



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Ilha Solteira

PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Preparação e caracterização de filmes supercondutores do
sistema BSCCO”**

RAPHAEL OTÁVIO PERUZZI

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Luiz Carvalho

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia, UNESP – Campus de Ilha Solteira, para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais – Área de Conhecimento: Física da Matéria Condensada.

**Ilha Solteira – SP
Setembro / 2006**

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP-Ilha Solteira

P471p Peruzzi, Raphael Otávio
Preparação e caracterização de filmes supercondutores do sistema BSCCO / Raphael Otávio Peruzzi. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2006
98 p. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2006

Orientador: Cláudio Luiz Carvalho
Bibliografia: p. 95-98

1. Supercondutores cerâmicos. 2. BSCCO. 3. Filmes finos - Circuitos. 4. Dip coating.
5. Caracterização elétrica.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	v
AGRADECIMENTOS	vi
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVO	12
3. INTRODUÇÃO TEÓRICA	12
3.1.O que é Supercondutividade?.....	12
3.1.1.História da Supercondutividade	13
3.1.2.Teoria BCS.....	17
3.1.3.Junção Josephson	20
3.1.4.Propriedades Básicas do Supercondutor	24
3.1.4.1.A Corrente Elétrica.....	24
3.1.4.2.A Resistividade Elétrica.....	25
3.1.4.3.A Supercondutividade.....	26
3.1.4.4.Resistividade Nula.....	27
3.1.4.5.Efeito Meissner.	28
3.1.4.6.Comportamento Magnético dos Supercondutores.	29
3.1.5.Tipos de Supercondutores.	30
3.2.Técnicas de preparação das amostras: <i>Dip coating</i>	32
3.3.Solução Precursora.....	34
3.4.Técnicas de Caracterização	35
3.4.1.Medidas de Viscosidade.....	36

3.4.2.	Microscopia Ótica	38
3.4.3.	Medidas Elétricas	39
3.4.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura	44
3.4.5.	Análise por Energia Dispersiva de Raios-X.....	46
3.4.6.	Difração de Raios-X.....	47
4.	MATERIAL E MÉTODOS	48
4.1.	Preparação das amostras.....	49
4.1.1.	Preparação e limpeza do substrato	49
4.1.2.	Preparação da Solução Precursora.	50
4.1.2.1.	Cálculo das massas dos compostos utilizados.....	51
4.1.2.2.	Preparação da Solução	54
4.1.3.	Deposição do Filme no Substrato.....	56
4.1.4.	Tratamento Térmico.....	62
4.1.5.	Caracterização das Amostras.	67
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
6.	CONCLUSÃO.	93
7.	SUGESTÕES	94
8.	BIBLIOGRAFIA	96

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a estas pessoas que moram em meu coração e são muito importantes para mim:

Aos meus pais, Ciro e Roseli que sempre me incentivaram e apoiaram em todas as horas para que eu pudesse concluir; ao meu grande irmão Vitor que não tem como agradecer pelos momentos de alegrias proporcionadas ao longo destes anos e a minha namorada Tacianna que nunca me deixou faltar carinho nos momentos de dificuldade.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de prestar meus sinceros agradecimentos:

Primeiramente ao meu Orientador e grande amigo Prof. Cláudio Luiz Carvalho, a quem devo este trabalho e que sem ele eu não teria chego onde estou agora, agradeço também as oportunidade oferecidas ao longo de todos estes anos trabalhando junto e que me fizeram crescer e abrir novas portas.

Agradeço aos meus amigos de laboratório: Elio, William, Fernanda, Patrini, Rudi, Salmo, Cristiano e Reginaldo que sempre me acompanharam nesta caminhada e a quem devo uma boa parte de meus momentos de alegria. Agradeço os professores Doutores Luiz Francisco Malmonge, José Antônio Malmonge e Victor Ciro Solano Reynoso, que além de professores foram grandes amigos com os quais pude contar a qualquer momento nesta caminhada.

Ao meu amigo Gilberto da Oficina Mecânica, pela ajuda na montagem de minhas idéias malucas, que de alguma maneira contribuíram para o meu trabalho.

A todos os professores e alunos do Departamento de Física e Química que de alguma forma me ajudaram com meu trabalho.

Aos técnicos da USP - São Carlos por ajudar com minhas caracterizações que foram imprescindíveis para a conclusão de meu trabalho.

E mais uma vez agradecer meus pais Ciro e Roseli e meu irmão Vitor; que sempre me ajudaram e apoiaram em todos os momentos e que nunca me deixaram faltar nada e a quem sou muito grato por ter chego hoje aonde eu cheguei.

