Lebaron Spencer em frente ao gerador de micro-ondas na *Raytheon Company*.



Fonte: Bressanini (2014). [57]

No âmbito da ciência e engenharia de materiais, a utilização do forno de micro-ondas tem despertado especial interesse no que diz respeito à síntese de compostos orgânicos e inorgânicos e no tratamento térmico de materiais. Esse interesse se deve ao fato de que além de apresentar economia de energia, a utilização do forno de micro-ondas permite um rápido aquecimento dos materiais seguido por sua síntese em alta temperatura e em um curto espaço de tempo. Isto pode resultar em uma microestrutura uniforme, onde os materiais poderão formar grãos pequenos e uniformes e resulta em uma maior densificação se comparado ao processo utilizando o forno convencional [52,58,59,60].

O processo de aquecimento por micro-ondas busca viabilizar a conversão da energia contida na onda eletromagnética em calor no material a ser aquecido. Dentro da faixa de frequência ISM (*Instrumental, Scientific and Medical*), situada entre 400 MHz e 5800 MHz, são dois os mecanismos físicos responsáveis pela conversão da energia das micro-ondas em energia térmica (calor), o efeito Joule e a despolarização de dipolos elétricos [55].

O processo de aquecimento por meio de efeito Joule ocorre para frequências mais baixas, inferiores a 896 MHz. Nesse caso, quando o material é submetido a um campo elétrico alternado, originário das micro-ondas, as cargas livres (elétrons) dispersas pelo material passam a fluir ao longo do mesmo dissipando calor pelo Efeito Joule. A potência dissipada pelo efeito Joule é dada pela equação (15).

$$P_J = \frac{1}{2} \sigma |\vec{E}|^2 \quad (15)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica do material e  $|\vec{E}|$  é o módulo do campo elétrico das micro-ondas.

Para frequências mais elevadas (superiores a 896 MHz) a forma predominante de aquecimento é através da conversão da energia das micro-ondas em calor devido à despolarização dos dipolos elétricos [55]. Para este caso a potência dissipada é dada pela equação (16).

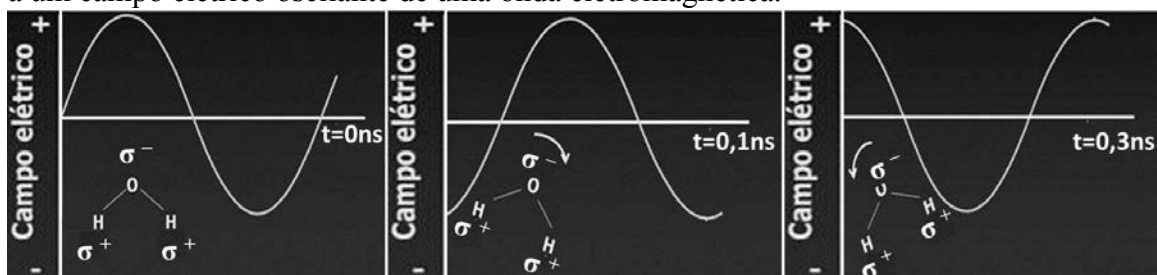
$$P_d = \frac{1}{2} \omega \varepsilon'' |\vec{E}|^2 \quad (16)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular e  $\varepsilon''$  é a parte imaginária da permissividade elétrica do material.

Para uma melhor compreensão, considere um campo elétrico sendo aplicado em uma molécula com momento de dipolo elétrico. O resultado é o alinhamento da

molécula com o campo. Porém, se este campo for retirado, ocorrerá a relaxação dielétrica da molécula, ou seja, a molécula retorna ao seu estado não alinhado, dissipando a energia absorvida na forma de calor. Supondo que o sentido do campo seja alternado com determinada frequência, essa situação seria semelhante àquela em que o campo elétrico da onda eletromagnética interage com a molécula. Tal comportamento é ilustrado na Figura 21 para uma molécula de água frente à aplicação de um campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética.

**Figura 21** – Diagrama esquemático do comportamento de uma molécula de água frente a um campo elétrico oscilante de uma onda eletromagnética.



Fonte: O próprio autor

Outros parâmetros, tais como, o tamanho das moléculas e a viscosidade do meio também podem influenciar diretamente no processo de orientação e re-orientação molecular <sup>[55]</sup>. A intensidade da interação das micro-ondas com um material dielétrico está relacionada com a permissividade elétrica complexa, dada pela equação (17) <sup>[6,51]</sup>.

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (17)$$

sendo  $\varepsilon'$  a constante dielétrica (parte real) e está associada à energia armazenada no material na forma de campo elétrico, ou seja, na habilidade da molécula de ser polarizada pelo campo elétrico da micro-onda e  $\varepsilon''$  é um fator de perda dielétrica (parte imaginária), estando associado à quantidade de energia dissipada no material na forma de calor. Outro termo que é geralmente usado para descrever a resposta dielétrica do material é o fator de perda ou de dissipação <sup>[6,51,61]</sup>, conforme equação (18).

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (18)$$

Esta relação define a habilidade que o material possui de absorver energia contida na onda eletromagnética (micro-onda) convertendo-a em energia térmica (calor) <sup>[61]</sup>.

### 2.4.3 Micro-ondas e supercondutividade

No fim da década de 80, Baghurst et al <sup>[62]</sup> propuseram a utilização de forno de micro-ondas doméstico (2,45GHz) na síntese de supercondutores das famílias LSCO e YBCO após descobrir que  $CuO$  é fortemente absorvedor da radiação na referida frequência. Essas informações foram evidenciadas em 1991, quando Michael et al <sup>[63]</sup> realizaram um estudo comparando a absorção e, conseqüente, aumento de temperatura de alguns óxidos, onde verificou-se que uma massa equivalente a 6 g de  $CuO$  ao ser submetida ao aquecimento em forno de micro-ondas de 500 W durante 0,5 min atingiu a temperatura de 701 °C. Nesse trabalho uma amostra de YBCO foi tratada termicamente utilizando as micro-ondas e atingiu surpreendentemente a  $T_{c-onset}$  de 96,5 K, tal valor supera os 93 K <sup>[27]</sup> reportado pela literatura, quando tratado termicamente em forno convencional.

Em 1994, Feldstein et al <sup>[64]</sup> publicaram um trabalho onde as micro-ondas foram utilizadas como fonte de calor na síntese de materiais do sistema BSCCO. Esse trabalho foi realizado na tentativa da obtenção da fase 2223, utilizando inclusive a dopagem com  $Pb$ . No entanto, a fase não foi obtida pela imprecisão no controle da temperatura. Após esse trabalho, Kato et al <sup>[65, 66]</sup> começaram a desenvolver supercondutores do sistema BSCCO, utilizando as micro-ondas como fonte de calor associado a um melhor controle de temperatura. Neste trabalho, obtiveram materiais com e sem dopagem de  $Pb$ , cujas temperaturas de transição foram de 99 e 101 K, respectivamente.

Recentemente, Silveira et al <sup>[67]</sup> obtiveram um filme fino supercondutor do sistema BSCCO a partir de pó comercial, com composição nominal  $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_2CaCu_2O_8$ , tratado termicamente a 800°C, utilizando forno de micro-ondas doméstico, cuja  $T_{c-onset}$  foi de aproximadamente 80 K.

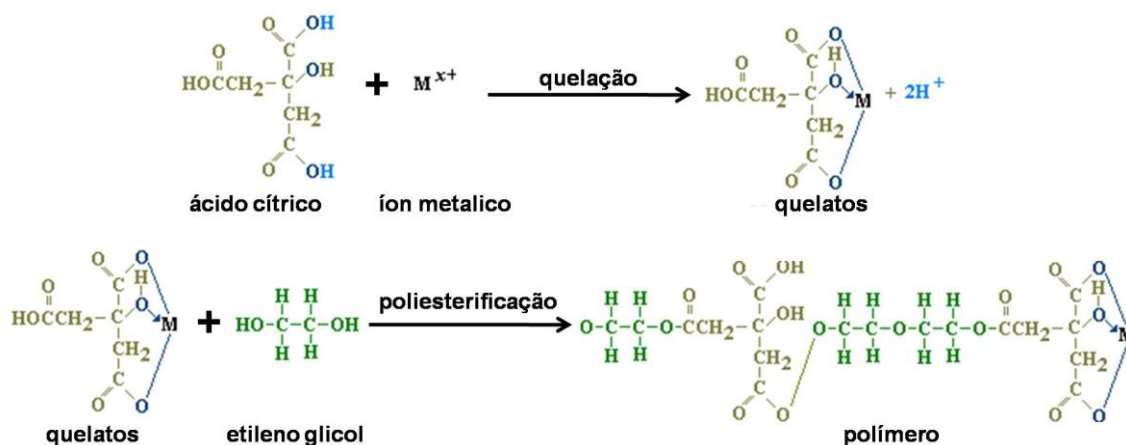
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 OBTENÇÃO DO MATERIAL

Neste trabalho foram utilizados materiais de diferentes origens e estequiometrias. Primeiramente, utilizou-se um pó supercondutor de origem comercial, adquirido da “*Superconductive Components Inc.*” (Lot#SCI3130SCP3), com estequiometria nominal  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}\text{O}_{8,0}$  e, posteriormente, outros dois pós supercondutores sintetizados em nosso laboratório, cujas estequiometrias são  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}\text{O}_{8,0+\delta}$  e  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{8,0+\delta}$ .

Adotou-se para obtenção desses materiais, o método desenvolvido por M. P. Pechini <sup>[68]</sup> devidamente modificado para este fim. Tal método consiste, basicamente, na produção de quelatos<sup>2</sup> a partir da dissolução de cátions metálicos em ácido  $\alpha$ -hidrocarboxílico (ácido cítrico –  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) na proporção molar de 3:1 de ácido com relação aos cátions. Posteriormente é adicionado álcool polihidroxílico (etilenoglicol - $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ ) à solução, na proporção molar de 2:3 de álcool com relação ao ácido, que, ao ser aquecida à temperatura de aproximadamente de 150 °C sofre um processo denominado de poliesterificação, formando assim uma resina polimérica, como ilustrado na Figura 22.

**Figura 22** – Representação esquemática do método de Pechini



Fonte: O próprio autor

<sup>2</sup> Ligação de um cátion metálico a uma substância que possui dois ou mais grupos doadores de pares de elétrons, ocorrendo a formação de uma ou mais estruturas em anel.

Estudos indicam que o alto grau de acidez da solução pode afetar a solubilidade dos cátions metálicos e ocasionar a formação de solução precipitada <sup>[69]</sup>, indesejável para a amostra final. Sendo assim, faz-se necessário o controle do pH, mantendo-o entre 8,0 e 9,0.

Foram preparadas duas soluções precursoras, ambas objetivando a obtenção de 5,0 mg do material em forma de pó. As soluções foram preparadas realizando-se cálculos estequiométricos para obtenção das fases 2212 e 2223, ambas com adição de chumbo, conforme estequiometria citada anteriormente. As massas dos reagentes químicos utilizados nas duas soluções foram devidamente medidas utilizando-se uma balança de precisão da marca *Shimadzu Corporation*, modelo AY220 ( $\pm 0,1$  mg). Os reagentes utilizados, bem como algumas de suas características, estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** – Reagentes utilizados e algumas de suas características.

Reagente	Fórmula molecular	Peso molecular (g/mol)	Origem	Lote	Pureza (%)
Carbonato de bismuto	(BiO) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	509,97	Sigma Aldrich	BCBF9144V	80-82
Carbonato de chumbo	PbCO <sub>3</sub>	267,21	Sigma Aldrich	01623EE	79,5
Carbonato de estrôncio	SrCO <sub>3</sub>	147,63	Sigma Aldrich	MK BK1712V	99,9
Carbonato de cálcio	CaCO <sub>3</sub>	100,09	Sigma Aldrich	060M0015V	99,0
Carbonato de cobre	CuCO <sub>3</sub> Cu(OH) <sub>2</sub>	221,09	Sigma Aldrich	BCBH3775V	95,0
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192,13	Vetec	0906076	99,5
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	63,01	Vetec	1204967	64-66
Etilenoglicol	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>	62,07	Vetec	013826	99,5
Etilenodiamina	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60,10	Vetec	0905579	99,0

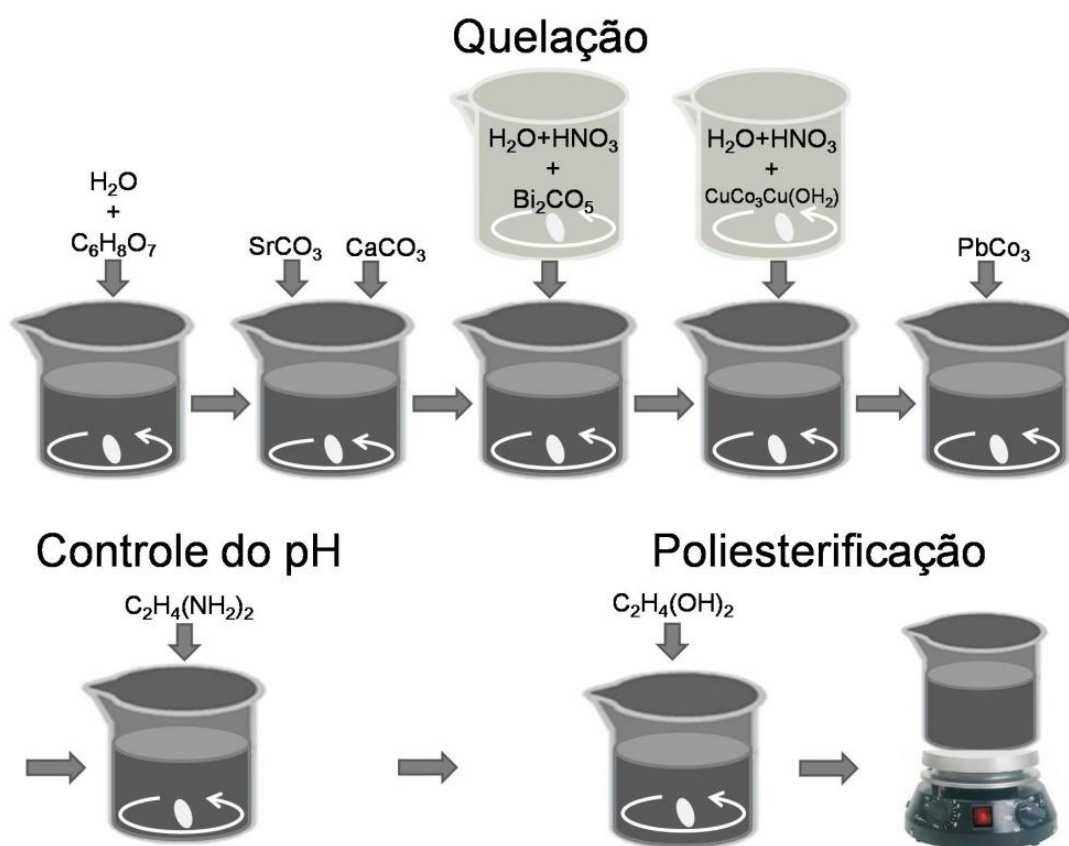
As soluções foram obtidas pela dissolução do ácido cítrico em água deionizada, sob constante agitação, por meio de um agitador magnético da marca *Fisaton*, modelo 752A, à temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionados os carbonatos de estrôncio e de cálcio. Em seguida, foi adicionado o carbonato de bismuto pré-dissolvido em ácido nítrico e água deionizada, e, depois, o carbonato de cobre, também pré-dissolvido em ácido nítrico e água deionizada. Finalmente foi adicionado o carbonato de

chumbo, finalizando o processo de quelação. As soluções finais apresentaram coloração azul claro e translucidez.

A neutralização das soluções se deu com a adição, lentamente, de aproximadamente 30 mL de etilenodiamina, elevando o pH da soluções a valores  $8 \leq \text{pH} \leq 9$ , verificados através de um pHmetro da marca *Ms Tecnozon*, modelo mPA 210.

O processo de poliesterificação iniciou-se com a adição de aproximadamente 38,5 mL de etileno glicol. Para finalizar o processo de poliesterificação e obtenção das resinas precursoras, as soluções foram aquecidas com auxílio do agitador magnético até temperaturas entre 80 e 90°C durante 6 horas. O monitoramento das temperaturas foi feito através de um termômetro. As soluções finais apresentaram coloração azul escuro e translucidez, além disso, foi percebido um aumento da viscosidade da solução, embora esta não tenha sido medida. A Figura 23 ilustra o diagrama esquemático do processo de obtenção do material pelo método de Pechini.

**Figura 23** – Diagrama esquemático do processo de obtenção do material pelo método de Pechini.



Fonte: O próprio autor

As resinas foram transferidas para placas de Petri com intuito de se evitar pequenas “explosões” quando da liberação dos gases formados. Finalmente, essas foram levadas ao forno elétrico da marca *Mondial*, modelo Premium, e mantidas continuamente à temperatura de 150°C até a completa secagem das mesmas. Posteriormente, deu-se início ao processo de calcinação, através do qual, espera-se a completa eliminação da parte orgânica contida na amostra. Para tal, as resinas foram maceradas em um almofariz de ágata, colocadas em cadinhos de alumina e submetidas aos processos de tratamentos térmicos em forno convencional do tipo mufla da marca *EDG Equipamentos*, modelo EDGCON 3P em 200°C/6 horas, 400°C/6 horas, 600°C/6 horas e 750°C/6 horas. Tanto no aquecimento, quanto no resfriamento foi adotada a taxa de 2°C/min. A cada tratamento, as soluções, doravante na forma de pós, foram submetidas ao processo de maceração para homogeneização.

### 3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de filmes supercondutores foram obtidas a partir da deposição do pó do sistema BSCCO em substratos cristalinos de aluminato de lantânio ( $\text{LaAlO}_3$ ) com medidas aproximadas de 81 mm<sup>2</sup>. Embora esse material apresente alto custo quando comparado a outros substratos, tal como o de silício (Si), sua escolha se deu por duas características fundamentais. Primeiramente, por apresentar propriedades estruturais que se equiparam àquelas do material supercondutor a ser utilizado, i.e., os parâmetros de ordem são  $a = b = 5,36 \text{ \AA}$  e  $c = 13,11 \text{ \AA}$  e orientação cristalina na direção (001), fatores que contribuem para o crescimento epitaxial do filme [70]. Além disso, o aluminato de lantânio apresenta fator de perda com relação às micro-ondas significativamente pequeno, da ordem de  $10^{-4}$  [71], o que evita aquecimento indesejado além de não ser condutor elétrico, evitando a emissão de faísca quando na presença das micro-ondas.

Antes da deposição do material, os substratos foram submetidos a um procedimento de limpeza baseado naquele desenvolvido pela *Radio Corporation of America* (RCA) [72]. Ressalta-se que este procedimento foi elaborado para limpeza de substratos de silício e, por ter sido outrora utilizado no laboratório e apresentado bons resultados, foi utilizado neste trabalho. A seguir é dada a descrição do processo de limpeza:



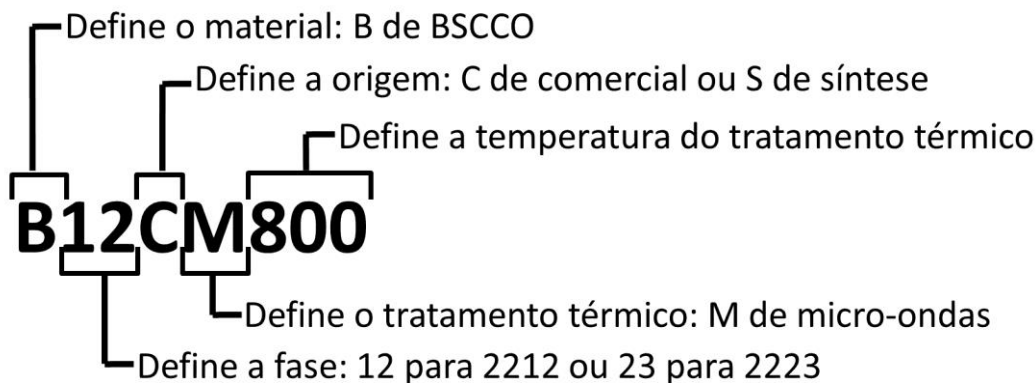
- 1)  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  (ácido sulfúrico/peróxido de oxigênio) (4:1) – imersão à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  durante 10 min: utilizada para remover principalmente a gordura presente na superfície dos substratos;
- 2)  $\text{H}_2\text{O}$  (água) – enxague com aproximadamente 500 mL água deionizada por substrato;
- 3)  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  (ácido fluorídrico/água) (1:10) – imersão à temperatura ambiente durante 10 s: utilizada para remover óxidos presentes na superfície do substrato;
- 4)  $\text{H}_2\text{O}$  (água) – enxague com aproximadamente 500 mL água deionizada por substrato;
- 5)  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (hidróxido de amônio/ peróxido de oxigênio/água) (1:1:5) – imersão à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  durante 10 min: utilizada para remover o remanescente de gordura e os metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd);
- 6)  $\text{H}_2\text{O}$  (água) – enxague com aproximadamente 500 mL água deionizada por substrato;
- 7)  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  (ácido clorídrico/ peróxido de oxigênio/água) (1:1:5) – imersão à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  durante 10 min: utilizada para dissolver os possíveis íons alcalinos e hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  presentes na superfície;
- 8)  $\text{H}_2\text{O}$  (água) – enxague com aproximadamente 500 mL água deionizada por substrato;
- 9)  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (acetona) – imersão à temperatura ambiente e tratamento com ultrassom durante 10 min utilizando um equipamento da marca *Odontobrás*, modelo Ultrasonic Cleaner T14, a uma frequência de 40 kHz;
- 10)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (álcool isopropílico) – imersão à temperatura ambiente e tratamento com ultrassom durante 10 min utilizando o mesmo equipamento citado acima;

A amostra denominada de B12CM800, cuja descrição da nomenclatura é apresentada na Figura 24, foi obtida pela deposição de 5,6 mg de pó supercondutor adquirido comercialmente da “*Superconductive Components Inc.*” (Lot#*SC13130SCP3*), com composição nominal  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ , .

A amostra denominada de B12SM810, foi obtida pela deposição de 7,8 mg de pó supercondutor sintetizado para esta finalidade, com composição nominal  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}\text{O}_{8+\delta}$ . As amostras B23SM780, B23SM810 e B23SM840, foram obtidas pela deposição de 8,5, 6,9 e 9,1 mg, respectivamente, de pó supercondutor sintetizado para esta finalidade, com composição nominal  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{8+\delta}$ .

Em todas as amostras, os pós foram devidamente distribuídos controladamente sobre os substratos com auxílio de uma peneira com *Mesh 400* (abertura de 37  $\mu\text{m}$ ).

**Figura 24** – Padrão de nomenclatura para as amostras.



Fonte: O próprio autor

### 3.3 TRATAMENTO TÉRMICO UTILIZANDO FORNO DE MICRO-ONDAS DOMÉSTICO

Para o tratamento térmico das amostras, foi adaptado para esta finalidade, um forno de micro-ondas da marca *Brastemp*, modelo Single, com frequência de 2,45 GHz e potência de 1200 W, devidamente conectado a um controlador de temperatura da marca *Incon*, modelo CNT 120, cuja medição de temperatura foi feita por um termopar do tipo K. Diferentemente dos fornos convencionais, onde o controlador regula a corrente que atravessa os resistores no sistema e, conseqüentemente, dissipa calor pelo efeito Joule, nesse sistema o controlador regula o período de emissão das ondas eletromagnéticas monitorando o acréscimo ou decréscimo de temperatura desejada.

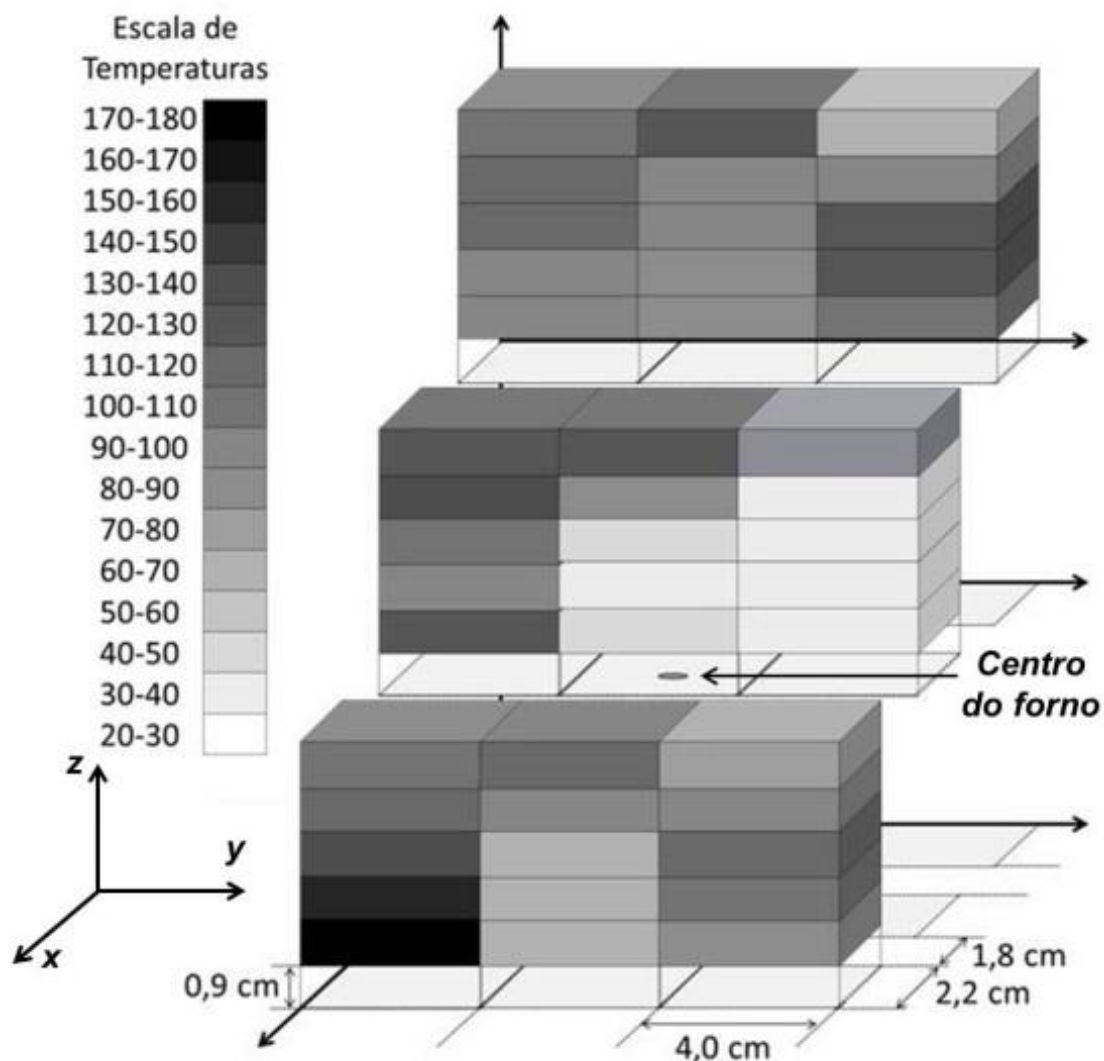
Quando da adaptação desse sistema, alguns obstáculos foram encontrados, havendo, assim, a necessidade de procedimentos para contorná-los. O primeiro desses foi a necessidade da inserção do termopar do tipo K no interior do forno de micro-ondas, já que esse termopar é constituído por ligas metálicas, que por sua vez, são refletoras de micro-ondas e ocasionaria a geração de faíscas indesejáveis no interior do forno de micro-ondas. Sendo assim, o termopar foi inserido em um bastão cerâmico e este, por sua vez, revestido com fita de politetrafluoretileno (teflon) a qual é altamente absorvedora das micro-ondas. Na região próxima à amostra, em função da elevada

temperatura atingida que possibilitaria a degradação do teflon, foi utilizado um revestimento feito à base de óxido de cálcio (CaO), principalmente por suportar altas temperaturas sem degradação e ser um bom condutor térmico (da ordem de 0,7 W/m.K). A cada tratamento térmico realizado, um novo revestimento é feito, uma vez que este é danificado em função da dilatação térmica sofrida.

