



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS**

**Preparação e caracterização de filmes finos
supercondutores para aplicação em dispositivos
eletrônicos**

GISELE APARECIDA DE SOUZA

Ilha Solteira – SP
abril/2012.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**Preparação e caracterização de filmes finos
supercondutores para aplicação em dispositivos
eletrônicos**

GISELE APARECIDA DE SOUZA

Orientador: Rafael Zadorosny

Dissertação de Mestrado apresentada à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP
abril/2012.

FICHA CATALOGRÁFICA

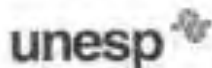
Desenvolvido pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

S729p Souza, Gisele Aparecida de.
Preparação e caracterização de filmes finos supercondutores para aplicação em dispositivos eletrônicos / Gisele Aparecida de Souza. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2012
106 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2012

Orientador: Rafael Zadorosny
Inclui bibliografia

1. Filme fino supercondutor. 2. Trilha impressa. 3. Impressão direta. 4. Sistema Bscoco. 5. Método pechini.



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO: Preparação e caracterização de filmes finos supercondutores para aplicação em dispositivos eletrônicos

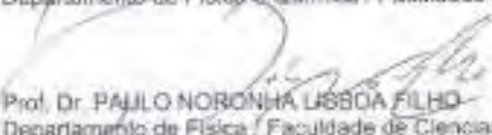
AUTORA: GISELE APARECIDA DE SOUZA

ORIENTADOR: Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais,
Área: FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:


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


Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO
Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauri

Data da realização: 24 de abril de 2012

Dedicatória

Dedico este trabalho a

meus pais, Celina e Ailton (in memoriam),

meus irmãos, Éder, Regiane e Élton e

meus amados sobrinhos, Kaique, Lucas

e Miguel e minha avó Anália...

Minha eterna fortaleza.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus por sempre estado ao meu lado nos momentos difíceis da minha vida.

A toda a minha família, meus pais Ailton José de Souza (in memorian) e Celina de Souza, meus irmãos queridos Éder José de Souza, Regiane José de Souza e Éltton José de Souza, meus avós, tios, primos, padrinho, meus amados sobrinhos Kaique Alves de Souza, Lucas Augusto de Souza Ferreira e Miguel Alves de Souza.

Agradeço também aos professores do Departamento de Física e Química: Eder P. de Camargo, Edinilton M. Cavalcante, Eudes B. Araújo, Hermes A. de Aquino, João Carlos S. Moraes, José A. Malmonge, Luiz F. Malmonge, Keizo Yukimitu, Lizete M. Carvalho, Rafael Zadorosny, Walter K. Sakamoto, Washington P. Carvalho, Victor Solano, Newton L. Dias e Darcy H. F. Kanda, pelo apoio e confiança. Em especial ao professor Cláudio Luiz Carvalho, pela amizade, orientação extra do trabalho e por sempre estar presente nos momentos em que precisei.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos da graduação Diego Encarnação, Danilo Antônio Silva, Paulo Vinícius dos Santos Rebeque, Vivian Delmute Rodrigues, Ricardo Hidalgo Santim, Fernanda Garcia e Silva.

A todos os amigos da pós-graduação: Cícero Rafael Cena da Silva, Rafael Luiz Heleno Freire, Lilian Soares Cardoso, Reinaldo Massayuki Umiji, Alex Otávio Sanches, Lincon Zadorosny, Isaac Vaz Soares, Eduardo Guimarães Vieira, Michael Jones da Silva, Layciane Aparecida Soares e Tayla Fernanda Serantoni da Silveira. Em especial aos amigos do Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM): Guilherme Botega Torsoni, João Borges da Silveira, Gustavo Quereza de Freitas e Regiane Godoy de Lima.

Aos funcionários da Biblioteca, as secretarias do DFQ Rosemary Galana Gerlin (Mary) e Solange Araújo do Nascimento, aos técnicos do Laboratório e Oficina da Física da UNESP de Ilha Solteira, Levi Jacinto Vieira Júnior, Mário Pinto Carneiro Junior e Gilberto Antônio de Brito.

Agradeço a todos meus amigos... que não estão na universidade.

Por fim, agradeço a CAPES e CNPQ pela concessão da bolsa de estudo de mestrado.

Resumo

Neste trabalho é apresentada a fabricação de um filme fino supercondutor, na forma de uma trilha supercondutora. A trilha é obtida por impressão direta do layout da trilha sobre um substrato de Si, utilizando uma impressora, do tipo jato de tinta. A solução precursora do filme é utilizada como tinta e é ejetada sobre o substrato, assumindo a forma criada no layout. Este processo de fabricação foi criado com o intuito de aplicar uma técnica de fabricação simples e barata (baixo custo) visando a obtenção de um trilha com excelente qualidade a um custo reduzido. As caracterizações morfológicas e estruturais foram realizadas para identificar e analisar o processo de impressão direta. O comportamento supercondutor do material foi verificado através da curva de $R \times T$, em que foi obtida uma T_c de 81K, para a trilha impressa. O transporte de corrente da trilha impressa pela curva de $I \times V$ foi de $9,68 \text{ A/cm}^2$ na temperatura de 78K.

Palavras chave: Filme fino supercondutor. Trilha impressa. Impressão direta. Sistema BSCCO.

Abstract

In this work is presented the fabrication of a thin film in the form of a trail for the copper oxide superconductor of BSCCO system. The trail was produced by directly print of the layout on a Si substrate. For this a inkjet printer was used. The precursor solution was used as ink and was ejected into the substrate in such a way to design the previous layout. This manufacturing process was created in order to obtain a trail with good quality at a reduced cost (low cost) by using a simple technique. The morphological and structural characterizations were carried out to identify and analyze the process of direct printing. The superconducting behavior of the material was verified by measurements of $R \times T$ from which was obtained a T_c of 81 K. The critical current density of the material was obtained from a $V \times I$ curve which value was $9,68 \text{ A/cm}^2$ at a temperature of 78K.

Keywords: Superconducting thin films. Trail print. Direct printing. BSCCO system.

Lista de Figuras

Figura 1 - a) Heike Kamerlingh Onnes e b) o valor encontrado para a resistividade do mercúrio a uma temperatura em torno de 4,2K	17
Figura 2 - Comportamento magnético em um material supercondutor (i) procedimento ZFC e (ii) procedimento FC.	19
Figura 3 - Parâmetros críticos para a perda da supercondutividade.....	20
Figura 4 - Evolução cronológica da Tc de alguns materiais supercondutores.....	23
Figura 5 - Esquemática das curvas de magnetização em função do campo aplicado de supercondutores do Tipo I e do Tipo II.	24
Figura 6 - Representação dos vórtices em um material supercondutor.....	25
Figura 7 - Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau.	26
Figura 8 - Cooper, Bardeen e Schrieffer.	28
Figura 9 - Ilustração da formação dos Pares de Cooper.....	28
Figura 10 - Fluxo ordenado dos portadores de cargas, quando submetido a uma diferença de potencial \mathcal{V}	30
Figura 11 - (a) Célula unitária da perovskita e (b) estrutura da perovskita a partir dos octaedros.	33
Figura 12 - Esquema das camadas ligante e de condução do sistema BSCCO e as diferentes fases do sistema BSCCO.....	34
Figura 13 - Estrutura cristalina do BSCCO apresentando as fases 2212 e 2223.	34
Figura 14 - Compostos no sistema quaternário Bi ₂ O ₃ -SrO-CaO-CuO a 850°C em atmosfera de ar.....	35
Figura 15 - Obtenção de uma placa de circuito impresso pelo método fotográfico (a) transferência do desenho para a placa (b) após a transferência térmica ainda com o papel sobre a placa (c) depois da remoção do papel.	37
Figura 16 - Trilha supercondutora produzida por adesivos, em (a) tem o adesivo sobre o substrato e em (b) a trilha depositada sobre o substrato.....	38
Figura 17 - Deposição por (a) dip coating e (b) spin coating, iniciando pelo (i) gotejamento da solução, (ii) rotação, (iii) secagem e (iv) solução depositada.	39
Figura 18 - Microscópio Óptico da Carl Zeiss.....	41

Figura 19 - Espectro por medida de EDS indicando a ordem dos números atômicos para os picos da série K.....	42
Figura 20 - Esquema do método padrão de quatro pontas DC.....	44
Figura 21 – “Layout” confeccionado para a trilha supercondutora com dimensões de 10 mm x 10 mm.	45
Figura 22 - Solução precursora preparada para realizar a impressão da trilha.	48
Figura 23 - Fotografia do forno tipo túnel da EDG para sinterização dos filmes finos.	50
Figura 24 - Sistema bulk ink, com cartuchos e reservatórios de tinta.	52
Figura 25 - Esquema do gabarito para fixar o substrato para impressão.	53
Figura 26 - Esquema para impressão direta de uma trilha supercondutora com impressora. À direita vê-se o reservatório bulk-ink ligado aos cartuchos e o Becker com a solução precursora.....	54
Figura 27 - Esquema do tratamento térmico para a formação da fase supercondutora.....	55
Figura 28 - Forno tipo túnel para sinterizar as trilhas impressas.....	56
Figura 29 - Viscosímetro da Brookfield com reservatório para banho térmico.	58
Figura 30 - Esquema do dedo frio para realizar a medições elétricas. ^[32]	61
Figura 31 - Esquema do porta amostra em que as amostras foram fixadas.	61
Figura 32 - Porta amostra fixado dentro do dedo frio.	62
Figura 33 - Esquema do aparato montado para realização da caracterização das medidas elétricas.....	63
Figura 34 - Gráfico da viscosidade em função da temperatura da solução precursora	64
Figura 35 - Micrografia óptica dos filmes GS-01, GS-02, GS-20, GS-29 e GS-32 (a) com aumento de 3,2x e (b) com aumento de 12,5x.....	66
Figura 36 - Micrografia óptica dos filmes GS-20, GS-29 e GS-32 com diferentes temperaturas de sinterização, em (a) com aumento de 3,2x e (b) com aumento de 12,5x.	67
Figura 37 - (a) Microfotografia óptica da trilha impressa GT-02. Análise (b) das dimensões, a impressão do espaço entre (c) a parte não impressa e (d) a parte impressa.....	68

Figura 38 - Micrografia óptica das trilhas GT-01, GT-02, GT-03, GT-08 e GT-09, respectivamente (a) com aumento de 3.2x e (b) com aumento de 12.5x.	69
Figura 39 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das trilhas impressas.	71
Figura 40 - Região da trilha GT-02 escolhida para efetuar a análise de EDS.	72
Figura 41 - Difratoograma de raios-X do filme GS-30.	74
Figura 42 - Difratoograma de raios-X do filme GS-32.	75
Figura 43 - Difratoograma de raios-X das trilhas impressas.	76
Figura 44 - Difratoograma de raios-X das trilhas GT-02 e GT-03.	77
Figura 45 - Difratoograma de raios-X da trilha GT-08.	78
Figura 46 - Difratoograma de raios-X da trilha GT-09.	78
Figura 47 - Gráfico da resistência em função da temperatura do filme GS-30.	80
Figura 48 - Máscara de ouro para contatos.	80
Figura 49 - Gráfico da resistência em função da temperatura da trilha GT-09.	81
Figura 50 - Gráfico da voltagem normalizada em função da corrente elétrica da trilha GT-09.	82
Figura 51 - Voltagem normalizada em função da corrente elétrica da trilha GT-09. A corrente crítica está indicada pela linha pontilhada	83
Figura 52 - Espessura da trilha impressa obtida pela medida de MEV.	84

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Reagentes utilizados e seus respectivos pesos molares.....	46
Tabela 2 - Quantidade necessária, em massa, de cada reagente.....	47
Tabela 3 - Reagentes utilizados para limpeza do substrato.....	49
Tabela 4 - Filmes supercondutores produzidos e catalogados.....	51
Tabela 5 - Trilhas impressas obtidas e catalogadas.	57

Lista de Equações

Equação (1).....	29
Equação (2).....	30
Equação (3).....	30
Equação (4).....	30
Equação (5).....	31
Equação (6).....	31
Equação (7).....	40
Equação (8).....	44
Equação (9).....	82

Legenda

HTS: High Temperature Superconductors

LTS: Low Temperature Superconductors

T_c : Temperatura crítica

AN: ácido nítrico

AC: Ácido cítrico

ED: etileno diamina

EG: etileno glicol

MO: Microscopia Óptica

MV: Medida de viscosidade

Sumário

1.	Introdução e Motivação	15
2.	Objetivo	16
3.	Revisão Bibliográfica.....	17
3.1	Supercondutividade.....	17
3.2	Breve Histórico da Supercondutividade	20
3.2.1	Classificação dos Supercondutores.....	23
3.3	Teorias da Supercondutividade	26
3.3.1	A Teoria de Ginzburg-Landau.....	26
3.3.2	Teoria BCS.....	27
3.4	Corrente elétrica e densidade de corrente.....	29
3.5	Filmes Finos Supercondutores	31
3.6	Sistema BSCCO.....	32
3.7	Fabricação de circuitos impressos.....	36
3.7.1	Método Fotográfico por Transferência de calor.....	36
3.7.2	Adesivos	37
3.7.2.1	Método de deposição	38
3.7.3	Impressão <i>Ink-jet</i> de trilhas	39
3.8	Técnicas de caracterização das amostras.....	40
3.8.1	Medida de viscosidade.....	40
3.8.2	Microscopia óptica.....	41
3.8.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
3.8.4	Difratometria de raios-X	43
3.8.5	Medidas de Transporte elétrico.....	43
3.8.5.1	Curvas de $R \times T$	43
3.8.5.2	Curvas de $V \times I$	44
4.	Materiais e Métodos Experimentais	45
4.1	Confecção do layout da trilha supercondutora	45
4.2	Preparação da solução precursora	46
4.2.1	Limpeza do substrato	48
4.3	Preparação do Filme Supercondutor	49
4.4	Impressão da Trilha Supercondutora.....	52

4.5	Tratamento térmico	55
4.6	Caracterizações.....	57
4.6.1	Medida de viscosidade.....	57
4.6.2	Microscopia óptica.....	59
4.6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	59
4.6.4	Difratometria de raios-X	60
4.6.5	Medidas Elétricas	60
5.	Resultados e Discussão.....	64
5.1	Medida de viscosidade para deposição e impressão	64
5.2	Microscopia óptica.....	65
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS).....	70
5.3.1	MEV.....	71
5.3.2	EDS	72
5.4	Difratometria de raios-X	73
5.5	Medida de Transporte Elétrico	79
5.5.1	Caracterizações de R x T.....	79
5.5.2	Caracterizações de V x I	82
6.	Conclusão.....	85
7.	Sugestões para trabalhos futuros	86
	Referências	87
	Anexo.....	95

1. INTRODUÇÃO E MOTIVAÇÃO

Um supercondutor é um material perfeito em termos de condução de energia, não se opondo à passagem de corrente eletrônica. Esta resistividade nula ocorre em temperaturas extremamente baixas, e, é uma das principais características dos materiais supercondutores. [1,2,3,4] Uma das possibilidades é a utilização desses materiais na área de microeletrônica, o que possibilitará uma evolução dos circuitos elétricos dos dispositivos eletrônicos. [3,5,6]

Desde a descoberta dos óxidos cerâmicos supercondutores de alta temperatura crítica (HTS) do sistema composto pelos elementos Bismuto, Estrôncio, Cálcio, Cobre e Oxigênio (BSCCO), por H. MAEDA [7] e colaboradores, muitos estudos foram realizados visando sua aplicação, pelo fato deste sistema apresentar uma síntese relativamente simples e possuir uma alta temperatura crítica (T_c), de até 110K em uma de suas fases supercondutoras. [1,7] Dentre esses estudos, pode-se destacar os que visam a aplicação de tais materiais em dispositivos eletrônicos, podendo ser sintetizados em várias configurações, i.e., filmes finos, fios, fita etc. [2,4,5,6] As opções para a utilização de tais supercondutores na forma de filmes finos são diversas, tais como em circuitos integrados de microondas, fabricação de osciladores, de dispositivos de interferência quântica (Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)) e de dispositivos eletrônicos. [6]

Um dos interesses no estudo desses materiais cerâmicos na forma de filmes foca-se na aplicação de técnicas cada vez mais simples e de baixo custo. [5,8,9,10,11,12,13] Dentre essas técnicas destacam-se os métodos fotográficos [8,9,10] e a impressão direta, [11,12,13] sendo esta última a mais recente. [11,12,13] Pensando nisso foi desenvolvido nesta pesquisa, uma técnica de impressão de trilhas supercondutoras utilizando apenas uma impressora do tipo jato de tinta.

Para comprovar a eficiência desta nova técnica foram realizadas caracterizações que corroboram com a qualidade da trilha. Como esta é uma técnica nova, essas caracterizações têm o intuito de evidenciar a morfologia da trilha, identificar se o material é realmente um material supercondutor usando caracterizações elétricas, além de verificar a composição química do material presente na trilha.

2. OBJETIVO

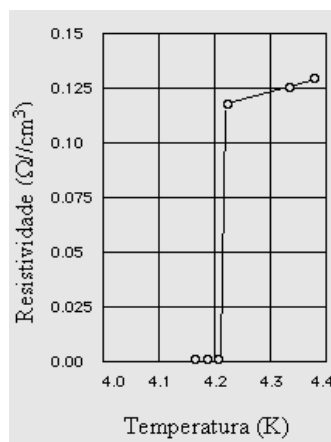
O objetivo deste trabalho foi a fabricação e a caracterização um filme fino supercondutor na forma de uma trilha para aplicação em dispositivos eletrônicos, utilizando técnicas de produção que possibilitem uma boa qualidade do produto final com relação às dimensões e, também aliada a um baixo custo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SUPERCONDUTIVIDADE

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto, em 1911, pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes (Figura 1A), na cidade de Leiden, Holanda. [1] Esse fenômeno foi descoberto quando Onnes realizava estudos das propriedades elétricas de alguns metais em temperaturas muito baixas. Ao medir uma amostra de mercúrio observou que a resistividade da mesma caía a zero abaixo de determinada temperatura, que foi denominada temperatura crítica, T_c , como ilustrado na Figura 1b. [1,2,3,4] A este fenômeno Onnes denominou de supercondutividade. [1,2] A temperatura crítica foi determinada como a temperatura em que um material passa do seu estado condutor normal para o estado supercondutor, sendo que cada material tem sua própria T_c . [1,4]

Figura 1 - a) Heike Kamerlingh Onnes e b) o valor encontrado para a resistividade do mercúrio a uma temperatura em torno de 4,2K. [1,2]



Fonte: Branício (2001) e Fujita e Godoy (2001)

A supercondutividade é uma propriedade física característica de cada material quando resfriados à baixas temperaturas. Todo material supercondutor apresenta algumas características principais, como a resistividade e/ou resistência nula, o

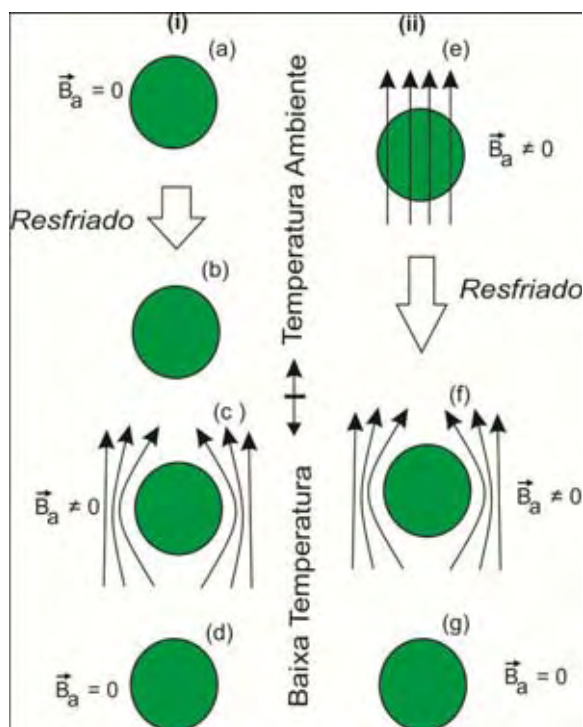
diamagnetismo perfeito, além de uma descontinuidade do calor específico na ausência de campo magnético externo aplicado. [1,2,3,4]

Dependendo da aplicação a resistência é um efeito indesejável nos materiais condutores, pois representa a oposição ao fluxo da corrente elétrica, porém nos supercondutores, quando estão em temperaturas abaixo da T_c , há a condução dos portadores de carga sem resistência, ou seja, a resistividade de tais materiais é nula. [14] Assim, tem-se o interesse de estudar esses materiais para aplicações tecnológicas. [4]

Além de possuir resistência nula, o supercondutor apresenta outra característica muito importante, o diamagnetismo perfeito caracterizado pelo Efeito Meissner, ou seja, ao aplicar um campo magnético externo sob o material, o fluxo magnético não penetrará no interior deste material, devido ao aparecimento de correntes de blindagem na superfície do material. [1,5,14]

O Efeito Meissner pode ser entendido por duas formas, considerando um material no estado normal, sem campo externo aplicado, (ZFC), sendo resfriado abaixo da T_c , alternando seu estado normal para o estado supercondutor, e, em seguida, é aplicado um campo externo, as linhas de campo serão expulsas do supercondutor. Neste caso têm-se a exclusão do fluxo magnético do material. Outra situação é considerando o mesmo material, em seu estado normal, com um campo magnético aplicado, (FC), logo há a penetração das linhas de campo no interior do material. Ao esfriar esse material abaixo da T_c , com o campo ainda aplicado, as linhas de campo serão expulsas do material. Neste caso têm-se a expulsão do fluxo magnético do material. [4,2,15,16,17] Esses dois casos estão ilustrados na Figura 2.

Figura 2 - Comportamento magnético em um material supercondutor (i) procedimento ZFC e (ii) procedimento FC.

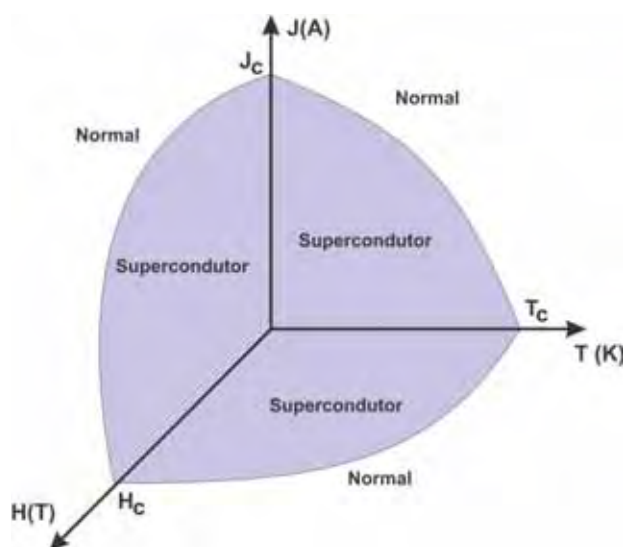


Fonte: Souza (2012)

O fato de um supercondutor possuir um campo nulo em seu interior ($B = 0$), de acordo com o Efeito Meissner, não pode ser explicado pelo fato de sua resistividade ser nula, mas que o diamagnetismo perfeito é uma característica essencial do seu estado supercondutor. [18]

Um material pode perder suas características supercondutoras, ou seja, retornar ao seu estado normal quando há a quebra dos Pares de Cooper. Essa quebra pode ocorrer quando se eleva a temperatura acima da T_c , aumento elevado do campo magnético e alta densidade de corrente. Esses parâmetros são considerados críticos e são identificados como campo crítico (H_c), densidade de corrente crítica (J_c), além da T_c , [15] como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Parâmetros críticos para a perda da supercondutividade.