E também minha namorada Tacianna que soube entender minha ausência, me ajudando nos momentos difíceis e me incentivando a cada conquista.

Agradeço também o suporte financeiro a FUNDUNESP, FAPESP, CAPES e CNPq.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Gráfico qualitativo da Resistência versus Temperatura do mercúrio.	14
Figura 2- Tipos de supercondutores relacionados com a época e as temperaturas de transição.	16
Figura 3 - Formação dos Pares de Cooper numa rede cristalina em um material supercondutor.	18
Figura 4 - Disposição dos materiais para se observar o efeito túnel condutor-isolante-condutor.	20
Figura 5 – Comportamento do efeito Túnel para junção isolante e supercondutora.	21
Figura 6 – Preparação de um material para observação do efeito túnel.	22
Figura 7 – Resultado para o efeito Josephson DC.	23
Figura 8 - Representação do movimento dos elétrons dentro de um condutor.	24
Figura 9 - Perda da resistividade de um supercondutor em temperaturas baixas.	27
Figura 10 - Campo Magnético num supercondutor para temperaturas acima e abaixo de T_c	30
Figura 11 - Gráfico do comportamento dos supercondutores do Tipo I e II na presença de campo magnético.	31
Figura 12 – Estágios do processo do <i>Dip coating</i> : (a)-(e) estático e (f) contínuo	33
Figura 13 – Esquema do aparelho usado para medir a viscosidade da solução.	37
Figura 14 – Microscópio utilizado para realizar as medidas de microscopia ótica.	39
Figura 15 - Esquema do método das quatro pontas, maneira como a corrente e a tensão são medidos.	41
Figura 16 – Aparência do programa usado para caracterização de $V \times I$	43
Figura 17 – Esquema da montagem do <i>dip-coating</i>	57
Figura 18 - Desenho usado para o recorte dos adesivos usado na confecção das amostras.	59
Figura 19 - Adesivos prontos para serem colocados na amostra para o processo de deposição.	60
Figura 20 - Processo de preparação do circuito supercondutor.	61
Figura 21 – Gráfico da variação da temperatura em função do tempo de tratamento térmico aplicado nos filmes durante a etapa de calcinação.	63

Figura 22 – Gráfico da temperatura em função do tempo para os diferentes tratamentos térmicos.	64
Figura 23 – Rampa de aquecimento para o tratamento da amostra #2C tipo circuito.....	65
Figura 24 – Rampa de aquecimento para o tratamento da amostra #3C tipo circuito.....	66
Figura 25 – Rampa de aquecimento para o tratamento da amostra #5C tipo circuito.....	67
Figura 26 – Esquema de montagem da amostra sobre o porta amostra.	69
Figura 27 - Porta amostras usado para medidas de MEV e EDX.	71
Figura 28 - Gráfico de RxT, para os diferentes número de camadas nas amostras.....	74
Figura 29 - Imagens de microscopia ótica para análise do número de camadas: a) 1 camada, b) 2 camadas, c) 3 camadas e d) 4 camadas.....	75
Figura 30– Gráfico de RxT para amostras de Ag para os diferentes tratamentos térmicos.	76
Figura 31 -Gráfico da derivada dos dados da resistência das amostras de prata.....	77
Figura 32 – Micrografia do MEV para as duas melhores amostras Ag; a) amostra #24 b) amostra #34	78
Figura 33 - Gráfico de RxT para amostras de LaAlO ₃ para os diferentes tratamentos.	79
Figura 34 - Micrografia do MEV das amostras: a) amostra #26 b) amostra#33	80
Figura 35 - Micrografia do MEV para duas amostras: a) problemas na aderência e b) tratada a 790°C	81
Figura 36- Curva característica de RxT para amostra do tipo circuito.....	82
Figura 37 – Micrografia do MEV para amostra #2: a) 2000x e b) 500x de aumento.	83
Figura 38 - Resultado da caracterização de VxI para amostra #2C.....	86
Figura 39 - Caracterização de RxT para amostra #3C.	87
Figura 40 - Resultados do MEV para amostra #3C; com aumento de a) 2000X e b) 500X.	88
Figura 41 - Resultado da caracterização elétrica de RxT para a amostra #5C.	89
Figura 42 - Resultados do MEV para amostra #3C; com aumento de a) 2000X e b) 500X.	90
Figura 43 - Resultado da caracterização de VxI para amostra #2C.....	92