Como discutido anteriormente, no item 0, o CuO é altamente absorvedor das micro-ondas, no entanto, com intuito de acelerar o processo de aquecimento foi utilizada uma pastilha de carboneto de silício (SiC) como susceptora <sup>[49, 52]</sup>. A pastilha, com dimensões de (40 x 22 x 7) mm<sup>3</sup>, absorve rapidamente as micro-ondas dissipando a energia na forma de calor que será transferido para a amostra. A opção pela utilização do SiC se deu pelo fato deste apresentar elevado fator de perda na frequência de 2,45 GHz, da ordem de 1,71 à temperatura ambiente, atingindo o valor de 27,99 para a temperatura de 695 °C <sup>[51, 56]</sup>, ou seja, quanto maior a temperatura da pastilha, maior será a quantidade de energia dissipada na forma de calor.

Com a finalidade de verificar a posição onde ocorreria a maior incidência da radiação das micro-ondas e o melhor aproveitamento dessas, foi feito um estudo posicionando a pastilha de SiC em diferentes regiões. Na Figura 25 são mostradas as diferentes posições e respectivas temperaturas atingidas pela placa de SiC. Foram utilizadas três diferentes posições ao longo de eixo x, com dimensões de 2,2 cm e intervalo de 1,8 cm entre cada uma delas; três diferentes posições ao longo do eixo y, com dimensões de 4,0 cm sem espaçamento entre elas; e cinco diferentes posições ao longo de eixo z, com dimensões de 0,9 cm sem espaçamento entre elas. As posições centrais nas direções x e y coincidiram com o centro do forno de micro-ondas. Nesse estudo foram emitidos pulsos contínuos de radiação por um período de 10 segundos, monitorando a temperatura máxima atingida pela pastilha. É possível observar regiões onde ocorreram os valores mais altos de temperaturas e cujas distâncias entre si são da ordem do comprimento de onda da radiação incidente (aproximadamente 12,2 cm).

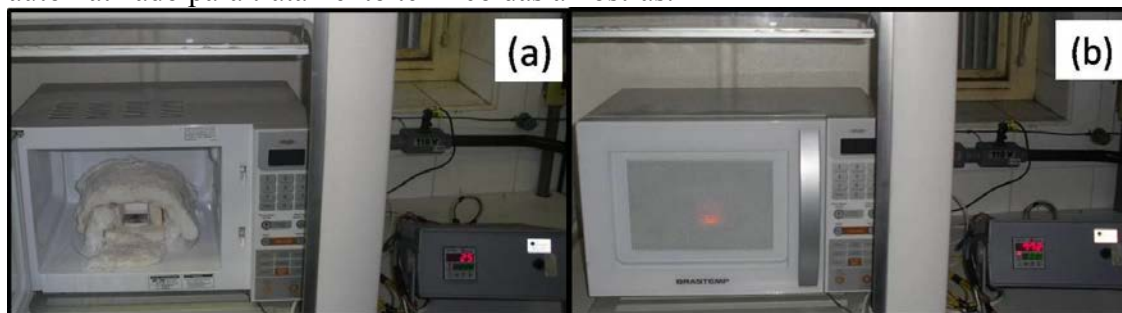
**Figura 25** – Estudo da posição de incidência da radiação no interior do forno de micro-ondas no interior do forno.



Fonte: O próprio autor

Durante testes preliminares com o sistema foi verificada uma elevada temperatura do revestimento do forno de micro-ondas, devido, possivelmente, à transferência de calor da pastilha para o forno. Essa elevação da temperatura do forno poderia eventualmente ocasionar danos ao sistema, sendo assim, o mesmo fora revestido internamente com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), por ser fracamente absorvedora de micro-ondas e ainda agir como excelente isolante térmico <sup>[51]</sup>. A Figura 26 (a) ilustra o forno de micro-ondas doméstico devidamente adaptado a ser utilizado para tratamento térmico das amostras e a Figura 26 (b) ilustra o forno de micro-ondas doméstico durante o processo de tratamento térmico.

**Figura 26** – Esquema experimental utilizando forno de micro-ondas doméstico automatizado para tratamento térmico das amostras.



Fonte: O próprio autor

Embora o sistema BSCCO seja um dos mais estudados e, conseqüentemente, aquele cujas propriedades sejam mais bem conhecidas, se comparado a outros supercondutores óxidos, não há um consenso preciso sobre as temperaturas de tratamento térmico para obtenção das distintas fases do sistema, a saber, 2201, 2212 e 2223. Isso se deve, principalmente, porque a rota de obtenção das mesmas, a taxa de aquecimento, o período de tratamento térmico, se utilizado a substituição de uma fração de Bi por Pb, entre outros, são fatores que contribuem para essa falta de consenso. No entanto, existe um intervalo de temperatura para a formação de cada uma das fases supercondutoras do sistema BSCCO <sup>[46,73,74]</sup>. Wongng et al <sup>[73]</sup> em seus estudos elaboraram uma seqüência de formação dessas fases, bem como, das fases secundárias que se formam durante o processo de aquecimento do material, demonstrada na Tabela 3.

Para definição das temperaturas de tratamentos térmicos das amostras, foram considerados os estudos indicados no parágrafo anterior e na Tabela 3, em conjunto com o trabalho realizado por dos Santos et al <sup>[47]</sup> onde descrevem a obtenção de uma fase cristalina de ZrO<sub>2</sub> quando sinterizado a 300°C no forno de micro-ondas, fase esta, que não fora obtida quando utilizado o forno convencional à mesma temperatura de tratamento. O estudo de Santos sugere que a fase cristalina de um material pode ser obtida em uma menor temperatura se o tratamento térmico for feito em um forno de micro-ondas.

**Tabela 3** – Sequência de formação das fases supercondutoras 2201, 2212 e 2223 do sistema BSCCO.

Temperaturas (°C)	Fases formadas	Observações
400	2201, CaO, Cu <sub>2</sub> O	Formação da fase 2201
550	Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub> , CuO	
700	(Sr,Ca)CuO <sub>2</sub>	
700-730	2212	Formação da fase 2212 a partir da fase 2201+CaO+CuO
820	CaO, PbO	Formação pela decomposição da fase Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>
840	2223	Formação da fase 2223 a partir da fase 2212+CaO+CuO
860	2201, Cu <sub>2</sub> O, (Ca,Sr)CuO <sub>2</sub> , líquido rico em Bi	Formação de fase 2201 a partir da decomposição da fase 2223. O líquido rico em Bi favorece a formação da fase 2201
870	2201, Cu <sub>2</sub> O, (Ca,Sr)CuO <sub>2</sub>	Formação de fase a partir da decomposição da fase 2212

Uma vez feitas as adaptações e caracterizações no forno de micro-ondas e as análises acerca dos parâmetros para tratamento térmico das amostras, deu-se início aos procedimentos de tratamentos térmicos das amostras de acordo com os parâmetros descritos na Tabela 4.

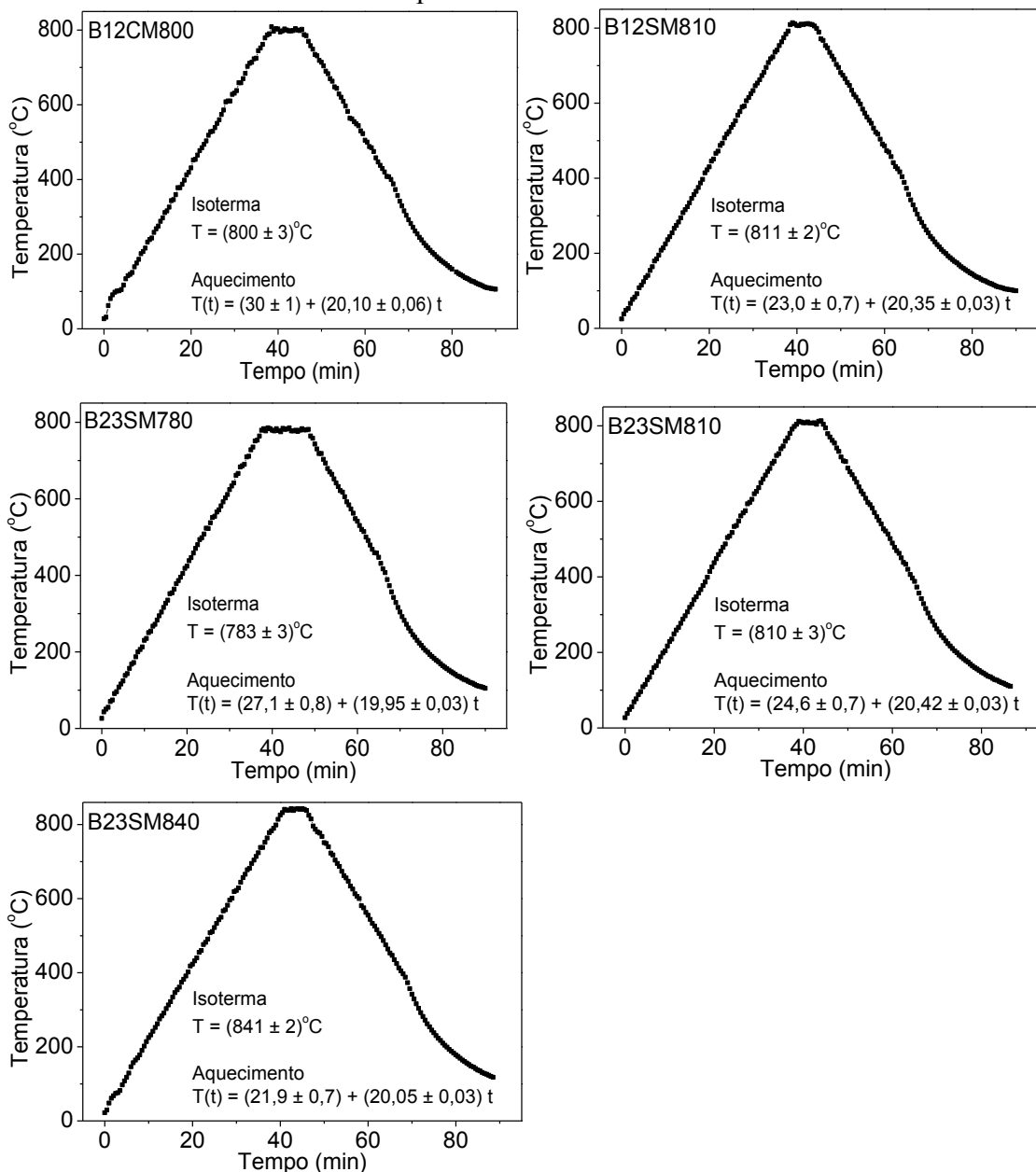
**Tabela 4** – Parâmetros utilizados para tratamento térmico utilizando o forno de micro-ondas.

Amostra	Parâmetros	Temperatura inicial (°C)	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura de tratamento (°C)	Tempo de tratamento (min)
B12CM800	definidos	27	20,00	800	7,0
	do ajuste	30 ± 1	20,10 ± 0,06	800 ± 3	7,5
B12SM810	definidos	25	20,0	810	7,0
	do ajuste	23,0 ± 0,7	20,35 ± 0,03	811 ± 2	7,0
B23SM780	definidos	26	20,0	780	10,0
	do ajuste	27,1 ± 0,8	19,95 ± 0,03	783 ± 3	11,5
B23SM810	definidos	27	20,0	810	5,0
	do ajuste	24,6 ± 0,7	20,42 ± 0,03	810 ± 3	5,5
B23SM840	definidos	22	20,0	840	5,0
	do ajuste	21,9 ± 0,7	20,05 ± 0,03	841 ± 2	5,5

A Tabela 4 apresenta dois parâmetros: definidos e do ajuste. Os parâmetros “definidos” são aqueles que foram pré-estabelecidos para o tratamento térmico e os

parâmetros “do ajuste”, assim como os desvios padrões, foram obtidos a partir do ajuste dos gráficos apresentados na Figura 27, cujos dados foram levantados durante os tratamentos térmicos.

**Figura 27** – Comportamento da temperatura em função do tempo de tratamento térmico utilizando o forno de micro-ondas para todas as amostras.



Fonte: O próprio autor

Tais gráficos descrevem o comportamento da temperatura em função do tempo durante o tratamento térmico utilizando as micro-ondas. É possível verificar que ocorrem, ao longo de todo processo, algumas pequenas flutuações. Isto se deve,

principalmente, ao tempo de resposta do material com relação à incidência da radiação e o aquecimento do mesmo. No entanto, é possível verificar pelos valores do ajuste das curvas que, tanto para a taxa de aquecimento quanto para a temperatura de tratamento (isoterma), que esses valores se mantiveram muito próximos daqueles desejados. No processo de resfriamento, ao atingir a temperatura de 400°C, o controle desta é desligado e a amostra é resfriada obedecendo à inércia térmica do sistema.

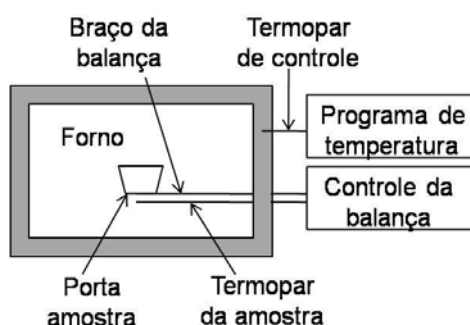
### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A seguir serão abordadas cada uma das técnicas utilizadas para caracterização dos filmes finos do sistema BSCCO tratados termicamente utilizando forno de micro-ondas doméstico.

#### 3.4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

A técnica de análise termogravimétrica, TGA (thermogravimetry analyzer), é uma análise termo analítica, onde são monitoradas as variações de massa da amostra, enquanto essa é submetida à variação de temperatura. Associado à TGA tem-se a termogravimetria derivada, DTG, que consiste da derivação da variação de massa em relação ao tempo ( $dm/dt$ ). A Figura 28 ilustra o diagrama esquemático do equipamento utilizado para análises termogravimétricas.

**Figura 28** - Diagrama esquemático do equipamento para análises termogravimétricas.



Fonte: O próprio autor.

As análises de TGA apresentadas neste trabalho foram obtidas simultaneamente utilizando um equipamento da marca *TA Instruments*, modelo SDT Q600. Utilizou-se



uma quantidade equivalente à 9,4260 mg da solução 2212 com estequiometria  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}\text{O}_{8+\delta}$ , pré tratada em forno elétrico à temperatura de 150°C e uma quantidade equivalente à 11,0590 mg da solução 2223 com estequiometria  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{8+\delta}$ , pré tratada em forno convencional do tipo mufla à temperatura de 600 °C, ambas na forma de pó. Durante as análises foi utilizada atmosfera de nitrogênio. A rampa de aquecimento foi de 10°C/min, cuja temperatura foi da temperatura ambiente até 1200°C para a amostra com estequiometria 2212 e até 1100°C para a amostra com estequiometria 2223.

### 3.4.2 Microscopia óptica

A técnica de microscopia óptica é utilizada desde 1863, quando o Prof. Henry Clifton Sorby apresentou à *Royal Society* suas observações sobre estruturas de aço, se tornando, desde então, uma ferramenta de suma importância na área de ciência e engenharia de materiais. Essa técnica consiste basicamente da construção de imagens a partir do resultado da diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura cujo aumento pode ser de no máximo 2000 vezes, limite este referente à observação com luz visível [75].

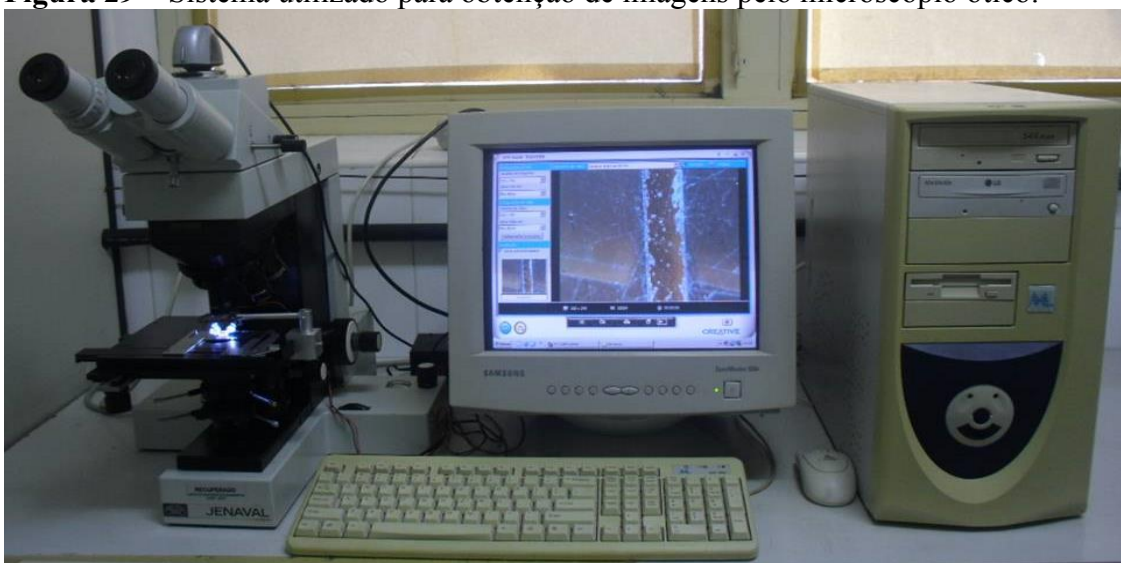
Neste trabalho, tal técnica foi essencial pelo fato de ter sido usada para verificar a formação, a distribuição do material sobre o substrato e a espessura do filme. Tais análises foram fundamentais para a utilização das demais técnicas, uma vez que se não tivesse verificado a formação do filme, ou, se formado, o material não se tivesse distribuído uniformemente sobre o substrato, este seria descartado.

Neste trabalho foram obtidos dois padrões de imagens utilizando a microscopia óptica. O primeiro arranjo consistiu na colocação do filme sobre uma lâmina para microscopia de silício, e esta por sua vez, é posicionada sob as lentes do microscópio. Este arranjo permitiu a obtenção de imagens da superfície do filme, dando ideia da distribuição do filme sobre o substrato e da topografia do mesmo. O segundo arranjo consistiu em posicionar o filme verticalmente. Para tal, foi retirada uma fração da amostra e esta mergulhada, de forma que o filme ficasse na posição vertical, em um recipiente contendo resina epóxi (antes da polimerização). Após a secagem da resina, iniciou-se o processo de polimento com lixa d'água e polimento óptico, de forma que a peça apresentasse superfície planas e paralelas, expondo em uma das faces o filme na posição vertical, com relação ao plano das faces. Este arranjo permitiu a obtenção de

imagens do interior do filme, dando ideia da espessura do filme. Esta parte da amostra foi utilizada também nas caracterizações de MEV e EDX, a serem abordadas posteriormente.

As imagens apresentadas neste trabalho foram obtidas com auxílio de uma câmera da marca *Creative* adaptada em um microscópio da marca *Carl Zeiss Jena*, Modelo *Tenaval* conectado a um computador para armazenar as imagens, como ilustrado na Figura 29. Utilizou-se uma ampliação de 3,2 e 25,0 vezes em diferentes regiões da amostra e da espessura do filme.

**Figura 29** – Sistema utilizado para obtenção de imagens pelo microscópio ótico.



Fonte: O próprio autor

### 3.4.3 Difração de Raios-X

Os raios-X foram descobertos em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Konrad Roentgen e receberam este nome devido à sua natureza desconhecida [76]. Eles consistem de radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem de 1 Å. William H. Bragg e seu filho Willian L. Bragg desenvolveram a técnica da difração de raios-X, DRX, que consiste na interação dos raios-X coma rede de átomos do material em estudo [76]. Nesa técnica os átomos nos sólidos, cujo espaçamento interatômico é da mesma ordem do comprimento de onda dos raios-X, estão dispostos espacialmente com certa periodicidade criando, assim, um espalhamento da radiação em diferentes direções. Quando esta interação obedece à lei de Bragg [20,76], equação (19), ou seja, a

diferença de caminhos percorridos pelos feixes da radiação for um número inteiro de comprimento de onda, a interferência é do tipo construtiva.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (19)$$

onde,  $n$  representa a ordem de reflexão, sendo um número inteiro (1, 2, 3,...),  $\lambda$  é o comprimento de onda o feixe incidente,  $d_{hkl}$  é a distância interatômica e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

A partir do DRX, é possível identificar as fases cristalográficas presentes na amostra em estudo através da posição dos picos cristalográficos característicos [76].

Para obtenção do difratograma de raios-X, as amostras foram posicionadas sobre um porta amostra de alumínio, de forma que a superfície do filme ficasse o mais paralelo possível com a superfície do porta amostra, favorecendo a obtenção de resultados de melhor qualidade. Foi utilizado um difratômetro de raios-X da marca *Shimadzu*, modelo XRD-6000, fazendo-se uso de um filtro de *CuK $\alpha$*  com comprimento de onda de 1,542 Å, ajustado com passos 0.02°, velocidade de 1°/min e intervalo para 2 $\theta$  entre 5 e 60 graus.

#### 3.4.4 Microscopia eletrônica de varredura e Energia dispersiva de raios-X

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, apresenta certa vantagem com relação à microscopia óptica permitindo alcançar aumentos bem superiores, chegando a 300.000 vezes ou mais dependendo do material [75]. Essa técnica consiste na incidência de um feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra levando à emissão de elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, fótons, elétrons Auger, etc. Essas emissões, ao serem captadas, fornecem informações sobre as características da amostra, tais como: topografia da superfície, composição, etc.

A técnica de energia dispersiva de raios-X, EDX, também abreviada também como EDS, é uma técnica essencial de caracterização de materiais. Ela consiste em incidir um feixe de elétrons sobre o material, excitando os elétrons dos átomos do material em níveis energéticos menores, fazendo com que eles saltem para níveis energéticos maiores. Tais elétrons ao retornarem à sua posição inicial, em transições permitidas, liberam energia através da emissão de um fóton de comprimento de onda na região espectral dos raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do equipamento mede a energia associada a esse fóton. Tendo em vista que os elétrons dos diferentes átomos possuem energias distintas, torna-se possível, determinar quais elementos

químicos estão presentes naquela região do material. Considerando o reduzido diâmetro do feixe incidente ( $< 5\mu\text{m}$ ), é possível uma análise praticamente pontual da amostra.

Foram realizadas, primeiramente, as análises por EDX, uma vez que essas fornecem resultados quantitativos da amostra e não a danificam. Foi utilizada uma fração de cada amostra para análises de superfície e outra para análise do interior, sendo ambas, preparadas tal qual como citado no item 0. Para obtenção das imagens através da MEV foram utilizadas as mesmas frações de amostra, fazendo-se um contato entre a amostra e o porta amostra com tinta prata e, em seguida, depositando ouro por *sputtering*<sup>3</sup>, se fosse necessário. Neste trabalho foi utilizado um equipamento para análises de microscopia eletrônica de varredura da marca *Zeiss*, modelo EVO-LS15 e para análises de energia dispersiva de raios-X da marca *Oxford Instruments*, modelo INCAx-act, com detecção ou resolução a partir de 133 eV.

### 3.4.5 Caracterização elétrica (método de quatro pontas *dc*)

A caracterização elétrica é uma das mais importantes caracterizações dos materiais supercondutores, pois, a partir dela, é possível determinar a  $T_c$  e a  $J_c$ . Tais caracterizações podem ser realizadas pelos métodos de duas ou de quatro pontas (*dc*). O método de quatro pontas *dc*, desenvolvido por F. Weneer<sup>[77]</sup>, se mostra mais preciso quando há significativas variações de temperatura e, além disso, as resistências dos contatos, neste tipo de arranjo, são relativamente pequenas, podendo ser desprezadas<sup>[77]</sup>. Kim, S.-M. e Lee, S.Y.<sup>[78]</sup> adaptaram o sistema proposto por F. Weneer para a caracterização de filmes finos supercondutores do sistema YBaCuO.