Fonte: Souza (2012)

3.2 BREVE HISTÓRICO DA SUPERCONDUTIVIDADE

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes (Figura 1-a), em 1911, na cidade de Leiden, Holanda, três anos após o mesmo ter liquefeito o hélio pela primeira vez. Onnes foi laureado, em 1913, com o prêmio Nobel, por liquefazer o hélio. [1,2,3,4]

Em 1933, os físicos alemães Walther Meissner e Robert Ochsenfeld descobriram outro efeito característico da supercondutividade, que ficou denominado por Efeito Meissner-Oschsenfeld, ou simplesmente Efeito Meissner. Este efeito é caracterizado pela expulsão, total ou parcial, do fluxo magnético aplicado externamente, do interior do material supercondutor, sendo dependente da temperatura. [3,4,19]

A fim de tentar explicar as propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores, os irmãos Hans e Fritz London, em 1934, formularam uma teoria para descrever tal fenômeno, porém, a mesma não explica a origem da supercondutividade. Foram eles que introduziram a primeira estimativa sobre o

comprimento de penetração, λ_L , sendo a distância que o campo magnético penetra no material. [4,20]

Em 1950, Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau desenvolveram a chamada teoria de Ginzburg-Landau. Esta é uma teoria fenomenológica, baseada na teoria termodinâmica de Landau para transições de fase de segunda ordem. [4,21]

Os físicos americanos John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer, em 1957 propuseram uma interpretação microscópica da supercondutividade que ficou conhecida como teoria BCS. A teoria recebe este nome devido aos seus criadores, o que lhes rendeu o prêmio Nobel em 1972. A teoria BCS prevê uma temperatura crítica máxima da ordem de 30K, daí a importância e o impacto provocado pelo surgimento dos supercondutores de alta temperatura crítica. Esta teoria é fundamentada nas teorias de London e de Ginzburg e Landau, e explica a origem da supercondutividade, além de identificar os portadores de carga dos supercondutores como sendo os Pares de Cooper. [3,4,7,22]

Baseado na teoria BCS, em 1962 o físico inglês Brian David Josephson previu que dois materiais supercondutores, separados por um material isolante (junção), apresentariam propriedades particulares, que ficou conhecido como Efeito Josephson. Este predizia o tunelamento dos pares de Cooper através de uma barreira isolante entre dois supercondutores. [23] Por esta previsão teórica Josephson recebeu o prêmio Nobel em 1973.

Os físicos alemães Georg Bednorz e Alex Müller, nos laboratórios da IBM em Zurique, descobriram, em 1986, um novo material supercondutor composto pelos elementos La-Ba-Cu-O, com uma T_c de 30K. Müller e Bednorz em 1987 ganharam o prêmio Nobel, por terem ultrapassado a barreira teórica de 30-40K de materiais supercondutores. [15,16]

O primeiro material com T_c acima da temperatura do nitrogênio líquido (77K) foi descoberto em 1987 pelos físicos Paul Chu e M. K. Wu, da Universidade de Huston, este era um composto óxido metálico cerâmico, composto por Y-Ba-Cu-O com uma T_c de 92K, o que possibilitou a descoberta de novos materiais. [3,5]

Em 1988, foi descoberta a supercondutividade em um composto de BiSrCaCuO por H. Maeda e colaboradores no Laboratório da Universidade de

Tsukuba, no Japão. Material este que pode alcançar uma T_c de 110K. [7] No mesmo ano também foi descoberta a supercondutividade do composto de Ti-Ca-Ba-Cu-O com T_c de 125K por A. M. Hermann e Z. Z. Sheng da Universidade do Arkansas. [5,16]

Em 1993, em Zurich na Suíça, os físicos A. O. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, e H.R. Ott descobriram a supercondutividade em um composto com os elementos Hg-Ba-Ca-Cu-O ao qual atingia uma T_c de ~ 135K. [5,16]

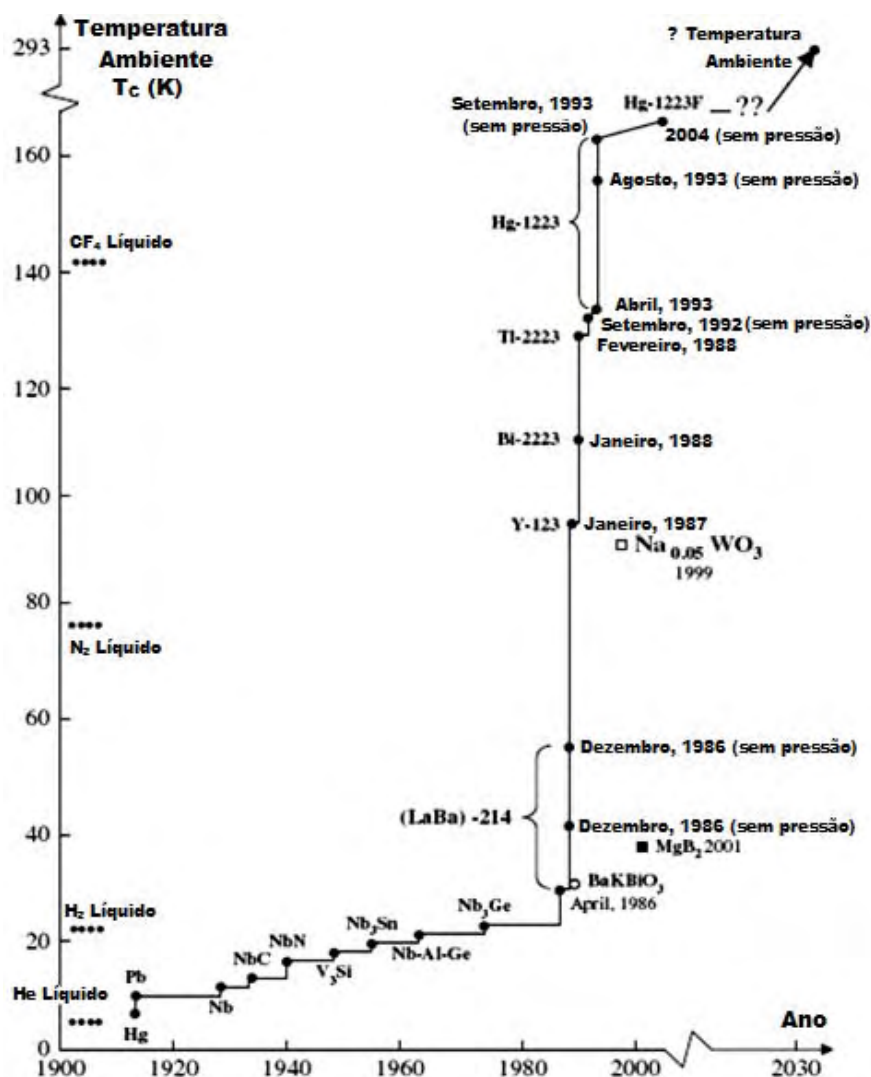
Em janeiro de 2001, foi descoberta a supercondutividade no composto intermetálico MgB_2 , com uma T_c de 39,2K, sendo 16k maior que qualquer composto metálico até então conhecido, como o Nb_3Ge . [1]

Em 2006, foram descobertos os supercondutores à base de ferro, também conhecidos como pnictídeos. Estes supercondutores foram observados pela primeira vez por um grupo de pesquisadores japoneses, em que relatam um novo material à base de ferro composto pelos elementos LaOFeP, em camadas de oxi-pnictide. [24] Várias pesquisas foram realizadas com essa nova classe de supercondutores, inclusive na descoberta de outros compostos como o material composto pelos elementos $GdFeAsO_{1-\delta}$, em 2008, com T_c de 53,5 K. [25]

Atualmente tem-se um avanço contínuo na descoberta de novos sistemas e compostos supercondutores, embora não haja aceitação de uma única teoria que explique o fenômeno da supercondutividade para altas temperaturas. As últimas notícias quanto a supercondutores tem sido principalmente sobre novas formas de empregar a nova geração de supercondutores cerâmicos, bem como técnicas inovadoras de fabricação destes. [15]

A evolução cronológica da T_c está representada na Figura 4.

Figura 4 - Evolução cronológica da T_c de alguns materiais supercondutores. [26]



Fonte: Parinov (2007)

3.2.1 Classificação dos Supercondutores

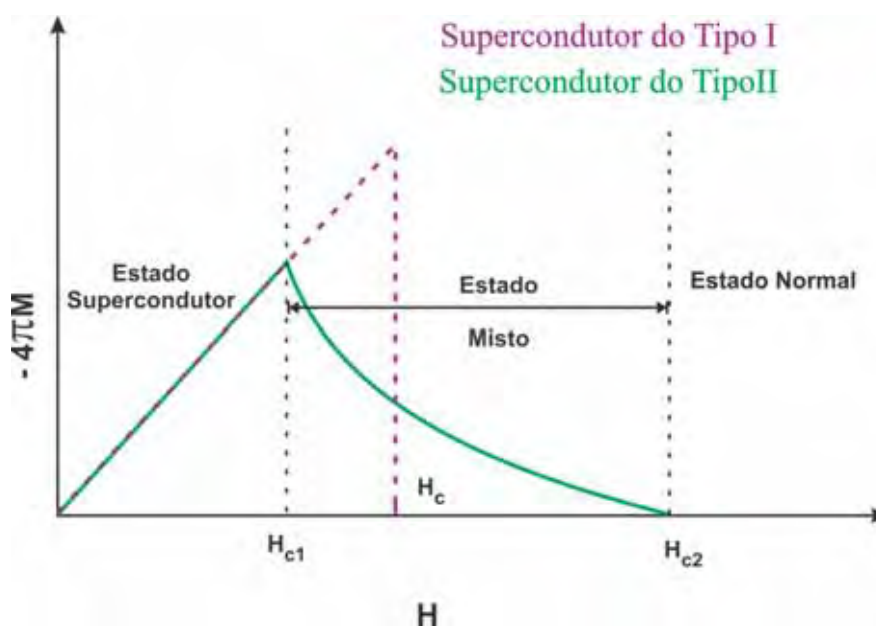
Os materiais supercondutores podem ser classificados como sendo do Tipo I ou do Tipo II. [1,25] Os supercondutores do Tipo I são formados pelos metais e por algumas ligas, como por exemplo, Hg, Pb, Sn etc. Esses materiais, em geral, são condutores de eletricidade à temperatura ambiente e, em baixas temperaturas, caracterizam-se por apresentarem o Efeito Meissner completo, possuindo apenas um campo crítico (com valor relativamente baixo e bem definido), além da máxima

T_c , em torno de 30K. [1] A transição para o estado supercondutor ocorre de maneira abrupta, [1] como ilustrado na Figura 5. A temperatura depende do H_c , ou seja, a medida que a temperatura diminui aumenta o campo crítico. [4,5,15]

Os supercondutores do Tipo II apresentam dois campos críticos, denominados de campo crítico inferior (H_{c1}) e o campo crítico superior (H_{c2}), ou seja, $H_{c1} < H_c < H_{c2}$, o que permite ao material suportar um campo magnético mais elevado. [1,3,4,22,25] Esses materiais são normalmente formados por ligas metálicas e outros compostos, como as cerâmicas óxidas a base de cobre, e comumente apresentam uma T_c maior que as dos supercondutores do Tipo I. [1,4,23] Nos materiais do Tipo II, a transição para o estado supercondutor é quantizada com a presença de um estado misto, também denominado de estado de vórtice, neste caso o efeito Meissner não é perfeito, isto é, o material permite a penetração de fluxo magnético em seu interior. [1,4,25]

O comportamento na presença do campo magnético dos materiais do Tipo I e do Tipo II está ilustrado na Figura 5.

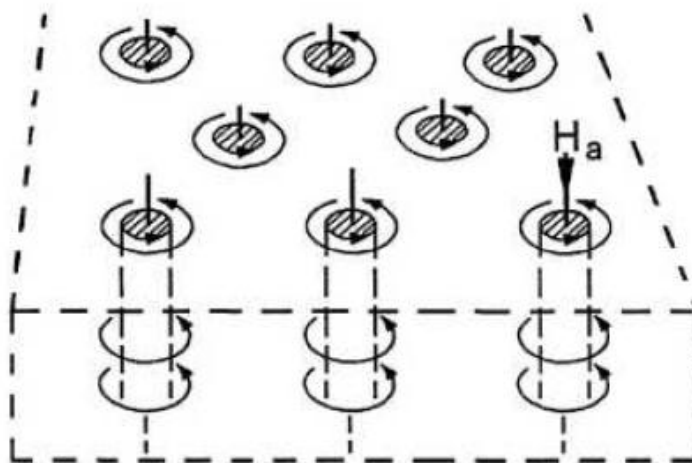
Figura 5 - Esquemática das curvas de magnetização em função do campo aplicado de supercondutores do Tipo I e do Tipo II.



Fonte: Souza (2012)

Nos supercondutores do Tipo II, sob determinadas condições, como de temperatura, campo externo e mesmo de corrente aplicada no material, torna-se energeticamente favorável à penetração de fluxo magnético no material. Este fluxo penetra de forma quantizada e pode ser pensado como um cilindro cujo núcleo é formado por uma região no estado normal circundado por correntes que blindam este fluxo evitando que o mesmo se espalhe pelo supercondutor. A este conjunto, núcleo normal e correntes de blindagem, denomina-se vórtice. [5,15] A Figura 6 ilustra um material supercondutor com vórtices penetrados em seu interior. A penetração destes se dá quando o campo aplicado atinge H_{c1} e, conforme este se torna mais intenso, a densidade dos vórtices no interior do material aumenta. Como a interação entre estes entes é repulsiva, no caso de uma amostra homogênea, os vórtices se disporão em uma rede hexagonal conhecida por rede de Abrikosov. [4,25] Continuando a aumentar o campo externo o empacotamento dos vórtices se torna tal que estes começam a se sobrepor e, ao ser atingido o campo H_{c2} , todos os vórtices se colapsam e, então, tem-se o fim do estado supercondutor. [4,25]

Figura 6 - Representação dos vórtices em um material supercondutor. [2]



Fonte: Fujita e Godoy (2001)

3.3 TEORIAS DA SUPERCONDUTIVIDADE

Algumas teorias tentam descrever o fenômeno da supercondutividade, dentre elas podemos destacar a teoria de Ginzburg-Landau e a teoria BCS.

3.3.1 A Teoria de Ginzburg-Landau

A Teoria de Ginzburg-Landau, formulada pelos físicos soviéticos Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau (Figura 7) é uma teoria fenomenológica que explica as propriedades termodinâmicas da transição do estado normal para o estado supercondutor. [1,3,4,23,25] Esta teoria faz uso de suposições *ad-hoc* para descrever a transição de fase, utilizando de fundamentos da termodinâmica, a fim de descrever o efeito de um campo magnético sobre um supercondutor. [16]

Figura 7 - Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau. [27]



Fonte: Mla (2011)

A teoria de Ginzburg-Landau prevê a existência de um campo magnético crítico em função da temperatura ($H_c(T)$) no qual, acima desta temperatura, o material supercondutor passa para o estado normal, ou seja, o campo magnético é capaz de destruir a supercondutividade. Pela teoria de Ginzburg-Landau é possível obter os comprimentos característicos de um material supercondutor, ou seja, o comprimento de penetração, $\lambda_L(T)$, e o comprimento de coerência, $\xi(T)$. $\lambda_L(T)$ foi

primeiramente determinado pelos irmãos London, e indica o quanto o campo magnético aplicado penetra no interior de um material supercondutor. Já $\xi(T)$ é um comprimento característico para a variação da função de onda do estado supercondutor numa interface normal-supercondutor, bem como da variação dos superelétrons nesta interface, isto é, a distância que os elétrons estariam ligados em pares. [4,16,26,28]

A razão entre $\lambda_L(T)$ e $\xi(T)$ é denominado de parâmetro de Ginzburg-Landau (κ). Como $\lambda_L(T)$ e $\xi(T)$ tem o mesmo comportamento com a temperatura, tal parâmetro é independente desta variável. Ao estudar tal teoria Abrikosov descobriu que, dependendo do valor de κ , a energia superficial de um supercondutor poderia ser positiva ou negativa. O primeiro caso ocorrerá quando $\kappa_G < 1/\sqrt{2}$, sendo o supercondutor dito do tipo I, entretanto, para $\kappa_G > 1/\sqrt{2}$, a energia superficial do material será negativa, assim, o material permitirá a penetração de vórtices, em seu interior, sendo dito supercondutor do tipo II. [4,16,25,28]

3.3.2 Teoria BCS

Os físicos americanos John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer (Figura 8), em 1957, formularam a Teoria BCS, que é uma teoria de primeiros princípios que explica o fenômeno da supercondutividade, inclusive os portadores de cargas, que são denominados de pares de Cooper. Esta, contudo, se aplica aos supercondutores de baixa temperatura crítica, prevendo uma T_c máxima em torno 30K. [17,28] Isto decorre do fato de que a energia do par de Cooper é menor do que a do elétron livre, o que reflete em um gap de energia, e tal teoria relaciona a T_c a este gap. Acima de tal temperatura a energia térmica, devido a agitação da rede, provoca o rompimento dos pares de Cooper, levando o material ao seu estado normal. [17,25]

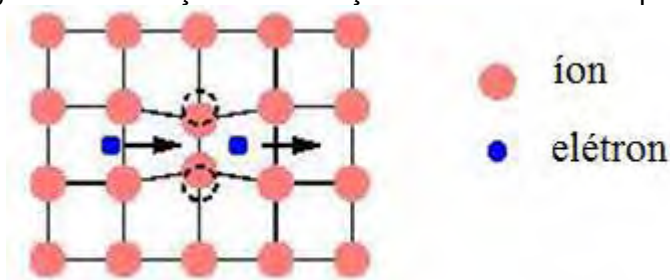
Figura 8 - Cooper, Bardeen e Schrieffer. ^[29]

Fonte: Mla (2011)

Basicamente, esta teoria se baseia no fato de que, a interação entre os elétrons, resultantes da troca virtual de fônons (excitação mecânica quantizada que se propaga pela rede cristalina de um sólido), é atrativa. Isto, desde que a energia entre os elétrons ($\hbar\nu \sim 10^{-8} \text{ eV/átomo}$) envolvidos seja menor que a energia dos fônons. [17,28]

Devido a esta fraca ligação entre os pares, em baixas temperaturas, estes seriam perdidos e criados, constantemente. [(17,28)] A formação dos pares resulta na deformação da rede cristalina, pois os elétrons atraem os íons positivos da rede. Essa deformação, por si, gera uma região mais positiva e, então, tende a atrair outro elétron que está mais próximo, gerando uma atração efetiva entre os dois elétrons, ou seja, ligando um ao outro, porém para separá-los basta uma energia mínima. Contudo em temperaturas abaixo da T_c , a energia térmica não é suficiente para dissociá-los e, assim, transportam corrente sem perdas. [17,28,30]

A Figura 9 é apenas uma ilustração pictórica de como ocorre à formação dos pares de Cooper, pois os pares não são formados no espaço real.

Figura 9 - Ilustração da formação dos Pares de Cooper. ^[31]

Fonte: Proyecto Superconductor (2011)

Em 1972, os físicos John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer receberam o prêmio Nobel em conjunto pela elaboração da sua teoria da supercondutividade, usualmente chamada de teoria BCS. [27]

3.4 CORRENTE ELÉTRICA E DENSIDADE DE CORRENTE

Quanto ao comportamento elétrico os materiais podem ser divididos em quatro grupos: os condutores, semicondutores, isolantes e supercondutores. [30,32]

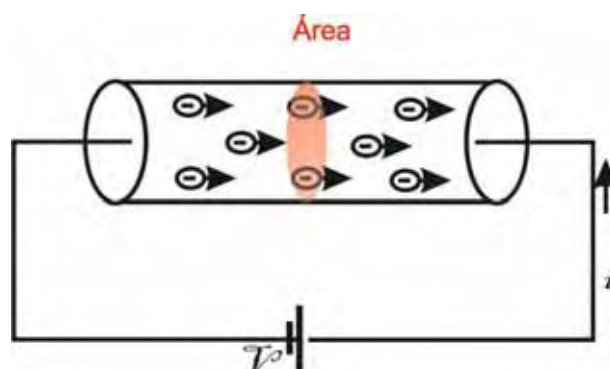
A corrente elétrica (ou intensidade de corrente) é definida quanto à quantidade de cargas (dQ) que variam com o tempo (dt), de acordo com a equação: [30]

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (1)$$

Cuja unidade da corrente elétrica é o Coulomb por segundo (C/s), que no SI (Sistema Internacional) é o Ampère (A), em homenagem ao físico francês André Marie Ampère. [14]

Os portadores de cargas em um metal condutor são os elétrons, microscopicamente esses elétrons estariam movimentando aleatoriamente no interior deste metal devido à agitação térmica, mas ao aplicar uma diferença de potencial (aplicar um campo elétrico), em suas extremidades produzirá um fluxo ordenado desses portadores de cargas [14,30], como ilustrado na Figura 10.

Figura 10 - Fluxo ordenado dos portadores de cargas, quando submetido a uma diferença de potencial \mathcal{V} .



Fonte: Souza (2012)

Em condições constantes, a resistência elétrica pode ser representada pela equação. [14,30]

$$R = \frac{V}{I} \quad (2)$$

A unidade da resistência é denominada Ohm (Ω), em homenagem ao físico alemão Georg Simon Ohm, sendo o primeiro a estudar a relação entre a corrente elétrica e a tensão, em 1826. De acordo com a equação quanto maior a resistência as cargas se movimentaram com maior dificuldade, logo a corrente elétrica será menor para a tensão aplicada. [14,30]

A densidade de corrente (J) é uma propriedade intrínseca de cada material e está associada ao fluxo de corrente elétrica (I) ao atravessar uma seção transversal de área (S) e é dada pela equação: [14,30,32]

$$J = \frac{I}{S} \quad (3)$$

A unidade da densidade de corrente é Ampere por metro quadrado (A/m^2) ou Ampere por centímetro quadrado (A/cm^2).

Um campo elétrico (E) em um metal condutor pode ser representado pela equação [14,30]

$$J = \frac{E}{\rho} \quad (4)$$

Que relaciona a resistividade do material com a densidade de corrente. [22,30]

Para muitos materiais considera-se que a variação da resistividade com a temperatura é dada pela equação: [30]

$$\rho = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)] \quad (5)$$

Em temperaturas muito baixas, pode ocorrer o desaparecimento brusco da resistividade, como o que ocorre em materiais supercondutores. [14,30]

Para materiais supercondutores a densidade de corrente é um fator importante, o qual torna possível determinar a quantidade de corrente que o material transporta sem perdas significativas de energia. [30,32] Em supercondutores, como mencionado anteriormente, a densidade de corrente possui um valor crítico, denominado de densidade de corrente crítica (J_c), o qual ao ser ultrapassado provoca a perda das características supercondutoras. [5,32,33] Então a equação da densidade de corrente pode ser alterada para ser empregada em supercondutores, como na equação 6:

$$J_c \alpha \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (6)$$

Sendo T é a temperatura da amostra T_c é a sua temperatura crítica. De acordo com a equação 6, quanto menor a temperatura do material supercondutor, maior será a densidade de corrente.

3.5 FILMES FINOS SUPERCONDUTORES

Os filmes finos supercondutores podem ser utilizados em diversas aplicações como na fabricação de dispositivos eletrônicos, circuitos integrados de microondas, osciladores, Dispositivos Supercondutores de Interferência Quântica

(Superconducting Quantum Interference Device – SQUID), supercomputadores, entre outras. [3,6] Os SQUIDs, por exemplo, possuem uma sensibilidade tal que são capazes de detectar variações de fluxo da ordem do quantum de fluxo magnético ($\Phi_0=2,7 \times 10^{-15}$ Webber). [17] Por essa alta sensibilidade, os SQUIDs são empregados em tomógrafos e em equipamentos de ressonância. [3,4,15,16,34]

Os filmes finos podem ser obtidos por dois processos distintos, ou seja, os processos físicos e os processos químicos, sendo que estes últimos tem um custo menor e podem ser reproduzidos com certa facilidade. [32] Normalmente se utiliza uma solução aquosa em que se tem controle da estequiometria, no caso do preparo, e da viscosidade, que são fatores importantes para a obtenção de um filme fino de qualidade, método esse que pode ser aplicado pela indústria. Quanto à área de dispositivos eletrônicos é importante que estes filmes finos possuam formatos específicos, como por exemplo, pode se fazer uma junção Josephson, dispositivo importante na aplicação destes materiais. Quanto ao tipo de material utilizado para preparar o filme fino podem ser utilizados os óxidos cerâmicos supercondutores que são obtidos por processos químicos desde que estejam ajustadas sua estequiometria e sua viscosidade. [6]

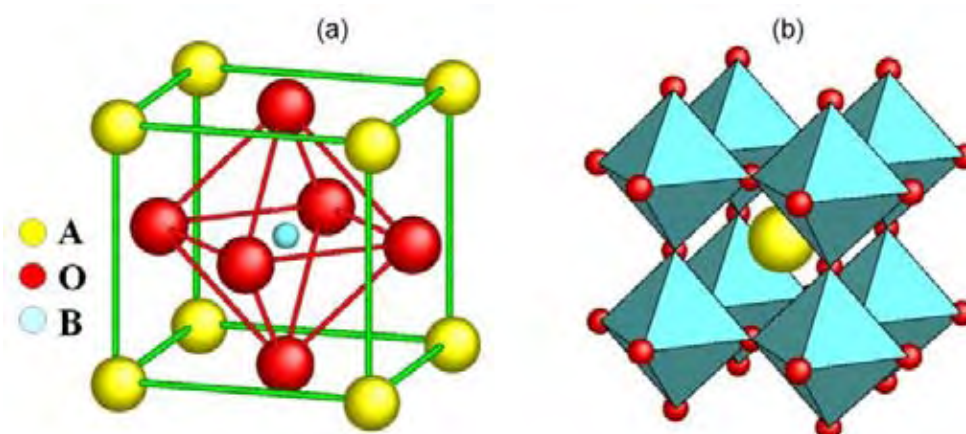
3.6 SISTEMA BSCCO

Dentre os óxidos supercondutores de alta temperatura (HTS) pode-se citar o composto formado pelos elementos, bismuto, estrôncio, cálcio, cobre e oxigênio, sendo abreviado como BSCCO. [35] A descoberta deste sistema, por MAEDA [7] e colaboradores é de significativa importância, uma vez que nesta classe de óxidos, não há a utilização de elementos de terra rara. [7]

O composto do sistema BSCCO, descoberto em 1988, tem fórmula estequiométrica genérica definida por $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (com $n= 1, 2, 3$ ou 4). [7] Então, dependendo do valor de n , este sistema apresenta em quatro fases supercondutoras distintas, tais como, BSCCO-2201, BSCCO-2212, BSCCO-2223 e BSCCO-2234, com temperaturas críticas em torno de 20K, 80K, 110K e 90K, respectivamente. Destas fases, a fase mais visada é a fase 2223, devido a sua alta T_c . [14, 35]

A estrutura cristalina do BSCCO é considerada do tipo perovskita, que é dada pela fórmula geral ABO_3 , no qual tanto os átomos A, quanto os átomos B são cátions metálicos, intercalados pelos ânions, representados pelos átomos de O. [14,36] Na Figura 11, esta ilustrada a célula unitária de uma perovskita, no qual se pode observar que o cátion A está no centro do cubo e o cátion B, no centro do octaedro. [36]

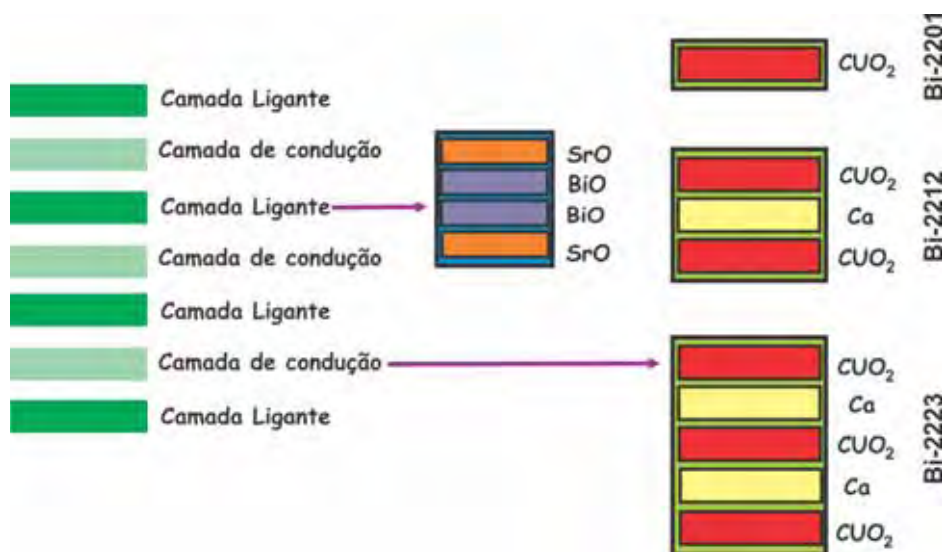
Figura 11 - (a) Célula unitária da perovskita e (b) estrutura da perovskita a partir dos octaedros. [37]



Fonte: Perovskita (2010)

O sistema BSCCO é um óxido cerâmico, em que há planos de CuO_2 entre os planos de BiO , e, entre os planos de CuO_2 , há os planos de Ca . [14,36] Os planos de óxido de cobre são considerados como os responsáveis pela condução do material supercondutor. [7,14,28] A Figura 12 ilustra uma esquematização desse sistema, em que nota-se uma divisão entre camadas ligantes, que representam o reservatório de cargas, indicadas pelos planos de BiO e as camadas de condução, que são responsáveis pela condução do supercondutor, indicadas pelos planos de CuO_2 , intercalados ou não por planos de Ca . A intercalação dos planos de Ca , entre os planos de CuO_2 indica qual fase supercondutora o sistema apresentará, bem como a sua temperatura de transição. [6,36]

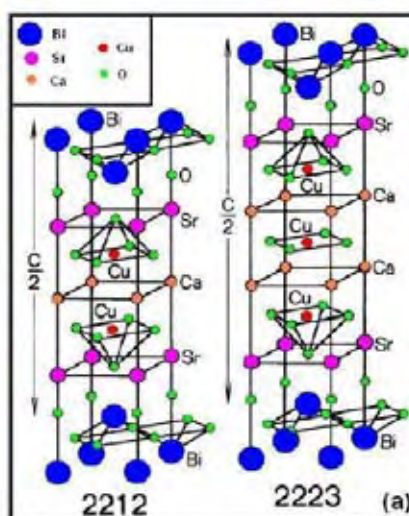
Figura 12 - Esquema das camadas ligante e de condução do sistema BSCCO e as diferentes fases do sistema BSCCO.



Fonte: Souza (2012)

Dessa maneira, a estrutura cristalina do sistema BSCCO, focando nas fases 2212 e 2223, pode ser ilustrada de acordo com a Figura 13, em que camadas de BiO e SrO paralelas ao plano ab (bi-camadas) alternam com uma estrutura perovskita. [35,36]

Figura 13 - Estrutura cristalina do BSCCO apresentando as fases 2212 e 2223. [38]

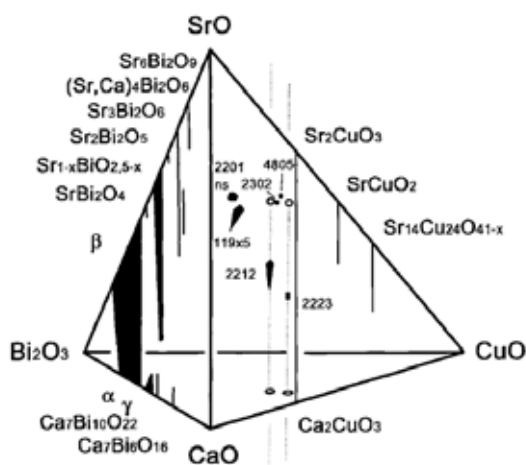


Fonte: Torsoni (2008)

Embora a fase mais estudada seja a 2223, ela é a mais difícil de ser obtida, pois sua faixa de formação é muito estreita, ou seja, há uma faixa de temperaturas muito limitada para as quais tal fase é formada. Assim há a formação das demais fases supercondutora do sistema, com a variação de poucos graus, como pode ser observado no diagrama de fases do sistema BSCCO, ilustrado na Figura 14. [35,36,39]

TAKANO [40] e colaboradores, em seu trabalho, descrevem a dopagem do sistema BSCCO com chumbo (BPSCCO), e demonstram que usando esse procedimento, a fase 2223 se torna mais estável termodinamicamente, e conseqüentemente, mais acessível torna a sua obtenção. [27,40]

Figura 14 - Compostos no sistema quaternário Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO a 850°C em atmosfera de ar. [39]



Fonte: Majewski (1997)

De acordo com o diagrama de fases pode-se observar que a 850 °C, as fases Bi-2201 e Bi-2212 são mais estáveis em uma faixa térmica relativamente grande, enquanto que a fase Bi-2223 está concentrada em uma região pequena. [39]

3.7 FABRICAÇÃO DE CIRCUITOS IMPRESSOS

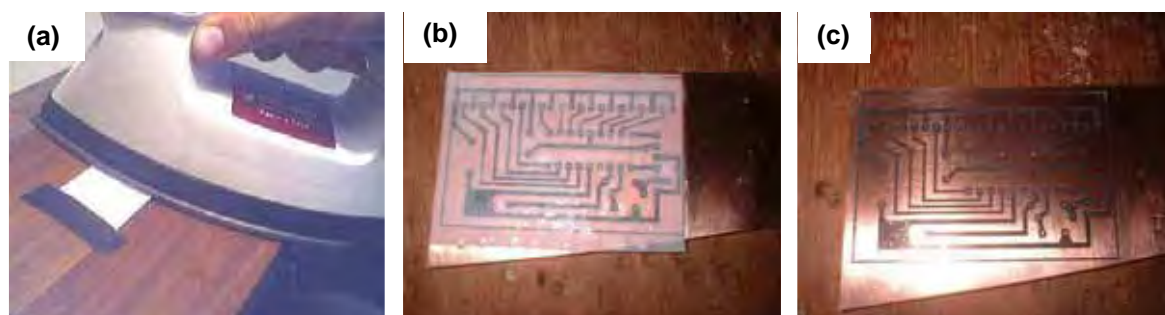
Os circuitos impressos foram criados com a substituição das placas dos antigos componentes eletrônicos, em que fixavam as válvulas eletrônicas. [8,9] Existem várias maneiras de fabricação de placas de circuitos impressos utilizados em dispositivos eletrônicos que envolvem, desde alta tecnologia, muito precisa, porém muito cara, até a fabricação de circuito de boa qualidade, mas com baixo custo. [8] Dentre as técnicas mais econômicas destacam-se o método fotográfico por transferência de calor, adesivos, a impressão direta, entre outras. [5,8,9,10] Com relação aos processos de fabricação de circuitos impressos mais caros pode-se destacar a litografia óptica que é muito empregada devido sua precisão. [8]

3.7.1 Método Fotográfico por Transferência de calor

O método fotográfico é uma técnica barata, que pode ser utilizada artesanalmente e também na produção industrial. [8,9]

Como exemplo deste método pode-se destacar o método fotográfico por transferência de calor. Este é um método físico que consiste na transferência do *layout* (desenho) da trilha para a placa de fenolito. [9] Neste método o *layout*, que é criado em um programa específico de desenho, é impresso por uma impressora laser em um papel fotográfico. A transferência deste *layout* para a placa é realizada por meio de uma fonte de calor. [8,9,10] A Figura 15 esquematiza a sequência de impressão do layout do circuito em uma placa de fenolito.

Figura 15 - Obtenção de uma placa de circuito impresso pelo método fotográfico (a) transferência do desenho para a placa ^[8] (b) após a transferência térmica ainda com o papel sobre a placa (c) depois da remoção do papel. ^[9]



Fonte: Barbacena (2010) e Moreira (2011)

Após a impressão, o papel deve ser removido da placa de fenolito utilizando uma solução de água morna com detergente. Em seguida, para a remoção do cobre excedente (que não está coberto) na placa, é utilizado o percloroeto de ferro (FeCl_3), obtendo, assim, apenas as trilhas. [8]

3.7.2 Adesivos

A procura por formas mais econômicas para a confecção de circuitos impressos levou Peruzzi [5] a criar um circuito supercondutor em forma de trilhas, no qual utilizou de um esquema de impressão criado por adesivos que são fixados sobre o substrato. [5] Essa ideia surgiu da necessidade de preservar as áreas que conteriam a solução supercondutora das áreas em que não a teriam. A técnica consistia, então, em imprimir um *layout* (desenho) da trilha em um *banner* que possui uma camada aderente e, em seguida, fixa-la sobre um substrato de prata. A Figura 16 detalha o adesivo sobre o substrato em (a) e a trilha depositada sobre o substrato já pronta para ser submetida ao tratamento térmico em (b). [5]

Figura 16 - Trilha supercondutora produzida por adesivos, em (a) tem o adesivo sobre o substrato e em (b) a trilha depositada sobre o substrato. [5]



Fonte: Peruzzi (2006)

Tanto o método fotográfico por transferência de calor bem como o adesivo necessitam que a solução precursora do filme seja depositada sobre o substrato. A forma como a solução é depositada vai depender do método a ser empregado na fabricação da trilha supercondutora.

3.7.2.1 Método de deposição

Quando da fabricação de filmes finos supercondutores tem que conhecer o método como a solução precursora depositada ao substrato. Tal deposição pode ser feita por vários métodos, como o *spin coating* e o *dip coating*. [6,41] Esses métodos permitem a preparação de filmes finos “com geometria especial e grande área superficial” [6], além de serem relativamente fáceis de aplicar e resultam em uma boa qualidade do produto final. [6,41]

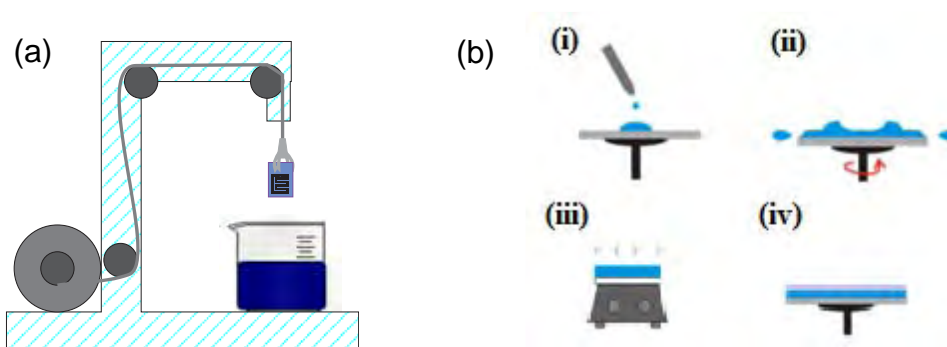
O método de deposição por *spin coating* consiste em gotejar a solução precursora sobre o substrato, e, em seguida, coloca-lo em rotação para que a solução se espalhe uniformemente sobre o substrato. Caso seja necessária deposição de camadas subsequentes sobre o mesmo substrato, basta aquecer o conjunto, com isso ocorrerá a evaporação de água e material orgânico, e, em

seguida, repete-se a deposição da solução precursora. [41] Neste método, a rotação empregada é ajustada de acordo com a viscosidade da solução. [41]

Já o método de deposição por *dip coating* consiste na imersão controlada de um substrato na solução precursora. Para tanto se deve conhecer a viscosidade da solução e a velocidade com que o substrato é puxado da mesma. [5,6,41,42] A imersão e a retirada do substrato da solução precursora pode ser controlada por um motor de passo para que não ocorram erros sistemático, como o que pode ocorrer quando esse mergulho é realizado manualmente, garantindo uma maior confiabilidade da deposição da solução precursora.

O esquema da Figura 17 ilustra os métodos de deposição por *dip coating* e por *spin coating*, respectivamente.

Figura 17 - Deposição por (a) dip coating e (b) spin coating, iniciando pelo (i) gotejamento da solução, (ii) rotação, (iii) secagem e (iv) solução depositada.



Fonte: Souza (2012)

3.7.3 Impressão *Ink-jet* de trilhas

Outra forma de criação de circuito impresso que pode ser utilizado para a impressão de uma trilha supercondutora é o método de impressão direta, que consiste na impressão da trilha supercondutora diretamente sobre o substrato.

Com a impressão direta tem-se a vantagem de diminuir o tempo para obtenção da trilha, a qualidade de impressão ser boa e precisa, diminuir ainda mais às dimensões da trilha, além da liberdade para se confeccionar a trilha no formato

desejado. [11,12,13] Um bom exemplo quanto a vantagem deste método pode ser destacado com relação as dimensões da trilha, em que a distância entre cada trilha pode ser em torno de 2 a 5 mm. [11] A maior vantagem desta técnica consiste em usar a própria solução supercondutora como tinta para a impressora. [11,12,13]

3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X, transporte elétrico, observado pelos gráficos de $R \times T$ e $V \times I$, e também por medidas da viscosidade da solução precursora.

3.8.1 Medida de viscosidade

Um importante parâmetro para garantir uma deposição uniforme da solução precursora sobre o substrato é o conhecimento da viscosidade desta.^{5,38} Conseqüentemente a rotação do substrato para realizar a deposição deve ser ajustada de acordo com a sua viscosidade da solução. [5]

A viscosidade (η) é a resistência de um líquido quanto à sua fluidez e ela é inversamente proporcional ao gradiente de velocidade (dv/dx), ou, em outras palavras à taxa de cisalhamento (γ), seguindo a equação 7: [43]

$$\eta = \frac{d\tau}{d\gamma} = \frac{F/A}{dv/dx} \quad (7)$$

Sendo η é a viscosidade ou coeficiente de viscosidade, τ é a tensão de cisalhamento, F é a força e A é a área.

A medida de viscosidade foi realizada em um viscosímetro do tipo rotacional, a leitura da viscosidade da solução foi obtida com auxílio de um banho térmico para garantir a variação da viscosidade em função da temperatura. [43] A temperatura do

banho térmico iniciou-se em 1°C variando até 60 °C, sendo o valor da viscosidade registrado a cada 1 °C.

A unidade da viscosidade no SI é Pascal x segundo (P.s), porém no CGS é o Poise, sendo que os valores da viscosidade são usualmente utilizado em centipoise (cP). Assim a conversão das unidades do SI para CGS é: [43]

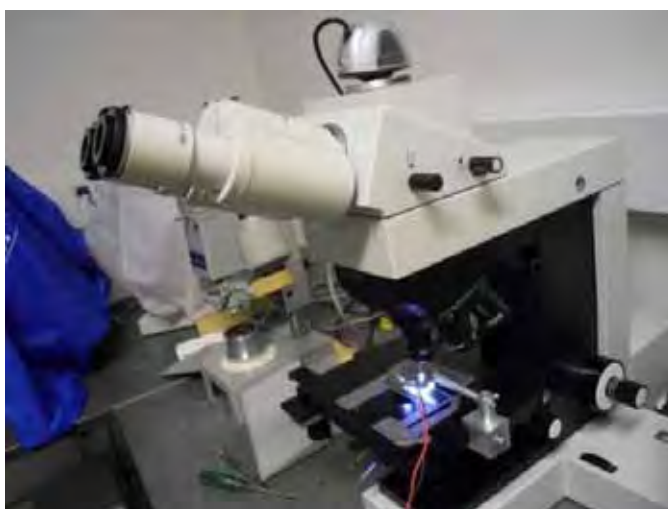
$$1 \text{ mPa} \cdot \text{s} = 1 \text{ cP}$$

3.8.2 Microscopia óptica

O limite de resolução de um microscópio, i.e., a menor distância distinguível entre dois pontos, é de 0,2 μm . Para uma resolução melhor é necessário utilizar outros aparelhos, como por exemplo, um MEV. [44]

Em um o microscópio óptico (MO) por reflexão, como ilustrado na Figura 18, a imagem formada é resultado da reflexão da luz captada por um sistema de lentes. Esta luz é emitida por uma fonte acoplada no próprio microscópio. O sistema de lentes é composto por duas lentes convergentes, a lente objetiva e a lente ocular. A lente objetiva é responsável por fornecer uma imagem real aumentada e invertida da amostra e a lente ocular é responsável por fornecer uma imagem virtual aumentada, pela qual é observada a imagem do objeto. [44,45]

Figura 18 - Microscópio Óptico da Carl Zeiss.



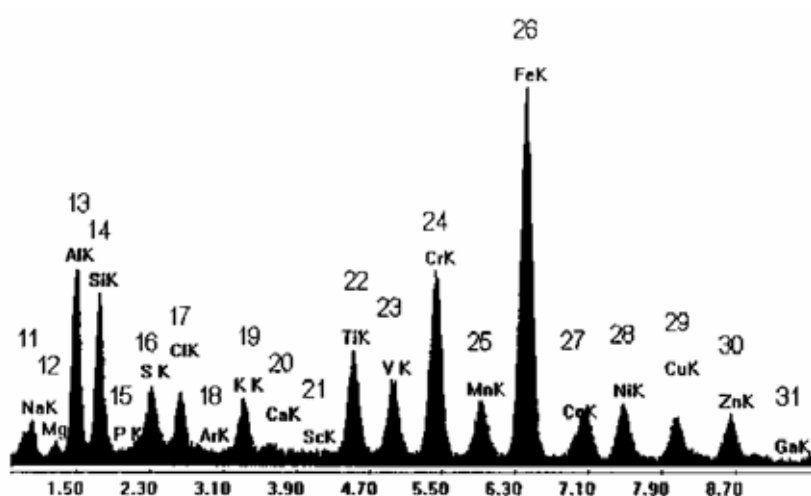
Fonte: Souza (2012)

3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica utilizada para análise da microestrutura da amostra, esta é mais precisa do que a microscopia óptica uma vez que o aumento máximo do microscópio óptico, que pode chegar a 2000 vezes o tamanho do objeto analisado, no caso do MEV seu aumento pode chegar a atingir um aumento de 10 000 a 900 000 vezes dependendo do material. [46] No MEV a amostra é irradiada por um fino feixe de elétrons, e a interação desse feixe com a superfície da amostra irá fornecer uma característica da microestrutura da mesma. Como resultado, tem-se uma imagem de alta resolução que possibilita uma interpretação detalhada da microestrutura da amostra. [46]

Usualmente acopla-se ao MEV um detector de energia dispersiva de raios-X (cuja sigla em inglês é EDS). Este aparelho é responsável por detectar a energia emitida pelos raios-X da amostra, ao incidir o feixe de elétrons. Com o processamento desses raios-X os elementos químicos presentes na amostra podem ser identificados. Essa interpretação dos elementos se dá através de um espectro, em que os raios-X são distribuídos por ordem de sua energia, variando do menor número atômico, que apresenta baixa energia, ao maior número atômico com alta energia. [46] Um exemplo dessa detecção pelo espectro está ilustrado na Figura 19.

Figura 19 - Espectro por medida de EDS indicando a ordem dos números atômicos para os picos da série K. [46]



Fonte: Maliska (200?)

É importante ressaltar que a análise pode ser qualitativa ou quantitativa, ou seja, uma análise apenas para identificar os elementos químicos presentes na amostra, quando não se tem total conhecimento da amostra e uma análise mais precisa. [46]

3.8.4 Difratometria de raios-X

O objetivo da caracterização de um material por difratometria de raios-X é identificar as fases presentes na sua composição, identificando-as pelos picos característicos de difração para cada fase supercondutora. Contudo, mesmo que nos difratogramas de raios-X sejam identificados os picos referentes às fases supercondutoras, não há garantia que o material como um todo apresente o fenômeno da supercondutividade, devido ao aparecimento de fases segregadas. [5,32,38]

Na difratometria de raios-X é incidido um feixe de raios-X sobre uma amostra e, por meio de um detector, que gira em torno da amostra é captada a intensidade em cada posição angular, θ , seguindo uma faixa de varredura pré-determinada. [47]

3.8.5 Medidas de Transporte elétrico

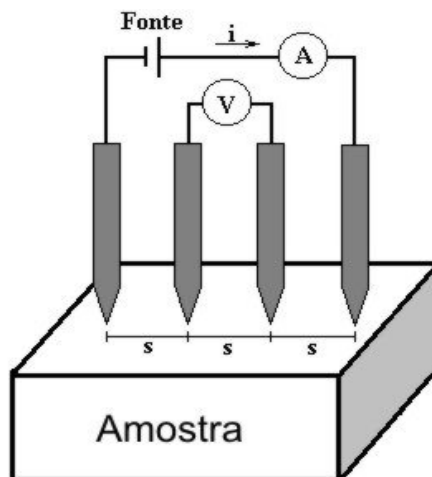
Medida de transporte elétrico é uma mais importante das caracterizações realizadas nas amostras, pois através dela, tem-se como resposta a curva característica do material, ou seja, tem-se a transição do estado supercondutor do material.