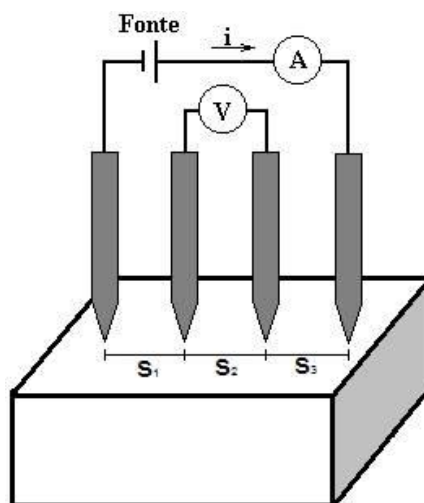
Basicamente o método de quatro pontas (*dc*) consiste da aplicação de uma corrente contínua,  $i$ , nos eletrodos externos, medindo-se a tensão,  $V$ , gerada nos eletrodos internos. A determinação da resistividade,  $\rho$ , do material é feita através da equação (20), como segue:

$$\rho = \frac{2\pi \frac{V}{i}}{\frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_3} - \frac{1}{S_1 + S_2} - \frac{1}{S_2 + S_3}} \quad (20)$$

onde  $V$  é a tensão,  $i$  é a corrente aplicada,  $S_1$ ,  $S_2$ , e  $S_3$  são as distâncias entre os eletrodos em contato com a amostra, conforme ilustrado na Figura 30.

<sup>3</sup> Técnica de pulverização catódica utilizada para deposição de material para recobrimento de superfícies.

**Figura 30** – Esquema de medição pelo método quatro pontas (*dc*).



Fonte: Girotto e Santos (2002). [77]

Na análise das propriedades elétricas das amostras deste trabalho foi utilizado um sistema desenvolvido por G. B. Torsoni e C. L. Carvalho <sup>[79]</sup> ilustrado na Figura 31.

Nesse sistema, aplica-se na amostra uma corrente elétrica através de uma fonte marca *Keithley*, modelo 236 e mede-se na sequência a tensão por um nanovoltímetro da marca *Keithley*, modelo 2181A. A amostra é resfriada em um *Dewar* contendo nitrogênio líquido e com auxílio de um termopar do tipo K fixado na região da amostra é realizada a leitura da temperatura. Todos os equipamentos estão conectados a um programa computacional onde são controladas a corrente aplicada, o intervalo entre cada leitura, a temperatura e a velocidade de submersão da amostra no *Dewar*, cujo sistema está fixo a um motor de passo, que controla a velocidade de descida da amostra. Além disso, o programa computacional armazena todos os dados obtidos, fornecendo informações para construção dos gráficos.

**Figura 31** – Sistema utilizado para caracterizações elétricas em baixas temperaturas.



Fonte: O próprio autor.

Compõe o sistema, uma peça denominada de “dedo frio”, na qual é fixada uma pequena fração da amostra. Fios finos de cobre conectados à amostra com tinta prata são ligados à fonte de corrente e ao voltímetro como ilustrado na Figura 32. Após ser devidamente fechado, o dedo frio é inserido no *Dewar* contendo nitrogênio líquido para resfriamento da amostra e realização das medidas.

**Figura 32** – Dedo frio utilizado para caracterização através do método de quatro pontas *dc*.



Fonte: O próprio autor.

### 3.4.6 Caracterização magnética

A caracterização magnética pode ser efetuada utilizando as técnicas de magnetometria DC e AC.

A magnetometria DC permite a determinação da magnetização,  $M$ , da amostra quando esta é excitada por um campo magnético e seu momento magnético é medido em função do parâmetro em estudo, podendo ser a temperatura,  $M(T)$ , ou mesmo o próprio campo DC,  $M(H)$  <sup>[80]</sup>.

Na magnetometria AC um campo de excitação sobrepõe o campo DC, criando um momento,  $m(t)$ , o qual induz uma corrente nas bobinas detectoras permitindo a realização das medidas sem mover a amostra. A susceptibilidade magnética,  $\chi$ , é a propriedade física obtida através da magnetometria AC, sendo definida pela equação (21):

$$\chi = \chi(H) = \frac{\partial M}{\partial H} \quad (21)$$

onde, a magnetização da amostra (momento magnético por unidade de volume,  $V$ ) é dada por:  $M(t) = m(t)/V$  <sup>[80]</sup>.

A partir dessa relação e considerando o campo aplicado,  $H$ , como a superposição do campo DC,  $H_0$ , e a dependência temporal do campo AC, é possível escrever a susceptibilidade magnética em duas componentes, uma real e outra imaginária, de acordo com a equação (22):

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (22)$$

onde a parte real,  $\chi'$ , está associada à resposta dos momentos magnéticos excitados pelo campo magnético e a parte imaginária,  $\chi''$ , está associada às perdas de energia durante o processo <sup>[80]</sup>.

As medidas de magnetometria DC e AC apresentadas neste trabalho foram realizadas em um PPMS (Physical Properties Measurement System) modelo 6000 da *Quantum Design*.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA (TGA)

Para caracterização térmica foram utilizadas as técnicas de análise termogravimétrica TGA (thermogravimetry analyzer) cujos resultados são apresentados a seguir.

#### 4.1.1 Análise termogravimétrica (TGA)

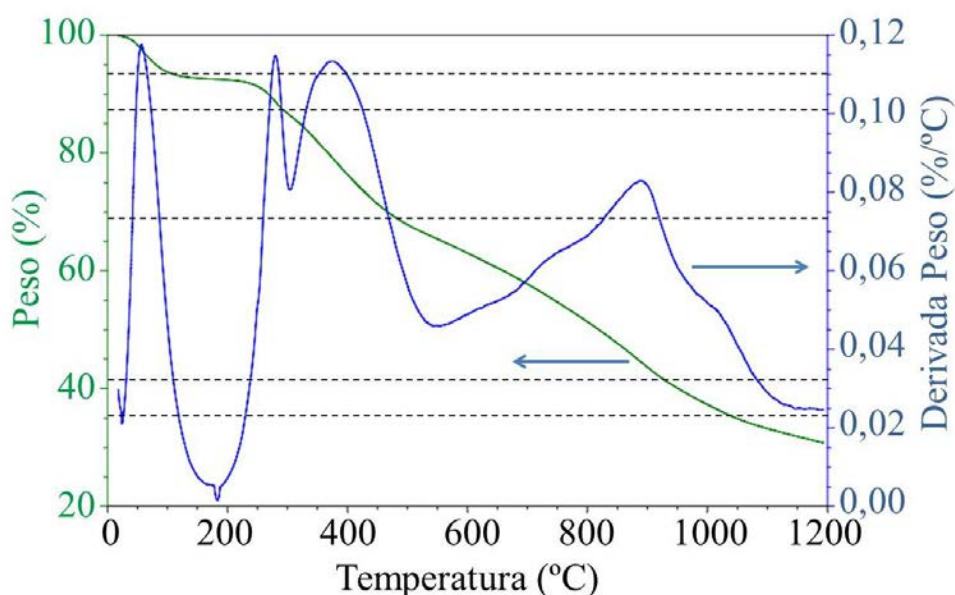
A Figura 33 mostra o resultado da análise termogravimétrica (% de massa) e de sua derivada, ambas em função da temperatura para a solução 2212 com estequiometria  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}\text{O}_{8+\delta}$ . É possível verificar uma pequena perda de massa na região de temperatura próxima a  $100^\circ\text{C}$ , o que se deve principalmente à evaporação de moléculas de água, que, eventualmente foram absorvidas quando em contato com o ar e/ou ficaram retidas na solução, haja vista, que a solução havia recebido tratamento em forno elétrico à temperatura de  $150^\circ\text{C}$ . A partir de  $250^\circ\text{C}$ , inicia-se um processo de perda significativa de massa, causada pela evaporação da parte orgânica, tendo seu ápice em aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ . A partir daí, inicia-se o processo de degradação do polímero, que ocorre até aproximadamente  $550^\circ\text{C}$  <sup>[81]</sup>. Para valores superiores a  $800^\circ\text{C}$  a acentuada perda de massa se deve à volatilização de oxigênio e de chumbo <sup>[82]</sup>. Após  $1000^\circ\text{C}$ , a perda de massa é menor, havendo um remanescente de 30,5 % de massa ao atingir a temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ .

A derivada da curva da análise termogravimétrica, DTG, permite determinar a variação de massa com relação ao tempo ( $\Delta m/\Delta t$ ) ou temperatura ( $\Delta m/\Delta T$ ) da reação ocorrida. Para cada reação descrita no parágrafo anterior, ocorrida ao longo do aumento da temperatura, tem-se um pico da derivada da curva, indicando a perda de massa ocorrida. A DTG fornece informações do ponto de vista técnico, mais visualizáveis, do que a curva termogravimétrica, TG. Por exemplo, o ponto onde a taxa de variação de massa é máxima, corresponde ao pico das curvas e a área sobre a curva é proporcional à massa perdida naquele intervalo de temperatura. A curva DTG da Figura 33 mostra um pico em aproximadamente  $100^\circ\text{C}$ , o que indica a perda de massa atribuída à evaporação de água, já discutido anteriormente. Apesar da intensidade do pico, a área abaixo da



curva é relativamente pequena, indicando uma perda de massa pequena. Isto se justifica pelo fato de que o material já havia sido submetido a processos de secagem em forno elétrico. A presença dos demais picos está de acordo com o discutido no parágrafo anterior, sendo necessário, então, apenas mencionar a significativa área abaixo das curvas para tais picos. Esta se deve à grande perda de massa referente à material orgânico, degradação do polímero, volatilização de oxigênio e de chumbo.

**Figura 33** – TGA demonstrando as perdas de massa em função da temperatura e DTG demonstrando os picos onde a perda de massa ocorre mais abruptamente da amostra 2212 com estequiometria  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{1,0}\text{Cu}_{2,0}\text{O}_{8+\delta}$  inicialmente tratada a  $150^\circ\text{C}$ .

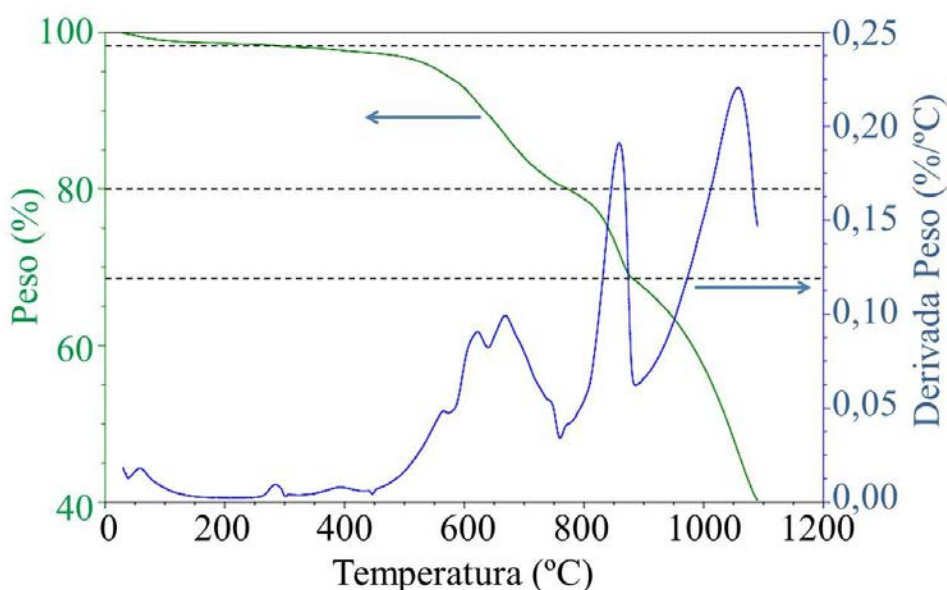


Fonte: O próprio autor

A Figura 34 mostra o resultado na análise termogravimétrica (% de massa) e de sua derivada, ambas em função da temperatura para a solução 2223 com estequiometria  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{8+\delta}$ . As significativas perdas de massa ocorridas na solução 2212 apresentada anteriormente para valores até  $600^\circ\text{C}$ , não são observadas nestas análises, pois esta solução já se encontrava, no ato da análise, pré-tratada termicamente a  $600^\circ\text{C}$ . Sendo assim, somente são observadas perdas significativas de massa para valores maiores de temperatura. Após  $1000^\circ\text{C}$ , a perda de massa continua acentuada, contendo um remanescente de  $40,0\%$  de massa ao atingir a temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ . É importante ressaltar que não é viável uma comparação entre os percentuais de massa remanescente das soluções 2212 e 2223, pois, como discutido acima, a solução 2212 estava pré-tratada a  $150^\circ\text{C}$  e a solução 2223 a  $600^\circ\text{C}$ . A DTG mostra apenas alguns

picos em temperaturas menores que 600°C, porém de inexpressiva área sob a curva, devido ao tratamento térmico previamente realizado. São observados alguns picos sobrepostos para temperatura entre 600°C e 700 °C, atribuídos à degradação do polímero. Uma comparação entre a Figura 33 e a Figura 34, pode ser feita no sentido de observar a existência de dois picos nas derivadas para as temperaturas próximas a 850°C e 1050 °C, atribuídas à perda de massa pela volatilização de oxigênio e de chumbo, respectivamente.

**Figura 34** – TGA demonstrando as perdas de massa em função da temperatura e DTG demonstrando os picos onde a perda de massa ocorre mais abruptamente da amostra 2223 com estequiometria  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_{8+\delta}$



Fonte: O próprio autor

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E QUÍMICA

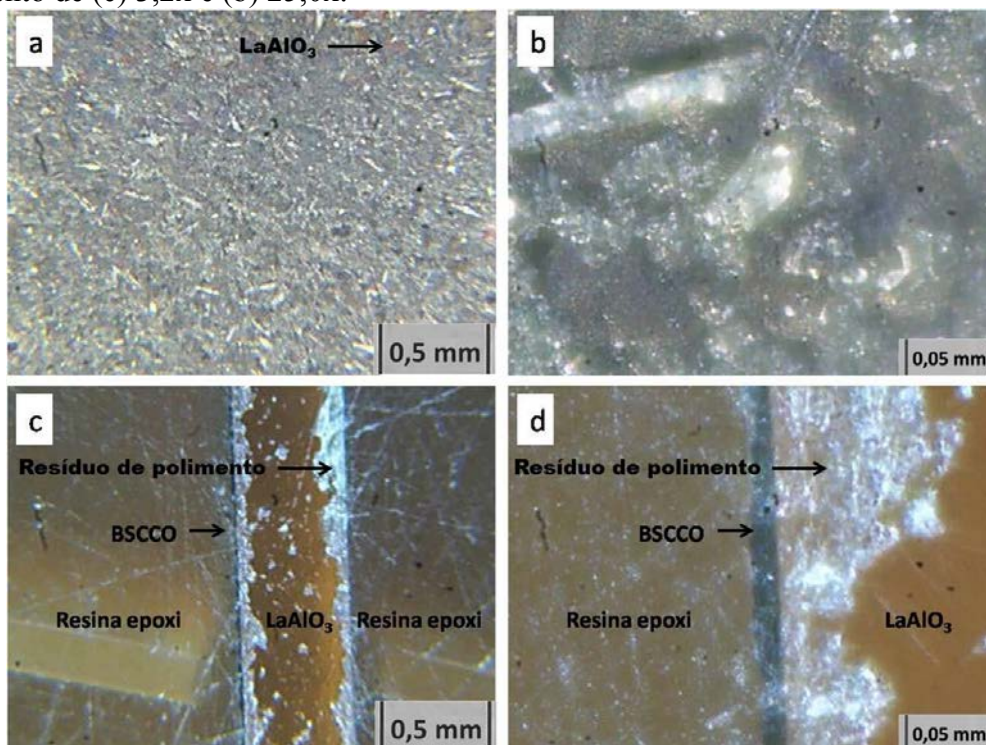
Para caracterização estrutural das amostras foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, de difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para caracterização química, foi utilizada a técnica de energia dispersiva de raios-X (EDX).

### 4.2.1 Microscopia óptica

Como discutido anteriormente, a técnica de microscopia óptica foi de fundamental importância, pois a partir dela pode-se verificar a formação do filme e também sua distribuição sobre o substrato.

A Figura 35 mostra as imagens obtidas por microscopia óptica da amostra B12CM800. É possível verificar na imagem (a) uma predominância da coloração prateada, indicando a presença do BSCCO, e algumas pequenas regiões de coloração alaranjada (identificada na figura), característica do substrato de  $\text{LaAlO}_3$ . Esse comportamento indica uma razoável dispersão do material sobre o substrato, como indicado na imagem (b), o que confirma a efetividade dos procedimentos para obtenção do filme. As imagens (c) e (d), com diferentes aumentos, foram obtidas posicionando-se a amostra verticalmente de forma a dimensionar a espessura do filme. Os riscos visualizados ao longo de toda a imagem e os acúmulos de resíduos onde aparece coloração prateada bastante intensa originaram-se do processo de polimento.

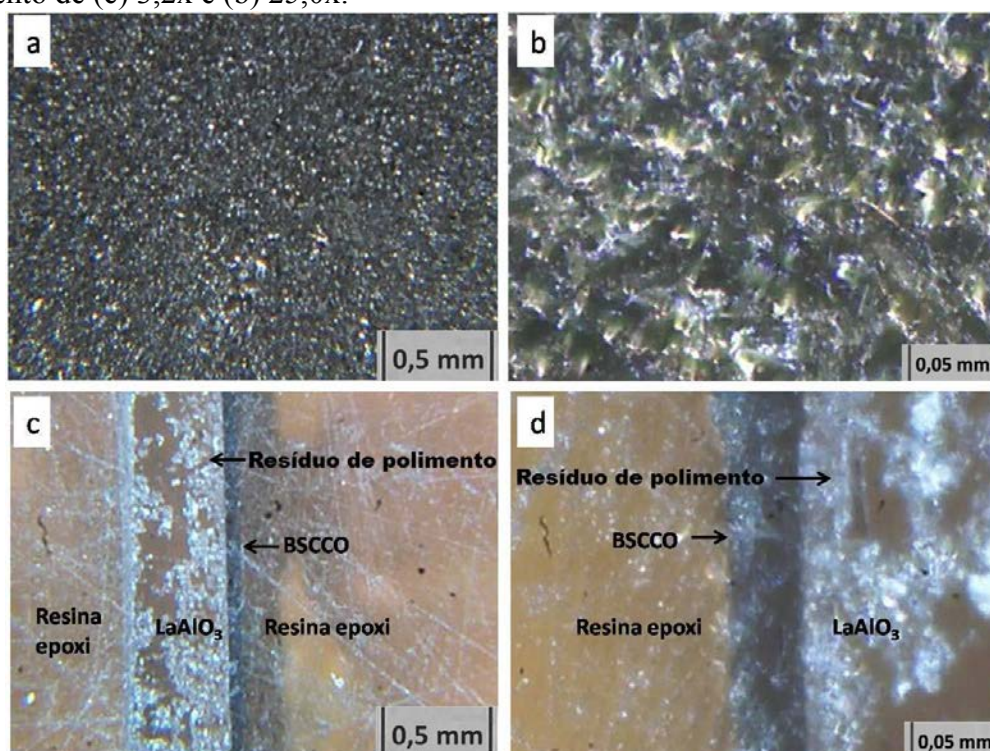
**Figura 35** – Imagem da amostra B12CM800 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (d) 25,0x.



Fonte: O próprio autor

Na Figura 36 são mostradas as imagens obtidas por microscopia óptica da amostra B12SM810. É possível verificar na imagem (a) que ocorreu uma boa dispersão do BSCCO sobre o substrato, não apresentando regiões sem material. A Figura 36 (b) corrobora com tal afirmação. O recobrimento do substrato nesta amostra se mostrou mais efetivo se comparado ao da amostra B12CM800 (Figura 35), devido à maior espessura da amostra B12SM810, como pode ser verificado nas imagens (c) e (d) da Figura 36. Este aumento significativo da espessura do filme é atribuído à maior quantidade de material utilizado na produção dessa amostra conforme discutido no item 0. deste trabalho. A mudança de coloração das imagens das Figura 35 e Figura 36 se deve meramente à mudança da intensidade da iluminação acoplada ao equipamento de microscopia óptica.

**Figura 36** – Imagem da amostra B12SM810 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (b) 25,0x.



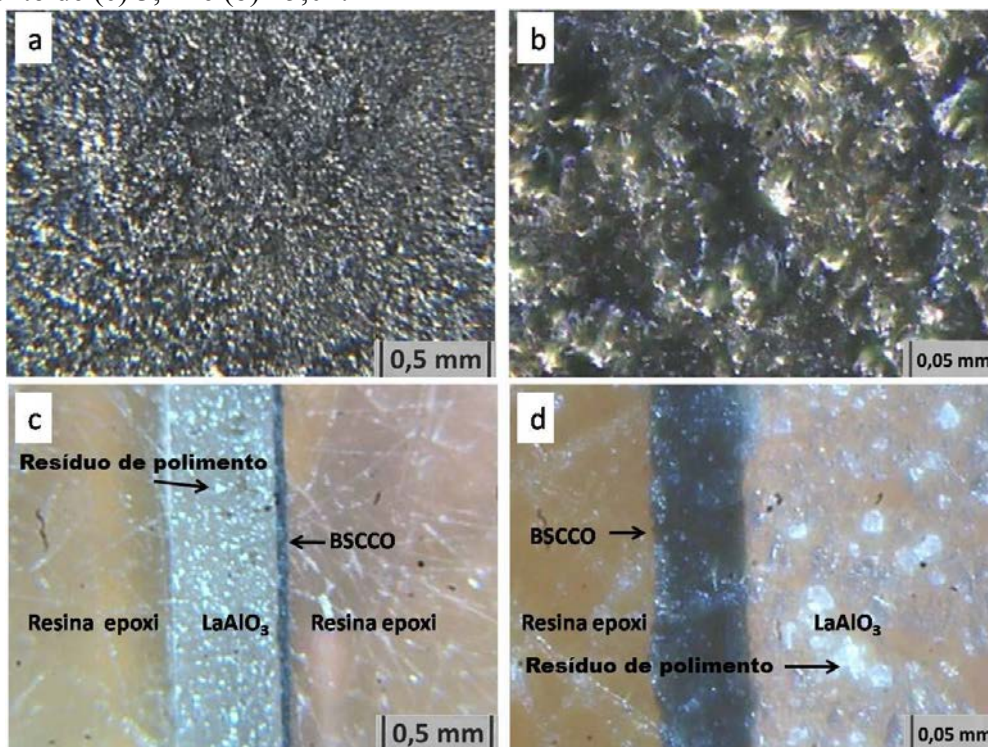
Fonte: O próprio autor

Na Figura 37 são mostradas as imagens obtidas por microscopia óptica da amostra B23SM780. Semelhante aos resultados apresentados anteriormente, a dispersão do material sobre o substrato também se mostrou bastante homogênea como pode ser visto nas imagens (a) e (b), não sendo observadas regiões sem o filme. A espessura do



filme, mostrada nas imagens (c) e (d), apresenta valor próximo daquele obtido para a amostra B12SM810.

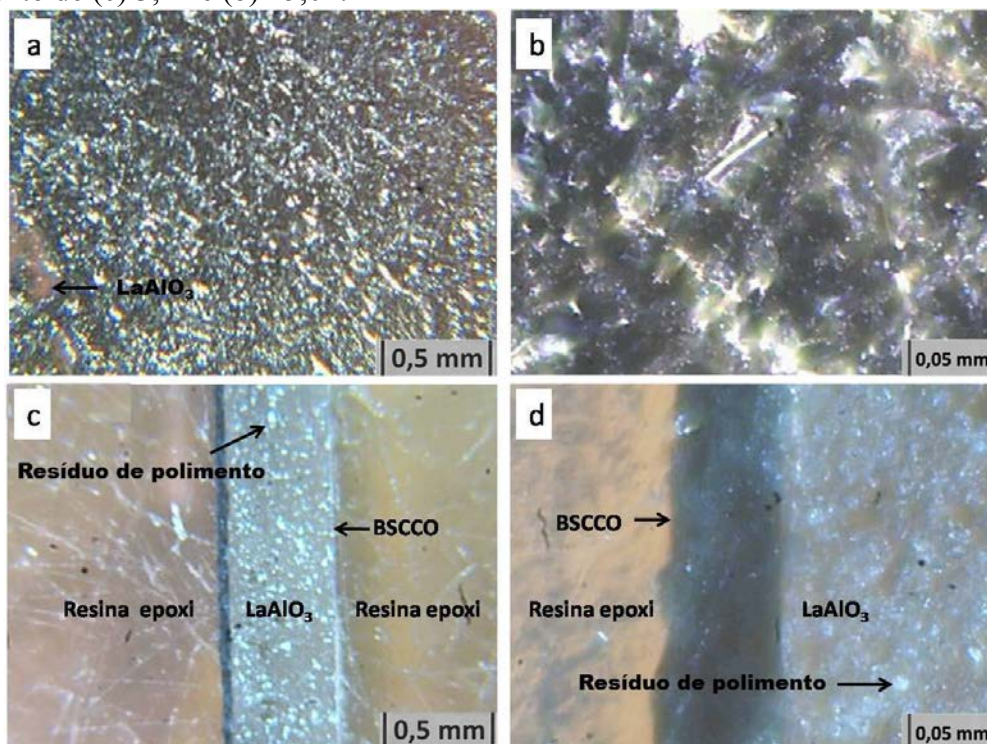
**Figura 37** – Imagem da amostra B23SM780 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (b) 25,0x.



Fonte: O próprio autor

Na Figura 38 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica da amostra B23SM810. Na imagem (a) é possível verificar uma distribuição relativamente homogênea do material sobre o substrato, apresentando uma pequena região onde não há material. Algumas hipóteses podem ser consideradas neste caso: i) o processo de limpeza do substrato não foi realizado corretamente para esta amostra; ii) a dispersão do pó sobre o substrato não foi tão efetivo se comparado à amostra B12SM810. Pela Figura 38 (b) é possível verificar que, mesmo dispondo de uma pequena região sem material, a amostra apresenta boas características de deposição. Pelas imagens (c) e (d) pode-se dimensionar a espessura do filme. Um aumento da espessura desta amostra foi observado se comparado aos filmes B12SM810 e B12CM800, pelo fato desses conterem maior quantidade de material depositado.