3.8.5.1 Curvas de $R \times T$

As curvas $R \times T$ determinam a fase supercondutora do material, e foram realizadas pelo método de quatro pontas DC. Este consiste em aplicar uma corrente

nos terminais externos à amostra e obter a tensão nos terminais internos, como ilustrado na Figura 20. [48]

Figura 20 - Esquema do método padrão de quatro pontas DC. [48]



Fonte: Giroto e Santos (2002)

3.8.5.2 Curvas de $V \times I$

A curva característica $V \times I$ indica, neste caso uma estimativa, da corrente crítica do material supercondutor. Sendo assim, para se obter uma curva da corrente crítica do material é necessário várias medições de $V \times I$ em diversas isotermas, cujas temperaturas estejam abaixo da T_c do material. [5,32]

Através da curva de $V \times I$ é possível determinar a corrente crítica, com esse dado pode-se determinar a densidade de corrente crítica tal qual a equação 8:

$$J_c = \frac{I_c}{S} \quad (8)$$

Sendo J_c a densidade de corrente crítica (A/cm^2), I_c a corrente crítica (A) e S é a área (cm^2).

4. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

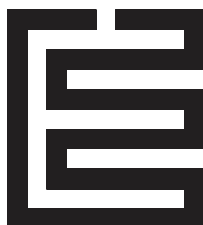
Neste trabalho as amostras foram preparadas no laboratório do GDAM – Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais da UNESP – campus de Ilha Solteira. O trabalho foi dividido, então, em três etapas: a confecção do *layout* da trilha, a preparação da solução precursora e a impressão das trilhas supercondutoras.

4.1 CONFECÇÃO DO “LAYOUT” DA TRILHA SUPERCONDUTORA

A preparação da trilha supercondutora pode ser dividida em duas partes em uma delas há a confecção do “layout” da trilha, ou seja, criação do formato da trilha e a outra é a sua impressão em um substrato. Nesta última, a tinta de impressão é a própria solução precursora.

Para a confecção da trilha supercondutora, primeiramente foi desenhado um “layout” com auxílio de um programa gráfico de desenho vetorizado. O fato de utilizar este tipo de programa é para evitar imperfeições no desenho. O “layout” da trilha está ilustrado na Figura 21, no formato de uma letra E. Foram impressas trilhas com dimensões de 10 mm x 10 mm.

Figura 21 – “Layout” confeccionado para a trilha supercondutora com dimensões de 10 mm x 10 mm.



Fonte: Souza (2012)

Neste “layout” da trilha a distância entre a parte impressa e a parte não impressa é de 1,0 mm e está identificada pelas linhas preenchidas e não preenchidas, respectivamente.

O “layout” da trilha foi impresso diretamente sobre um substrato de silício, na qual foi utilizada uma impressora jato de tinta, da marca Epson, modelo C45, adaptada para realizar a impressão utilizando a solução precursora do material BSCCO como tinta.

4.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA

O preparo da solução precursora consiste da dissolução dos reagentes químicos, tais como carbonatos em ácidos, sendo esse processo baseado no método empregado por M. P. Pechini. [6,32,49]

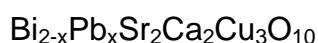
Os reagentes utilizados para obtenção estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados no preparo da solução precursora e seus respectivos pesos molares.

Composto Químico	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Procedência
Carbonato de bismuto	Bi_2CO_5	509,97	Vetec, 81%
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	147,63	Vetec, 97%
Carbonato de cálcio	CaCO_3	100,09	Vetec, 99%
Carbonato de cobre	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	221,12	Vetec, 56%
Carbonato de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	775,63	Vetec
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,13	Vetec
Etileno Diamina	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	60,10	Vetec, 98%
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	Vetec

Fonte: Souza (2012)

Para a produção do filme fino supercondutor foi preparada uma solução precursora considerando-se uma massa final do material produzido de dois gramas. Os cálculos estequiométricos foram baseados tal que possibilitassem a formação da fase 2223, utilizando também, a dopagem com Pb (BPSCCO) para estabilização da mesma. [5,38,40] Para obter a quantidade necessária foi efetuado um cálculo estequiométrico partindo da composição do sistema BPSCCO, dado pela seguinte fórmula estequiométrica: [5,38,40]



Como os reagentes utilizados não são encontrados na forma pura, então utilizou-se carbonatos de cada elemento. Para obter a estequiometria desejada foram efetuados cálculos estequiométricos com os reagentes, com isso obteve-se a quantidade necessária, em massa, de cada carbonato, como indicado na Tabela 2. Os cálculos efetuados estão em anexo.

Tabela 2 - Quantidade necessária, em massa, de cada reagente.

Carbonatos	Massa de carbonato (g)
Bi_2CO_5	0,9451
$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	0,2396
SrCO_3	0,6841
CaCO_3	0,4640
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	0,7683'

Fonte: Souza (2012)

A dissolução dos reagentes baseia-se no método de Pechini modificado [32] em que utilizou-se três mols de ácido cítrico para cada mol de metal dos reagentes. [32] Nesta solução, os quelatos formados são estáveis com o AC, então se adiciona o Etileno Glicol (EG) para estabilização dos mesmos.[32] Para obter a quantidade ideal de EG, considera-se que 40% da massa total da solução é de Ácido Cítrico (AC) e o restante corresponde a massa de Etileno Glicol, ou seja, 60% da massa total da solução. [32] Contudo, todo cálculo realizado corresponde a massa do Etileno Glicol, é importante ressaltar que este se encontra na forma líquida, então após o calculo da massa esta foi convertida para obter o volume de

Etileno Glicol (EG) necessário. Desta maneira a quantidade de AC foi de 13,1409 g e 17,70 ml de EG. Todos os cálculos estão em anexo.

Para obter o filme de $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (BSCCO-2223), foi seguido o roteiro elaborado por CARVALHO. [32]

Após terminar o preparo da solução precursora foi verificado que o pH de 8,23 estava mantido. A Figura 22 mostra a solução precursora que foi utilizada na impressão da trilha.

Figura 22 - Solução precursora preparada para realizar a impressão da trilha.



Fonte: Souza (2012)

4.2.1 Limpeza do substrato

A limpeza dos substratos de Si foi efetuada de acordo com o método de limpeza padrão RCA que garante maior eficácia quanto à remoção de impurezas. [41] Esta consiste em uma sequência de etapas nas quais se mergulha os substratos de silício são mergulhados nas seguintes soluções: [50]

- I. “Solução piranha”: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, na proporção de 4:1;
- II. Solução para remoção de óxido nativo: $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$, na proporção 1:10;
- III. Solução para remoção de gordura e metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd): $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, na proporção 2:2:5;

- IV. Solução para remoção de íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+3} : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, na proporção 2:2:5;

Os reagentes utilizados para limpeza dos substratos estão indicados na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados para limpeza do substrato.

Reagente Químico	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Procedência
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	98,08	Vetec
Ácido Fluorídrico	HF	20,01	Dinâmica
Hidróxido de Amônia	NH_4OH	35,05	Synth
Ácido Clorídrico	HCl	221,12	Vetec, 56%
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	34,01	Dinâmica

Fonte: Souza (2012)

Após a criação do *layout* e preparação da solução precursora o trabalho foi dividido em duas partes, uma focada na obtenção do filme fino e a outra na impressão da trilha supercondutora. O estudo do filme fino é importante, pois com sua produção obtêm-se os parâmetros necessários para a fabricação da trilha supercondutora. Parâmetros como a temperatura de sinterização e o tempo para a formação da fase desejada, são obtidos nesse processo para então aplica-los na fabricação da trilha.

4.3 PREPARAÇÃO DO FILME SUPERCONDUTOR

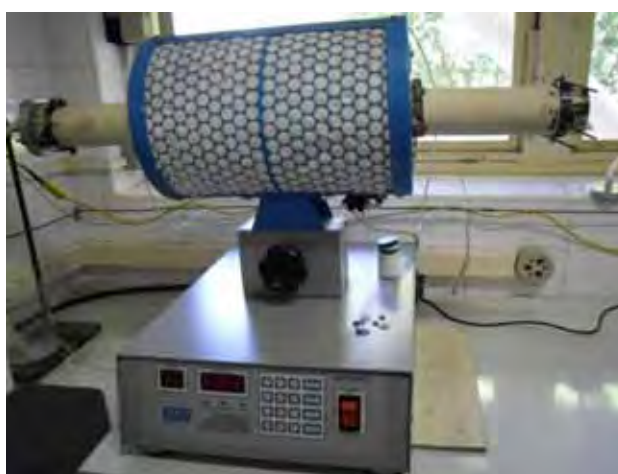
A preparação do filme supercondutor ocorreu com a deposição da solução supercondutora, por spin coating sobre um substrato de Si, sendo da seguinte forma:

1. Estando solução precursora pronta, fez-se a limpeza do substrato seguindo o método descrito no item 4.2.1;

2. Com o substrato limpo, o mesmo foi colocado em um spin coating da FHOTO RESIST SPINNERS, modelo PWM32 e acionado o vácuo, para que fosse fixado no prato de rotação. Após este foi seco com nitrogênio (gás);
3. A solução precursora foi gotejada sobre o substrato seco, e este conjunto foi submetido a uma rotação de 3000 RPM com uma taxa de 100 RPM/segundo durante 120 segundos. Esses valores foram escolhidos após a realização da medida da viscosidade da solução.
4. Na sequência, o conjunto foi colocado em uma chapa aquecida a 100 °C para eliminação de água, por cerca de 3 minutos;
5. Depois foi colocada em outra chapa aquecida a aproximadamente 400 °C por 5 minutos, para a eliminação de compostos orgânicos;
6. Ao final desta etapa, tem-se o filme depositado sobre o substrato, e, então, este é submetido a um tratamento térmico para a formação da fase supercondutora.

No caso da necessidade de depois subsequentes, basta repetir os passos de 1 até 5 antes de submeter o filme fino à sinterização, ou seja, antes de dar o tratamento térmico para a formação da fase supercondutora. Todo o tratamento térmico para a obtenção do filme fino foi realizado em um forno do tipo túnel da EDG série FT HV, como ilustrado na Figura 23.

Figura 23 - Fotografia do forno tipo túnel da EDG para sinterização dos filmes finos.



Fonte: Souza (2012)

Após o tratamento térmico todos os filmes foram retirados do forno e em seguida catalogados. Foi obtido um total de 32 filmes, porém, são apresentados os resultados de alguns desses filmes. A Tabela 4 contém os dados de cada filme como temperatura de sinterização, número de camadas e rotação para deposição.

Tabela 4 - Filmes supercondutores produzidos e catalogados.

Filmes	Tratamento térmico	Nº de camadas	Rotação	Filmes	Tratamento térmico	Nº de camadas	Rotação
GS-01	810°C/5min	1	3000 RPM	GS-17	790°C/5min	4	6000 RPM
GS-02	810°C/5min	1	3000 RPM	GS-18	790°C/5min	5	6000 RPM
GS-03	810°C/5min	1	6000 RPM	GS-19	810°C/5min	4	3000 RPM
GS-04	810°C/5min	1	6000 RPM	GS-20	810°C/5min	5	3000 RPM
GS-05	815°C/5min	1	3000 RPM	GS-21	829°C/10min	5	3000 RPM
GS-06	815°C/5min	1	3000 RPM	GS-22	829°C/10min	5	3000 RPM
GS-07	815°C/5min	1	6000 RPM	GS-23	825°C/10min	5	3000 RPM
GS-08	815°C/5min	1	6000 RPM	GS-24	825°C/10min	5	3000 RPM
GS-09	820°C/5min	1	3000 RPM	GS-25*	833°C/10min	5	3000 RPM
GS-10	820°C/5min	1	3000 RPM	GS-26*	833°C/10min	5	3000 RPM
GS-11	820°C/5min	1	6000 RPM	GS-27*	837°C/10min	5	3000 RPM
GS-12	820°C/5min	1	6000 RPM	GS-28*	837°C/10min	5	3000 RPM
GS-13	825°C/5min	1	3000 RPM	GS-29*	835°C/10min	11	3000 RPM
GS-14	825°C/5min	1	6000 RPM	GS-30*	835°C/10min	15	3000 RPM
GS-13II	790°C/5min	1	3000 RPM	GS-30II	835°C/10min	15	3000 RPM
GS-14II	790°C/5min	1	6000 RPM	GS-31*	835°C/10min	15	3000 RPM
GS-15	790°C/5min	2	6000 RPM	GS-32*	835°C/10min	15	3000 RPM
GS-16	790°C/5min	3	6000 RPM				

Fonte: Souza (2012)

*filmes com os resultados apresentados das medidas de transporte elétrico.

**O Filme GS-30II foi sinterizado a uma taxa de 1°C/min

4.4 IMPRESSÃO DA TRILHA SUPERCONDUTORA

A impressão da trilha supercondutora foi realizada de maneira direta no substrato. Esta técnica é baseada na impressão *ink-jet* de trilhas. Com esta técnica, o *layout* da trilha foi impresso diretamente em um substrato de Si, utilizando a solução precursora como tinta para impressão.

Para utilizar a solução precursora como tinta para impressão foi realizada uma adaptação na impressora, por um sistema contínuo de tintas, conhecido por "*bulk ink*". Este sistema consiste de dois cartuchos, com quatro reservatórios e uma mangueira de quatro baias que liga os reservatórios aos cartuchos, como ilustrado na Figura 24.

Figura 24 - Sistema *bulk ink*, com cartuchos e reservatórios de tinta.

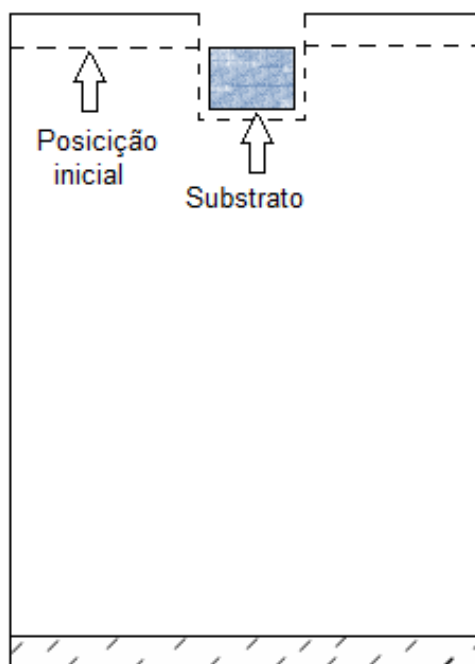


Fonte: Souza (2012)

Para que se tivesse controle da impressão foi montado um gabarito onde o substrato é fixado. Esse gabarito foi confeccionado em uma transparência para impressora jato de tinta, tamanho A4, como ilustrado na Figura 25. A montagem do mesmo se deu através das medições que foram obtidas da posição inicial da impressão, ou seja, a impressora sempre inicia suas impressões em determinada posição, e da posição em que o substrato é fixado para que seja impresso. Para que o gabarito, com o substrato fixado, ficasse na posição desejada bastava colocá-lo na

bandeja de impressão e acionar o botão que indica que não há papel na bandeja de impressão, assim, o gabarito posicionava-se na posição inicial.

Figura 25 - Esquema do gabarito para fixar o substrato para impressão.



Fonte: Souza (2012)

Com o gabarito na posição inicial basta clicar na opção imprimir do programa utilizado para criar o *layout* e, então, o *layout* da trilha é impresso diretamente no substrato. Em termos de tempo para gasto na obtenção de uma trilha impressa, por esse método, tem-se que entre fixar o substrato no gabarito, posicioná-lo e imprimir a trilha se gasta em torno de 2 minutos. Nesta etapa deve-se ter muito cuidado com a posição em que se fixa o substrato, pois se desejar imprimir mais de uma camada tal posição é extremamente importante. Frisa-se ainda que a espessura do substrato utilizado na impressão não pode ultrapassar o limite da distância entre a cabeça de impressão e o carrinho para que o mesmo não fique preso. O esquema da impressão direta das trilhas está ilustrado na Figura 26.

Figura 26 - Esquema para impressão direta de uma trilha supercondutora com impressora. À direita vê-se o reservatório *bulk-ink* ligado aos cartuchos e o Becker com a solução precursora.



Fonte: Souza (2012)

Com a trilha impressa, esta é levada primeiramente a uma estufa a 100 °C, por três minutos para evaporar água. Em seguida, é levada a um forno a 400°C, por 5 minutos, para eliminar material orgânico. Caso haja a necessidade de imprimir mais de uma camada, basta repetir estas etapas descritas. A eliminação de material orgânico da trilha foi realizada em um forno do tipo túnel da EDG série FT HV, e a estufa para secagem e esterilização da Marconi, modelo MA 033.

Em resumo para realizar a impressão direta da trilha sobre o substrato foi seguido uma rota de produção:

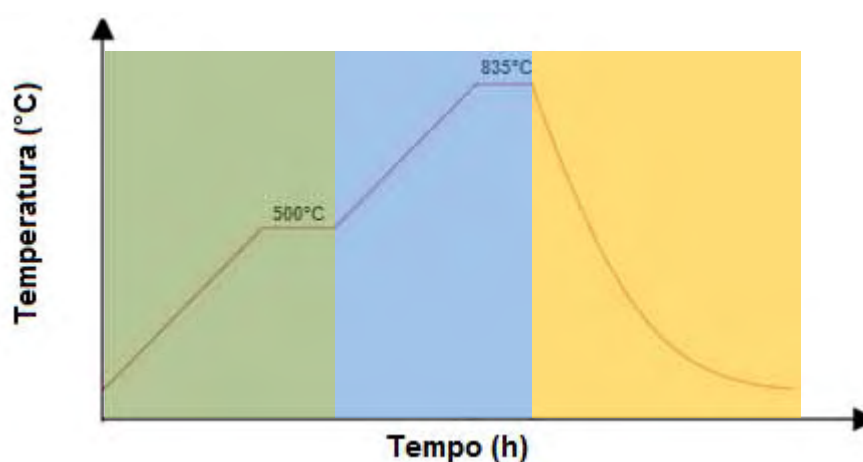
1. Fixação do substrato no gabarito feito com transparência;
2. Impressão do layout da trilha sobre o substrato de Si;
3. Retirada da trilha impressa do gabarito, com cuidado;
4. Colocar a trilha impressa em uma estufa a 110°C por 3 minutos, para evaporação da água;
5. Transferir o conjunto a um forno a 400°C por 5 minutos;
6. Repetem-se todos os passos anteriores, de acordo com a espessura da trilha desejada.

Após a impressão, a trilha foi submetida a um tratamento térmico, para obtenção da fase supercondutora.

4.5 TRATAMENTO TÉRMICO

Completada a etapa de deposição e/ou impressão, a amostra foi submetida à calcinação e sinterização para a obtenção de um filme. Na sinterização há a formação da fase supercondutora, pois há nucleação dos grãos. [32] A rampa do tratamento térmico ao qual o filme e a trilha foram submetidos, está ilustrada na Figura 27.

Figura 27 - Esquema do tratamento térmico para a formação da fase supercondutora.



Fonte: Souza (2012)

Como a obtenção de filme supercondutor do sistema BSCCO apresentando a fase 2223 é extremamente complicada, neste trabalho foi dedicado certo tempo para a obtenção do filme com a fase desejada, ou seja, foram realizados testes para obtenção de amostras com diferentes temperaturas e tempos de sinterização, para que apresentassem a fase supercondutora desejada. Essas temperaturas e tempos de sinterização variaram de 822 a 837°C e de 5 a 10 minutos.

A calcinação da amostra foi realizada a 500 °C por 5 minutos usando-se uma taxa de 2°C/min. A sinterização dos filmes ocorreu entre 822 °C e 830 °C por 5

minutos e, depois, de 835 °C e 837 °C por 10 minutos, utilizando a mesma taxa de aquecimento. A sinterização da trilha supercondutora foi efetuada em 835°C por 10 minutos, tomando por base os filmes produzidos anteriormente. Após essas etapas há o resfriamento da amostra, que ocorre com a inércia do forno até a temperatura ambiente.

Todo o tratamento térmico foi realizado em um forno do tipo túnel como ilustrado na Figura 28.

Figura 28 - Forno tipo túnel para sinterizar as trilhas impressas.



Fonte: Souza (2012)

Após o tratamento térmico todas as trilhas foram retiradas do forno e em seguida catalogadas. Foram obtidas nove trilhas até a conclusão do trabalho e foram catalogadas da seguinte maneira, de GT-01 até GT-09. As trilhas GT-05, GT-06 e GT-07 foram preparadas apenas para um estudo da impressão da solução. A Tabela 5 contém os dados de cada trilha impressa como temperatura de sinterização e número de camadas.

Tabela 5 - Trilhas impressas obtidas e catalogadas.

Trilhas Impressas	Tratamento térmico	Nº de camadas
GT-01	835°C/10min	1
GT-02	835°C/10min	3
GT-03	835°C/10min	6
GT-04	835°C/10min	6
GT-08	835°C/10min	9
GT-09	835°C/10min	12

Fonte: Souza (2012)

4.6 CARACTERIZAÇÕES

As análises das propriedades estruturais das amostras foram feitas por medidas de microscopia óptica, em que se verificava a união das placas da solução depositada ou impressas sobre o substrato; medidas de difratometria de raios-X (XRD) para identificação das fases cristalográficas presentes nos filmes finos e nas trilhas produzidas; além da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a verificação do comportamento microestrutural. As medidas para a caracterização elétricas foi efetuada pelo método de quatro pontas DC, pelo qual através da curva $R \times T$ foi obtida a temperatura de crítica, T_c , e pela curva $V \times I$ foi obtida a corrente crítica do material, que foi utilizada para efetuar o cálculo da densidade de transporte de corrente do material.

4.6.1 Medida de viscosidade

A medida de viscosidade foi efetuada no aparelho DV-II + PRO Digital Viscometer da Brookfield, este é um viscosímetro do tipo rotacional, como ilustrado na Figura 29. Neste equipamento o spindle é inserido dentro da solução e, através de um programa da Rheocalc, é aplicado um torque nesse eixo, dessa forma, uma

força de arrasto do líquido, que é uma força contrária tende a parar este eixo permitindo determinar o valor da viscosidade. [5,38]

Figura 29 - Viscosímetro da Brookfield com reservatório para banho térmico.



Fonte: Souza (2012)

Como foi utilizado um banho térmico durante a medida da viscosidade e este partia de uma temperatura inicialmente de 1 °C, a base de gelo, usou-se um variac. (variador de tensão monofásico) para fornecer calor para aumentar a temperatura da solução até 60 °C.

A medida de viscosidade foi utilizada tanto para a deposição da solução na fabricação do filme, quanto para a impressão direta da trilha. No caso da solução utilizada para a impressão, não foi utilizado um banho térmico na medida da viscosidade ideal para a impressão. Neste caso a medida foi realizada apenas na temperatura ambiente.

4.6.2 Microscopia óptica

As amostras foram colocadas sobre uma lâmina de vidro e as imagens foram obtidas por uma câmera acoplada ao microscópio. Através destas microfotografias, no caso do filme, foi possível verificar sua uniformidade sobre o substrato, não apresentando poros. Já para as trilhas, tal método foi utilizado para verificar as dimensões das mesmas. As medidas foram realizadas em dois microscópios, ambos da Carl Zeiss.

4.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

Para analisar a microestrutura das trilhas impressas foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e, quanto à microanálise do material presente nas trilhas, foi realizada a espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

A medida de MEV foi realizada para fazer uma análise mais minuciosa da microestrutura das trilhas, pois com a microscopia óptica alguns detalhes tornam-se impercebíveis. Para realizar a medida, foi cortado um pedaço da trilha e esta fixada no suporte e um filete de tinta prata era colocado para escoar os elétrons incididos. Esta medida foi realizada nas trilhas impressas GT-01, GT-02, GT-03, GT-08 e GT-09.