**Figura 38** – Imagem da amostra B23SM810 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (b) 25,0x.

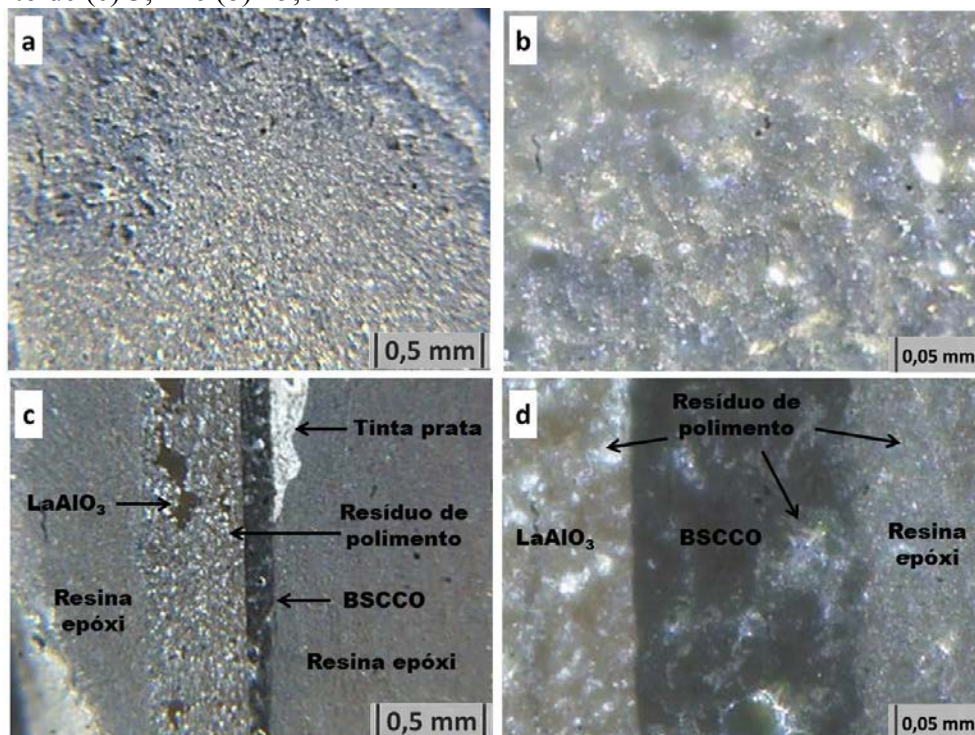


Fonte: O próprio autor

Na Figura 39 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia óptica da amostra B23SM840. Na imagem da Figura 39 (a) é possível verificar uma distribuição relativamente homogênea do material sobre o substrato mais ao centro da figura e uma região não homogênea, principalmente, na parte superior da imagem. No entanto, embora tenha apresentado tal característica, um bom recobrimento do substrato pode ser observado na Figura 39 (b). A Figura 39 (c) e (d) permite dimensionar a espessura do filme e um aumento significativo se comparado a todas as demais amostras, pode ser observado. Esse aumento pode ser atribuído ao fato de ter sido utilizado uma quantidade maior de material e, também, ao fato de que a fração de amostra utilizada nessas análises, uma região da borda da amostra, a qual não apresentou homogeneidade na superfície como discutido anteriormente.



**Figura 39** – Imagem da amostra B23SM840 obtida por microscopia óptica mostrando a superfície do filme com aumento de (a) 3,2x e (b) 25,0x e a espessura do filme com aumento de (c) 3,2x e (b) 25,0x.



Fonte: O próprio autor

Embora seja razoável esperar uma proporcionalidade entre a espessura do filme obtido e a quantidade de material utilizado em cada amostra, esta não se apresentou de forma linear. Isto se deve, principalmente, à diferença de tamanho e forma dos substratos utilizados, criando assim, uma dificuldade de padronização da espessura dos filmes.

Os resultados obtidos através da microscopia óptica indicam que os materiais e os procedimentos utilizados se mostraram bastante eficazes no que se refere à obtenção de filmes do sistema BSCCO tratados termicamente utilizando forno de micro-ondas doméstico.

#### 4.2.2 Difração de Raios-X

A técnica de DRX foi utilizada para identificar as possíveis fases presentes nas amostras através da indexação dos picos cristalográficos das curvas. Para tal, foi utilizado o *Software X'Pert High Score*, versão 1.0 produzido por *Philips Analytical*, e, para identificar as principais fases supercondutoras, as seguintes cartas cristalográficas foram utilizadas: 48-0603 <sup>[83]</sup> para a fase 2201 ( $Bi_{2.0}Sr_{2.0}Cu_{1.0}O_{6.0}$ ), 80-2029 <sup>[84]</sup> para a

fase 2212 ( $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{1.8}Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_{8.716}$ ) e 42-0514<sup>[85]</sup> para a fase 2223 ( $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_{2.0}Ca_{2.0}Cu_{3.0}O_x$ ). Para as fases secundárias, as seguintes cartas cristalográficas foram utilizadas: 24-0207<sup>[86]</sup> para a fase  $Ca_2PbO_4$ , 82-1983<sup>[87]</sup> para a fase  $Bi_2CaO_4$ , 71-2295<sup>[88]</sup> para a fase  $CaCu_2O_3$  e 48-0922<sup>[89]</sup> para fase 1112 ( $Bi_{0.96}Pb_{0.24}Sr_{1.0}Ca_{1.0}Cu_{1.6}O_{5+x}$ ).

No intuito de confirmar a composição nominal,  $Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr_2Ca_{1.0}Cu_{2.0}O_{8.0}$ , do pó adquirido comercialmente e utilizado neste trabalho, foi feita a análise de DRX sem nenhum tratamento térmico, cujo resultado é apresentado no difratograma da Figura 40. A indexação dos picos cristalográficos sugere a predominância da fase 2212, além da existência da presença da fase secundária  $Ca_{2.0}Pb_{1.0}O_{4.0}$ . Essa fase é formada em aproximadamente 550°C e sua decomposição ocorre em aproximadamente 820°C para  $CaO$  e  $PbO$ , como indicado na Tabela 3 da página 60. Sua presença é certamente indesejável, pois pode perturbar o alinhamento e o acoplamento das placas supercondutoras características do material em estudo<sup>[73]</sup>. Tal pó foi adquirido comercialmente e as especificações sobre seu processo de produção não constavam na embalagem, uma análise mais detalhada não foi realizada.

Na Figura 40 são mostrados também os difratogramas das amostras B12CM800 e B12SM810. Com relação à amostra B12CM800, é possível verificar pela indexação dos principais picos, a presença das fases 2201 ( $2\theta = 7,22^\circ, 21,74^\circ, 26,09^\circ, 28,9^\circ, 33,15^\circ, 44,1^\circ$  e  $47,05^\circ$ ) e 2212 ( $2\theta = 5,74^\circ, 11,46^\circ, 17,18^\circ, 22,98^\circ, 29,12^\circ, 33,15^\circ, 34,86^\circ, 37,81^\circ, 44,04^\circ, 44,33^\circ, 47,05^\circ, 48,02^\circ$  e  $48,13^\circ$ ). A indicação da presença da fase 2212 está de acordo com a estequiometria do material utilizado para a produção da amostra e também com a faixa de temperatura utilizada no tratamento térmico. Além disso, existe a possibilidade da presença de algumas fases secundárias de difícil confirmação devido ao fato de que alguns de seus picos característicos encontram-se sobrepostos aos das fases supercondutoras previamente citadas.

Originalmente, o pó utilizado para obtenção desta amostra contém a fase secundária  $Ca_{2.0}PbO_4$ , em concordância com os trabalhos de W. Wongng *et al*<sup>[73]</sup> e D. Pandey *et al*<sup>[90]</sup>, fase esta que se decompõe para  $CaO$  e  $PbO$  em aproximadamente 820°C. Nesse caso, embora a temperatura utilizada seja menor que aquela reportada pela literatura, os resultados sugerem que a decomposição tenha ocorrido favorecida pelo tratamento térmico utilizando as micro-ondas. É possível verificar que após a obtenção da amostra, a maioria dos picos característicos da fase secundária  $Ca_2PbO_4$  foram suprimidos, permanecendo apenas um pico posicionado em  $2\theta = 26,18^\circ$ , que pode

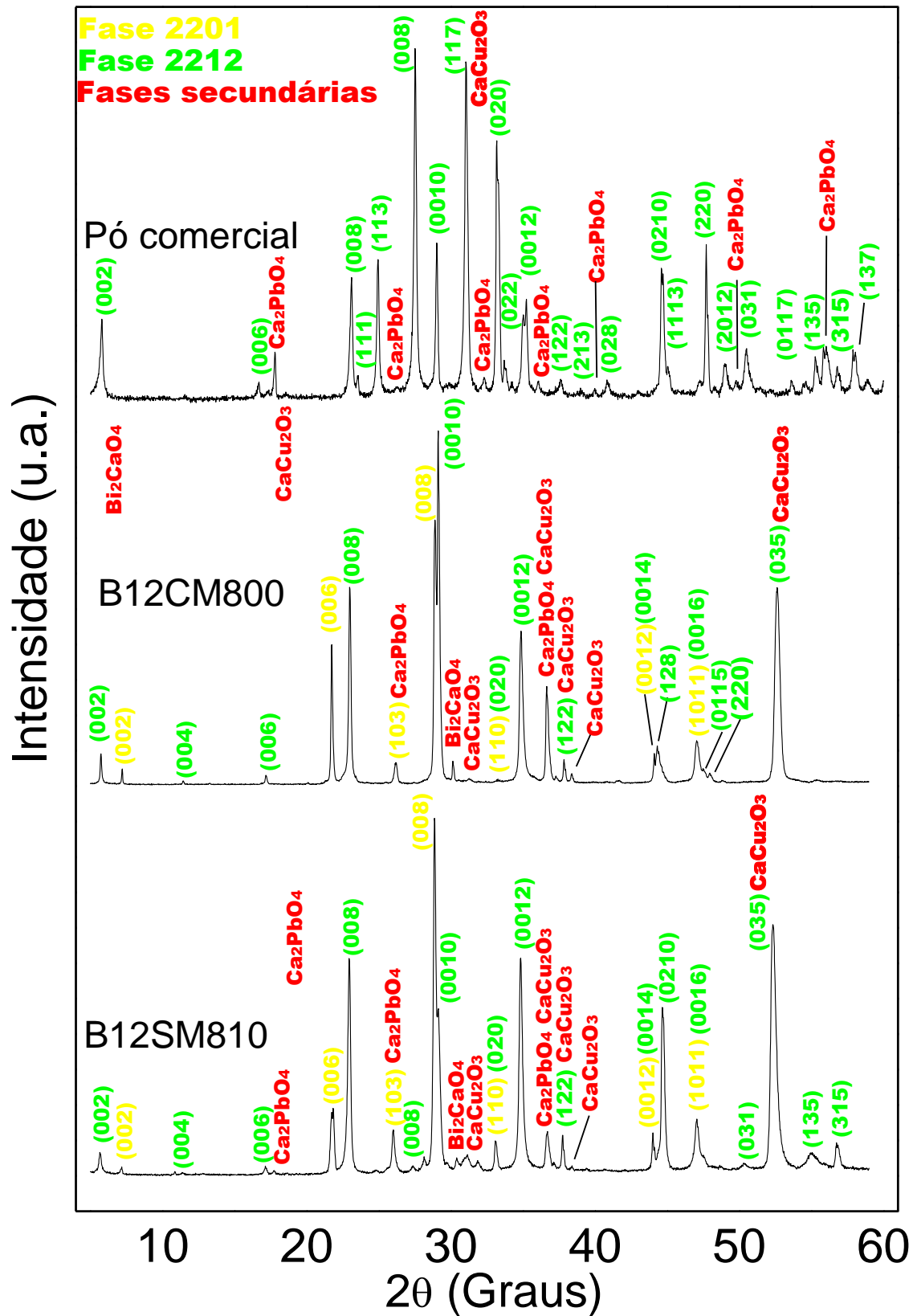


também ser atribuído à fase 2201 e o outro pico em  $2\theta = 36,64^\circ$ , que pode também ser atribuído à fase  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ . Tal fato pode indicar realmente a decomposição da fase  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  para  $\text{CaO}$  e  $\text{PbO}$  em  $800^\circ\text{C}$ .

Verificou-se também a possível formação das fases secundárias  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$  ( $2\theta = 30,16^\circ$ ), e  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 31,34^\circ, 37,84^\circ, 38,38^\circ$  e  $52,62^\circ$ ). Com relação à fase  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ , o fato de ter sido atribuído a ela apenas um pico cristalográfico, tais resultados não são conclusivos. Com relação à fase  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , a possibilidade de formação dessas está descrito na literatura como ocorrendo entre  $650$  e  $700^\circ\text{C}$  tendo suas decomposições a partir de  $860^\circ\text{C}$  [46,73].

Com relação à amostra B12SM810, um resultado semelhante ao da amostra B12CM800 pode ser observado. Apesar de ter sido utilizado material diferente, a estequiometria é a mesma e a temperatura de tratamento térmico foi de  $810^\circ\text{C}$ , tendo sofrido um acréscimo de apenas  $10^\circ\text{C}$ , valor que ainda mantém-se dentro da faixa de temperatura para formação da fase 2212, como descrito na Tabela 4 da página 60. Nesta amostra há indícios da presença da fase secundária  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , pois, além dos dois picos cristalográficos em  $2\theta = 26,18^\circ$  e  $36,64^\circ$ , que podem ser também atribuídos a outras fases como discutido anteriormente, verificou-se o surgimento de um pico cristalográfico em  $2\theta = 17,74^\circ$ , que, apesar da baixa intensidade é característico da fase  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ .

**Figura 40** – Difratoograma de raios-X do pó precursor de BSCCO comercial utilizado na obtenção da amostra B12CM800 e difratogramas de raios-X das amostras B12CM800 e B12SM810 indicando a presença das fases 2201 (■), 2212 (■) e de fases secundárias (■).



Fonte: O próprio autor

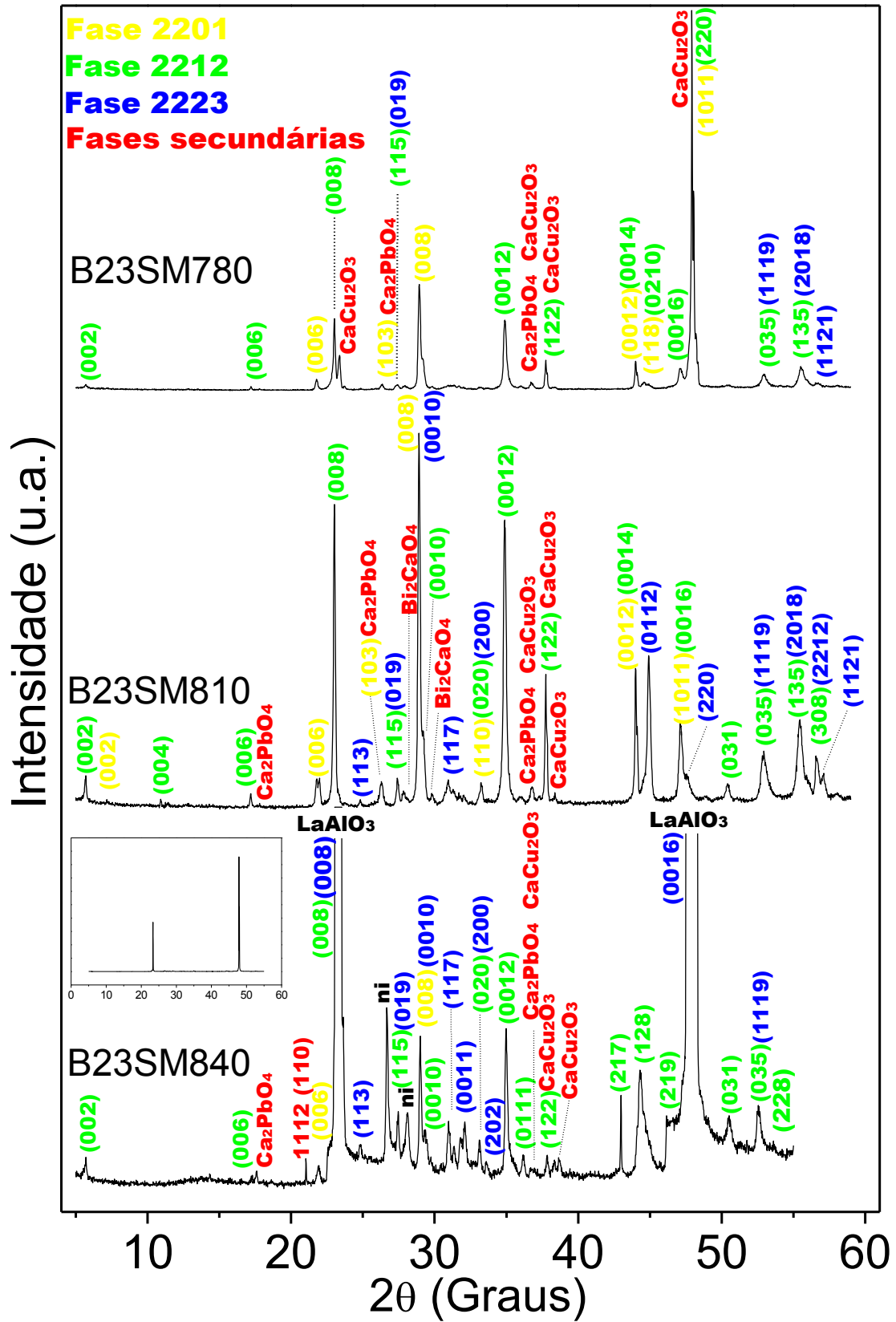
Na Figura 41 são mostrados os difratogramas de raios-X das amostras B23SM780, B23SM810 e B23SM840. A amostra B23SM780 apresentou uma predominância de picos característicos das fases 2201 e 2212, apesar de alguns terem sido suprimidos, se comparado aos difratogramas anteriores (Figura 40). O difratograma desta amostra apresentou picos característicos atribuídos às fases secundárias  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  em  $2\theta = 26,18^\circ$  e  $36,64^\circ$  e  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , em  $2\theta = 23,37^\circ$ ,  $36,73^\circ$ ,  $37,81^\circ$  e  $47,92^\circ$  estando em concordância com as proposições de Majewsky <sup>[46]</sup> e Wongng <sup>[73]</sup> considerando a temperatura utilizada no tratamento térmico. Para produção da amostra B23SM780 foi utilizada como base a estequiometria 2223, no entanto, os resultados obtidos pela DRX indicam a não formação de tal fase. Embora a literatura <sup>[47,48,49]</sup> reporte a possibilidade de obtenção de fases cristalinas de materiais cerâmicos tratando-os em forno de micro-ondas em temperaturas menores que aquelas utilizadas em fornos convencionais, tal hipótese não ocorreu nessa amostra. Possivelmente a diferença de temperatura, da ordem de  $60^\circ\text{C}$  abaixo da necessária, não tenha sido suficiente para formação da fase 2223 e a decomposição das fases secundárias.

O difratograma de raios-X da amostra B23SM810 indicou notoriamente, pela indexação dos picos cristalográficos, a presença das fases 2201 e 2212. Porém, apesar do tratamento térmico ter sido realizado em apenas  $810^\circ\text{C}$ , cerca de  $30^\circ\text{C}$  abaixo da temperatura necessária para obtenção da fase 2223 há a possibilidade da sua formação. Isso se justifica pelo fato de que existem alguns picos que são característicos da fase 2223 situados em  $2\theta = 44,87^\circ$ ,  $47,48^\circ$  e  $57,16^\circ$ , apesar de existir alguns picos cristalográficos em  $2\theta = 27,40^\circ$ ,  $28,92^\circ$ ,  $33,41^\circ$ ,  $37,84^\circ$ ,  $38,38^\circ$ ,  $52,92^\circ$ ,  $55,40^\circ$  e  $56,56^\circ$  que podem ser atribuídos também às outras fases como 2201 e 2212,. No que se refere às fases secundárias, foi observado apenas o surgimento de um pico cristalográfico em  $2\theta = 27,82^\circ$  atribuído à fase  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ .

No difratograma de raios-X da amostra B23SM840 foram observados dois picos cristalográficos de alta intensidade em  $2\theta = 23,34^\circ$  e  $47,86^\circ$  (ver *inset* da figura), os quais esconderam a presença dos demais picos. Tais picos foram atribuídos a uma pequena região da amostra, não mostrada nas imagens de microscopia óptica, onde parte do substrato de  $\text{LaAlO}_3$  encontrava-se exposto, não tendo sido coberto com o BSCCO. O fato do  $\text{LaAlO}_3$  ser altamente cristalino, justifica a alta intensidade dos referidos picos. No entanto, para identificação dos demais picos presentes foi feita uma ampliação do difratograma. É possível verificar que não houve a presença de picos característicos da fase 2201, a destacar em  $2\theta = 7,22^\circ$  e  $21,74^\circ$  presentes nos difratogramas anteriores.

Diversos picos cristalográficos foram identificados e atribuídos à fase 2212, sugerindo a sua presença na amostra. Às fases secundárias  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  e  $\text{CaCuO}_3$  foram atribuídos os picos cristalográficos em  $2\theta = 17,60^\circ$  e  $36,67^\circ$ , respectivamente, que embora sendo os únicos de tais fases no difratograma, indicam a possibilidade da presença das mesmas na amostra. Um pico em  $2\theta = 21,04^\circ$  foi atribuído à fase Bi-1112 e outros picos cristalográficos em  $2\theta = 26,66^\circ$  e  $28,12^\circ$  não foram identificados (NI). Os picos cristalográficos em  $2\theta = 17,30^\circ$ ,  $24,78^\circ$ ,  $29,00^\circ$ ,  $30,98^\circ$ ,  $32,10^\circ$  e  $33,60^\circ$  foram atribuídos à fase 2223 o que indica a presença desta na amostra. Além disso, alguns picos se mostraram superpostos nas cartas cristalográficas e, devido à dificuldade na separação e identificação foram indicados como podendo ser pertencentes tanto à fase 2212 quanto à fase 2223. A alta intensidade dos picos atribuídos ao  $\text{LaAlO}_3$  pode ter encoberto picos pertencentes tanto à fase 2212 quanto à fase 2223.

**Figura 41** – Difratogramas de raios-X das amostras B23SM780, B23SM810 e B23SM840 indicando a presença das fases 2201 (■), 2212 (■), 2223 (■) e de fases secundárias (■).



Fonte: O próprio autor

Foram estimados os tamanhos médios,  $D$ , dos cristalitos de todas as amostras utilizando-se a equação de Debye-Scherrer <sup>[91]</sup>:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (23)$$

onde,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente ( $1,5418 \times 10^{-10}$  m),  $\beta$  é a abertura (em radianos) à meia altura do pico e característico da fase cristalina do material (normalmente considerada como a abertura de uma função Gaussiana), e  $\theta$  é o ângulo do pico mais intenso.

De acordo com a equação, deve-se utilizar o pico mais intenso do difratograma. No entanto, o pico mais intenso de determinado difratograma, pode não corresponder ao mais intenso de outro difratograma, podendo gerar discordância quando comparados os resultados. Sendo assim, foram definidos e utilizados três picos da fase 2201, 2212 e 2223, todos presentes em todos os difratogramas analisados e, então, calcula-se o valor médio. Foram selecionados os picos correspondentes à fase 2201 posicionados em  $2\theta = 17,18^\circ$  (006),  $2\theta = 28,9^\circ$  (008) e  $2\theta = 44,1^\circ$  (0012). Para amostras produzidas a partir da estequiometria 2212, foram escolhidos os picos posicionados em  $2\theta = 5,74^\circ$  (002),  $2\theta = 22,98^\circ$  (008) e  $2\theta = 34,86^\circ$  (0012) ambos correspondentes à fase 2212 e para amostras produzidas a partir da estequiometria 2223, foram escolhidos os picos posicionados em  $2\theta = 5,74^\circ$  (002),  $2\theta = 33,19^\circ$  (020) e  $2\theta = 34,86^\circ$  (0012) ambos correspondentes à mesma fase. Foram escolhidos os picos correspondentes à fase 2223 posicionados em  $2\theta = 27,47^\circ$  (019),  $2\theta = 31,02^\circ$  (117) e  $2\theta = 33,19^\circ$  (200).

Os parâmetros necessários foram obtidos através do ajuste dos picos por uma função gaussiana e estão dispostos na Tabela 5. Tais valores indicam que na amostra B12CM800 o valor médio dos cristalitos para a fase 2212 foi de  $536 \pm 163$  Å e nas mesmas condições o valor médio obtido para o pó utilizado na produção da mesma foi de  $343 \pm 87$  Å. Tais resultados indicam que o tratamento térmico com micro-ondas induziu a coalescência entre os cristalitos, aumentando assim o tamanho médio dos mesmos, embora esses valores encontrem-se dentro do erro experimental.

**Tabela 5** – Tamanho médio (D) dos cristallitos.

Fase	Orientação cristalina	Pó	Tamanho dos cristallitos (Å)				
			B12CM800	B12SM810	B23SM780	B23SM810	B23SM840
2201	006		694	331	540	168	
	008		600	502	479	530	
	0012		626	689	885	550	
	Vr. médio		640 ± 40	507 ± 146	635 ± 179	416 ± 176	
2212	002	380	741	453	635	683	734
	008/020	425	525	410	608	372	544
	0012	223	343	336	393	413	550
	Vr. médio	343 ± 87	536 ± 163	400 ± 48	545 ± 108	489 ± 138	609 ± 88
2223	019					475	537
	117					472	411
	200					372	544
	Vr. médio					440 ± 48	497 ± 61

Comparando o tamanho médio dos cristallitos das amostras produzidas a partir da estequiometria 2212, é possível verificar que a B12CM800 apresentou cristallitos maiores que a amostra B12SM810, tanto para a fase 2212 quanto para a fase 2201. Uma análise sobre essa diferença não pode ser conclusiva, uma vez que a forma de obtenção do pó utilizado para amostra B12CM800 é desconhecida, podendo ser isto, um fator preponderante.

Analisando os resultados das amostras produzidas a partir da estequiometria 2223, é possível verificar que o valor médio dos cristallitos obtidos para a amostra B23SM780 são maiores para a fase 2201 e menores para a fase 2212, podendo ser justificado pela temperatura de tratamento térmico, pois, mesmo sendo maior que a temperatura necessária para a decomposição da fase 2201, esta pode não ter ocorrido por completo. O valor obtido para a amostra da B23SM810 indica uma redução, se comparado aos resultados anteriores, do tamanho médio dos cristallitos da fase 2201. Embora, o tamanho obtido referente à orientação cristalina (006) seja significativamente menor que os demais, tal redução pode ser justificada pela decomposição da fase 2201 para formação da fase 2212, o que pode ser confirmado pelos maiores valores de cristallitos da fase 2212. Foi estimado também o tamanho médio dos possíveis cristallitos da fase 2223 presentes na amostra. O valor obtido, que foi de  $440 \pm 48$  Å, não pode ser considerado conclusivo, pois, de acordo com a equação de Debye-Scherrer<sup>[91]</sup>, deve-se utilizar os picos de maior intensidade, o que não foi percebido para esta fase.

Os valores obtidos para a amostra B23SM840 foram superiores aos obtidos para as amostras B23SM780 e B23SM810, tanto para a fase 2212, presente em ambas, quanto para a fase 2223 presente apenas na última, embora tais valores encontrem-se na faixa do erro experimental. Além disso, o fato de não terem sido identificados picos atribuídos à fase 2201, sugere que ocorreu a sua decomposição e a formação da fase 2223, comprovando a efetividade no tratamento térmico utilizando forno de micro-ondas.

Foram determinados os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  a partir a partir dos índices de Miller Bravais ( $h k l$ ) de acordo com a equação (24):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (24)$$

onde,  $d$  é a distância interplanar obtida pela Lei de Bragg.

Para a fase 2201 da amostra B12CM800 foram utilizadas as direções (002), (1011) e (110) e para a fase 2212, as direções (002), (020) e (1122). Para a fase 2201 da amostra B12SM810 foram utilizadas as direções (002), (103) e (110) e para a fase 2212, as direções (008), (0210) e (308). Para a fase 2201 da amostra B23SM780 foram utilizadas as direções (008), (103) e (118) e para a fase 2212, as direções (008), (035) e (220). Para a fase 2201 da amostra B23SM810 foram utilizadas as direções (0012), (110) e (1011), para a fase 2212, as direções (008), (135) e (308) e para a fase 2223, as direções (0012), (2018) e (2212). Para a fase 2212 da amostra B23SM840 foram utilizadas as direções (002), (015) e (217), para a fase 2223, as direções (200), (202) e (113). Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6** – Parâmetros de rede das amostras de BSCCO tratadas em diferentes temperaturas.

Fase	Parâmetros	B12CM800	B12SM810	B23SM780	B23SM810	B23SM840
2201	A	3,82 Å	3,88 Å	3,93 Å	3,91 Å	
	B	3,79 Å	3,77 Å	3,71 Å	3,77 Å	
	C	24,47 Å	24,61 Å	24,66 Å	24,68 Å	
2212	A	5,44 Å	5,34 Å	5,34 Å	5,38 Å	5,36 Å
	B	5,36 Å	5,37 Å	5,39 Å	5,32 Å	5,37 Å
	C	30,77 Å	30,99 Å	30,88 Å	30,88 Å	30,99 Å
2223	A				5,58 Å	5,41 Å
	B				5,25 Å	5,18 Å
	C				37,02 Å	37,10 Å



Os resultados indicam que a fase 2201 apresenta simetria ortorrômbica, caracterizada pela discrepância de valores entre os parâmetros  $a$  e  $b$ . Essa simetria diverge daquela proposta por Torrance et al <sup>[83]</sup>, utilizado como referência em toda discussão acerca da DRX para essa fase. Embora haja divergência na simetria, os valores aqui apresentados para  $a$ ,  $b$  e  $c$  se apresentam próximos daqueles propostos por Torrance et al <sup>[83]</sup>, no entanto,  $a$  e  $b$  divergem significativamente daqueles propostos por Matheis et al <sup>[41]</sup>.

De acordo com os resultados, a fase 2212 apresenta simetria ortorrômbica em todas as amostras, cujos valores estão de acordo com aqueles reportados por Bordet et al <sup>[42]</sup> e A. Sequeira et al <sup>[84]</sup>. Não foi identificada nenhuma influência significativa da temperatura e do tempo de tratamento térmico nos resultados obtidos. Os parâmetros obtidos para a fase 2223 presente nas amostras B23SM810 e B23SM840, estão próximos daqueles reportados por Pandey et al <sup>[43]</sup> e por Yakhmi et al <sup>[85]</sup>.

Verificou-se um significativo aumento do parâmetro de rede  $c$  entre as fases 2201, 2212 e 2223. Este aumento é esperado, haja visto, que, a partir da fase 2201, há a inserção de um plano de CuO e de um plano Ca adicionais, como discutido no item 1.3.2.

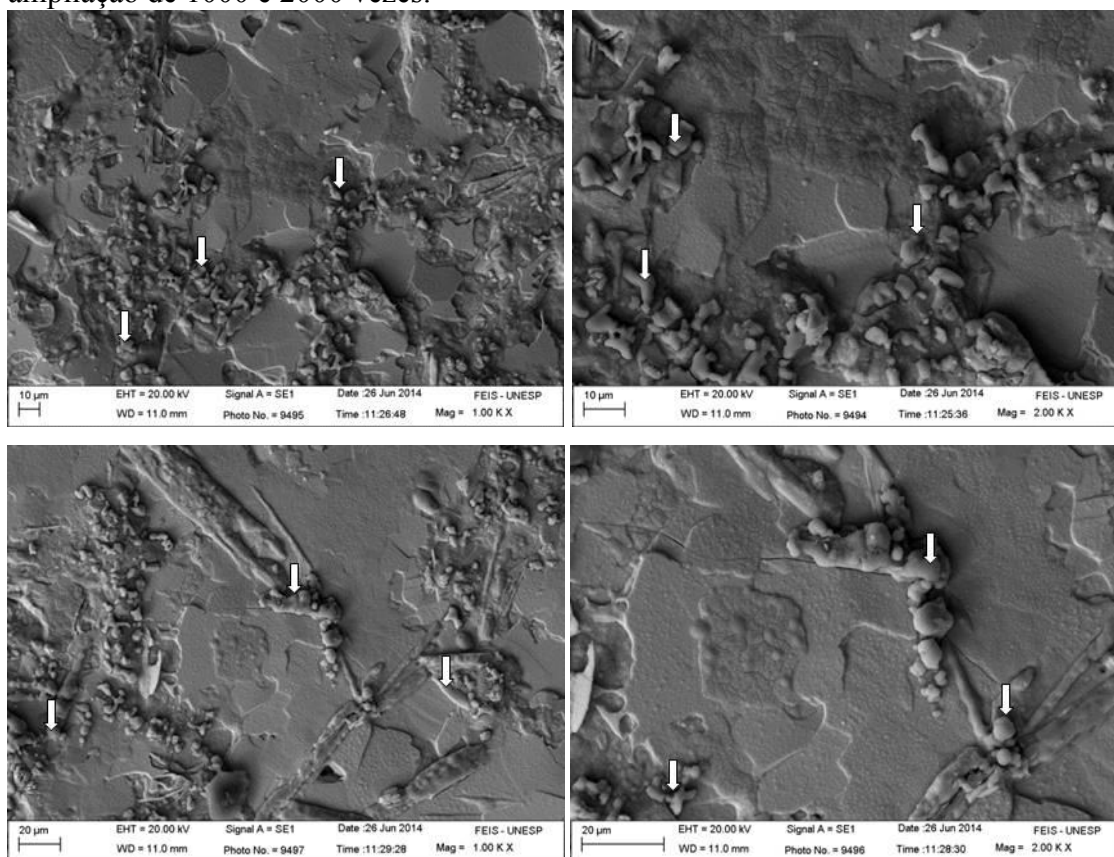
#### 4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As propriedades morfológicas das amostras foram obtidas através de micrografias utilizando a técnica de MEV cujos resultados são apresentados a seguir.

Na Figura 42 mostradas imagens obtidas em diferentes regiões da amostra B12CM800 com ampliações de 1000 e 2000 vezes. É possível observar que houve preferencialmente a formação de estruturas na forma de placas, características do material em estudo <sup>[91]</sup>, cujas dimensões máximas aparentam ser da ordem de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . Além disso, ocorreu também a formação de estruturas granulares não desejadas (algumas indicadas com setas), ricas em Ca e Sr a partir das fases  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  e  $(\text{Sr,Ca})\text{CuO}_2$ , formadas em  $550^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ , respectivamente, cujas decomposições ocorrem apenas em temperatura superiores a  $800^\circ\text{C}$ . Embora, não mostrado neste trabalho, foi feita análise de EDX sobre essas estruturas para confirmação da presença dos citados elementos. No entanto, mesmo com a formação de tais estruturas não desejadas, previstas nas análises de DRX, ocorreu a conectividade entre os cristalitos que formam os grandes grãos observados na forma placas. Ressalta-se que neste estudo

está sendo considerada a classificação utilizada por Cullity e Stock <sup>[91]</sup>, ou seja, cristalitos são pequenos cristais individuais e grãos são formados pelo aglomerado de cristalitos.

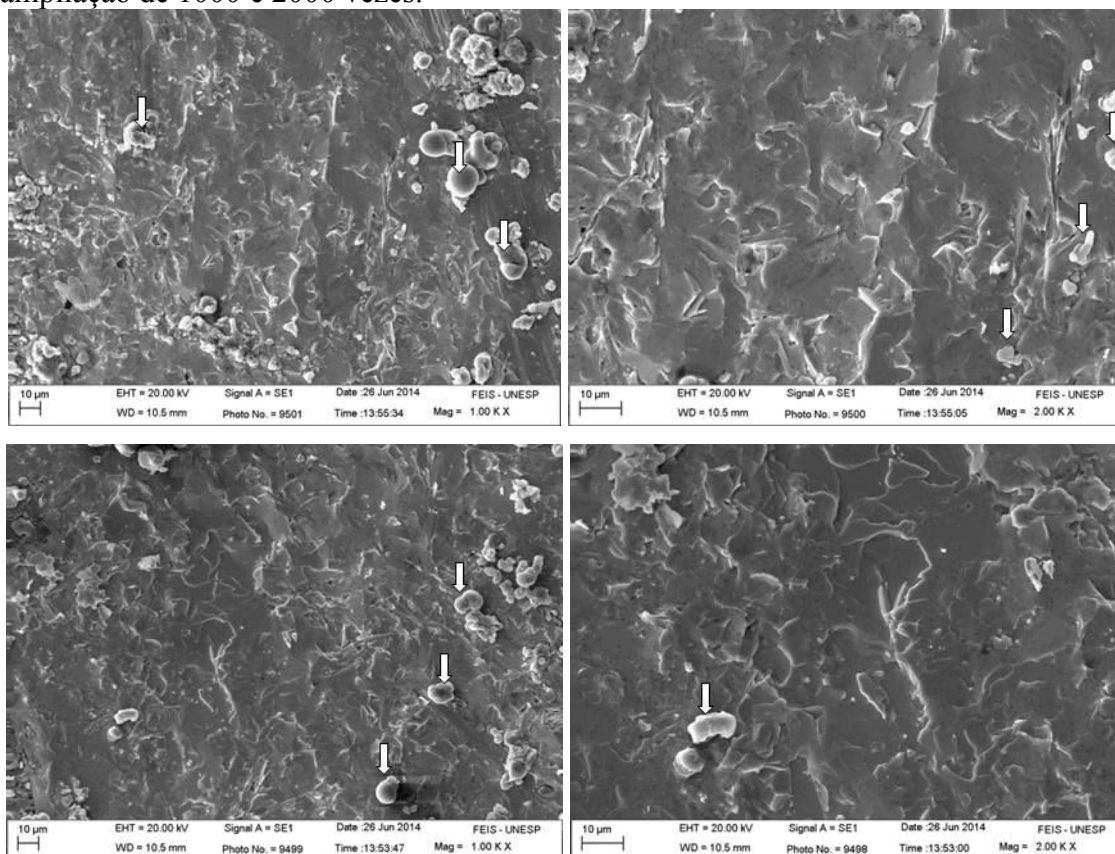
**Figura 42** – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B12CM800, com ampliação de 1000 e 2000 vezes.



Fonte: O próprio autor

Na Figura 43 são mostradas imagens obtidas em diferentes regiões do filme B12SM810, com ampliação de 1000 e 2000 vezes. Estas se assemelham àquelas obtidas para a amostra B12CM800 com relação à formação de estruturas granulares não desejadas ricas em Ca e Sr (algumas indicadas com setas). No entanto, embora tenha ocorrido a formação de estruturas na forma de placas, cujas dimensões máximas são da ordem de  $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ , essas não se mostraram tão definidas quanto na amostra anterior. Considerando que a estequiometria dos materiais utilizados para a produção de ambos os filmes é a mesma, atribui-se a diferença nessas propriedades estruturais à origem do material utilizado, uma vez que, embora tenha ocorrido uma variação de  $10^\circ\text{C}$  na temperatura de tratamento térmico, esta ainda se encontra numa faixa onde não ocorrem mudanças drásticas na morfologia e formação de outros compostos.

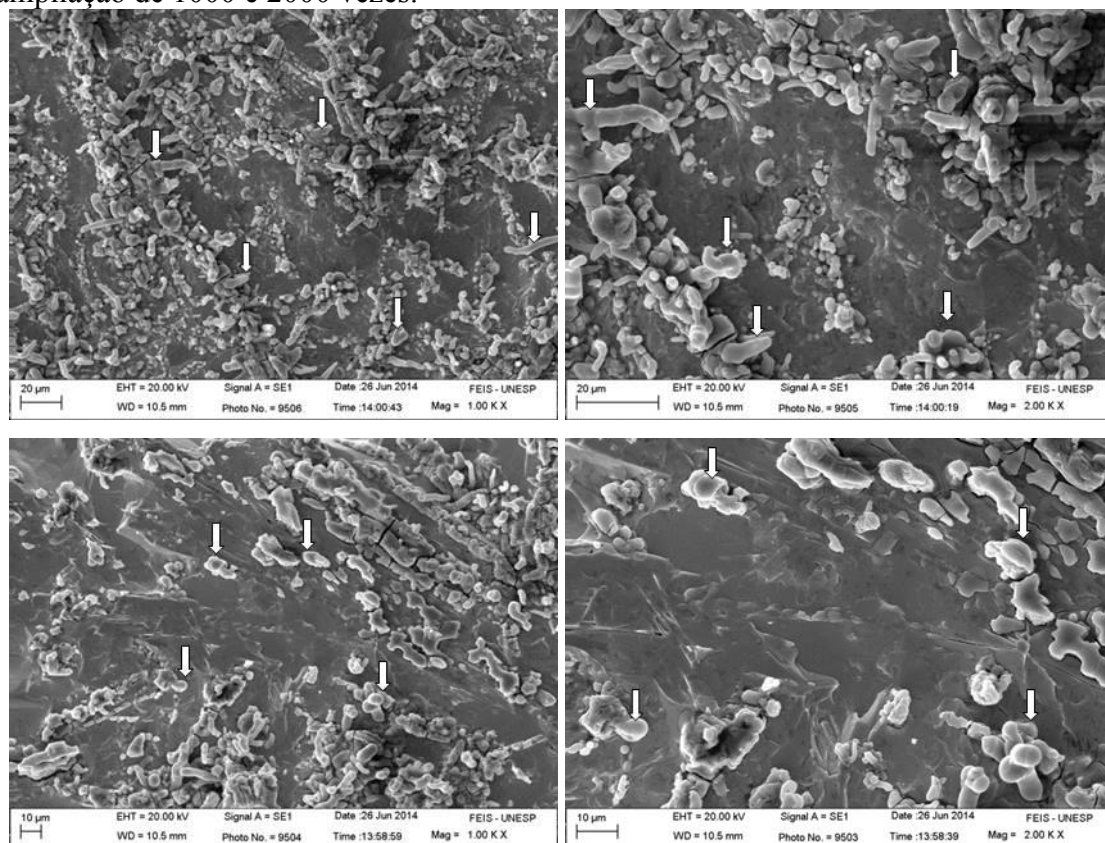
**Figura 43** – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B12SM810, com ampliação de 1000 e 2000 vezes.



Fonte: O próprio autor

Na Figura 44 são mostradas as imagens obtidas em diferentes regiões da amostra B23SM780, com ampliação de 1000 e 2000 vezes. É possível verificar que, embora tenha ocorrido a formação de estruturas na forma de placas cujas dimensões máximas aparentam ser da ordem de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ , a amostra apresenta várias estruturas granulares indesejadas e ricas em Ca e Sr (algumas indicadas com setas). Embora tal amostra tenha sido produzida a partir da estequiometria 2223, a presença significativa de tais estruturas ricas em Ca e Sr se deve basicamente à temperatura de tratamento térmico escolhida.

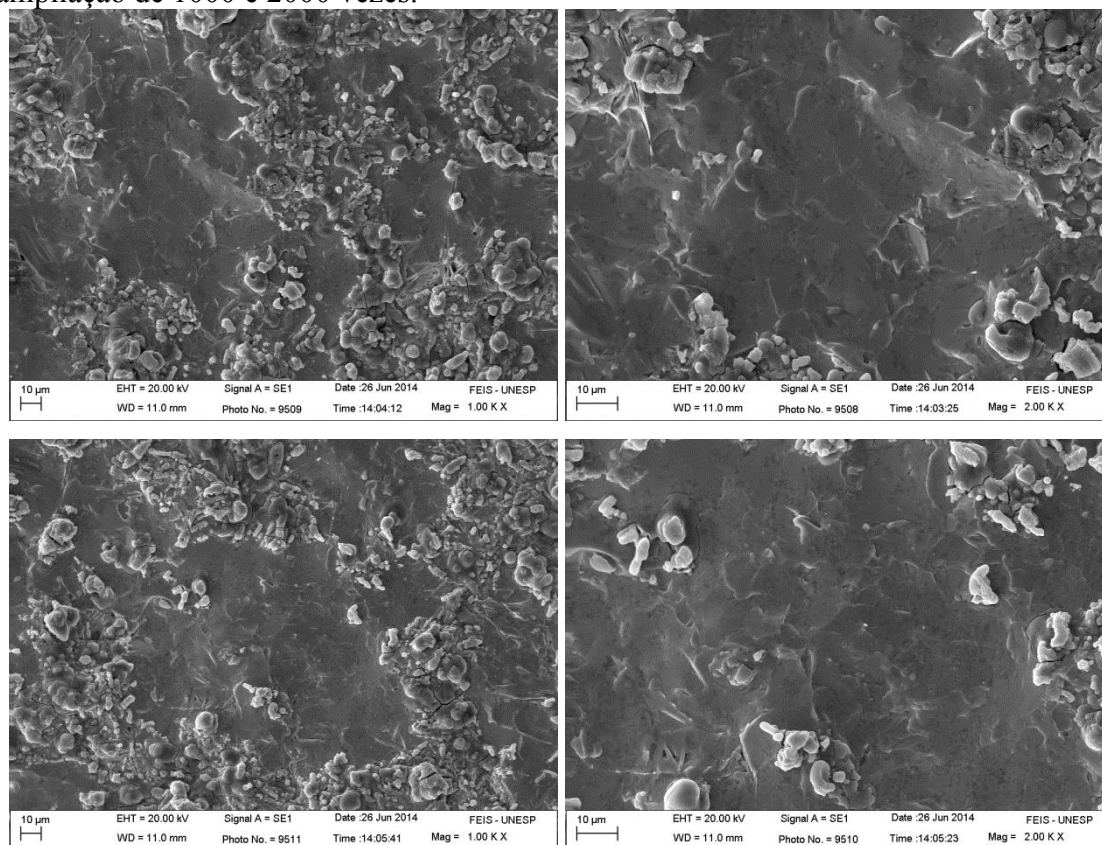
**Figura 44** – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B23SM780, com ampliação de 1000 e 2000 vezes.



Fonte: O próprio autor

Na Figura 45 são mostradas imagens obtidas em diferentes regiões da amostra B23SM810, com ampliação de 1000 e 2000 vezes. As características das imagens obtidas para esta amostra se assemelham muito àquelas obtidas para a amostra B23SM780, cujo material utilizado para produção do filme é o mesmo. As dimensões máximas das estruturas na forma de placas aparentam ser da ordem de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ . Verificou-se uma redução na quantidade de estruturas ricas em Ca e Sr (algumas indicadas com setas). Tal fato, pode ser justificado pela temperatura de tratamento térmico, que se aproximou dos  $820^\circ\text{C}$  na qual ocorre a decomposição da fase  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ .

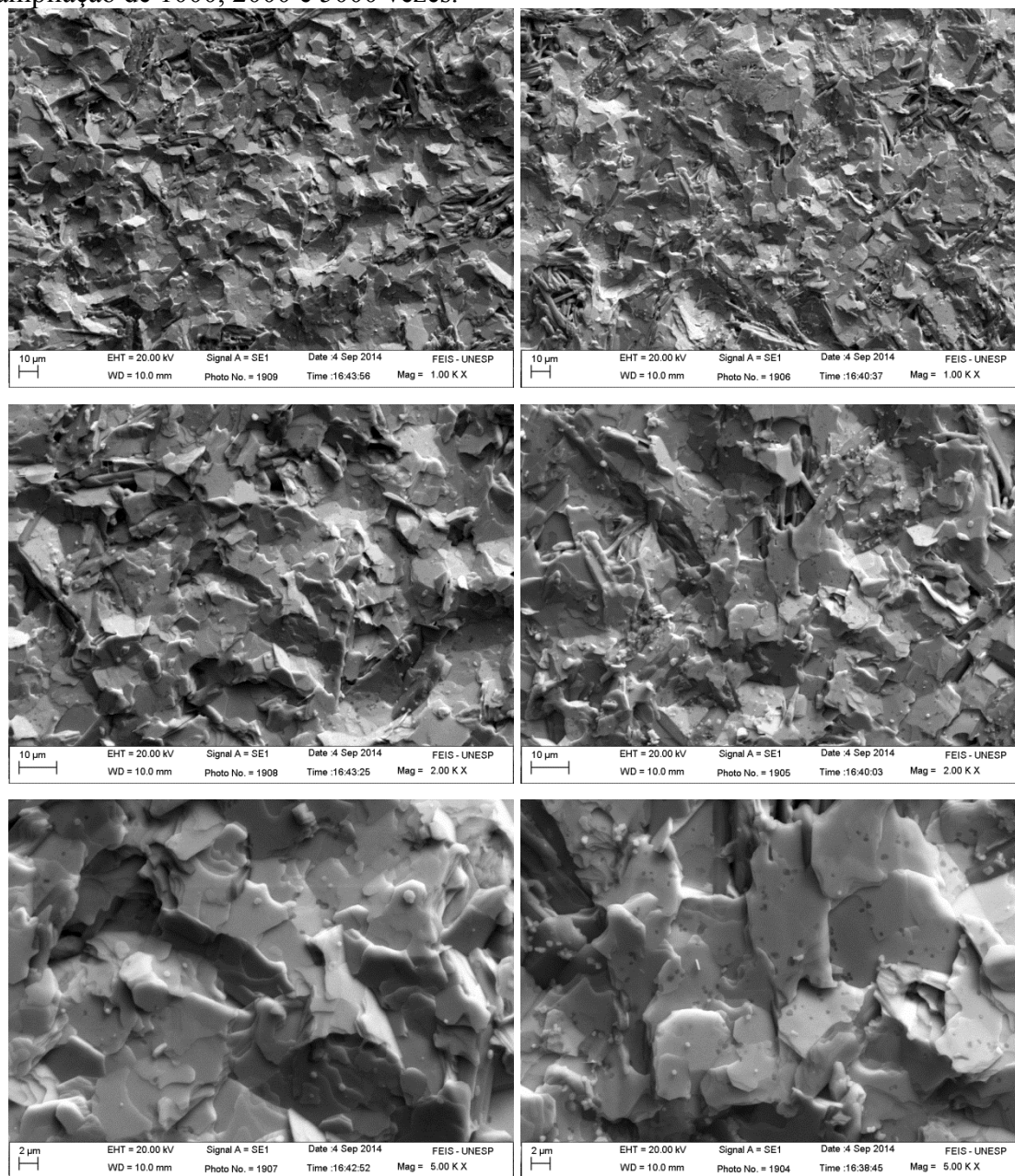
**Figura 45** – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B23SM810, com ampliação de 1000 e 2000 vezes.



Fonte: O próprio autor

Na Figura 46 são mostradas as imagens obtidas em diferentes regiões da amostra B23SM840, com ampliação de 1000, 2000 e 5000 vezes. Estruturas em forma de placas podem ser observadas ao longo de toda a amostra, indicando efetividade no tratamento térmico. No entanto, tais placas aparentam ter dimensões máximas da ordem de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ , significativamente menores que das amostras anteriores. Embora tenha ocorrido tal redução nas dimensões das placas, pode ser observado que este filme praticamente não apresenta a formação de estruturas granulares ricas em Ca e Sr, presente nas demais amostras. Isso indica que a temperatura de tratamento térmico escolhida favoreceu a decomposição dessas fases indesejadas.