As medidas de EDS foram feitas para se obter a composição mássica, ou seja, se a estequiometria desejada estava presente nas trilhas, porém foi realizada a medida apenas nas trilhas GT-01, GT-02 e GT-03. É claro que esta medida forneceu apenas uma análise qualitativa.

4.6.4 Difractometria de raios-X

Como o proposto neste trabalho é a obtenção da fase 2223, então, a cada amostra obtida, esta foi submetida ao difratograma de raios-X para verificar as fases formadas na amostra.

Os principais picos cristalográficos que indicam as fases 2201, 2212 e 2223 ocorrem na região que vai de 4° a 60° , então foi feita uma varredura de 2θ na região de 5° a 55° para identificar a presença tais picos. [5,38] O equipamento utilizado é um difratometro Shimadzu modelo XRD-6000, as medidas foram efetuadas usando o filtro de $\text{CuK}\alpha_1$ ($1,542 \text{ \AA}$), um *step* de 0.01° , a uma velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$.

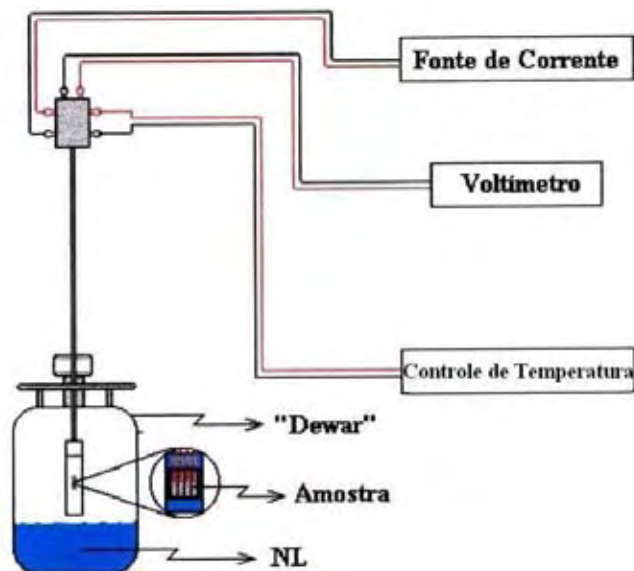
No caso das trilhas, alguns parâmetros foram ajustados para a obtenção dos picos característicos das fases do sistema BSCCO, devido ao fato das dimensões das trilhas serem pequenas. Assim foi feito uma varredura de 2θ na região de 20° a 50° , região esta que tem maior incidência de tais picos, utilizando o mesmo filtro, ajustou a velocidade de varredura para $1^\circ/\text{min}$, com um *step* de 0.02° , em tempo fixo de 4 segundos, desta maneira o feixe permanecia mais tempo sobre a amostra.

A varredura 2θ é referente a posição angular da amostra e do detector, ou seja, a amostra gira θ e o detector também gira θ . [47]

4.6.5 Medidas Elétricas

As medidas elétricas são muito importantes, pois por elas é possível identificar se o material é um supercondutor ou um condutor normal. Todas as medidas elétricas foram realizadas em um aparato denominado de “dedo frio”, que consiste de uma haste metálica, em que uma das pontas está o porta amostra e na outra são ligados os equipamentos que fazem a medida. Esta haste é, então, mergulhada em um *dewar* contendo nitrogênio líquido, como ilustrado na Figura 30.

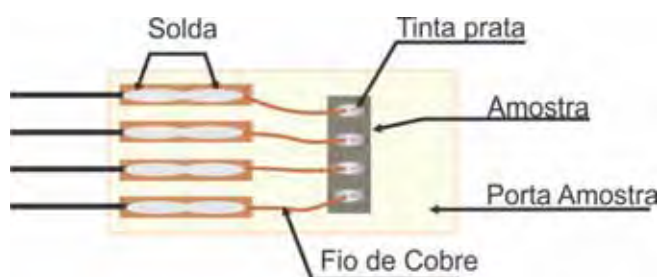
Figura 30 - Esquema do dedo frio para realizar a medições elétricas. ^[32]



Fonte: Carvalho (1999)

As amostras foram cortadas, utilizando-se de uma caneta com ponta de diamante. Após o corte, cada amostra é fixada, com uma fita dupla face, no porta amostra. Os contatos metálicos foram feitos com fio de cobre e tinta prata sobre a amostra, o fio de cobre foi soldado com estanho no porta amostra, como indicado na Figura 31.

Figura 31 - Esquema do porta amostra em que as amostras foram fixadas.



Fonte: Souza (2012)

Um detalhe importante no caso da trilha é a região utilizada para efetuar a medida, que corresponde à faixa impressa da trilha. A Figura 32, ilustra a trilha fixada no porta amostra do dedo frio.

Figura 32 - Porta amostra fixado dentro do dedo frio.



Fonte: Souza (2012)

A haste do dedo frio foi mergulhada no *dewar* com auxílio de um motor de passo, o qual, através de um programa controlava-se a velocidade descia e subia da haste. O aparato experimental está ilustrado na Figura 33. As medidas foram realizadas com equipamentos da Keithley tais como uma fonte de Tensão/Corrente (modelo 236); um nanovoltímetro (modelo 2182); o controle da temperatura é realizado com auxílio de um multímetro (modelo 2000) configurado para medir a tensão de um termopar e, então, está relacionada com a temperatura. Para a realização da medida foi aplicada uma corrente constante de 1 mA.

Figura 33 - Esquema do aparato montado para realização da caracterização das medidas elétricas.



Fonte: Souza (2012)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

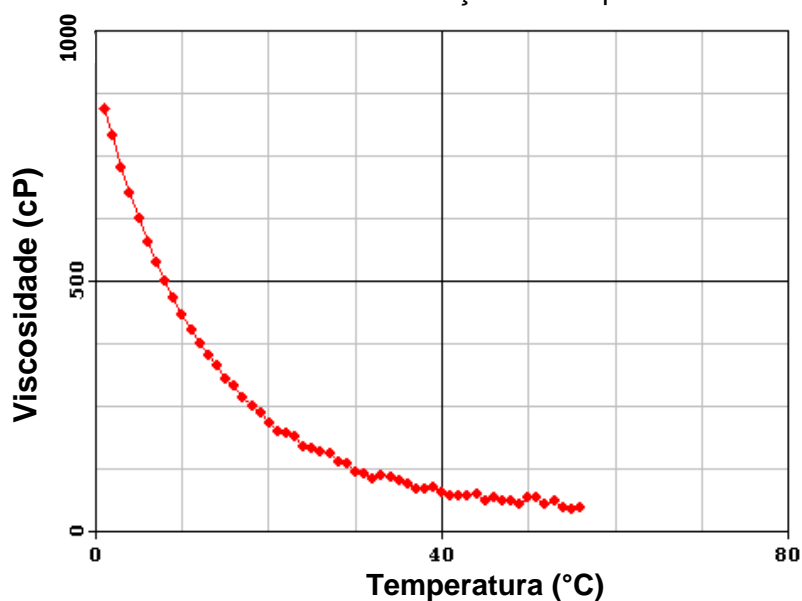
Neste trabalho foram obtidos 32 filmes, sendo que estes possuíam de 1 a no máximo 15 camadas de deposição e 9 trilhas com 1, 3, 6, 9 e 12 camadas impressas.

5.1 MEDIDA DE VISCOSIDADE PARA DEPOSIÇÃO E IMPRESSÃO

A medida de viscosidade foi realizada para determinar a velocidade de rotação do *spin coating*, no caso da obtenção dos filmes e, no caso da produção das trilhas, o conhecimento da viscosidade foi essencial para realizar a impressão direta sobre o substrato de Si.

A uniformidade dos filmes está relacionada com a velocidade de rotação do *spin coating*. Assim a medida da viscosidade foi realizada após terminar o preparo da solução precursora da forma como foi descrito no tópico 4.6.1. A Figura 34 traz um gráfico da viscosidade em função da temperatura. É importante ressaltar que a temperatura ambiente em Ilha Solteira varia em torno de 29 a 30°C.

Figura 34 - Gráfico da viscosidade em função da temperatura da solução precursora.



Fonte: Souza (2012)

Para obter a viscosidade ideal para realizar a impressão, a solução precursora teve que ser diluída até atingir uma viscosidade entre 10,40 a 10,80 cP (centipoise). A diluição foi feita com a adição gradual de água deionizada e pré-aquecimento até 70 °C por cerca de 5 minutos. A adição de água e aquecimento foi feita sistematicamente até obter a viscosidade desejada. Essa viscosidade visava o não entupimento da cabeça de impressão, e chegou a esse valor após comparar a viscosidade de uma tinta de impressora comum.

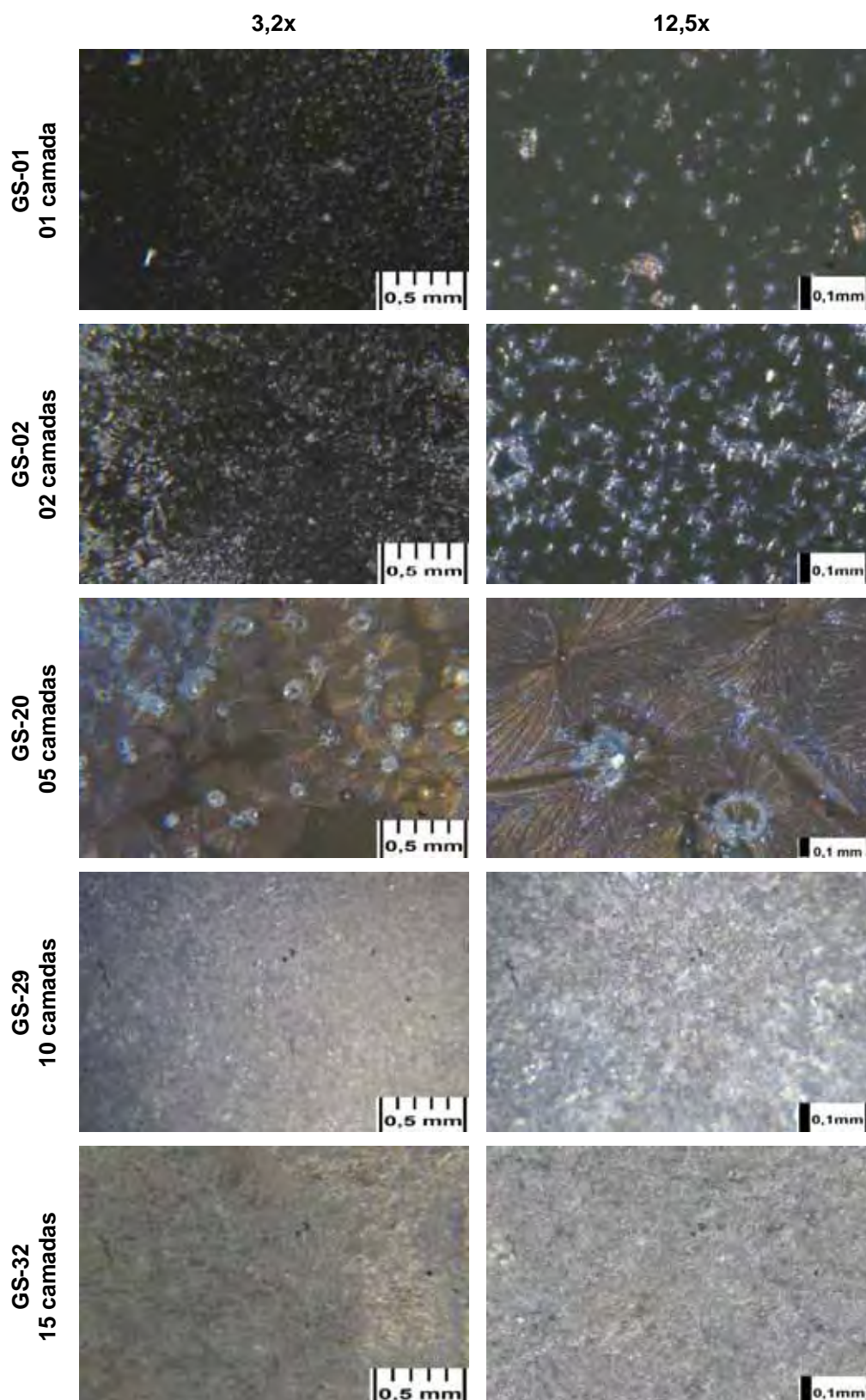
5.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

Através da microscopia óptica pode ser possível identificar defeitos como trincas, falhas, bolhas, além de observar a união das placas do filme depositado sobre o substrato. Os filmes obtidos possuíam camadas de deposição diferente, que pode ser observado na Figura 35, filmes com 1, 2, 5, 10 e 15 camadas de deposição. Foram feitas microscopia óptica com diferentes aumentos de 3,2 e 12,5 vezes.

Nas imagens pode-se notar que com o aumento do número de camadas há uma união dos grãos, esta união irá favorecer a condução no material. Logo, pode ser observado que no filme com uma camada depositada o material está disperso sobre o substrato, como se existissem ilhas isoladas umas das outras, sem qualquer orientação no crescimento dos grãos. À medida que aumenta o número de deposições, há uma maior ligação dos grãos, tornando o filme mais uniforme, sem a presença de poros. Essa união dos grãos se dá pela percolação dos núcleos, que é obtido durante o tratamento térmico, ao qual o filme é submetido, após a deposição da solução precursora.

Além verificar a uniformidade dos filmes, pelo número de camadas depositadas, paralelamente foi verificado qual melhor tratamento térmico, temperatura e tempo de sinterização ao qual filme é submetido, para obter filmes mais uniformes.

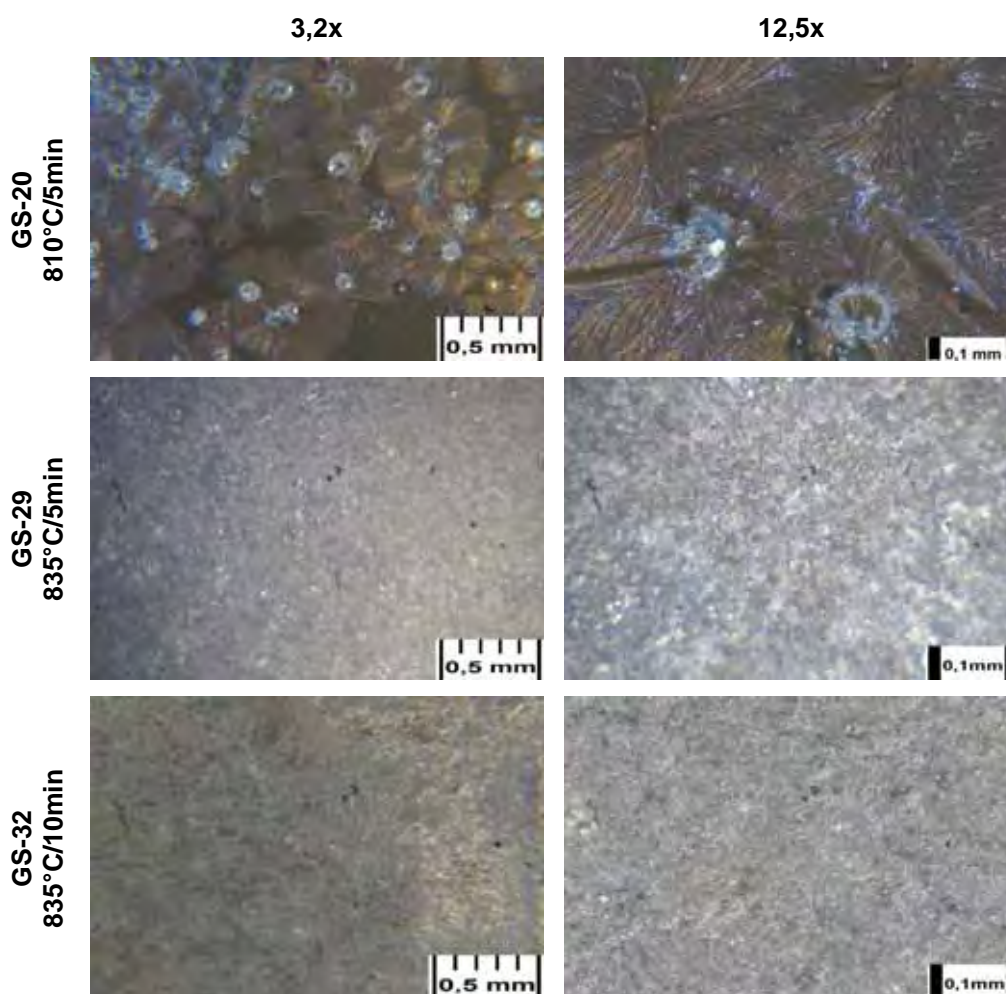
Figura 35 - Micrografia óptica dos filmes GS-01, GS-02, GS-20, GS-29 e GS-32 (a) com aumento de 3,2x e (b) com aumento de 12,5x.



Fonte: Souza (2012)

Conforme foram aumentadas as temperaturas, o tempo de sinterização e o número de deposições, os grãos ficaram mais unidos, eliminando a presença de poros. Na Figura 36 está mostrada a microfotografia dos filmes GS-20, GS-29 e GS-32, sendo que os filmes GS-20, GS-29 foram sinterizados a 810 e 835°C, respectivamente, por 5 minutos, e o filme GS-32 foi sinterizado a 835°C por 10 minutos. Nos filmes GS-29 e GS-32 observa-se uma maior uniformidade do filme sobre o substrato, ou seja, os filmes não apresentam a formação de poros. Já no filme GS-20, pode-se observar a presença de núcleos, que não estão totalmente dispersos sobre o substrato, pois nesta temperatura o filme ainda apresenta a formação de aglomerados de material.

Figura 36 - Micrografia óptica dos filmes GS-20, GS-29 e GS-32 com diferentes temperaturas de sinterização, em (a) com aumento de 3,2x e (b) com aumento de 12,5x.

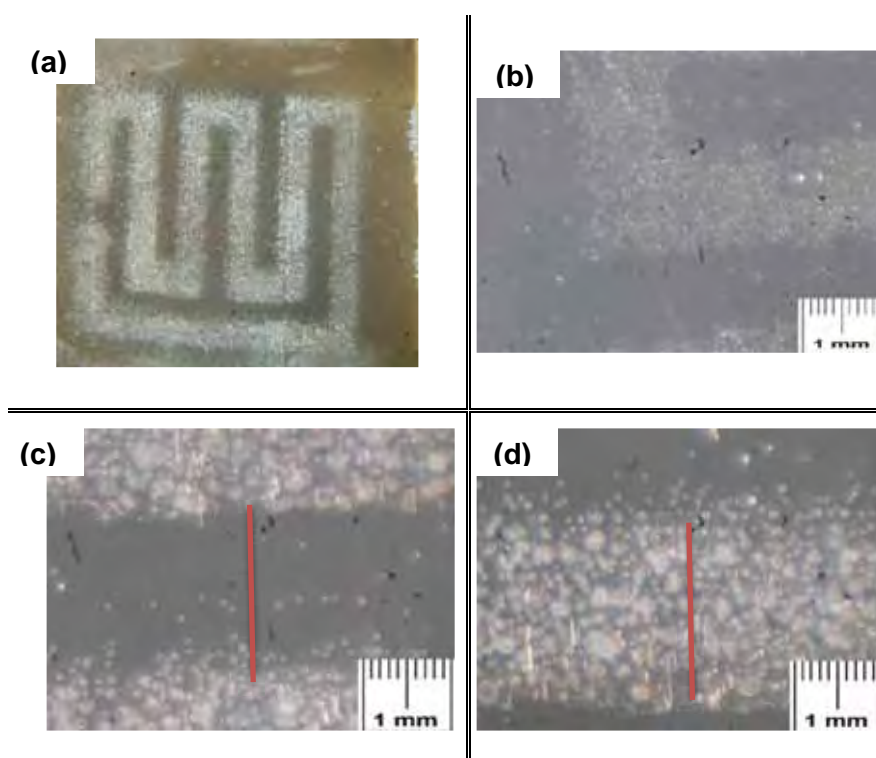


Desta maneira pode-se observar que a 835°C/10min, têm-se filmes mais uniformes, sem a presença de poros, e a partir desses dados pode-se direcionar o trabalho para a obtenção de trilhas impressas mais uniformes. Então, esta primeira etapa do estudo objetivou a verificação da eficiência do tratamento térmico. Assim, foi dado início a impressão da trilha supercondutora.

Com a impressão das primeiras trilhas foram feitas as microfotografias para verificar a uniformidade do material e se as dimensões proposta na confecção do *layout* são mantidas após a impressão.

Na Figura 37, pode-se observar pelas micrografias que a trilha impressa, após ser submetida ao tratamento térmico, tem suas dimensões mantidas. Principalmente com relação as partes impressas e não impressas, como pode ser observado pelas linhas vermelhas nos itens c e d, da micrografia da trilha GT-02, ilustrada na mesma figura.

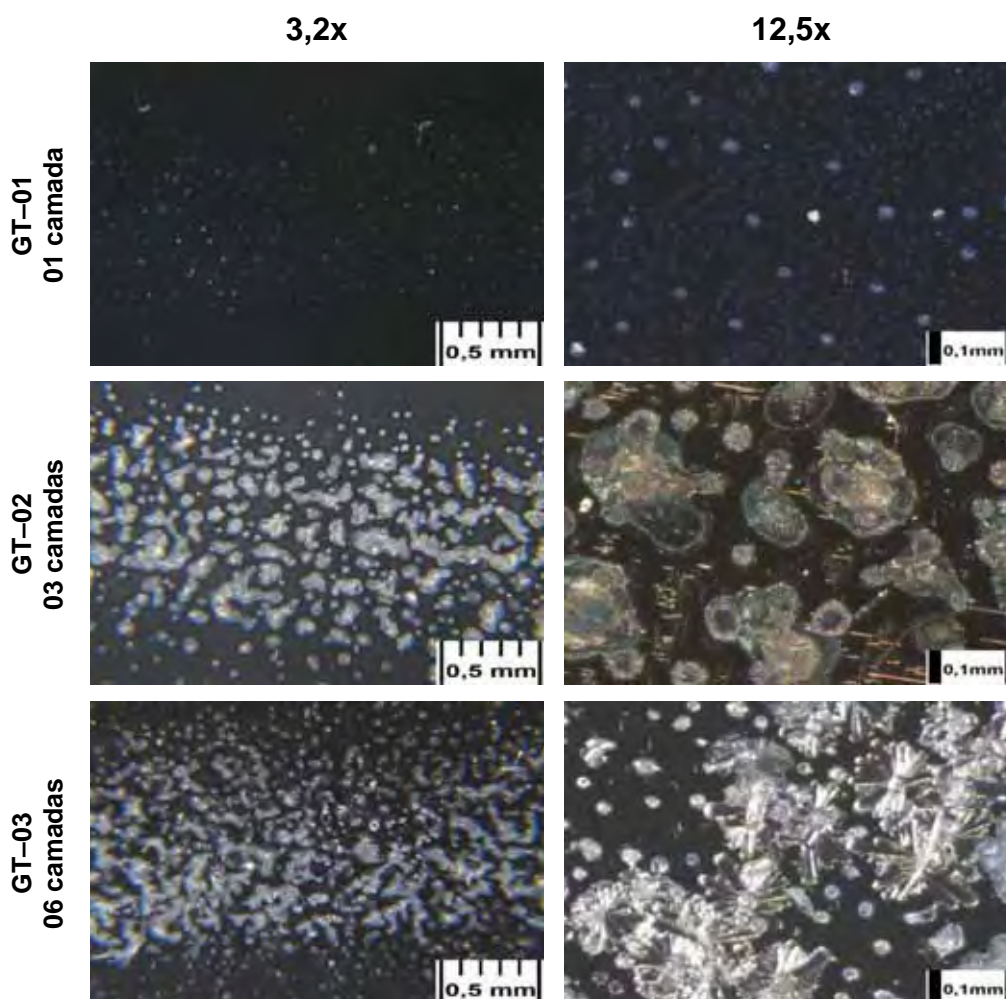
Figura 37 - (a) Microfotografia óptica da trilha impressa GT-02. Análise (b) das dimensões, a impressão do espaço entre (c) a parte não impressa e (d) a parte impressa.