**Figura 46** – Imagens de MEV de diferentes regiões da amostra B23SM840, com ampliação de 1000, 2000 e 5000 vezes.

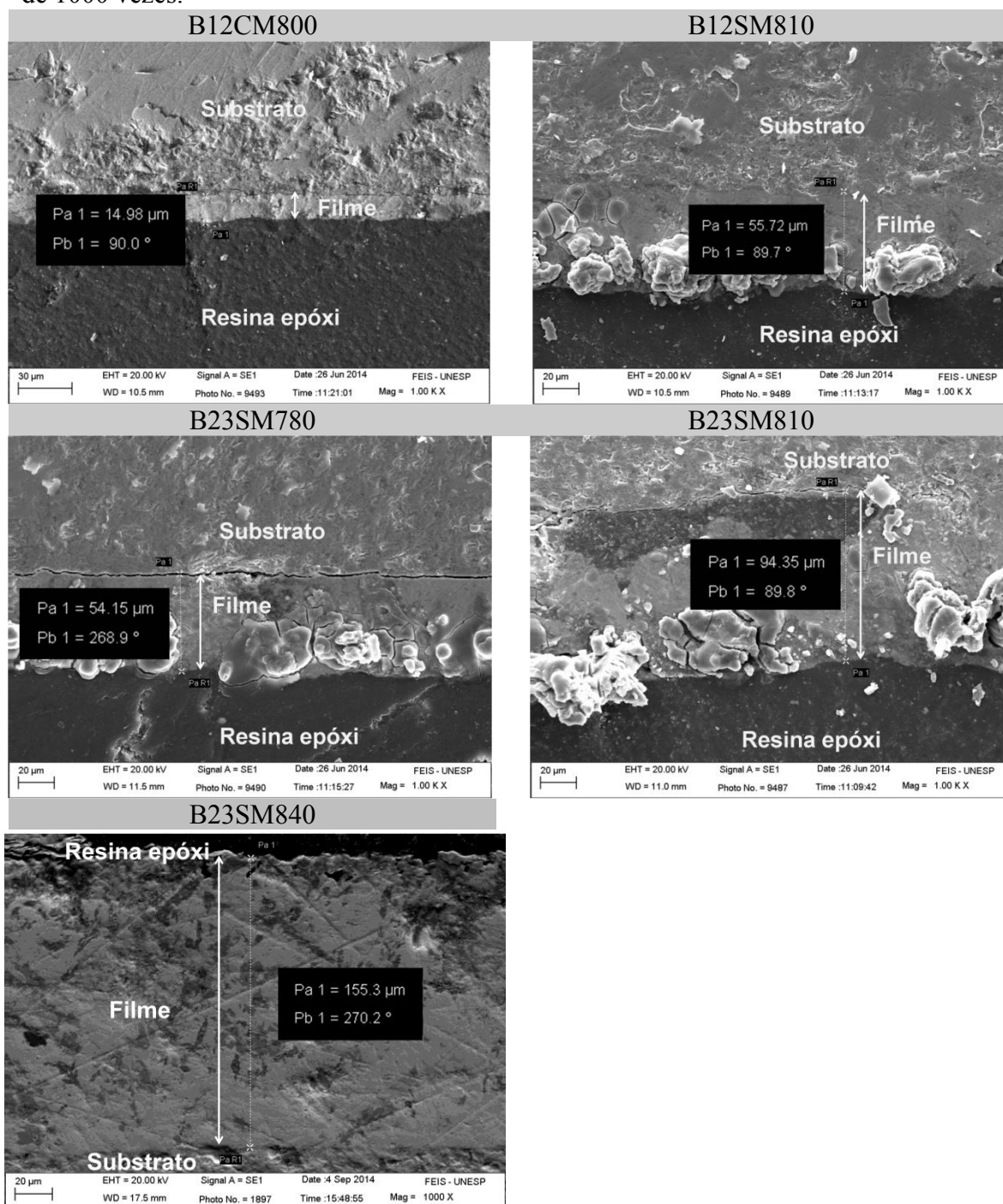


Fonte: O próprio autor

A determinação da espessura do filme é de suma importância, principalmente para análise das propriedades elétricas e magnéticas da amostra. Sendo assim, foram obtidas imagens de MEV e com auxílio do *software* do equipamento foi possível a sua determinação. A Figura 47 ilustra as imagens obtidas com ampliação de 1000 vezes, indicando as respectivas espessuras dos filmes.



**Figura 47** – Imagens de MEV para determinação da espessura dos filmes das amostras B12CM800, B12SM810, B23SM780, B23SM810 e B23SM840 todas com ampliação de 1000 vezes.



Fonte: O próprio autor

Os resultados obtidos das espessuras dos filmes, tanto através da técnica de microscopia óptica, quanto da técnica de microscopia eletrônica de varredura são apresentados na Tabela 7. Verifica-se, ao compará-los, uma alta coerência entre os valores obtidos pelas duas técnicas. Apesar da discrepância entre as espessuras de cada amostra, todas se mantiveram da ordem de algumas dezenas de micrômetros. No caso

da amostra B12CM800, tal discrepância é atribuída à diferença na granulidade do pó utilizado, uma vez que uma menor quantidade de material era aspergida sobre o substrato durante o peneiramento, o que pode ser confirmado pelo mau recobrimento do substrato como indicado na Figura 35. Com relação às demais amostras, tal discrepância se deve à falta de padrão no tamanho e formato dos substratos utilizados, gerando dificuldade no controle da relação massa/espessura.

**Tabela 7** – Espessuras dos filmes, obtidas através de uma microscopia óptica e de uma MEV.

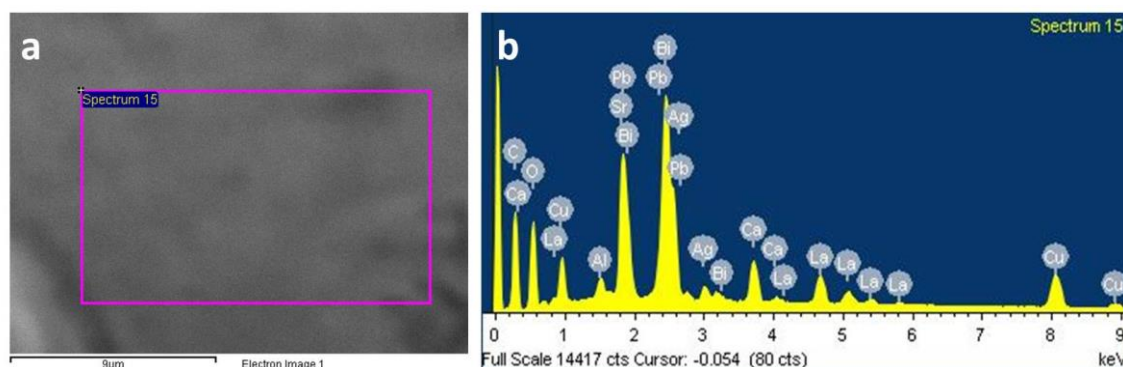
Amostra	Microscopia óptica	MEV
B12CM800	14,60 $\mu\text{m}$	14,98 $\mu\text{m}$
B12SM810	54,20 $\mu\text{m}$	55,72 $\mu\text{m}$
B23SM780	53,80 $\mu\text{m}$	54,15 $\mu\text{m}$
B23SM810	87,50 $\mu\text{m}$	94,35 $\mu\text{m}$
B23SM840	150,00 $\mu\text{m}$	155,30 $\mu\text{m}$

#### 4.2.4 Energia dispersiva de raios-X

A técnica de energia dispersiva de raios-X, EDX, foi utilizada para determinar a composição nominal das amostras. Foram obtidos dois conjuntos de resultados. O primeiro consistiu do posicionamento do filme perpendicular ao plano da superfície do equipamento, tal como ilustrado na Figura 47, fazendo uma alta ampliação. A proposta desta ampliação, ilustrada na Figura 48 (a), está vinculada à ideia de verificar a composição na região interna do filme associada à possibilidade de eliminar possíveis contribuições do substrato e/ou da resina epóxi nos resultados. Um espectro padrão obtido durante análises de EDX é ilustrado na Figura 48 (b). Apesar da alta ampliação, alguns picos característicos do alumínio (Al), do lantânio (La) e da prata (Ag) estão presentes, sendo os dois primeiros provenientes do substrato e o último da tinta prata utilizada no contato entre a amostra e o porta amostra. Com intuito de obter resultados mais confiáveis, foram realizadas análises em três diferentes posições, prevalecendo a estequiometria obtida a partir da média aritmética entre elas. Além disso, não foi considerado o oxigênio nos cálculos estequiométricos, uma vez que não houve controle deste durante o processo de produção dos filmes.



**Figura 48** – (a) Imagem padrão obtida durante análise de EDX e (b) Espectro padrão obtido durante análise de EDX.



Fonte: O próprio autor

As estequiometrias obtidas após análises de EDX no interior dos filmes estão dispostas na Tabela 8. Os resultados indicam a predominância da fase 2212 com uma pequena deficiência de Pb no interior da amostra B12CM800. Esse resultado está dentro daquele esperado quando considerada a estequiometria do material utilizado na produção da amostra, assim como para a temperatura de tratamento térmico. No interior da amostra B12SM810 predomina uma estequiometria que se aproxima da fase 2212, porém esta se apresenta com um pequeno excesso de Bi e uma pequena deficiência de Cu. No interior das amostras B23SM780 e B23SM810 a estequiometria predominante é a 2212. Embora tenham sido produzidas a partir da estequiometria 2223, a temperatura de tratamento térmico escolhida se mostrou insuficiente para a formação da fase desejada. A estequiometria do interior da amostra B23SM840 está próxima à 2223, indicando que a temperatura de tratamento térmico se mostrou adequada para a formação da fase. Tais resultados, considerando as faixas de temperaturas utilizadas nos tratamentos térmicos, eram esperados e estão de acordo, parcialmente, com aqueles discutidos nas análises de DRX. Embora nas análises de DRX tenha sido discutida a possibilidade da presença de outras fases, discutiu-se também a questão da superposição de picos cristalográficos, que poderiam interferir de forma significativa. Ressalta-se que os resultados obtidos através da técnica de DRX foram de regiões mais superficiais da amostra e eventuais perdas de materiais mais voláteis podem interferir nos resultados.

**Tabela 8** – Estequiometria de todas as amostras obtida pelas análises de EDX no interior dos filmes.

Amostra	Elemento químico				
	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
B12CM800	1,49 ± 0,29	0,18 ± 0,03	2,01 ± 0,02	1,20 ± 0,12	2,12 ± 0,16
B12SM810	2,28 ± 0,32	0,44 ± 0,09	1,82 ± 0,19	1,26 ± 0,63	1,33 ± 0,15
B23SM780	1,81 ± 0,07	0,32 ± 0,03	1,85 ± 0,02	1,12 ± 0,10	1,90 ± 0,01
B23SM810	1,98 ± 0,10	0,36 ± 0,00	1,89 ± 0,01	1,10 ± 0,03	1,67 ± 0,06
B23SM840	1,81 ± 0,09	0,33 ± 0,03	2,11 ± 0,03	1,94 ± 0,11	2,80 ± 0,06

O segundo conjunto de resultados consistiu do posicionamento do filme paralelo ao plano da superfície do equipamento, de maneira que se obtiveram resultados superficiais das amostras. As estequiometrias obtidas pelas análises de EDX de todas as amostras estão dispostas na Tabela 9, tendo sido utilizado, neste caso, quatro regiões distintas, prevalecendo a média aritmética entre elas.

A amostra B12CM800 apresentou, conforme esperado, estequiometria da fase 2212, tendo sido verificado quantidades levemente superiores de Sr. Além disso, foi verificado uma deficiência de Pb, justificado pela alta volatilidade que o mesmo apresenta à temperatura utilizada no tratamento térmico.

A amostra B12SM810 apresentou, embora com pequena discrepância, estequiometria da fase 2212. Tal discrepância, refere-se a um pequeno excesso de Sr e à deficiência de Bi e Pb, sendo, neste último caso, justificado pela volatilidade dos elementos.

Os resultados das análises da amostra B23SM780 sugerem a formação preferencial da fase 2212. Porém, além das deficiências de Bi e Pb discutidas anteriormente, foi observado um excesso significativo de Ca. Tal excesso é justificado pela presença de fases secundária ricas em Ca e das estruturas que se formaram na superfície da amostra, conforme ilustrado na Figura 44.

A amostra B23SM810 também apresentou deficiência de Bi e Pb, além de um significativa discrepância de Ca e Cu. A quantidade superior de Ca é atribuída às estruturas ricas em Ca que se formaram ao longo de toda superfície da amostra, podendo ser visualizado na Figura 45. Ao término do processo de tratamento térmico da amostra B23SM810 verificou-se a formação, na borda do substrato, de pequenos pontos de coloração verde. Devido à semelhança na coloração, acredita-se que tais pontos sejam ricos em CuO, justificando a ausência de Cu na superfície desta amostra. Ressalta-se que não foi feito um estudo para entender a formação de tais pontos, haja

vista, que não ocorreu com as demais amostras e que não foram, por motivos técnicos, realizadas análises para comprovar a presença de CuO.

Uma estequiometria muito próxima daquela esperada para a fase 2223 foi obtida para a amostra B23SM840. Semelhantemente foi verificada uma deficiência de Bi, Pb e Sr. Porém, considerando a estequiometria obtida, é possível confirmar a presença da fase 2223, sugerindo efetividade na produção desta amostra.

**Tabela 9** – Estequiometrias obtidas pelas análises de EDX das superfícies de todas as amostras.

Amostra	Elemento químico				
	Bi	Pb	Sr	Ca	Cu
B12CM800	$1,74 \pm 0,13$	$0,19 \pm 0,02$	$2,10 \pm 0,06$	$1,01 \pm 0,08$	$1,95 \pm 0,01$
B12SM810	$1,41 \pm 0,45$	$0,15 \pm 0,04$	$2,09 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,09$	$1,90 \pm 0,41$
B23SM780	$1,26 \pm 0,38$	$0,20 \pm 0,03$	$1,94 \pm 0,40$	$1,70 \pm 0,78$	$1,91 \pm 0,09$
B23SM810	$1,27 \pm 0,37$	$0,10 \pm 0,00$	$1,86 \pm 0,18$	$2,21 \pm 0,43$	$1,55 \pm 0,12$
B23SM840	$1,29 \pm 0,39$	$0,19 \pm 0,05$	$1,73 \pm 0,21$	$2,08 \pm 0,76$	$3,02 \pm 0,45$

De maneira geral, os resultados obtidos, embora não sejam significativamente distantes daqueles esperados, justificam-se principalmente pela volatilização de Bi e Pb e pelo excesso de Ca em algumas amostras, devido à formação de estruturas em suas superfícies. Tais argumentos podem ser confirmados ao comparar as quantidades obtidas para tais elementos no interior e na superfície da amostra. Todas as amostras apresentam quantidades maiores de Pb e exceto uma de Bi no interior. O excesso significativo de Ca não foi verificado no interior de nenhuma amostra e observado apenas na superfície das amostras B23SM780 e B23SM810, as quais apresentam maior quantidade de estruturas ricas em Ca.

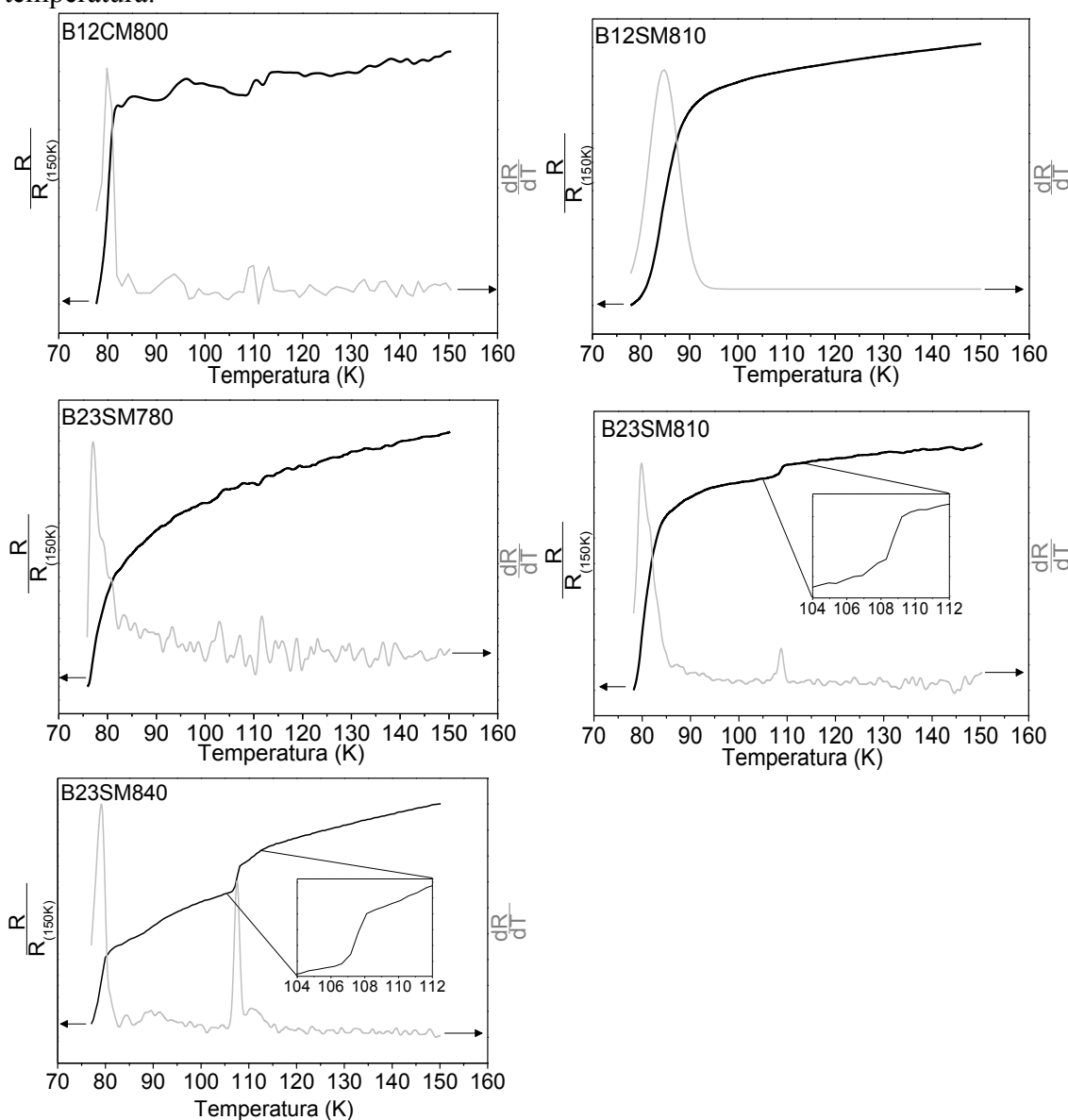
### 4.3 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

As caracterizações elétricas foram realizadas através do método de quatro pontas, obtendo-se a resistência elétrica em função da temperatura,  $R(T)$ , através da qual é possível determinar  $T_c$  da amostra. Além disso, este método permite determinar também a densidade de corrente,  $J_c$ .

### 4.3.1 Resistência elétrica

Medidas de resistência elétrica e a derivada da resistência pela temperatura,  $dR/dT$ , em função da temperatura foram obtidas para todas as amostras e estão ilustradas na Figura 49.

**Figura 49** – Comportamento da resistência elétrica normalizada por 150 K em função da temperatura para as amostras B12CM800, B12SM810, B23SM780, B23SM810 e B23SM840. A curva pontilhada ilustra a derivada da resistência elétrica em função da temperatura.



Fonte: O próprio autor

É possível verificar que no estado normal, i.e., em temperaturas superiores a 110 K, todas as amostras apresentam um decaimento de sua resistência elétrica. Esse

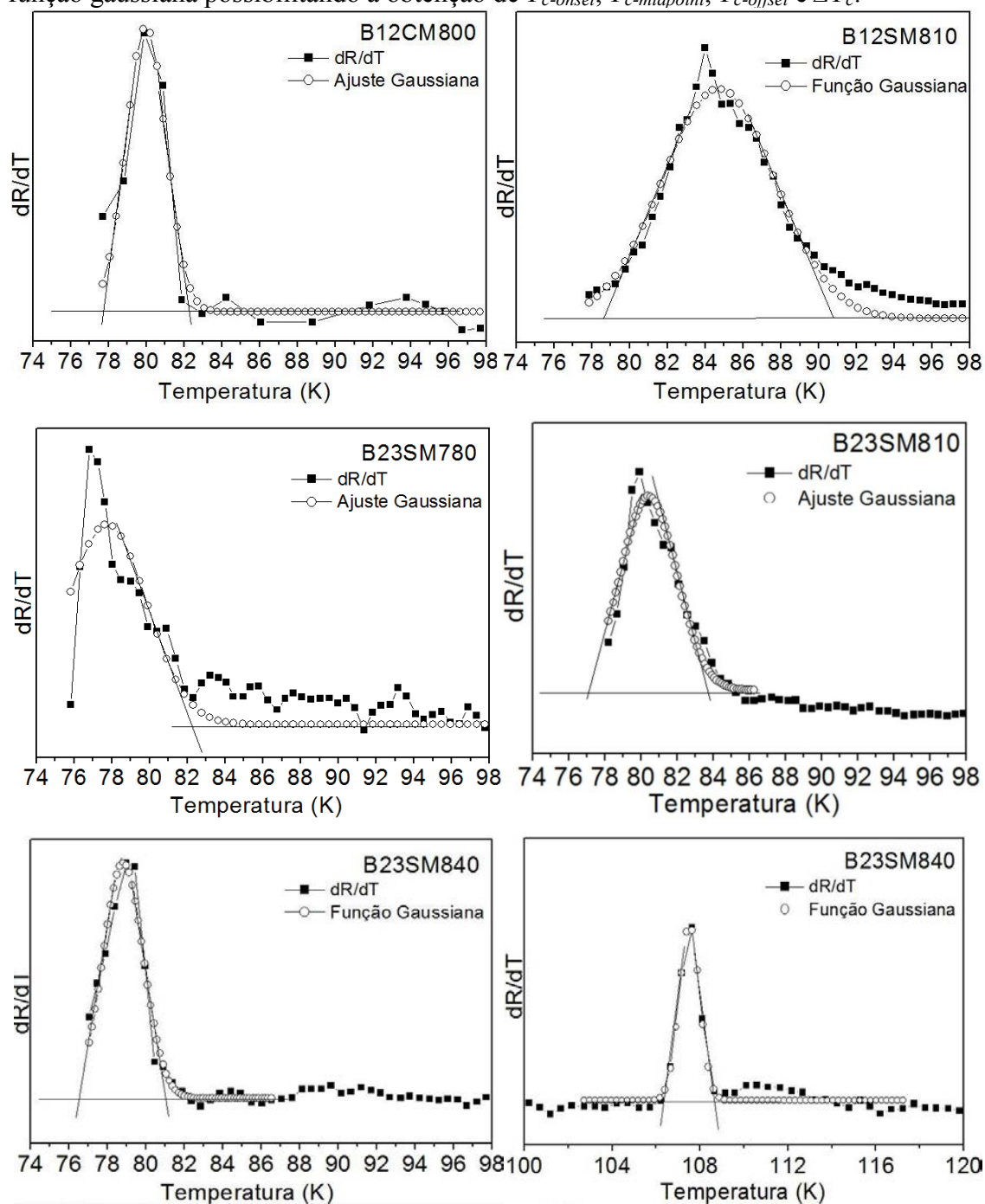
decaimento obedece à regra de Matthiessen, a qual demonstra que a resistividade total, de um material leva em consideração as contribuições das impurezas e dos fônons, sendo este último dependente da temperatura, como pode ser verificado na equação )<sup>[8]</sup>.

$$\rho(T) = \rho_o + \rho_f(T) \quad (25)$$

Ao atingir uma determinada temperatura, ocorre uma queda abrupta em sua resistência para temperaturas menores. Nessa temperatura ocorre a transição do estado normal para o estado supercondutor, ou seja, tal valor é denominado por  $T_{c-onset}$  da amostra. Para confirmação da  $T_{c-onset}$ , bem como da determinação da  $T_{c-midpoint}$ ,  $T_{c-offset}$  e de  $\Delta T_c$ , foi utilizado o método da derivada  $dR/dT$ . Para tal, as curvas  $dR/dT$  foram ajustadas por uma função gaussiana, mostradas na Figura 50.

Os resultados descritos na Tabela 10 sugerem a presença da fase 2212 em todas as amostras, pois, os valores de  $T_{c-onset}$  obtidos neste trabalho estão entre 80 e 90 K, faixa de temperatura que é condizente com aquela reportada na literatura para a fase<sup>[28]</sup>. Entretanto, a amostra B23SM810 apresentou, de forma muito discreta, uma pequena transição em aproximadamente 109,8 K, como pode ser visto no *inset* da Figura 49, podendo inclusive, ser observado um pequeno pico da curva  $dR/dT$  neste ponto. A transição nesta temperatura é característica da fase 2223<sup>[39,48]</sup> e sugere que a estequiometria utilizada na síntese e a temperatura de tratamento térmico escolhidas, foram capazes, de formar a fase, mesmo que em pequena quantidade, corroborando com os resultados observados na DRX. Além disso, uma transição bem mais evidente, em aproximadamente 108 K, foi observada no filme B23SM840, o que evidencia a presença da fase 2223. Tal resultado corrobora com aqueles discutidos nas análises de DRX e EDX. Assim, pode se concluir que houve efetividade na produção da amostra, tanto no que se refere à estequiometria utilizada, quanto aos procedimentos de tratamento térmico.

**Figura 50** – Comportamento de  $dR/dT$  em função da temperatura ajustada por uma função gaussiana possibilitando a obtenção de  $T_{c-onset}$ ,  $T_{c-midpoint}$ ,  $T_{c-offset}$  e  $\Delta T_c$ .



Fonte: O próprio autor

Nos resultados obtidos para cada amostra, a  $T_{c-offset}$  foi considerada como sendo a temperatura onde a resistência atinge valor nulo ou quando a queda da resistência deixa de ocorrer de forma abrupta. Nos resultados obtidos neste trabalho, apenas para a amostra B12SM810 esse valor pareceu ser evidente. Para as demais amostras esta informação só pode ser obtida através da extrapolação de uma curva gaussiana ajustada

aos dados experimentais. Esta impossibilidade se deve ao fato de que o agente refrigerador utilizado foi o nitrogênio, cuja temperatura mínima atingida é de 78 K, ou seja, poderia ainda existir transições abaixo de tal temperatura para essas amostras.

Um parâmetro que pode dar indícios da qualidade da amostra é a  $\Delta T_c$ , ou seja, o intervalo entre o início da transição,  $T_{c-onset}$  e o final da transição,  $T_{c-offset}$ . O tamanho deste intervalo está relacionado à homogeneidade de fase e de acoplamento entre os grãos supercondutores. Quanto menor este intervalo, mais abrupta é a transição e, conseqüentemente, mais homogênea é a amostra. Analisando os resultados ilustrados na Tabela 10 é possível verificar que as amostras B12CM800 e B23SM840 foram as que apresentaram o menor valor de  $\Delta T_c$ , 4,6 K e 4,5 K, respectivamente. A boa qualidade dessas amostras foi evidenciada nas imagens de MEV (Figura 42 e Figura 46) e nas estequiometrias obtidas por EDX (Tabela 8 e Tabela 9), sugerindo a eficiência do tratamento térmico utilizando as micro-ondas nas correspondentes temperaturas. O valor de  $\Delta T_c$  correspondente às transições da fase 2223 foi de 2,3 K para ambas as amostras. Devido a essas transições serem pequenas, tais valores não podem ser considerados conclusivos.

**Tabela 10** – Valores da  $T_{c-onset}$ ,  $T_{c-midpoint}$ ,  $T_{c-offset}$ , e  $\Delta T_c$  de todas as amostras, obtidos pelo método dR/dT.

Amostra	$T_{c-onset}$ (K)	$T_{c-midpoint}$ (K)	$T_{c-offset}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)
B12CM800	82,3	80,0	77,7	4,6
B12SM810	90,8	84,7	78,6	12,2
B23SM780	82,2	77,7	73,2	9,0
B23SM810	84,2	80,5	76,9	7,3
	109,8*	108,7*	107,5*	2,3*
B23SM840	81,0	78,8	76,5	4,5
	108,7*	107,5*	106,4*	2,3*

\*Valores referentes à transição da fase 2223.

### 4.3.2 Densidade de corrente crítica ( $J_c$ )

A  $T_c$  de um material supercondutor é um dos parâmetros de maior importância. No caso do BSCCO, por exemplo, a  $T_c$  das fases 2212 e 2223 apresentam valores superiores à temperatura de liquefação do nitrogênio, podendo ser utilizado como agente refrigerante em ambas as fases. Quando pensados em termos de aplicação é importante que se conheça então, a densidade de corrente crítica,  $J_c$ , do material, ou

seja, o valor máximo de corrente que o material pode transportar antes que deixe de exibir suas propriedades supercondutoras. Sendo assim,  $J_c$  foi estimada a partir da tensão máxima que o material suporta antes de sofrer uma transição para o estado supercondutor. Tal valor é obtido levando-se em consideração o critério para o material em estudo, BSSCO, que é de  $1 \mu\text{V}/\text{cm}$ . Relacionando o campo elétrico,  $E$ , com a voltagem,  $V$ , na equação (26), temos:

$$V = E \cdot l \quad (26)$$

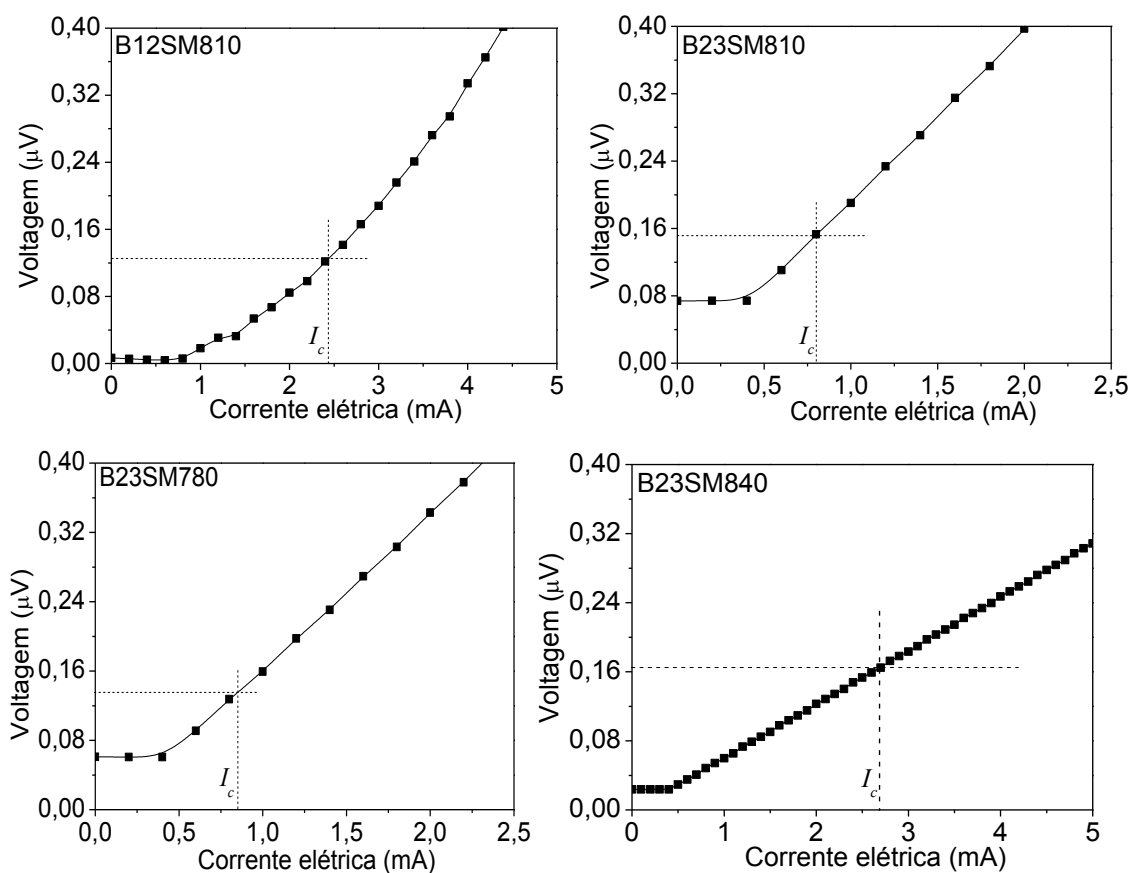
onde,  $l$  é a distância entre os terminais utilizados nos contatos elétricos.

Foram realizadas medidas da voltagem em função da corrente elétrica,  $i$ , à temperatura constante da ordem de 78 K, exceto para a amostra B12CM800, uma vez que a fração remanescente desta amostra impossibilitou a inserção dos contatos elétricos. Os gráficos são mostrados na Figura 51. Uma vez determinados os valores de  $V$ , foi traçada uma linha a partir deste ponto, até a intersecção com a curva e então, uma linha até o eixo das abscissas, obtendo assim, a corrente crítica,  $I_c$ , identificada em cada gráfico. Os valores de  $I_c$  divididos pela área,  $A$ , da seção transversal da amostra fornecem a densidade de corrente elétrica, equação (27).

$$J_c = \frac{I_c}{A} \quad (27)$$

Os valores obtidos para  $J_c$ , assim como os parâmetros utilizados para obtenção da mesma, estão dispostos na Tabela 11. Os resultados indicam que a amostra B12SM810 produzida a partir da estequiometria 2212 foi a que apresentou maior valor de  $J_c$ , da ordem de  $1,43 \text{ A}/\text{cm}^2$ . As amostras B23SM780 e B23SM810 produzidas a partir da estequiometria 2223, porém, com tratamento térmico insuficiente para formação desta fase, apresentaram  $J_c$  de  $0,248$  e  $0,384 \text{ A}/\text{cm}^2$ , respectivamente. A amostra B23SM840, cuja estequiometria é 2223 apresentou  $J_c$  da ordem de  $0,950 \text{ A}/\text{cm}^2$ .



**Figura 51** – Voltagem em função da corrente elétrica.

Fonte: O próprio autor

Comparando os resultados, é possível verificar uma dependência de  $J_c$  com relação à fase, sendo que a fase 2212 apresentou valores maiores que a fase 2223, porém é importante ressaltar que os resultados não podem ser considerados como conclusivos, uma vez que foi comparada à apenas uma amostra da fase 2212. Ao comparar os resultados apenas das amostras produzidas a partir da estequiometria 2223 (e do mesmo material) verificou-se um acréscimo de  $J_c$  com a temperatura de tratamento térmico, sugerindo formação de amostras de melhor qualidade, corroborando com os resultados discutidos anteriormente.

**Tabela 11** – Parâmetros utilizados na obtenção da densidade de corrente crítica.

Amostra	$l$ (cm)	Largura (cm)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	$I_c$ (A)	$J_c$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )
B12SM810	0,127	0,305	55,7	$2,43 \times 10^{-3}$	1,430
B23SM780	0,135	0,365	94,4	$8,54 \times 10^{-4}$	0,248
B23SM810	0,150	0,385	54,2	$8,00 \times 10^{-4}$	0,384
B23SM840	0,165	0,183	155,3	$2,70 \times 10^{-3}$	0,950

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

### 4.4.1 Magnetometria DC

Devido à indisponibilidade de equipamento, foram realizadas medidas magnéticas apenas na amostra B12CM800, a qual foi produzida antes que as demais.

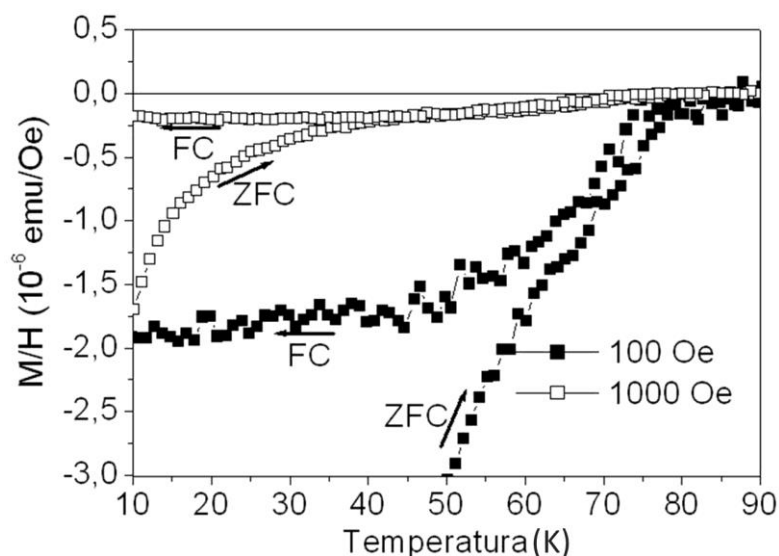
Para estudar as propriedades magnéticas da amostra B12CM800 foi cortada uma fração do filme para que coubesse na região experimental do magnetômetro, cujas dimensões foram de aproximadamente  $(3 \times 3) \text{ mm}^2$ .

Foram levantadas curvas de magnetização normalizada pelo campo aplicado (também conhecido por suscetibilidade DC), em função da temperatura,  $M(T)/H$ , para dois campos DC distintos, i.e., para  $H = 100 \text{ Oe}$  e  $1 \text{ kOe}$ . Neste processo a amostra foi resfriada em baixas temperaturas sem a presença de campo magnético. Em seguida ela foi aquecida na presença de campo magnético até temperaturas superiores à sua  $T_c$ , procedimento conhecido por *Zero Field Cooling*, ZFC, e, posteriormente, resfriada na presença do mesmo campo até baixas temperaturas, procedimento este conhecido por *Field Cooling*, FC.

Nota-se na Figura 52, que para ambos os valores de  $H$ , há uma dificuldade de identificação da  $T_c$ . No entanto, ao fazer um zoom na região de interesse, é possível verificar que  $T_c \approx 80 \text{ K}$ , corroborando com os resultados obtidos pela caracterização elétrica.

Como pode ser visto, a magnetização da amostra apresenta um comportamento não reversível abaixo de determinada temperatura, denominada de temperatura de irreversibilidade,  $T_{\text{irr}}$ , sendo de  $T_{\text{irr}} = 69,17 \text{ K}$  para  $H = 100 \text{ Oe}$  e  $T_{\text{irr}} = 44,14$  para  $H = 1 \text{ kOe}$ . Esta temperatura evidencia uma dependência com o campo magnético e denota a separação entre as curvas de ZFC e FC a partir de um comportamento magnético reversível acima de  $T_{\text{irr}}$ . Tal irreversibilidade ocorre principalmente em função do aprisionamento da rede de vórtices que, no nosso caso, encontra-se dentro dos grãos da amostra estudada <sup>[92]</sup>. Em outras palavras, quando a rede de vórtice se funde, formando um estado líquido de vórtices, as curvas ZFC e FCC se tornam reversíveis.

**Figura 52** - Dependência da magnetização (normalizada por H) pela temperatura.



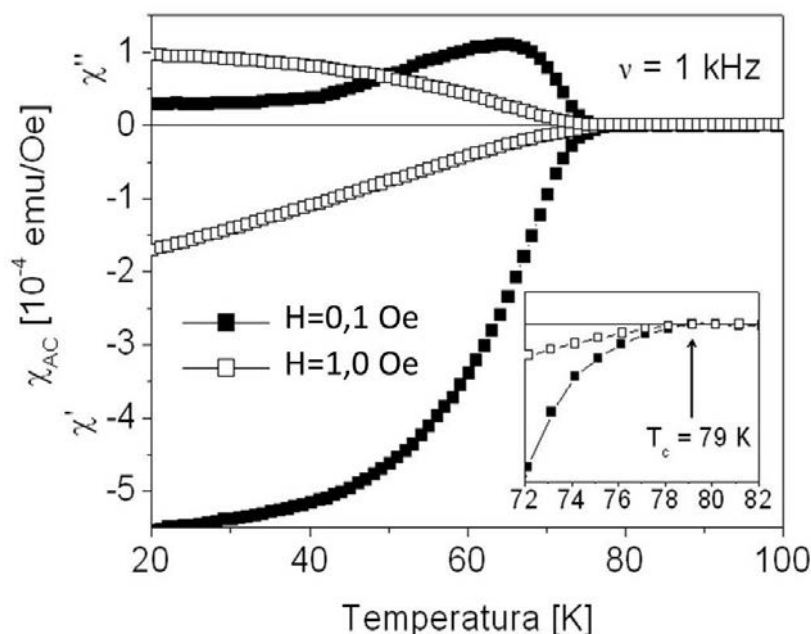
Fonte: O próprio autor

#### 4.4.2 Magnetometria AC

Na Figura 53 são mostradas as curvas da susceptibilidade - AC,  $\chi(T) = \chi'(T) + i\chi''(T)$ , cujas medidas foram realizadas com campos magnéticos aplicados de  $H_{AC} = 0,1$  Oe (■) e  $H_{AC} = 1,0$  Oe (□), a uma frequência de  $\nu = 1$  kHz. Nota-se que mesmo com um campo de excitação baixo,  $\chi''$  não vai a zero em baixas temperaturas. Isso quer dizer que há sempre uma dissipação de energia na amostra. Essa dissipação ocorre pelo fato de que o movimento do fluxo magnético pela amostra é viscoso, assim, com a aplicação de um campo alternado, o fluxo oscilante que ora sai e ora entra na amostra, gera um aquecimento local do material, ou seja, causa uma dissipação de energia na amostra. A transição larga de  $\chi'$  e o pico largo de  $\chi''$  sugerem que a amostra não é homogênea, possuindo material não-supercondutor formado no processo de sinterização ( $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ,  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Bi}_2\text{CaO}_4$ ), assim como uma larga distribuição de tamanhos de grãos (ver as micrografias da Figura 42) e também de correntes intergranulares, ou seja, correntes que passam de um grão ao outro via tunelamento Josephson. O contato entre os grãos que permitem, ou não, o tunelamento de correntes intergranulares, são denominados de elos fracos ou, na expressão em inglês, *weak-links*, WLS. A não homogeneidade dos WLS pode ser verificada com a aplicação de um campo AC um pouco maior,  $H_{AC} = 1,0$  Oe, como é o caso da curva de quadrados não preenchidos da Figura 53. Vemos que a  $T_c$  não se alterou, ou seja, os

grãos supercondutores conseguem se blindar do campo AC, mesmo quando sua intensidade é aumentada. Contudo, a resposta tanto da parte imaginária, quanto da parte real da susceptibilidade - AC sofrem grandes alterações. O diamagnetismo menos intenso apresentado por  $\chi'(1,0 \text{ Oe}, T)$  indica que a resposta que está sendo visualizada é devida, praticamente, aos grãos individuais da amostra, já que grande parte dos WLs não devem estar ativos e, assim, não há blindagem da amostra como um todo, ou seja, não há correntes intergranulares ao longo da amostra. Como não foi identificada nenhuma mudança significativa na  $T_c$ , (como indicado no *onset* da Figura 53), isso implica que a densidade de corrente intragranular induzida por  $H_{AC}$  foi suficiente para proteger os grãos.

**Figura 53** – Dependência da susceptibilidade AC pela temperatura.



Fonte: O próprio autor

#### 4.4.3 Densidade de corrente crítica

Com a finalidade de estimar o valor da densidade de corrente crítica,  $J_c$ , da amostra produzida, foram levantadas curvas da magnetização em função do campo aplicado,  $M(H)$ , para diferentes temperaturas. Na determinação de  $J_c$  foi utilizado o resultado obtido do modelo de estado crítico proposto por Bean<sup>[93]</sup>. Por este modelo obtemos que a densidade de corrente crítica de um supercondutor é proporcional à largura do ciclo da histerese e inversamente proporcional às dimensões geométricas da

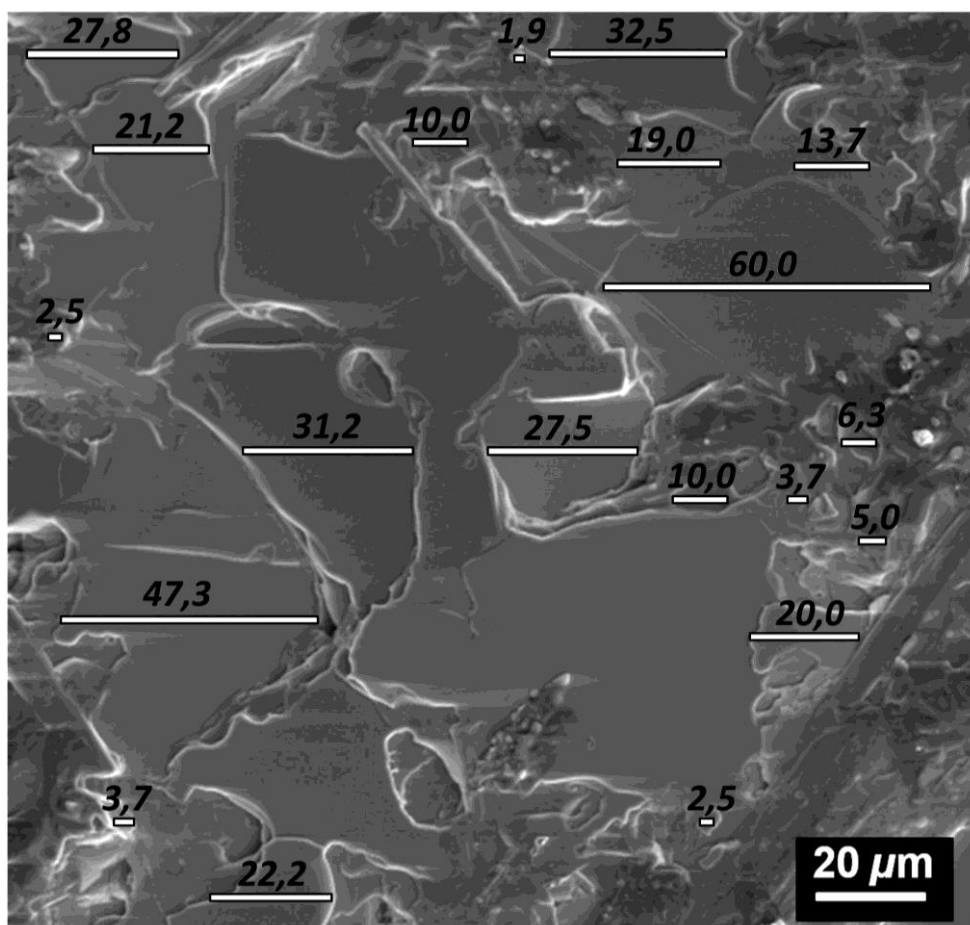
amostra. A equação (28) foi obtida considerando-se tal modelo e permite escrever a  $J_c$  em unidades de  $A \cdot cm^{-2}$  através de um fator de conversão de unidades.

$$J_c = 30 \frac{\Delta M}{d} \quad (28)$$

onde  $\Delta M$  é a largura do ciclo da histerese da magnetização em unidades eletromagnéticas por centímetro cúbico ( $emu/cm^3$ ) e  $d$  é o diâmetro dos grãos da amostra em centímetros (cm) [8, 94]. Esta equação foi proposta para calcular a densidade de corrente crítica de amostras supercondutoras isotrópicas com secção circular no plano perpendicular ao campo magnético externo, porém ela é bastante utilizada para uma estimativa da densidade de corrente crítica intergrão em amostras cerâmicas ou em pó [94].

A Figura 54 ilustra a imagem de microscopia eletrônica de varredura da região utilizada, bem como a identificação dos grãos utilizados para os cálculos de seus respectivos diâmetros.

**Figura 54** - MEV da amostra B12CM800, com ampliação de 500x

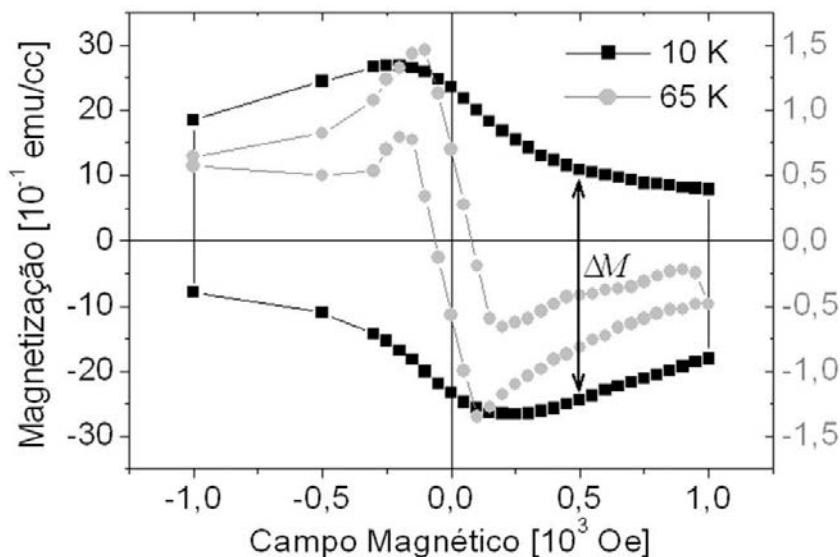


Fonte: O próprio autor

Neste trabalho foi assumido um diâmetro ( $d$ ) dos grãos da amostra de  $(18 \pm 4)$   $\mu\text{m}$  cujo valor foi obtido através da média aritmética simples entre 20 grãos.

Após a determinação do diâmetro médios dos grãos, foi obtida, então, a largura do ciclo da histerese da magnetização,  $\Delta M$ . A Figura 55 ilustra as curvas  $M(H)$  para as temperaturas de 10 K (■) e de 65 K (●). É importante ressaltar que a unidade da magnetização está em  $\text{emu}/\text{cm}^3$  (unidade eletromagnética/centímetro cúbico), ou seja, está sendo considerada, como sugerido pelo modelo de Bean, uma unidade volumétrica da amostra. A fração da amostra utilizada possui dimensões de 0,3 cm de largura, 0,3 cm de comprimento e  $15,98 \times 10^{-4}$  cm de espessura, perfazendo um total volumétrico de  $1,44 \times 10^{-6}$   $\text{cm}^3$ .

**Figura 55** – Loop de histerese da magnetização em  $T=10$  K (■) e em  $T=65$  K (●), com campo magnético externo aplicado no intervalo de -1000 a 1000 Oe.



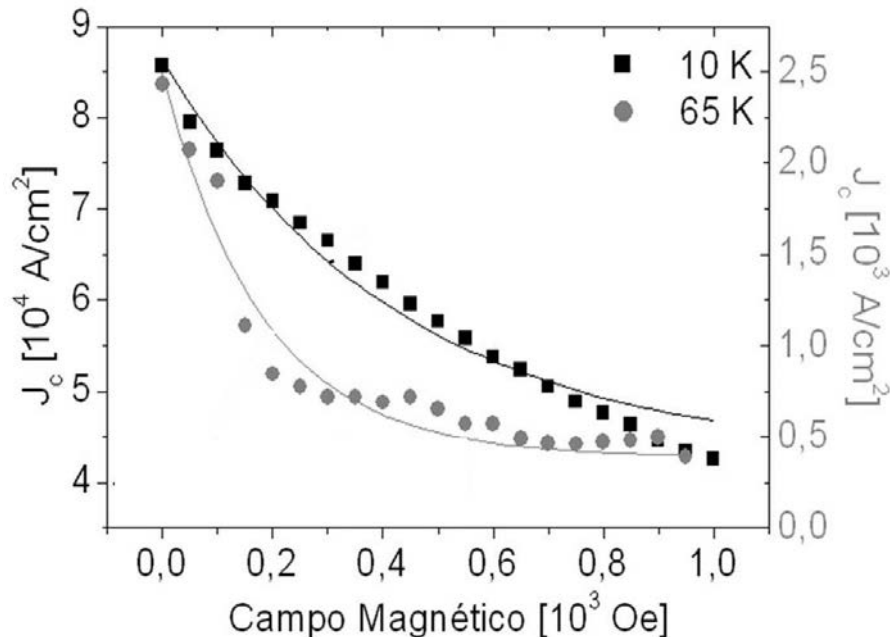
Fonte: O próprio autor

Utilizando então a equação (29) foi calculada a densidade de corrente crítica para os diferentes valores de campo magnético. Como pode ser visto na Figura 56,  $J_c$  determinada utilizando o procedimento descrito anteriormente diminui com o aumento do campo magnético externo, tanto para a temperatura de 10 K (■) como para a temperatura de 65 K (●). A partir desses resultados, as curvas foram ajustadas de acordo com a equação (29) <sup>[8,94]</sup>.

$$J_c(H) = J_c^0 \exp\left(-\frac{H}{H_0}\right) \quad (29)$$

onde os parâmetros  $J_c^0$  e  $H_0$  são parâmetros de ajustes.