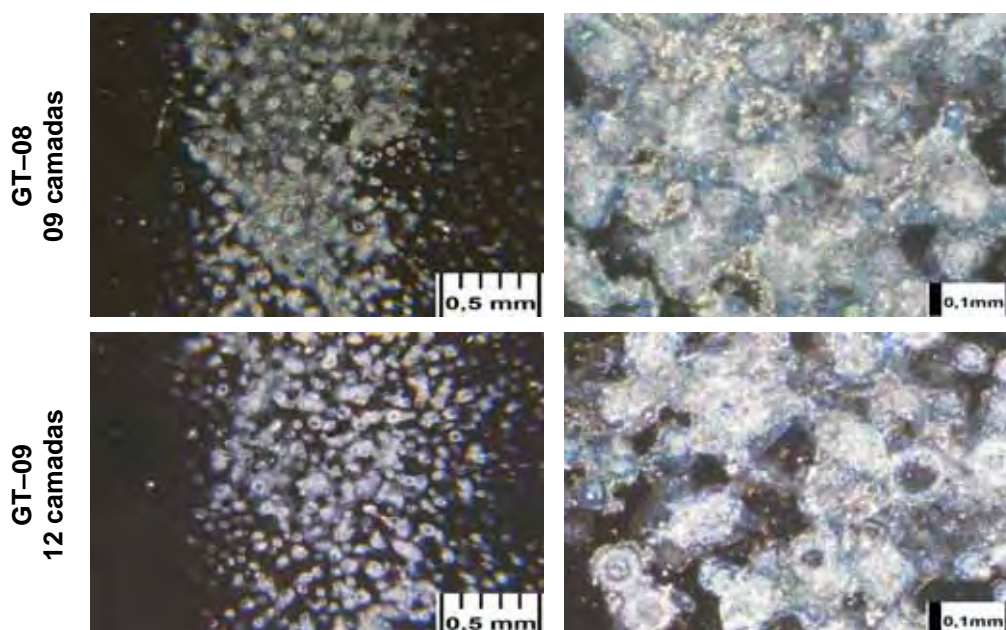


Fonte: Souza (2012)

Pelas microfotografias, também pode ser observada que à medida que aumenta a resolução, nota-se que algumas áreas não apresentavam material impresso, ou seja, há aglomerados de material e um espaço vazios entre eles, como se fossem buracos. Essa imperfeição é devido à forma como a impressora esguicha a solução precursora sobre o substrato, que, no caso, é a mesma forma de se imprimir utilizando tinta para impressora, ou seja, as impressoras *deskjet*, ou *ink jet* imprimem por gotejamento da tinta sobre o papel. [51] Com o aumento de camadas impressas, ilustrado na Figura 38, há diminuição desses espaços que não apresentam material impresso.

Figura 38 - Micrografia óptica das trilhas GT-01, GT-02, GT-03, GT-08 e GT-09, respectivamente (a) com aumento de 3.2x e (b) com aumento de 12.5x.





Fonte: Souza (2012)

Assim, pelas microfotografias, pode-se observar que as dimensões da trilha impressa são mantidas e com o aumento do número de camadas impressas há uma maior uniformidade da trilha, pois há a eliminação de buracos na região em que material é impresso.

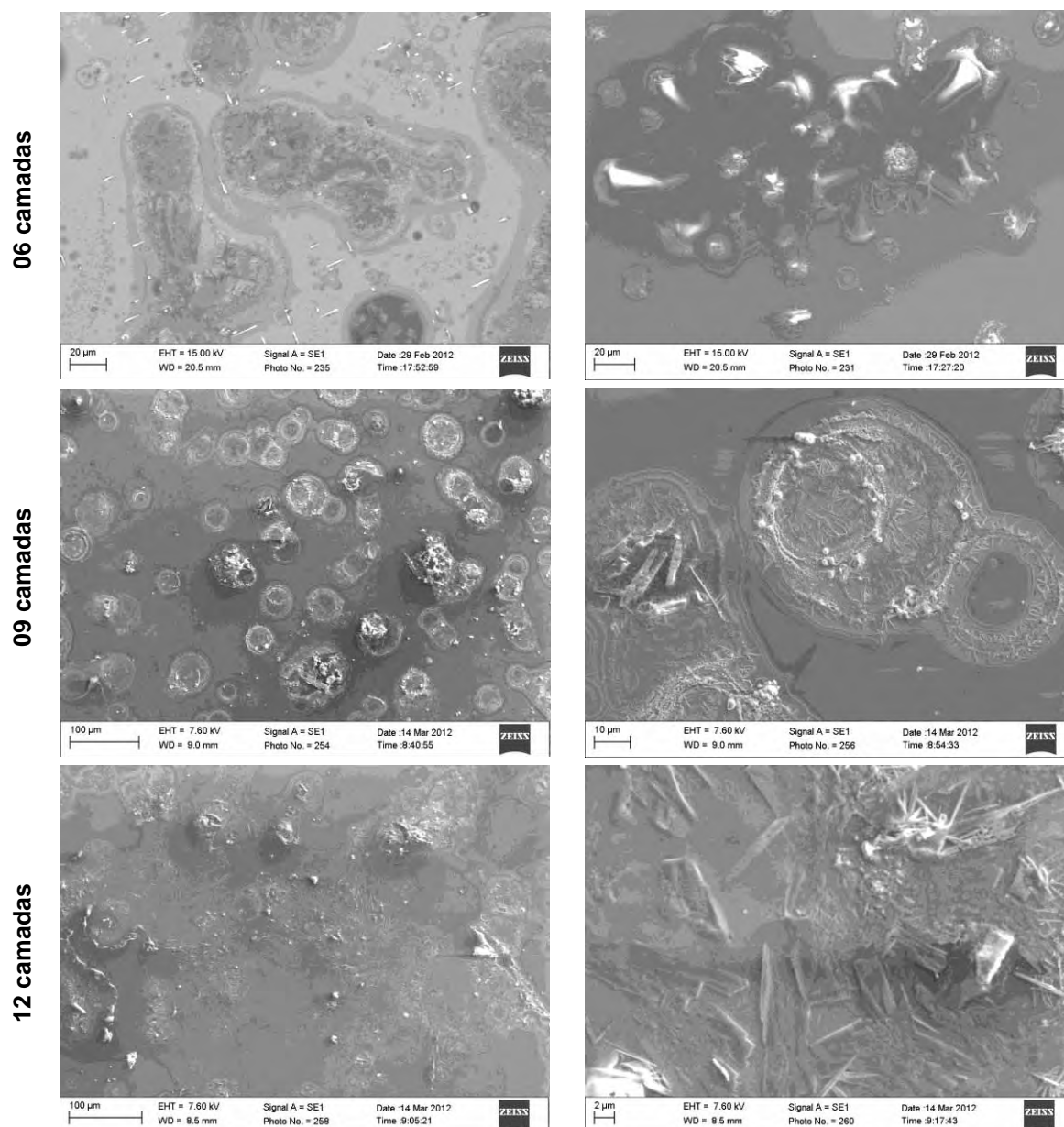
5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

Para se ter uma melhor análise da estrutura das trilhas impressas, e também a composição mássica do supercondutor foram feitas análise de MEV e EDS em algumas trilhas impressas. Todas as medidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO LS15 da Carl Zeiss, que junto deste aparelho, está acoplado um aparelho de EDS da *Oxford Instruments*, modelo ADD0048.

5.3.1 MEV

As imagens de MEV foram realizadas nas trilhas com 1, 3, 6, 9 e 12 camadas de impressão, porém, na Figura 39, apenas estão apresentadas as imagens das trilhas com 6, 9 e 12 camadas, respectivamente. Nessas imagens foi observada a uniformidade das trilhas impressas, à medida que aumentavam o número de camadas. Foi também observado o crescimento de grãos na forma de placas, que é característico de um supercondutor do sistema BSCCO. [32]

Figura 39 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das trilhas impressas.



Fonte: Souza (2012)

5.3.2 EDS

Na tentativa de efetuar uma análise dos elementos químicos presentes na trilha impressa, foi realizada a medida de EDS. Neste caso, foi realizada uma análise qualitativa, com a finalidade de identificar se os elementos presentes na solução mantem-se com a impressão e, conseqüentemente, após a trilha impressa ser submetida ao tratamento térmico.

Para a análise foi selecionada uma área da amostra, e assim o programa faz a análise dos elementos presentes naquela região. Essa análise foi efetuada na Trilha GT-02, escolhendo uma pequena região que se apresentava bastante uniforme, região esta destacada na Figura 40.

Figura 40 - Região da trilha GT-02 escolhida para efetuar a análise de EDS.



Fonte: Souza (2012)

Após fazer a análise dos elementos encontrados na região, o programa fornece uma tabela indicando a composição dos elementos presentes, neste caso, na trilha impressa. Os dados obtidos estão indicados na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição dos elementos presente na trilha impressa.

Elemento	% Peso	% Atômica
Ca K	0.96	2.25
Sr L	2.27	2.42
Bi L	1.82	1.72
Pb M	0.49	0.22

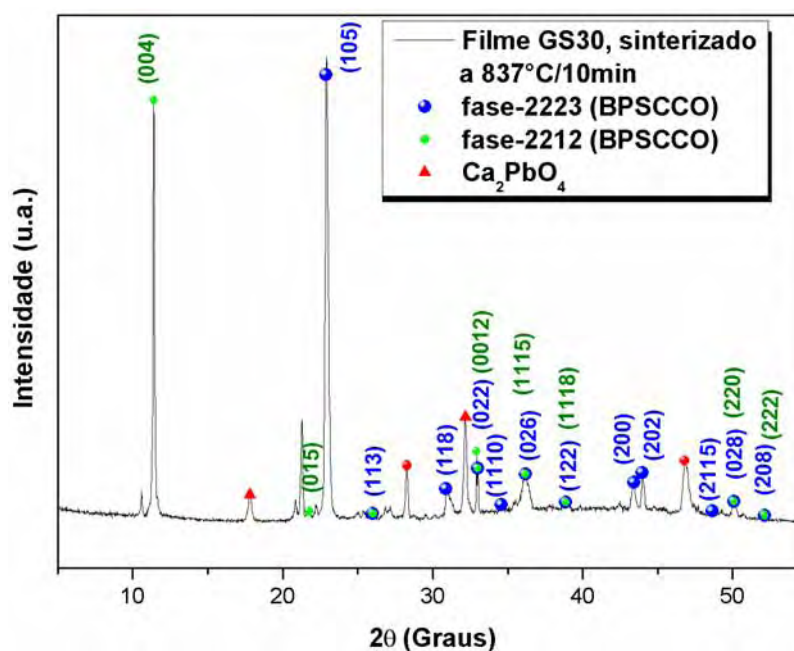
Fonte: Souza (2012)

De acordo com a Tabela 6 pode-se observar que na região escolhida faltou o elemento cobre, e que as composições dos elementos obtidos estão bem próximas da estequiometria calculada para a obtenção da solução precursora do sistema BSCCO dopado com chumbo. O fato de não aparecer o cobre, pode estar associado de que na região selecionada a quantidade de cobre estava muito baixa, o que dificultou a identificação do elemento.

5.4 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Na Figura 41 está ilustrado o difratograma de raios-X do filme GS-30 e é possível notar picos cristalográficos do material supercondutor BPSCCO das fases 2212 e 2223. [52,53,54]

Figura 41 - Difratoograma de raios-X do filme GS-30.

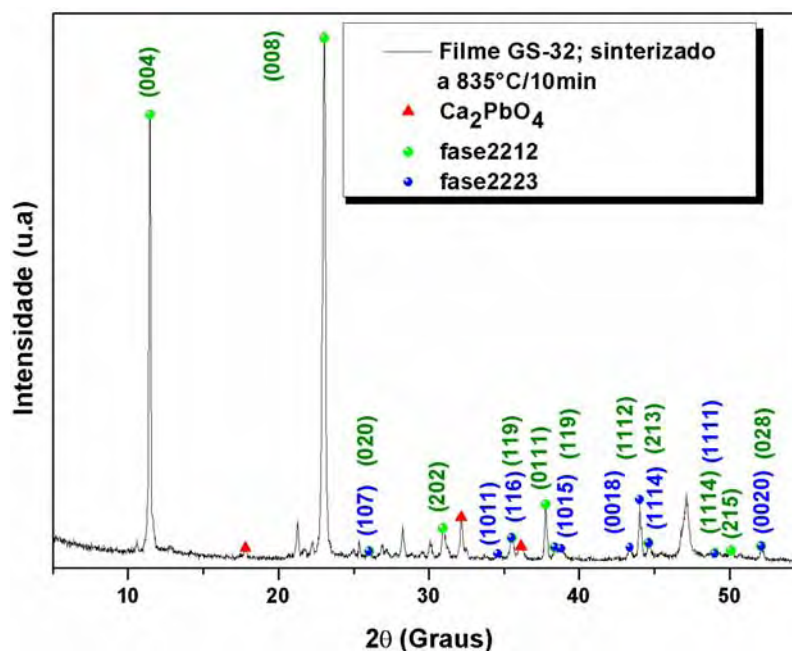


Fonte: Souza (2012)

O fato de apresentar ambas as fases supercondutoras nos difratogramas evidencia a dificuldade em se obter a fase 2223. [35,36,40] Já a fase 2212 possui uma faixa bastante larga para a sua formação. Para a identificação e indexação dos picos cristalográficos, foi utilizada a carta 79-1083 para a fase 2223 e a carta 80-2029 para a fase 2212. [52,53,54]

A fim de obter uma fase mais homogênea, foi obtida outra amostra ao qual passou por um tratamento térmico com taxa de aquecimento de 1°C/min. Em seguida, foi realizada a medida de DRX, para identificar os picos cristalográficos, ou seja, verificar se a taxa de aquecimento tinha influência direta na obtenção dos picos cristalográficos do filme supercondutor.

Figura 42 - Difratoograma de raios-X do filme GS-32.

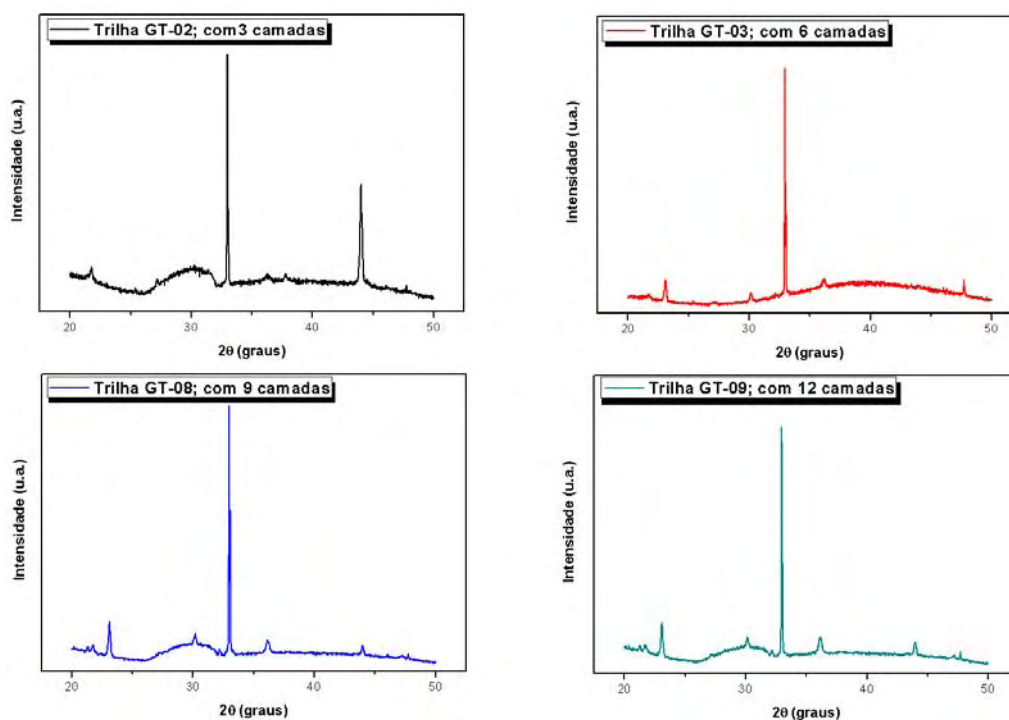


Fonte: Souza (2012)

Embora tenha sido utilizada uma taxa de aquecimento diferente das demais, mesmo assim o filme continuou apresentando duas fases supercondutoras, segundo o difratograma da Figura 42. Então, nestes filmes, a variação da taxa de aquecimento não é possível verificar uma mudança significativa na obtenção de uma fase supercondutora pura.

Com relação às trilhas impressas, foi realizada a difratometria de raios-X para evidenciar a presença dos picos cristalográficos do composto BPSCCO, e também para verificar se estes picos foram alterados com o aumento das camadas impressas. É importante ressaltar que, como as trilhas impressas são muito estreitas, há uma dificuldade na obtenção destes picos, pois nestas medidas não se tem controle onde os raios-X serão incididos. Na Figura 43, estão ilustrados todos os picos cristalográficos obtidos com a difratometria de raios-X das trilhas GT-02, GT-03, GT-08 e GT-09, com 03, 06, 09 e 12 camadas de impressão respectivamente.

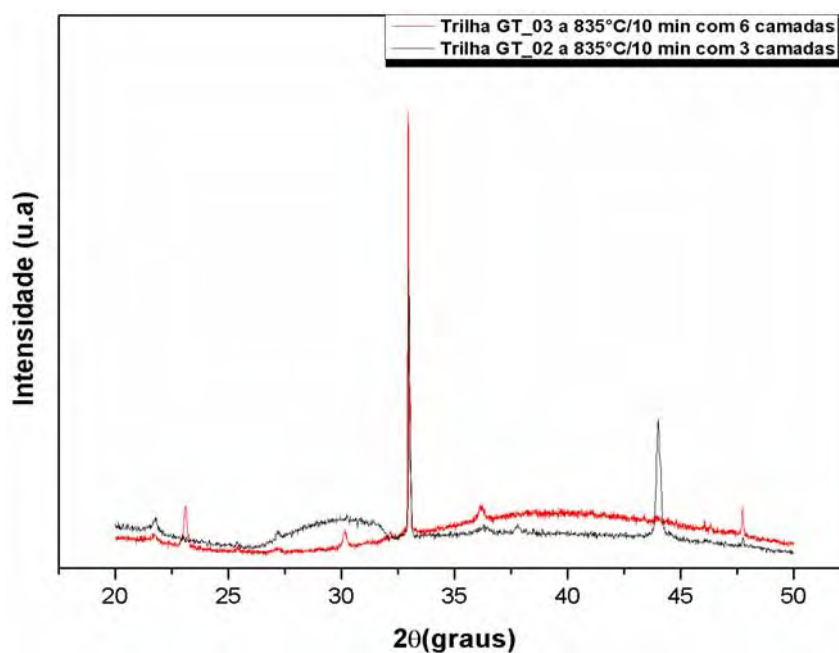
Figura 43 - Difratoograma de raios-X das trilhas impressas.



Fonte: Souza (2012)

Outro fato importante observado nos difratogramas está relacionado ao número de camadas impressas, em que além de uma maior quantidade de material sobre o substrato, há uma diminuição da intensidade dos picos do substrato, o que evidencia a cristalização das fases supercondutoras das trilhas impressas, como ilustrado na Figura 44.

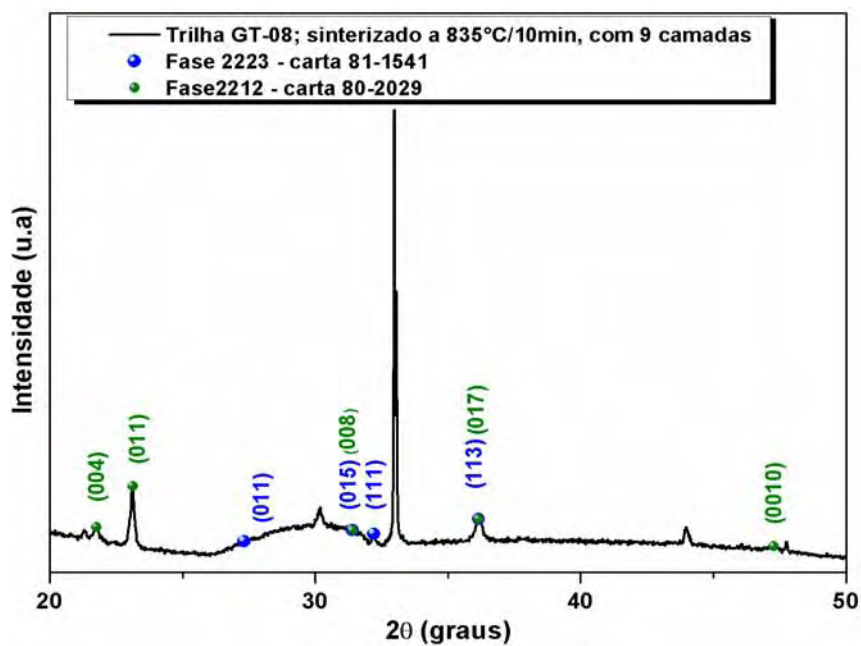
Figura 44 - Difratoograma de raios-X das trilhas GT-02 e GT-03.



Fonte: Souza (2012)

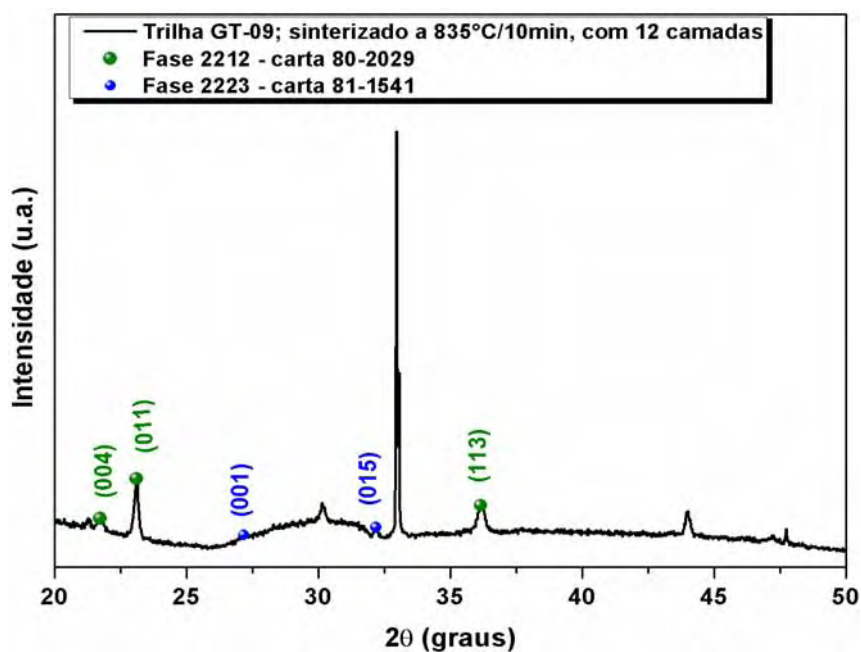
Para a identificação dos picos cristalográficos das fases formadas nas trilhas, foi utilizada a carta 81-1541 para a fase 2223 e a carta 80-2029 para a fase 2212. [53,55] De acordo com os difratogramas apresentados, nas Figuras 45 e 46, pode-se notar a formação das fases 2223 e 2212, porém a fase 2212 é mais evidenciada.

Figura 45 - Difratoograma de raios-X da trilha GT-08.



Fonte: Souza (2012).

Figura 46 - Difratoograma de raios-X da trilha GT-09.