**Figura 56** – Comportamento da densidade de corrente crítica ( $J_c$ ) com o aumento do campo magnético aplicado, obtido do loop de histerese as temperaturas constantes de 10 K (■) e 65 K (●).



Fonte: O próprio autor

Os valores de  $J_c^0$  correspondem às densidades de corrente crítica a campo magnético nulo, obtidos nas diferentes temperaturas, a saber, 10 K e 65 K. Tais valores estão detalhados na Tabela 12, onde também se encontram, a título de comparação, resultados reportados por Patel *et al* <sup>[94]</sup>. O valor da densidade de corrente crítica obtido por Patel *et al* à temperatura de 4 K foi da ordem de  $10^6$  A.cm<sup>-2</sup>, ao passo que neste trabalho, a temperatura de 10 K foi da ordem de  $10^4$  A.cm<sup>-2</sup>. Apesar das diferentes temperaturas consideradas em ambos foi considerado um comportamento inversamente proporcional da densidade de corrente crítica com relação à temperatura em ambos os trabalhos.

**Tabela 12** – Dependência da densidade corrente crítica a campo magnético externo zero ( $J_c^0$ ) em função da temperatura.

Resultados deste trabalho		Resultados da literatura <sup>[94]</sup>	
Temperatura [K]	$J_c^0$ [A.cm <sup>-2</sup> ]	Temperatura [K]	$J_c^0$ [A.cm <sup>-2</sup> ]
10	$8,64 \times 10^4$	4	$1,53 \times 10^6$
65	$2,50 \times 10^3$	60	$8,1 \times 10^3$

Esses resultados, embora apresentem certa proximidade com aqueles reportados na literatura, devem ser considerados apenas uma estimativa, pois, de acordo com o

modelo de Bean, todos os grãos da amostra deveriam apresentar secção circular e mesmo diâmetro, o que não ocorre nessas análises, como demonstrado na Figura 54.



## 5 CONCLUSÃO

O forno de micro-ondas doméstico (2.45 GHz, 1200 W) se mostrou uma ferramenta promissora a ser utilizada no tratamento térmico de materiais supercondutores, agregando rapidez e com isso, economia de energia no processo. Foram observadas pequenas flutuações de temperatura durante os processos de tratamento térmico. Tais flutuações se devem ao fato de que neste tipo de sistema é controlado o tempo de emissão da radiação, de forma que, o tempo de resposta do material com relação ao aquecimento é considerável neste caso. Outro detalhe que influenciou tais flutuações é que tais informações foram anotadas manualmente e num intervalo de 30 em 30 segundos. Adicionalmente, o forno de micro-ondas pode ser utilizado para tratamento de materiais em temperaturas superiores às utilizadas neste trabalho. Para fins de testes, o forno utilizado neste trabalho atingiu a temperatura de 1076°C.

O forno de micro-ondas possibilitou a obtenção de filmes supercondutores do sistema BSCCO que apresenta as fases 2212 e 2223, se mostrando efetivo no tratamento térmico destes. Destaque é dado para obtenção de filme da fase 2223, que apresenta maior dificuldade de obtenção.

Análises de microscopia óptica evidenciaram que o processo adotado para produção dos filmes foi efetivo, tendo sido verificada uma boa distribuição dos materiais depositados sobre os substratos.

DRX indicaram que o tratamento térmico induziu a formação da fase 2212, como era esperado, para os filmes B12CM800 e B12SM810, no entanto, foi identificada também a formação da fase 2201 e de algumas fases segregadas. O filme B23SM780 produzido com material de estequiometria 2223 não apresentou a fase desejada, pois a temperatura utilizada, 780°C, foi insuficiente para formação da mesma, contudo, apresentou a formação das fases 2212 e 2201. Os difratogramas dos filmes B23SM810 e B23SM840 indicaram a formação das fases 2212 e 2223, sendo mais evidente no segundo filme.

A MEV permitiu a visualização de grandes placas típicas do sistema supercondutor BSCCO. Essas ficaram mais evidentes nos filmes B12CM800 e B23SM840, sendo que para o primeiro as dimensões aproximadas das maiores placas foram de 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ . Os demais filmes apresentaram estruturas na forma de placas,

porém essas, cobertas em boa parte da superfície por estruturas granulares, que posteriormente foi verificado serem ricas em Ca.

A EDX indicou que a composição nominal dos filmes, embora com pequenas discrepâncias entre os valores obtidos na superfície e no interior, se mostraram dependentes basicamente da temperatura escolhida para o tratamento térmico e independente da estequiometria do material utilizado para produção dos filmes.

A caracterização elétrica utilizada indicou que todos os filmes apresentaram  $T_c$  correspondente à fase 2212, e que os filmes B23SM810 e B23SM840 apresentaram pequenas transições correspondentes à fase 2223. Os valores obtidos para  $J_c$  indicaram uma independência desta com relação à fase do material, porém quando consideradas apenas as amostras produzidas a partir da estequiometria 2223, esta se mostrou dependente da temperatura escolhida no tratamento térmico, sendo maior para as maiores temperaturas.

As medidas magnéticas DC no filme B12CM800 indicaram uma irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC atribuída ao aprisionamento da rede de vórtices. Medidas da susceptibilidade AC forneceram uma  $T_c$  da ordem de 79 K, corroborando com os valores obtidos na caracterização elétrica. Além disso, com a visualização de fases secundárias e da grande variedade de tamanhos de grãos, pode-se suspeitar que os WL's não são efetivos, ou seja, não há condições de se transportar correntes muito altas. Valores da densidade de corrente crítica foram estimados através do modelo de estado crítico de Bean, fazendo ajuste exponencial, obtendo então,  $J_c^0=8,64 \times 10^4 \text{ Acm}^{-2}$  e  $J_c^0=2,50 \times 10^3 \text{ Acm}^{-2}$ , para as temperaturas de 10 e 65 K, respectivamente. Por fim, os resultados são comparáveis aos reportados na literatura

## REFERÊNCIAS

- 
- [1] SAMPSON, G. **Sistemas de escrita: tipologia, história e psicologia**. São Paulo: Ática, 1996. 88 p.
- [2] CHILDE, V. G. **A evolução cultural do homem**. Rio de Janeiro: Zahar, 1978. 19 p.
- [3] NELSON, O. R.; CARNEIRO FILHO, R. Da valorização dos erros à construção das soluções apropriadas: uma estratégia didática na aprendizagem das equações de Maxwell, **Revista Brasileira de Ensino Física**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 3311, 2011.
- [4] VAN DELFT, D.; KES, P. The discovery of superconductivity, **Physics Today**, Melville, v. 63, n. 9, p. 38-43, 2010.
- [5] HUNT, V. D. **Superconductivity sourcebook**. New York: Wiley, 1989. 99 p.
- [6] THUÉRY J. **Microwaves: industrial, scientific, and medical applications**. London: Artech House, 1992. 3-79 p.
- [7] TINKHAM, M. **Introduction to superconductivity**. Harvard: McGraw-Hill Book Company, 1975. 18-106 p.
- [8] POOLE JUNIOR, C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J.; PROZOROV, R. **Superconductivity**. 2. ed. Amsterdam: Academic Press, 2007. 23-196 p.
- [9] ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium G on the electrical resistance of pure metals, etc VI On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. **Proceedings of the Koninklijke Akademie Van Wetenschappen Te Amsterdam**, Amsterdam, v. 14, p. 818-819, 1912.
- [10] SILSBEE, F. B. A note on electrical conduction in metals at low temperatures, **Journal of the Washington Academy of Science**, Washington, v. 6, p. 597-602, 1916.
- [11] TUYN, W.; ONNES, H. K. The disturbance of supra-conductivity by magnetic fields and currents. The hypothesis of Silsbee. **Journal of the Franklin Institute**, Osford, v. 201, n. 4, p. 379-410, 1926.
- [12] MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. Short initial announcements. **Naturwissenschaften**, Berlin, v. 21, p. 787-788, 1933.
- [13] CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to superconductivity and high-Tc materials**. Singapore: World Scientific Publishing, 1992. 21-102 p.
- [14] LONDON, F.; LONDON, H. The electromagnetic equations of the supraconductor. **Proceedings of the Royal Society of London Series a-**

- 
- Mathematical and Physical Sciences**, London, v. 149, n. A866, p. 0071-0088, 1935.
- [15] GINZBURG, V. L.; ANDRYUSHIN, E. A.; EBRARY INC. **Superconductivity**. New Jersey: World Scientific, 2004. 8 p.
- [16] BLUNDELL, S. **Superconductivity: a very short introduction**. Oxford: Oxford University, 2009. 8-83 p.
- [17] BARDEEN, J; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity, **Physical Review**, New York, v. 108, n. 5, p. 1175-1204, 1957.
- [18] JOSEPHSON, B. D. Possible new effects in superconductive tunneling. **Physics Letters**, Amsterdam, v. 1, n. 7, p. 251-253, 1962.
- [19] KLEINER, R.; STEINMEYER, F.; KUNKEL, G.; MULLER, P. Intrinsic josephson effects in  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  single-crystals. **Physical Review Letters**, New York, v. 68, n. 15, p. 2394-2397, 1992.
- [20] CALLISTER, Jr. W. D. **Materials science and engineering: an introduction**, New York: Wiley, 2007. 105 p.
- [21] KETTERSON, J. B.; SONG, S. N. **Superconductivity**. Cambridge: Cambridge University, 1999. 19-51 p.
- [22] BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity: fundamentals and applications**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004. 271-281 p.
- [23] BEAN, C. P. Magnetization of hard superconductors, **Physical Review Letters**, New York, v. 8, n. 6, p. 250-253, 1962.
- [24] BEAN, C. P. Magnetization of High-Field Superconductors, **Reviews of Modern Physics**, Washington, v. 36, p. 31-39, 1964.
- [25] LARBALESTIER, D.; GUREVICH, A.; FELDMANN, D. M.; POLYANSKII A. High- $T_c$  superconducting materials for electric power applications. **Nature**, London, v. 414, n. 6861, p. 368-377, Nov 15 2001.
- [26] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. **Zeitschrift Fur Physik B-Condensed Matter**, New York, v. 64, n. 2, p. 189-193, 1986.
- [27] WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C. W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, New York, v. 58, n. 9, p. 908-910, 1987.

- 
- [28] MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTOMI, M.; ASANO, T. A new high-T<sub>c</sub> oxide superconductor without a rare-earth element. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters**, Tokio, v. 27, n. 2, p. L209-L210, 1988.
- [29] TORARDI, C. C.; SUBRAMANIAN, M. A.; CALABRESE J. C.; GOPALAKRISHNAN, J.; MORRISSEY, K.J.; ASKEW, T. R.; FLIPPEN, R. B.; CHOWDHRY, U.; SLEIGHT A. W. Crystal Structure of Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, a 125 K superconductor. **Science**, Washington, v. 240, n. 4852, p. 631-634, 1988.
- [30] SCHILLING, A.; CANTONI, M.; GUO, J. D.; OTT, H. R. Superconductivity above 130 K in the Hg-Ca-Ca-Cu-O system. **Nature**, London, v. 363, n. 6424, p. 56-58, 1993.
- [31] GOLDFARB R. B.; LELENTAL, M.; THOMSON, C. A. **Magnetic susceptibility of superconductors and other spin systems**. New York: Plenum, 1992. 79 p.
- [32] NAGAMATSU, J.; NORIMASA, N.; MURANAKA, T.; ZENITANI, Y.; . AKIMITSU, J. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. **Nature**, London, v. 410, n. 6824, p. 63-64, 2001.
- [33] KAMIHARA, Y.; HIRAMATSU, H.; HIRANO, M.; KAWAMURA, R.; YANAGI, H.; KAMIYA, T.; HOSONO, H. Iron-based layered superconductor: LaOFeP. **Journal American Chemical Society**, Washington, v. 128, n. 31, p. 10012-10013, 2006.
- [34] KAMIHARA, Y.; WATANABE, T.; HIRANO, M.; HOSONO H. Iron-based layered superconductor La[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs (x=0.05-0.12) with T<sub>c</sub>=26 K. **Journal American Chemical Society**, Washington, v. 130, n. 11, p. 3296-3297, 2008.
- [35] YANG, J.; LI, Z-C.; LU, W.; YI, W.; SHEN, X-L.; REN, Z-A.; CHE, G-C.; DONG, X-L.; SUN, L-L.; ZHOU, F.; ZHAO Z-X. Superconductivity at 53.5 K in GdFeAsO<sub>1-δ</sub>. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 21, n. 08200, p. 1-3, 2008.
- [36] JIN, C. Q.; ZHOU, J. S.; GOODENOUGH, J. B.; LIU, Q. Q.; ZHAO, J. G.; YANG, L. X.; YU, Y.; YU, R. C.; KATSURA, T.; SHATSKIY, A.; ITO, E. High-pressure synthesis of the cubic perovskite BaRuO<sub>3</sub> and evolution of ferromagnetism in ARuO<sub>3</sub> (A = Ca, Sr, Ba) ruthenates. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, Washington, v. 105, n. 20, p. 7115-7119, 2008.
- [37] JAFFE, B.; COOK, JR. W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**, London: Academic, 1971. 317 p.
- [38] POLASEK, A.; SALÉH, L. A.; BORGES, H. A.; HERING, E. N.; MARINKOVIC, B.; ASSUNÇÃO, F. C. R.; SERRA, E. T.; OLIVEIRA, G. S.

- 
- Processing of bulk Bi-2223 high-temperature superconductor, **Materials Research**, São Carlos, v. 8, n. 4, p. 391-394, 2005.
- [39] KANAI, T.; KAMO, T.; MATSUDA, S. Dopante effects on the superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters**, Tokio, v. 28, n. 4, p. L551-L554, 1989.
- [40] POLASEK, A.; SALEH, L.A.; BORGES, H.; HERING, E.; DE OLIVEIRA, G. S.; SERRA, E. T.; LIMA, J. H. G.; RIZZO, F. Investigation of Pb-free Bi-2223 high temperature sintering. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, Piscataway, v. 15, n. 2, p. 3141-3144, 2005.
- [41] MATHEIS, D. P.; SNYDER, R. L. The crystal structures and powder diffraction patterns of the bismuth and thallium ruddlesden-popper copper oxide superconductors. **Powder Diffraction**, New York, v. 5, n. 1, p. 08-25, 1990.
- [42] BORDET, P.; CAPPONI, J. J.; CHAILLOUT, C.; CHENAVAS, J.; HEWAT, A. W.; HEWAT, E. A.; HODEAU, J. L.; MAREZIO, M.; THOLENCE, J. L.; TRANQUI, D. Powder X-ray and neutron-diffraction study of the superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ . **Physica C**, Amsterdam, v. 153-155, Part 2, p. 623-624, 1988.
- [43] PANDEY, D.; MAHESH, R.; SINGH, A. K.; TIWARI, V. S.; KAK, S. K. Preparation of nearly single phase-2223 in  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  composition by a semi-wet route using  $\text{Pb}_{0.2}\text{SrCa}(\text{CO}_3)_{2.2}$  precursor. **Physica C**, Amsterdam, v. 184, n. 1-3, p. 135-143, 1991.
- [44] TAKANO, M.; TAKADA, J.; ODA, K.; KITAGUCHI, H.; MIURA, Y.; IKEDA, Y.; TOMII, Y.; MAZAKI, H. High- $T_c$  phase promoted and stabilized in the Pb-Sr-Ca-Cu-O system. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2 Letters**, Tokio, v. 27, n. 6, p. L1041-L1043, 1988.
- [45] FUJITA, S.; GODOY, S.; EBRARY INC. **Quantum statistical theory of superconductivity: selected topics in superconductivity**. New York: Kluwer Academic, 2002. 271-273 p.
- [46] MAJEWSKI, P. Phase diagram studies in the system Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O-Ag. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 10, n. 7, p. 453-467, 1997.
- [47] SANTOS, V.; LONGO, E.; SANTOS, M. R. M. C.; MATOS, J. M. E. Influência do uso do forno de microondas ou convencional na síntese de  $\text{ZrO}_2$ , **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 332, p. 451-455, 2008.
- [48] SIMÕES, A. Z.; RICCARDI, C. S.; RAMÍREZ, M. A.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Synthesis and characterization of  $\text{CaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  thin films annealed by microwave and conventional furnaces. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 9, n. 8, p. 756-760, 2007.

- 
- [49] SIMÕES, A. Z.; RAMIREZ, M. A.; RICCARDI, C. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of the microwave oven on structural, morphological and electrical properties of  $\text{SrBi}_5\text{Ti}_4\text{O}_{15}$  thin films grown on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates by a soft chemical method. **Materials Characterization**, New York, v. 59, n. 6, p. 675-680, 2008.
- [50] RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M.; RAMAKRISHNAN, P. A. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves. **Chemical of Materials**, Washington, v. 11, n. 4, p. 882-895, 1999.
- [51] THOSTENSON, E. T.; CHOU, T.-W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites: Part A**, Oxford, v. 30, n. 9, p. 1055–1071, 1999.
- [52] KEYSON, D.; LONGO E.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A. Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n. 321, p. 50-56, 2006.
- [53] GHUSSN, L.; MARTINELLI, J.R. A novel method to produce niobium phosphate glasses by microwave heating. **Journal of Material Science**, London, v. 39, n. 4, p. 1371-1376, 2004.
- [54] VENTURA, D. R.; NUNES, E. L.; FARIA, J. A.; GOMES, J. M.; FERRAZ, I.D. Ondas eletromagnéticas. **Portal do professor**. Brasília: [s.n.], 2009. Disponível em:  
<<http://portaldoprofessor.mec.gov.br/fichaTecnicaAula.html?aula=7378>>. Acesso em: 12 out. 2010.
- [55] KINGSTON, H. M.; JASSIE, L. B. **Introduction to microwave sample preparation: theory and practice**. Washington: American Chemical Society, 1988. Cap 2, p. 2-31.
- [56] MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Aspectos fundamentais. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, n. 1, p. 1-10, 2007.
- [57] BRESSANINI, D. **Scienza in cucina**. Roma: Edizione Italiana Di Scientific American, 2014. Disponível em: <<http://bressanini-lescienze.blogautore.espresso.repubblica.it/2014/03/19/quel-microonde-impropriamente-chiamato-forno-1/>>. Acesso em: 30 jun. 2014.
- [58] SANTOS V.; LONGO, E.; SANTOS, M. R. M. C.; MATOS, J. M. E. Influência do uso do forno de microondas ou convencional na síntese de  $\text{ZrO}_2$ . **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 332, p. 451-455, 2008.
- [59] VASCONCELOS, J. S.; VASCONCELOS, N. S. L. S.; ZANETTI, S. M.; GOMES, J. W.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Filmes finos de  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  processados em forno microondas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 49, n. 309, p. 61-65, 2003.

- 
- [60] SAITA, H.; FANG, Y.; NAKANO, AGRAWAL, D.; LANAGAN, M. T.; SHROUT T. R.; RANDALL C. A. Microwave sintering study of NiCuZn ferrite ceramics and devices. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 41, n. 1, p. 86-92, 2002.
- [61] MICHAEL, D.; MINGOS, P.; BAGHURST, D. R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v. 20, n. 1, p. 1-47, 1991.
- [62] BAGHURST, D. R.; CHIPPINDALLE, A. M.; MINGOS, D. M. P. Microwave synthesis for superconducting ceramics. **Nature**, London, v. 332, n. 6162, p. 311, 1988.
- [63] MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D.R. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemical Society Review**, Cambridge, v. 20, n. 1, p. 1-47, 1991.
- [64] FELDSTEIN, H.; BEM-DOR, L.; BEILIN, V. Microwave synthesis of high  $T_c$  superconductors. **Physica C**, Amsterdam, v. 235-240, n. 2, p. 929-930, 1994.
- [65] KATO, M.; SAKAKIBARA, K.; KOIKE, Y. Rapid synthesis of Y- and Bi-based high- $T_c$  cuprates by microwave irradiation. **Applied Superconductivity**, Oxford, v. 5, n. 1-6, p. 33-39, 1997.
- [66] KATO, M.; SAKAKIBARA, K.; KOIKE, Y. Rapid preparation of high  $T_c$  superconductors of the Bi-2212 phase using a domestic microwave oven, **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 38, n. 10, p. 5867-5868, 1999.
- [67] SILVEIRA, J. B.; CARVALHO, C. L.; TORSONI, G. B.; AQUINO, H. A.; ZADOROSNY, R. Thermal treatment of superconductor thin film of the BSCCO system using domestic microwave oven. **Physica C**, Amsterdam, v. 478, p. 56-59, 2012.
- [68] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**: U.S. Patent n. 3.330.697. Massachusetts: [s.n.], 1967.
- [69] KAKIHANA, M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Dordrecht, v. 1, n. 7, p. 7-55, 1996.
- [70] GOLDEN, S. J.; LANGE, F. F.; CLARKE, D. R.; CHANG, L. D.; NECKER, C. T. Metalorganic deposition of high critical current thin-films in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system on (100)  $\text{LaAlO}_3$  substrates. **Applied Physics Letters**, Burbank, v. 61, n. 3, p. 351-353, 1992.



- 
- [71] KOJUHAROFF, V. I. Synthesis of high-temperature superconducting thin films in microwave field, **Journal of Applied Physics**, Burbank, v. 75, n. 10, p. 6972-6974, 1994.
- [72] KERN, W.; PUOTINEN, D. A. Cleaning solution based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. **RCA Review**, Princeton, v. 31, n. 2, p. 187, 1970.
- [73] WONGNG, W.; CHIANG, C. K.; FREIMAN, S. W.; COOK, L. P.; HILL, M. D. Phase formation of high-Tc superconducting oxides in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O glass. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v. 71, n. 8, p. 1261-1266, 1992.
- [74] KOYAMA, S.; ENDO, U.; KAWAI, T. Preparation of single 110 K phase of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokio, v. 27, n. 10, p. L1861-L1863, 1988.
- [75] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras**. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. 10 p.
- [76] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**, Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em: <<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>. Acesso em: 1 abr. 2014.
- [77] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.
- [78] KIM, S. M.; LEE, S. Y. Characterization of YBCO superconducting films fabricated by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, San Diego, v. 461, p. 355-356, 1999.
- [79] TORSONI G. B.; CARVALHO, C. L. Planejamento e produção de um criostato de baixo custo para caracterização elétrica de materiais, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 34, n. 4, p. 4316, 2012.
- [80] ZADOROSNY R. **Interação da matéria de vórtices com estruturas de defeitos: detecção das primeiras penetrações**. 2009. 108 f. Tese (Doutorado) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- [81] RAO, G. V. R.; VARADARAJU, U. V.; VENKADESAN, S.; MANNAN, S. L. Synthesis of (BiPb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> superconductors by the sol-gel process. **Journal of Solid State Chemistry**, San Diego, v. 126, n. 1, p. 55-64, 1996.

- 
- [82] MARINKOVIC, B. A.; JARDIM, P. M.; MEDEIROS, D.; CHEHUAN, T.; RIZZO, F. Evidences on reformation of (Bi,Pb)-2223 superconducting phase after complete peritectic melting. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 60, n. 19, p. 2366-2370, 2006.
- [83] TORRANCE, J. B.; TOKURA, Y.; LAPLACA, S. J.; HUANG, T. C.; SAVOY, R. J.; NAZZAL, A. I. New class of high- $T_c$  structures – intergrowth of multiple copper-oxide perovskite-like layers with double sheets of bio, **Solid State Communications**, Oxford, v. 66, n. 7, p. 703-706, 1988.
- [84] SEQUEIRA, A.; RAJAGOPAL, H.; SASTRY, P.V.P.S.S.; YAKHMI, J.V.; IYER, R.M. A neutron-diffraction study of the structure of  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ . **Physica C**, Amsterdam, v. 173, n. 3-4, p. 267, 1991.
- [85] MAQSOOD, A.; BHATTI, N.M.; ALI, S.; HAQ, I. Preparation and characterization of Bi-based high- $T_c$  superconductors, **Materials Research Bulletin**, Oxford, v. 25, n. 6, p. 779-784, 1990.
- [86] TROEMEL, M. Crystal structure of compounds of  $\text{Sr}_2\text{PbO}_4$  type. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, Berlin, v. 371, n. 5-6, p. 237-247, 1969.
- [87] NATALISORA, I.; WONGNG, W.; HUANG, Q.; ROTH, R. S.; RAWN, C. J.; BURTON, B. P.; SANTORO, A. X-ray and neutron-diffraction study of  $\text{CaBi}_2\text{O}_4$ . **Journal of Solid State Chemical**, San Diego, v. 109, n. 2, p. 251-258, 1994.
- [88] TESKE, C. L.; MUELLER-BUSCHBAUM, H. Alkaline earth-oxocuprate. I. Calcium cooper oxide ( $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ ). **Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie**, Berlin, v. 370, n. 3-4, p. 134-143, 1969.
- [89] KHAN, Y. Structure and crystallization behavior of amorphous  $\text{Bi}_{0.96}\text{Pb}_{0.24}\text{SrCaCu}_{1.6}\text{O}_{5+x}$  high-temperatura superconductor material, **Journal of Materials Science Letters**, Dordrecht, v. 12, n. 7, p. 482-485, 1993.
- [90] PANDEY, D.; MAHESH, R.; TIWARI, V.S.; SINGH, A.K.; KAK, S.K. Zero Resistivity at 122 K in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system. **Solid State Communications**, Oxford, v. 75, n. 6, p. 499-502, 1990.
- [91] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. New York: Addison-Wesley, 1978. p. 297-335.
- [92] OLIVEIRA, A. A. M. ; HUR, N. ; CHEONG, S-W. ; ORTIZ, W. A. Vortex glass melting in Mg-deficient  $\text{MgB}_2$ . **Physical Review B**, College Park, v. 82, n. 104506, p. 104506, 2010.
- [93] BEAN, C. P. Magnetization of hard superconductors, **Physical Review Letters**, New York, v. 8, n. 6, p. 250-253, 1962.

- 
- [94] PATEL, R. H.; NABIALEK, A.; NIEWCZAS, M. Characterization of superconducting properties of BSCCO powder prepared by attrition milling. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 18, n. 3, p. 317–324, 2005.