Fonte: Souza (2012)

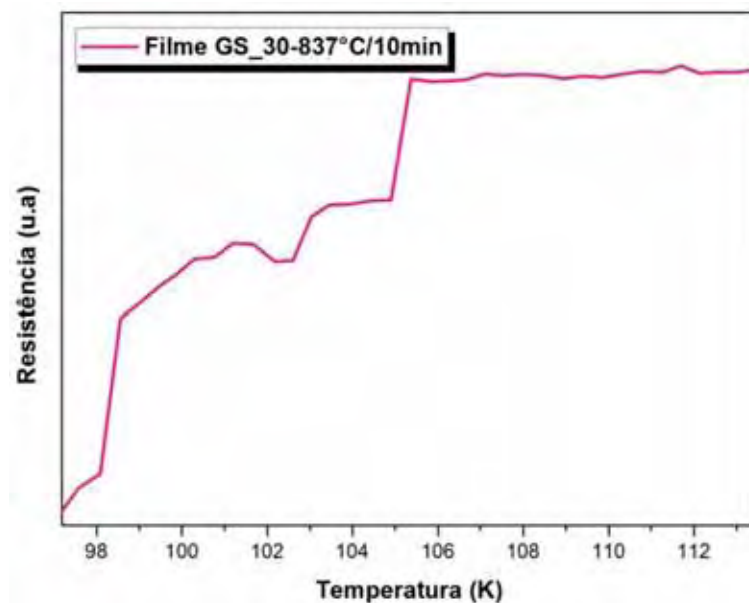
5.5 MEDIDA DE TRANSPORTE ELÉTRICO

Para verificar se a amostra apresentava, ou não, uma transição supercondutora foi realizada medições de transporte elétrico de resistência normalizada em função de temperatura, $R \times T$. Tais medidas são necessárias, pois apenas a identificação dos picos cristalográficos nos difratogramas de raios-X, não garante que o material será supercondutor. Nas trilhas impressas também foram plotados os gráficos da tensão em função da temperatura, $V \times I$, para verificar a corrente crítica do material e, então, estimar a densidade de transporte de corrente nas trilhas.

5.5.1 Caracterizações de $R \times T$

Como este trabalho consiste de duas etapas foram realizadas, medidas de transporte elétrico nos filmes GS-25, GS-28, GS-29, GS-30 e GS-32, e nas trilhas impressas GT-02, GT-03, GT-04, GT-08 e GT-09. Os filmes GS-25 e GS-28 foram sinterizadas a 830°C por 5 minutos; os filmes GS-29 e GS-30 foram sinterizados a 835 e 837°C por 10 minutos, usando-se uma taxa de 2°C/min; já o filme GS-32 foi sinterizado 835°C por 10 minutos, usando-se uma taxa de 1°C/min. Na Figura 47 está ilustrado o gráfico de $R \times T$ do filme GS-30, em que foi possível observar duas transições. Isto indica que a fase supercondutora formada no filme não é pura, ou seja, no filme há duas fases. Tal fato também foi comprovado no difratograma da Figura 41 o qual também apresenta as duas fases supercondutoras a Bi-2212 e Bi-2223, como indicado por alguns autores. [32,35,36]

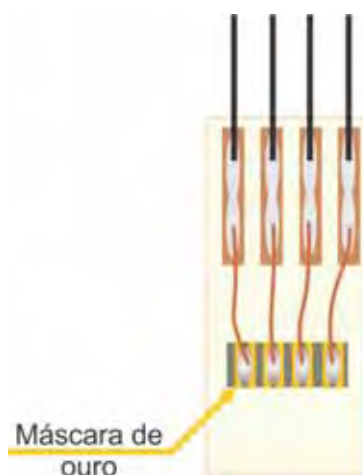
Figura 47 - Gráfico da resistência em função da temperatura do filme GS-30.



Fonte: Souza (2012)

Para as medidas de transporte elétrico nas impressas foram caracterizadas as trilhas GT-02, GT-03, GT-04, GT-08 e GT-09, pois apresentavam 3, 6, 9 e 12 camadas de impressão respectivamente, sendo em todas utilizada uma máscara de ouro (Figura 48) para que não houvesse interferências na medida. A máscara de ouro é apenas um artifício para melhorar os contatos metálicos, para obter uma medida mais coesa, sem a presença de ruídos.

Figura 48 - Máscara de ouro para contatos.

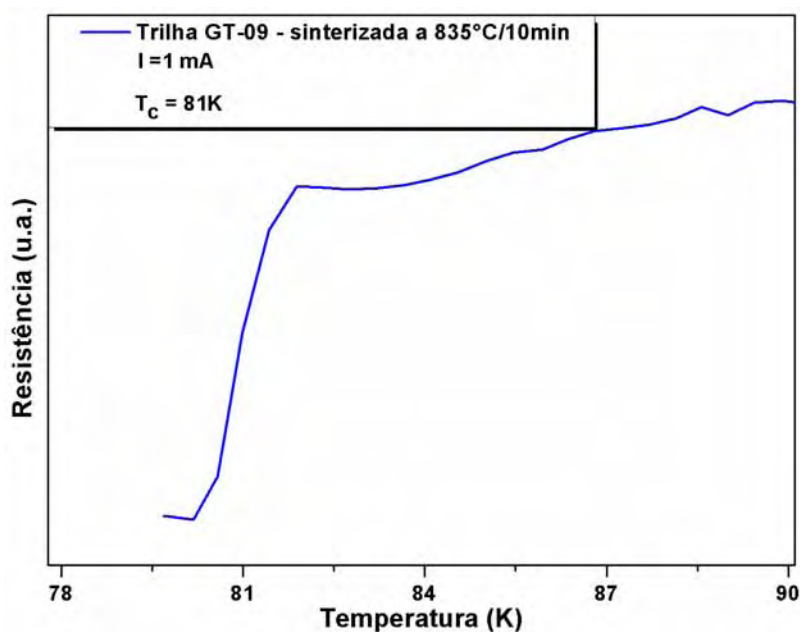


Fonte: Souza (2012)

Com isso foi possível, além de evidenciar a diminuição dos ruídos, observar uma transição do estado normal para supercondutor na GT-09, indicando que a trilha impressa é realmente uma trilha supercondutora, como ilustrado na Figura 49.

É importante ressaltar que a transição supercondutora desta trilha é observada para uma trilha com nove camadas de deposição, pois além de formar aglomerados de solução após o tratamento térmico o substrato em que foi impressa a trilha é de um material amorfo o que dificulta o crescimento preferencial dos grãos.

Figura 49 - Gráfico da resistência em função da temperatura da trilha GT-09.



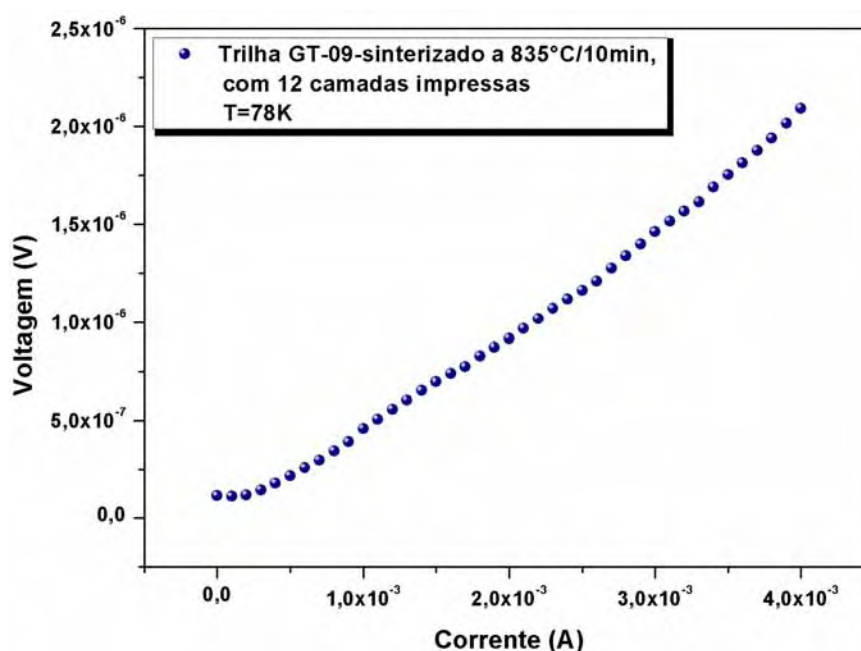
Fonte: Souza (2012)

De acordo com a análise do resultado obtido para a trilha impressa GT-09 a transição iniciou-se em 81,85K, o que indica que a fase predominante na trilha impressa é a 2212, do sistema BSCCO. [7] Embora este sistema tenha sido dopado com chumbo, para se obter a fase 2223. [32] Este resultado veio a corroborar com o difratograma da mesma trilha impressa, que embora apresente as duas fases supercondutoras do sistema BSCCO, ou seja, a fase 2223 e a fase 2212, esta última é a que apresenta um maior número de picos cristalográficos.

5.5.2 Caracterizações de V x I

Além de determinar se um material é supercondutor, é interessante, e importante, conhecer a corrente crítica que o material suporta. Para tal foi realizada a medida de V x I, em uma temperatura de 78K, como ilustrado na Figura 50.

Figura 50 - Gráfico da voltagem normalizada em função da corrente elétrica da trilha GT-09.



Fonte: Souza (2012)

Pelo gráfico plotado na Figura 51, é possível obter a tensão (voltagem) máxima ao que o material suporta, sem que haja a perda do comportamento supercondutor, e este valor é obtido em relação ao campo elétrico dado pelo critério de 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ utilizado no sistema BSCCO. [56] Esta relação é dada pela Equação 9.

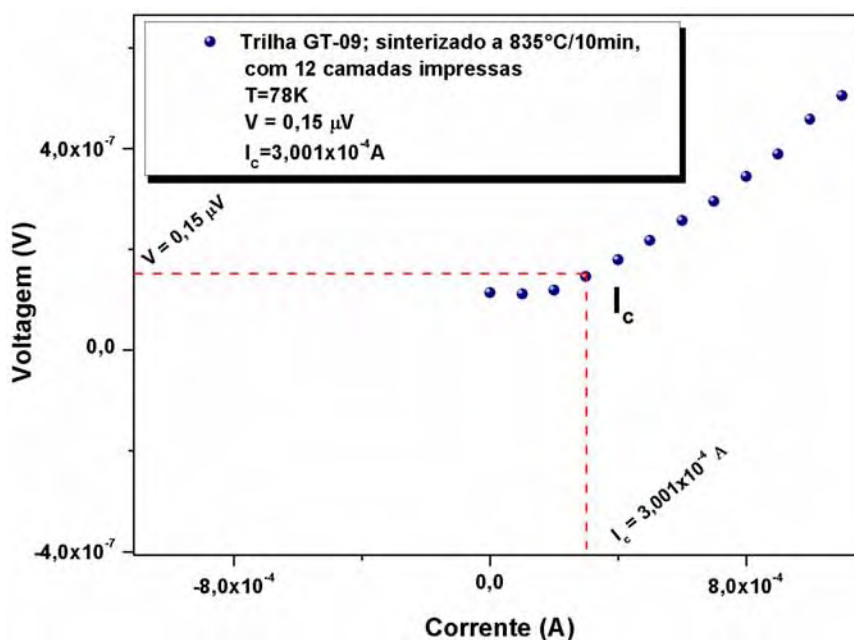
$$V = E * D \quad (9)$$

Sendo V a tensão aplicada entre os eletrodos internos, E o campo elétrico e D a distância entre os eletrodos internos. Assim, realizando os cálculos tem-se que:

$$V = (1 \mu V/cm) * (0,15cm) \Rightarrow V = 0,15 \mu V$$

Com o valor obtido da tensão máxima que o material pode suportar para que não haja perda da supercondução do material, traçou-se uma linha a partir deste ponto. Essa linha é projetada sobre a abscissa, e, assim tem-se a corrente crítica da trilha, como ilustrado na Figura 51, que de acordo com o gráfico o valor de I_c é de $3,001 \times 10^{-4}$ A.

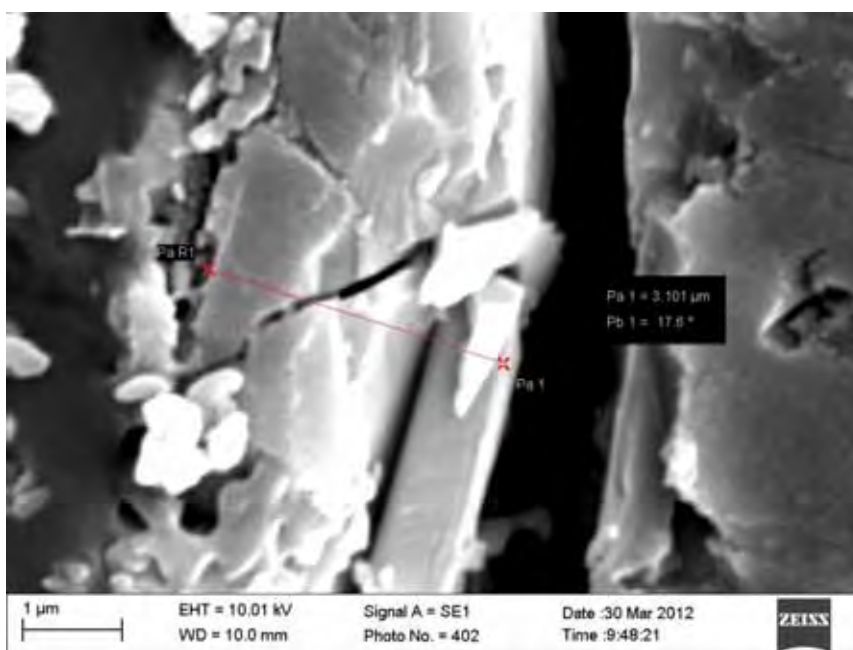
Figura 51 - Voltagem normalizada em função da corrente elétrica da trilha GT-09. A corrente crítica está indicada pela linha pontilhada



Fonte: Souza (2012)

Desta maneira, esse valor da corrente crítica é dividido pela área da seção transversal da trilha impressa. Para calcular a área da seção transversal foi medido o comprimento do eletrodo, sendo de 1,1 mm e a espessura da trilha, que foi de $3,101\mu\text{m}$ ($3,101 \times 10^{-6}$ m), sendo que esta medida foi obtida pelo MEV, como ilustrada na Figura 52.

Figura 52 - Espessura da trilha impressa obtida pela medida de MEV.



Fonte: Souza (2012)

Com os dados da corrente crítica e da área da seção transversal foi obtida a densidade crítica da trilha.

Assim o valor estimado da densidade crítica da trilha impressa, por uma impressora jato de tinta comum, é de $9,68 \text{ A/cm}^2$.

$$J_c = \frac{9,68 \times 10^{-4} \text{ A}}{(0,11 \times 3,101 \times 10^{-4}) \text{ cm}^2} \Rightarrow J_c = 9,68 \text{ A/cm}^2$$

6. CONCLUSÃO

Através de todas as caracterizações realizadas, em principal nas trilhas impressas foi possível observar, que embora seja uma técnica barata e muito simples, é viável para a produção de trilhas com muita qualidade e a um custo muito reduzido, sendo que, para a montagem do sistema completo, o custo não ultrapassou R\$ 300,00. Com as medidas de caracterizações morfológicas foi possível observar que as dimensões da trilha são mantidas após a impressão, e também é possível observar como a solução é ejetada sobre o substrato. Observando, principalmente, um aglomerado de solução, típico devido à forma como impressoras *deskjet* ou *ink-jet* fazem a impressão, ou seja, por gotejamento da tinta sobre o papel. Nas trilhas impressas foram observadas as duas fases 2212 e 2223 do sistema BSCCO, de acordo com os difratogramas de raios-X. Através da transição de fase, obtida pela curva de $R \times T$, foi comprovada que a fase que predominou nas trilhas foi à fase supercondutora Bi-2212, sendo que a T_c da trilha impressa foi de 81K. Por uma curva de $V \times I$ foi obtida a corrente crítica da trilha e, assim, calcular a densidade de corrente crítica do material sendo de $9,68 \text{ A/cm}^2$.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho abre novas possibilidades para estudos futuros como:

- Realizar a impressão da trilha em uma impressora com melhor qualidade de impressão, pois quanto a melhor a qualidade de impressão melhor qualidade das mesmas;
- Utilização de um substrato cristalino, como o aluminato de lantânio, para que se tenha uma melhor orientação no crescimento do filme;
- Criação de um layout de trilha utilizando junções para viabilizar a aplicação em dispositivos eletrônicos, ou seja, imprimir uma trilha com o layout de uma junção;
- Obtenção de uma trilha impressa com a fase 2223 do sistema BSCCO, ajustando o processo de impressão ao tratamento térmico.

REFERÊNCIAS

- 1 BRANÍCIO, P. S. Introdução a supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução provocada pela redescoberta do MgB₂: uma abordagem didática. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 23, n. 4, p. 381 – 390, 2001.
- 2 FUJITA, S; GODOY, S. **Theory of high temperature superconductivity**. New York. Kluwer Academic, 2001. p. 367.
- 3 BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity: fundamentals and applications**. 6. ed. Alemanha: Wiley-vch, 2004. 461 p. ISBN 3-527-40349-3.
- 4 GINZBURG, V. L.; ANDRYUSHIN, E. A. **Superconductivity**. New Jersey. World Scientific. 2004. 94 p. ISBN 98 1-238-9 13-X.
- 5 PERUZZI, R. O. **Preparação e caracterização de filmes supercondutores do sistema BSCCO**. 2006. 99 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia - Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- 6 CARVALHO, C. L.; PERUZZI, R. O.; SOLANO; R. A. V. ; TORSONI, G. B., Preparação e caracterização de circuitos impressos usando filmes supercondutores. In: CONGRESSO BRASILEIRO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, CBECIMat, 17. 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: IPEN, 2006. p. 1047 – 1056.
- 7 MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTOMI, M.; ASANO, T. A new high-T_c oxide superconductor without a rare earth element. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 27, n. 2, p. L209, 1988.
- 8 BARBACENA, I. L. **Projeto de placas de circuitos impressos**. Paraíba: cefetpb/ifpb, 2005. Disponível em:

<[http://www.coinfo.cefetpb.edu.br/professor/ilton/apostilas/discip_yahoo/iltonbarbarena/alarme/manual/curso/intro.htm#Circuito Impresso](http://www.coinfo.cefetpb.edu.br/professor/ilton/apostilas/discip_yahoo/iltonbarbarena/alarme/manual/curso/intro.htm#Circuito%20Impresso)>. Acesso em: 4 fev. 2010.

- 9 MOREIRA, J. F. **Fazendo suas placas de circuito impresso**. [S.l.: s.n.], 2007. Disponível em: <http://www.overdance.com.br/audio_list/Fazendo%20suas%20placas%20de%20circuito%20impresso.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2011.
- 10 COSTA, A. **Fazendo placas de circuito impresso (PCB) através de processos caseiros, mas com aparência profissional**. . [S.l.: s.n.], 2008. Disponível em: <http://www2.dc.ufscar.br/~leonardo_campos/IFBA/Circuitos_logicos_Tutorial_PCI_03.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2011.
- 11 NAM-SOO, K.; HAN, K., N. Future direction of direct writing. **Journal of Applied Physics**. New York. v. 108, n. 10, p. 102801, 2010.
- 12 ARIN, M. et al. Inkjet printing of photocatalytically active TiO₂ thin films from water based precursor solutions. **Journal of the European Ceramic Society**. Bologna. v.31, n. 6, p. 1067-1074, 2011.
- 13 LEE, T-M.; NOH, J-H; KIM, I.; KIM, D-S; CHUN, S. Reliability of gravure offset printing under various printing conditions. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 108, n. 10, p. 102802, 2010.
- 14 MACHADO, K. D. **Teoria do Eletromagnetismo**. 2. ed. Ponta Grossa: UEPG, 2005, v. 2. p. 932.
- 15 TINKHAM, M. **Introduction to superconductivity**. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1996, v.1, p. 472. ISBN 0-07-064878-6.
- 16 KHARE, N. **HANDBOOK of high-temperature superconductor electronics: introduction to high-temperature superconductors**. New Delhi: CRC, 2003. 456 p.

-
- 17 POOLE, C. P. et al. **Superconductivity**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 646 p.
- 18 KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006. 578 p.
- 19 TAVARES, P. M. M. B. **Filmes finos supercondutores do sistema Bi-Sr-Ca-CU-O obtidos por deposição química de Vapores organometálicos assistida por aerossol**. 2000. 267 f. Tese (Doutorado) – Universidade Trás-Os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2000. Disponível em:
<http://home.utad.pt/~ptavares/t_cap1.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2011.
- 20 ARAÚJO-MOREIRA, F. M.; LANFREDI, A. J. C.; CARDOSO, C. A.; MALUF, W.; MOMBRÚ, A.; NAVAU C. **O fascinante mundo dos materiais supercondutores**. São Carlos: Univerciência, 2002, p. 39 – 48. Disponível em:
<http://www.univerciencia.ufscar.br/n_2_a1/super.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2010.
- 21 OSTERMANN, F.; FERREIRA L. M.; CAVALCANTI, C. J. H. Tópicos de física contemporânea no ensino médio: um texto para professores sobre supercondutividade. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 270-288, 1998.
- 22 BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Physical Review**, Illinois, v. 108, n. 5, p. 1175 – 1204, 1957.
- 23 JOSEPHSON, B. D. The discovery of tunnelling supercurrents. **Reviews of Modern Physics**, Minneapolis, v. 46, n. 2, p. 251-254, 1974.
- 24 KAMIHARA, Y.; HIRAMATSU, H.; HIRANO, M.; KAWAMURA, R.; YANAGI, H.; KAMIYA, T.; HOSONO, H. Iron-based layered superconductor: LaOFeP. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 128, n. 31, p. 10012-10013, 2006.

-
- 25 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_{1-δ}. **Superconductor Science & Technology**, Bristol, v. 21, n. 8, 2008. Disponível em: <<http://www.citebase.org/fulltext?format=application%2Fpdf&identifier=oai%3AarXiv.org%3A0804.3727>>. Acesso em: 20 nov. 2011.
- 26 PARINOV, I. A. **Microstructure and properties of high-temperature superconductors**. New York: Springer, 2007. 602 p.
- 27 MLA STYLE: the nobel prize in physics, Vitaly L. Ginzburg e Lev Landau. Oslo: Nobelprize, 2011. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/>. Acessado em: 1 ago. 2011.
- 28 ROSA, F. M. **Supercondutores**: condutividade e resistividade. Porto Alegre: Instituto de Física da UFRGS, 2003. Disponível em: <<http://www.if.ufrgs.br/tex/fis01043/20032/Fabiano/supercondutores.htm>> Acesso em 12 jul. 2011.
- 29 MLA STYLE: the nobel prize in physics 1972. Oslo: Nobelprize, 2011. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1972/>. Acessado em 1 jul. 2011.
- 30 NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de física básica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1997. v. 3, p. 323.
- 31 PROYECTO: superconductor. Tobarra: Centro Cristóbal Pérez Pastor, [200-]. Disponível em: <<http://edu.jccm.es/ies/cperezpastor/dptos/fq/matcien/SUPERCONDUCTOR.htm>>. Acessado em: 12 jul. 2011.
- 32 CARVALHO, C. L. **Preparação e caracterização de supercondutores BSCCO em forma de filmes e cerâmicas obtidos por precursores poliméricos**. 1999. 113 f. Tese (Doutorado) - Faculdade de Ciências e Letras, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.

-
- 33 CLEM, J. R.; BUMBLE, B.; RAIDER, S. I.; GALLAGHER, W. J.; Shih, Y. C. Ambegaokar-Baratoff —Ginzburg-Landau crossover effects on the critical current density of granular superconductors. **Physical Review B**, New York, v. 35, n. 13, p. 1-6, 1987.
- 34 COSTA, C. M.; SANTOS, W. M. S.; LUIZ, A. M. Supercondutores: aplicações das junções Josephson na eletrônica. In: ENCONTRO NACIONAL DE PESQUISA EM ENSINO DE FÍSICA, 9. 2004, Jaboticatubas. **Anais...** Jaboticatubas: SBF. 2004, p. 1-14.
- 35 MAJEWSKI, P. Materials aspects of the high-temperature superconductors in the system Bi₂O₃–SrO–CaO–CuO. **Journal of Materials Research**, Pittisburgh, v. 15, n. 4, p. 854-870, 2000. Disponível em: <http://journals.cambridge.org/download.php?file=%2FJMR%2FJMR15_04%2FS0884291400054650a.pdf&code=9637af107e4a147174f024857fd4885c>. Acesso em: 15 dez. 2009.
- 36 PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, Washington, v. 101, n. 7, p. 1981-2017, 2001. Disponível em: <http://www.theeestory.com/files/Chemical_Structure_of_Perovskite_Oxides_Pe_n_a.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2010.
- 37 PEROVSKITA: estruturas ferroelétricas. [S.l.: s.n.], 2008. Disponível em: <<http://ferroeletricos.com/perovskita.html>>. Acesso em: 6 jul. 2010.
- 38 TORSONI, G. B. **Obtenção de filmes finos supercondutores do sistema BSCCO dopados com prata**. 2008. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- 39 MAJEWSKI, P. Phase diagram studies in the system Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O–Ag. **Superconductor Science and Technology**, Durham, v. 10, n. 7, p 453–467, 1997.

-
- 40 TAKANO, M.; TANAKA, J.; ODA, K.; KITAGUCHI, H.; MIURA, Y.; IKEDA, Y.; TOMMI, Y.; MAZAKI, H. High-Tc Bi-based oxide superconductors. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 27, n. 6, p. 1041, 1988.
- 41 HELLSTROM, S. L. **Basic models of spin coating**. Autumn: Stanford University, 2007. Disponível em: <<http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>>. Acesso em: 15 dez. 2010.
- 42 CARVALHO, C. L.; VARELA, J. A. Construção e caracterização de um equipamento para deposição de filmes pela técnica de dip coating. **Revista de Física Aplicada e Instrumentação**, São Paulo, v.14, n. 4, p. 115 - 119, 1999.
- 43 MINATTI, A. **Reologia e viscosidade**. Trindade: UFSC, 2009. Disponível em: <http://150.162.31.1/~minatti/aulas/qmc5409/experiencia2_reologia_fluidos.pdf>. Acesso em: 10 nov. 2011.
- 44 SANTOS, R. E. **Microscópio óptico**. Campinas: FEEC / UNICAMP, 2000. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/MO.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2011.
- 45 CAMARGO, I. L. B. C. **Microscopia óptica**. São Carlos: Instituto de Física de São Carlos/USP. (Aula prática 1). Disponível em: <<http://biologia.ifsc.usp.br/micro>>. Acesso em: 15 nov. 2011.
- 46 MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: UFSC/LCM/LABMAT, 2001. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 20 dez. 2011.
- 47 KAHN, H. **Difração de raios-X. PMI-2201**. Pelotas: UFPel, 2010. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAABclgAF/difracao-raio-x>>. Acesso em: 10 de nov. 2011.

-
- 48 GIROTTI, 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.
- 49 MAGGIO P. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates, and niobates and coating method using the same to form capacitor**. United States Patent Office 3330697, 26 ago.1963, 11 jul. 1967. US Patent.
- 50 DINIZ, J. A. **Limpeza de lâminas – limpeza padrão RCA**: centro de componentes semicondutores. Campinas: UNICAMP, 2006. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/rca.html>>. Acesso em: 10 fev. 2010.
- 51 TYSON, J. **How stuff works**: como funcionam as impressoras a jato de tinta. São Paulo: HSW Brasil, 2007 Disponível em: <<http://informatica.hsw.uol.com.br/impressoras-a-jato-de-tinta.htm>>. Acesso em: 7 mar. 2012.
- 52 TROMEL, M. Die Kristallstruktur der Verbindungen vom Sr₂PbO₄-Typ. **Allgemeine und Chemie**, Weinheim, v. 371, n 5-6, p. 237-247, 1969.
- 53 SEQUEIRA, A.; RAJAGOPAL, H.; SASTRY, P. V. P. S. S.; YAKHMI, J. V.; IYER, R.M. A neutron diffraction study of the structure of Bi_{1,6}Pb_{0,4}Ca₁Sr₂Cu₂O_y. **Physica C**. North-Holland, v. 173, n. 3-4, p. 267-273, 1991.
- 54 ZHU, X.; FENG, S.; ZHANG, J.; LU, G.; CHEN, K.; WU, K.; GAN, Z. Structure modification of BiSrCaCuO superconductors due to Pb-substitution. **Mod. Phys. Lett. B**. Beijing, v. 3, n. 9, p. 707-717, 1989.
- 55 YAKHMI, J.V.; SASTRY, P.V.P.S.S.; RAJAGOPAL, H.; SEQUEIRA, A.; IYER, R.M. On the influence of ageing on the structural and superconducting characteristics of (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀. **Appl. Phys. Commun**. New Jersey, v. 12, n. 1, p. 75–91, 1993.

56 HORNG, L.; CHEN, K. Voltage Criterion of Transport Critical Current Density for a Bi-based Superconducting Tape. **Chinese Journal of Physics**, Taiwan, v. 36, n. 2, p. 378-381, 1998.

ANEXO

Cálculos para obtenção de 02 gramas de solução de BSCCO, dopada com chumbo (BPSCCO).

A Tabela A1 indica os compostos químicos utilizados para a obtenção da solução precursora do sistema BSCCO, na mesma tabela está indicado a fórmula química e a massa molar de cada reagente (carbonatos).

Tabela A1 – Peso molecular de cada reagente.

Composto Químico	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)
Carbonato de Bismuto	Bi_2CO_5	509,97
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	147,63
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	100,09
Carbonato de Cobre	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	221,12
Carbonato de Chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	775,63

Os dados da Tabela A1 serão utilizados para efetuar o cálculo da fração molar para obter a quantidade necessária de massa de cada elemento para obter dois gramas de solução de BPSCCO.

A Tabela A2 contém os dados da massa molar de cada elemento químico utilizado para obter a solução precursora.

Tabela A2 – Peso molecular de cada elemento.

Elemento Químico	Massa Molar (g/mol)
Bismuto	208,98
Chumbo	207,20
Estrôncio	87,62
Cálcio	40,08
Cobre	63,54

Com esses dados da tabela A2 foi calculada a fração molar de cada elemento para obter dois gramas de solução BSCCO, cuja fase é a 2223 formula

estequiométrica para obtenção desta fase é $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3$. Para obter a fração molar de cada reagente, basta multiplicar o valor desejado para a formação da fase pelo peso molar do elemento puro, assim:

Bi	$1,6 * 208,98 = 334,37$
Pb	$0,4 * 207,20 = 82,88$
Sr	$2 * 87,62 = 175,24$
Ca	$2 * 40,08 = 80,16$
Cu	$3 * 63,54 = 190,62$

Com esses dados foi possível montar a tabela A3, que relaciona a fração molar de cada elemento, para a formação da fase desejada do sistema BSCCO.

Tabela A3 – Fração molar de cada elemento da fase desejada.

Estequiometria de cada elemento	Massa Molar (g/mol)
$\text{Bi}_{1,6}$	334,37
$\text{Pb}_{0,4}$	82,88
Sr_2	175,24
Ca_2	80,16
Cu_3	190,64

Como a fração molar é dada pela massa molecular de cada elemento dividido pela massa molar total de todos os elementos, então:

$$M_T = (33,37 + 82,88 + 175,24 + 80,16 + 190,62)g/mol$$

$$\therefore M_T = 863,29 g/mol$$

Logo,

Bi

$$\chi_{\text{Bi}_{1,6}} = \frac{334,37 \text{ g/mol}}{863,29 \text{ g/mol}} \Rightarrow \chi_{\text{Bi}_{1,6}} = 0,3873$$

Pb

$$\chi_{\text{Pb}_{0,4}} = \frac{82,88 \text{ g/mol}}{863,29 \text{ g/mol}} \Rightarrow \chi_{\text{Pb}_{0,4}} = 0,0960$$

Sr

$$\chi_{\text{Sr}_2} = \frac{175,24 \text{ g/mol}}{863,29 \text{ g/mol}} \Rightarrow \chi_{\text{Sr}_{1,6}} = 0,20299$$

Ca

$$\chi_{\text{Ca}_2} = \frac{80,16 \text{ g/mol}}{863,29 \text{ g/mol}} \Rightarrow \chi_{\text{Ca}_{1,6}} = 0,09285$$

Cu

$$\chi_{\text{Cu}_3} = \frac{190,64 \text{ g/mol}}{863,29 \text{ g/mol}} \Rightarrow \chi_{\text{Cu}_{1,6}} = 0,2208$$

Para 2 gramas de solução, temos que a fração molar é dada por:

$$\chi = \frac{m}{m_T} \Rightarrow m = \chi * m_T$$

Então,

$$m_{\text{Bi}_{1,6}} = 0,3873 * 2 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{Bi}_{1,6}} = 0,7746 \text{ g}$$

$$m_{\text{Pb}_{0,4}} = 0,0960 * 2 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{Pb}_{0,4}} = 0,1920 \text{ g}$$

$$m_{\text{Sr}_2} = 0,2030 * 2 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{Sr}_2} = 0,4060 \text{ g}$$

$$m_{\text{Ca}_2} = 0,0929 * 2 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{Ca}_2} = 0,1858 \text{ g}$$

$$m_{\text{Cu}_3} = 0,2208 * 2 \text{ g} \Rightarrow m_{\text{Cu}_3} = 0,4416 \text{ g}$$

Com esses dados foi possível montar a tabela A4, que relaciona a quantidade de elemento puro para obter dois (02) gramas de solução.

Tabela A4 – Elemento puro e quantidade de massa para 02 gramas de solução.

Elemento	Massa (g)
Bi _{1,6}	0,7746
Pb _{0,4}	0,192
Sr ₂	0,4060
Ca ₂	0,1858
Cu ₃	0,4416

Como esses elementos não são encontrados puros na natureza, então foi utilizado carbonatos de cada elemento, para obter assim a quantidade necessária de massa. Porém é necessário calcular a quantidade de massa de cada carbonato.

Utilizando a tabela A1, com o peso molecular de cada carbonato e a tabela A2, com o peso molecular de cada elemento, temos que:

➤ Para 2 mols de Bi₂CO₅ é preciso 1,6 mols de Bi

- 1 mol de Bi₂CO₅ → 2 mol Bi

$$509,97 \text{ g/mol} \rightarrow (2 * 208,98) \text{ g/mol} \text{ \{o que tenho\}}$$

$$y \rightarrow 334,37 \text{ g/mol} \text{ \{o que preciso\}}$$

Neste caso podemos trabalhar com uma regra de três simples, logo

$$y = \frac{(509,97 \text{ g/mol}) * (334,37 \text{ g/mol})}{417,96 \text{ g/mol}} \Rightarrow y = 407,98 \text{ g/mol de Bi}_2\text{CO}_5$$

Assim,

$$407,98 \text{ g/mol} \rightarrow 334,37 \text{ g/mol}$$

$$x \rightarrow 0,7746 \text{ g}$$

$$x = \frac{(407,98 \text{ g/mol}) * (0,7746 \text{ g})}{334,37 \text{ g/mol}} \Rightarrow x = 0,9451 \text{ g de Bi}_2\text{CO}_5$$

➤ Para 3 mol de $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ é preciso 0,4 mols de Pb

- 1 mol de $2\text{PbCO}_3(\text{OH})_2 \rightarrow 3 \text{ mols Pb}$

$$775,63 \text{ g/mol} \rightarrow (3 * 207,2) \text{ g/mol} \text{ \{o que tenho\}}$$

$$y \rightarrow 82,88 \text{ g/mol} \text{ \{o que preciso\}}$$

Neste caso podemos trabalhar com uma regra de três simples, logo

$$y = \frac{(775,63 \text{ g/mol}) * (82,88 \text{ g/mol})}{621,6 \text{ g/mol}} \Rightarrow y = 103,42 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de } 2\text{PbCO}_3(\text{OH})_2$$

Assim,

$$103,42 \text{ g/mol} \rightarrow 82,88 \text{ g/mol}$$

$$x \rightarrow 0,1920 \text{ g}$$

$$x = \frac{(103,42 \text{ g/mol}) * (0,1920 \text{ g})}{82,88 \text{ g/mol}} \Rightarrow x = 0,2396 \text{ g de } 2\text{PbCO}_3(\text{OH})_2$$

➤ Para 1 mol de SrCO_3 é preciso 2 mols de Sr

- Para 1 mol de $\text{SrCO}_3 \rightarrow 1 \text{ mol Sr}$

$$147,63 \text{ g/mol} \rightarrow 87,62 \text{ g/mol} \text{ \{o que tenho\}}$$

$$y \rightarrow 175,24 \text{ g/mol} \text{ \{o que preciso\}}$$

Neste caso podemos trabalhar com uma regra de três simples, logo:

$$y = \frac{(147,63 \text{ g/mol}) * (175,24 \text{ g/mol})}{87,62 \text{ g/mol}} \Rightarrow y = 295,26 \text{ g/mol de } \text{SrCO}_3$$

Assim,

$$295,26 \text{ g/mol} \rightarrow 175,24 \text{ g/mol}$$

$$x \rightarrow 0,4060 \text{ g}$$

$$x = \frac{(103,42 \text{ g/mol}) * (0,1920 \text{ g})}{82,88 \text{ g/mol}} \Rightarrow x = 0,6841 \text{ g de } \text{SrCO}_3$$

➤ Para 1 mol de CaCO_3 é preciso 2 mols de Ca

- 1 mol de $\text{CaCO}_3 \rightarrow 1 \text{ mol Ca}$

$$100,09 \text{ g/mol} \rightarrow 40,08 \text{ g/mol} \text{ \{o que tenho\}}$$

$$y \rightarrow 80,16 \text{ g/mol} \text{ \{o que preciso\}}$$

Neste caso podemos trabalhar com uma regra de três simples, logo:

$$y = \frac{(100,09 \text{ g/mol}) * (80,16 \text{ g/mol})}{40,08 \text{ g/mol}} \Rightarrow y = 200,18 \text{ g/mol de } \text{CaCO}_3$$

Assim,

$$200,18 \text{ g/mol} \rightarrow 80,16 \text{ g/mol}$$

$$x \rightarrow 0,1858 \text{ g}$$

$$x = \frac{(200,18 \text{ g/mol}) * (0,1858 \text{ g})}{80,16 \text{ g/mol}} \Rightarrow x = 0,4640 \text{ g de } \text{CaCO}_3$$

➤ Para 2 mols de $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ é preciso 3 mols de Cu

- 1 mol de $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow 2 \text{ mol Cu}$

$$221,12 \text{ g/mol} \rightarrow (2 * 63,545) \text{ g/mol} \text{ \{o que tenho\}}$$

$$y \rightarrow 190,64 \text{ g/mol} \text{ \{o que preciso\}}$$

Neste caso podemos trabalhar com uma regra de três simples, logo:

$$y = \frac{(221,12 \text{ g/mol}) * (190,64 \text{ g/mol})}{127,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} \Rightarrow y = 331,69 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ de } \text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$$

Assim,

$$331,69 \text{ g/mol} \rightarrow 190,64 \text{ g/mol}$$

$$x \rightarrow 0,4416 \text{ g}$$

$$x = \frac{(331,69 \text{ g/mol}) * (0,4416 \text{ g})}{190,64 \text{ g/mol}} \Rightarrow x = 0,7683 \text{ g de } \text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$$

Através destes resultados, das massas necessárias dos carbonatos foi possível a massa total dos carbonatos (M_{TC}), somando todas as massas calculadas anteriormente, assim:

$$M_{TC} = (0,9451 + 0,2396 + 0,6841 + 0,4640 + 0,7683)g$$

$$\therefore M_{TC} = 3,1011g$$

De acordo com as massas calculadas foi possível montar a Tabela A5, indicando a quantidade necessária de cada carbonato para obter a massa necessária de cada elemento.

Tabela A5 – Quantidade necessária de massa de cada carbonato.

Carbonatos	Massa (g)
Bi_2CO_5	0,9451
$SrCO_3$	0,2396
$CaCO_3$	0,6841
$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$	0,4640
$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	0,7683

Sabendo que na dissolução tem-se 1 mol de metal para 3 mols de ácido cítrico (1:3). Sendo a fórmula molecular do ácido cítrico é dada por $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, cujo peso molecular é dado por $pm = 210,14 \text{ g/mol}$ (dados obtidos no frasco).

Sendo assim, torna-se necessário obter a massa de AC para cada carbonato, ou seja, para dissociar cada carbonato, então:

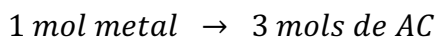
➤ Para o Bismuto

- 1 mol de Bi \rightarrow 208,98 g/mol de Bi

$$y' \rightarrow 0,7746g \text{ de } Bi_{1,6}$$

$$y' = \frac{0,7746g}{208,98 \text{ g/mol}} \Rightarrow y' = 3,7066 \times 10^{-3} \text{ mols de Bi}$$

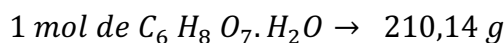
Dada à relação 1:3



$$y' = 3,7066 \times 10^{-3} \text{ mols} * 3 \text{ mols de AC}$$

$$y' = 0,0111 \text{ mols de AC}$$

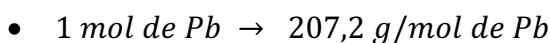
Assim,



$$0,0111 \text{ mol} \rightarrow x'$$

$$x' = \frac{(0,0111 \text{ mol}) * (210,14 \text{ g/mol})}{1 \text{ mol}} \Rightarrow x' = 2,3367 \text{ g de } C_6 H_8 O_7 \cdot H_2 O$$

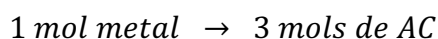
➤ Para o Chumbo



$$y' \rightarrow 0,192 \text{ g de } Pb_{0,4}$$

$$y' = \frac{0,192 \text{ g}}{207,2 \text{ g/mol}} \Rightarrow y' = 9,2664 \times 10^{-4} \text{ mols de Pb}$$

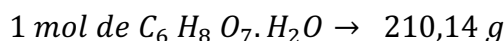
Dada à relação 1:3



$$y' = 3,7066 \times 10^{-3} \text{ mols} * 3 \text{ mols de AC}$$

$$y' = 2,7799 \times 10^{-3} \text{ mols de AC}$$

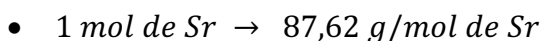
Assim,



$$2,7799 \times 10^{-3} \text{ mol} \rightarrow x'$$

$$x' = \frac{(2,7799 \times 10^{-3} \text{ mol}) * (210,14 \text{ g})}{1 \text{ mol}} \Rightarrow x' = 0,5842 \text{ g de } C_6 H_8 O_7 \cdot H_2 O$$

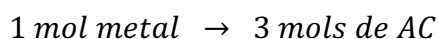
➤ Para o Estrôncio



$$y' \rightarrow 0,406 \text{ g de } Sr_2$$

$$y' = \frac{0,406 \text{ g}}{87,62 \text{ g/mol}} \Rightarrow y' = 4,6336 \times 10^{-3} \text{ mols de Sr}$$

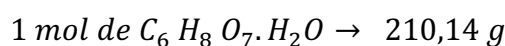
Dada à relação 1:3



$$y' = 4,6336 \times 10^{-3} \text{ mols} * 3 \text{ mols de AC}$$

$$y' = 0,0139 \text{ mols de AC}$$

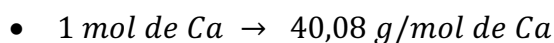
Assim,



$$0,0139 \text{ mol} \rightarrow x'$$

$$x' = \frac{(0,0139 \text{ mol}) * (210,14 \text{ g})}{1 \text{ mol}} \Rightarrow x' = 2,9211 \text{ g de } C_6 H_8 O_7 \cdot H_2O$$

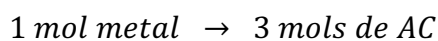
➤ Para o Cálcio



$$y' \rightarrow 0,1858 \text{ g de } Ca_2$$

$$y' = \frac{0,1858 \text{ g}}{40,08 \text{ g/mol}} \Rightarrow y' = 4,6357 \times 10^{-3} \text{ mols de Ca}$$

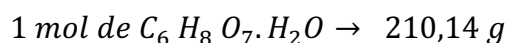
Dada à relação 1:3



$$y' = 4,6357 \times 10^{-3} \text{ mols} * 3 \text{ mols de AC}$$

$$y' = 0,01391 \text{ mols de AC}$$

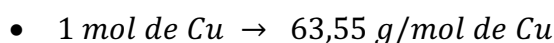
Logo,



$$0,01391 \text{ mol} \rightarrow x'$$

$$x' = \frac{(0,01391 \text{ mol}) * (210,14 \text{ g})}{1 \text{ mol}} \Rightarrow x' = 2,9224 \text{ g de } C_6 H_8 O_7 \cdot H_2O$$

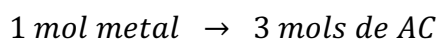
➤ Para o Cobre



$$y' \rightarrow 0,4416 \text{ g de } Cu_3$$

$$y' = \frac{0,4416 \text{ g}}{63,55 \text{ g/mol}} \Rightarrow y' = 6,9489 \times 10^{-3} \text{ mols de Cu}$$

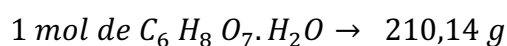
Dada à relação 1:3



$$y' = 6,948910^{-3} \text{ mols} * 3 \text{ mols de AC}$$

$$y' = 0,0208 \text{ mols de AC}$$

Assim,



$$0,0208 \text{ mol} \rightarrow x'$$

$$x' = \frac{(0,0208 \text{ mol}) * (210,14 \text{ g})}{1 \text{ mol}} \Rightarrow x' = 4,3807 \text{ g de } C_6H_8O_7 \cdot H_2O$$

Assim, a massa total de AC é dada por:

$$M'_{T_{AC}} = (2,335 + 0,5842 + 2,9211 + 2,9224 + 4,3807) \text{ g}$$

$$\therefore M'_{T_{AC}} = 13,1409 \text{ g}$$

Serão necessários 13,1709 g de AC para dissociar os carbonatos.

Calculando a massa total do Etileno Glicol (EG)

Sabendo que o AC corresponde a 40% da massa total da solução, então:

$$40\% \rightarrow 100\%$$

$$13,1409 \rightarrow x''$$

$$x' = \frac{(13,1409 \text{ g de AC}) * (100\%)}{40\%} \Rightarrow x'' = 32,85 \text{ g de AC}$$

Logo, a massa total de EG, corresponde a 60%, assim

$$60\% \rightarrow 100\%$$

$$x''' \rightarrow 32,85$$

$$x''' = \frac{(32,85 \text{ g de AC}) * (60\%)}{100\%} \Rightarrow x''' = 19,71 \text{ g de EG}$$

$$\therefore M''_{T_{EG}} = 19,71 \text{ g de EG}$$

Mas o EG é um líquido, então é preciso obter o volume do EG, para isso, temos que a densidade do EG é de $1,1132 \text{ g/cm}^3$, então:

$$\rho = \frac{m}{V} \Rightarrow \rho_{EG} = \frac{m_{EG}}{V_{EG}} \Rightarrow V_{EG} = \frac{m_{EG}}{\rho_{EG}}$$

Assim

$$V_{EG} = \frac{19,71 \text{ g}}{1,1132 \text{ g/cm}^3} \Rightarrow V_{EG} = 17,70 \text{ cm}^3 \text{ de EG}$$

Convertendo as unidades

$$V_{EG} = 17,70 \text{ cm}^3 \cdot \left(\frac{10^3 \text{ dm}^3}{1 \text{ cm}^3} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ L}}{1 \text{ dm}^3} \right) \cdot \left(\frac{10^{-3} \text{ ml}}{1 \text{ L}} \right) = 17,70 \text{ ml}$$

$$\therefore V_{EG} = 17,70 \text{ ml de EG}$$

Com todos esses dados foi possível montar a Tabela A6, que indica a quantidade necessária de cada reagente para obter a solução precursora.

Tabela A6 - Quantidade necessária de cada reagente.

Reagentes	Massa de carbonato (g)	Volume (ml)
Bi_2CO_5	0,9451	-
$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	0,2396	-
SrCO_3	0,6841	-
CaCO_3	0,4640	-
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	0,7683'	-
Ácido Cítrico	13,1409	-
Ácido Nítrico	-	3,0
Etileno Glicol	-	17,70