RESUMO

Devido a grande preocupação em se desenvolver novos materiais e técnicas para suprir a necessidade por novos recursos e atender com maior comodidade e eficiência a população mundial, estão surgindo novas áreas de pesquisas que visam suprir esta deficiência, seja criando novas tecnologias, ou mesmo aprimorando as técnicas existentes a fim de se obter um melhor aproveitamento dos recursos já existentes. Assim, estamos nos interessando por um ramo da ciência pouco conhecido, mas com um potencial muito elevado a ser descoberto, estamos falando dos materiais supercondutores, que pouco se sabe a respeito deles, porém muito já se faz com os mesmos. Desta maneira estamos apostando numa área mista, onde não usaremos os materiais supercondutores como sendo meramente condutores de energia e sim como dispositivos eletrônicos. Então, começamos o nosso trabalho, desenvolvendo materiais supercondutores na forma de filmes finos que é a base para o desenvolvimento desses dispositivos. Sendo assim escolhemos o sistema BSCCO, que tem como base os seguintes elementos, Bismuto, Estrôncio, Cálcio, Cobre e Oxigênio e que pode apresentar uma temperatura de transição da fase condutora para a fase supercondutora na faixa de 35 - 110K. Deste modo, nos propomos a estudar este tipo de material e desenvolver filmes finos, capazes de serem usados como base para dispositivos eletrônicos. No nosso trabalho estamos mostrando como estes materiais são obtidos, levando em consideração tempo de tratamento, compostos e tipo de substratos utilizados. Estamos dando uma ênfase maior nas análises elétricas, que mostrarão com mais clareza a formação ou não do material supercondutor, estas análises serão assistidas por medidas de microscopia ótica e de varredura e também por medidas de difratometria de raios-X.

ABSTRACT

Due to great concern in developing new materials and techniques to supply the need for new resources and to assist with larger comfort and efficiency the world population, new areas of researches that seek to supply this deficiency are appearing, by creating new technologies, or even improving the existent techniques in order to obtain a better use of the resources already existent. Like this, we are being interested in a branch of the little known science, but with a very high potential to be discovered, we are talking about the superconductor materials, that little it is known regarding them. However it is much already done with the same ones. In this way we are betting in a mixed area, where we won't use the superconducting materials as being merely drivers of energy but like electronic devices. Then, we began our work, developing superconductor materials in the form of thin films that is the base for the development of those devices. The system BSCCO was chose because it has composed by the following elements, Bismuth, Strontium, Calcium, Copper and Oxygen and that it may present a transition temperature of the conductive phase for the superconductive phase in the range of 35 - 110K. This way, we have studied this material type and to develop thin films, capable of be used as base for electronic devices. In our work we are showing as these materials are obtained, taking into account time of thermal treatment, chemical composition and type of substrates used. We are giving a larger emphasis in the electric measures that will show the formation or not of the superconductor material, these measurements were also attended by measurements of optic and scanning microscopy and X-ray diffraction.

1. INTRODUÇÃO

A supercondutividade é um fenômeno que aparece recentemente em muitos artigos de capa nas principais revistas de interesse geral sobre condutividade. Graças a esta ênfase dada, a maioria das pessoas fora da comunidade científica está podendo ter um contato maior com esta tecnologia que parece ser nova.

O campo da supercondutividade é uma área que abrange muitos aspectos ainda a serem descobertos, justamente por isto é que temos um vasto número de opções para estudarmos, podemos estudar os princípios de como tudo ocorre, melhoria nas técnicas de fabricação, ou mesmo aplicações para os modelos já existentes.

Como base de tudo temos os cientistas que desenvolvem a tecnologia e que sem eles nada seria possível. Contudo, o principal impacto da supercondutividade será em suas aplicações. Da mesma maneira que um transistor sozinho é uma mera curiosidade científica e que, quando agrupados são capazes de produzirem fantásticos equipamentos eletrônicos, muitos dos quais conhecemos hoje, indo desde simples chaveamentos até o conjunto de milhares de transistores que são combinados para formarem os mais avançados supercomputadores e aparelhos que todos nós compramos, para uma melhor qualidade de vida, sem ao menos estar sabendo de onde vieram tais tecnologias. O mesmo ocorre com os supercondutores, que isoladamente não representam quase nada para a maioria das pessoas, mas que quando associados aos dispositivos já conhecidos, podem produzir equipamentos surpreendentes, tais equipamentos superam todos os outros que conhecemos, por trabalharem com um rendimento muito superior, podendo ser aplicados desde as áreas de transmissão, eletrônica e microeletrônica, transporte e até mesmo nas áreas de saúde.

Na atualidade, uma das áreas de maior desenvolvimento que utiliza materiais supercondutores é aquela relacionada com o projeto, a construção e a caracterização de

dispositivos nanoestruturados visando a fabricação de sensores e detectores. Nesse desafio tecnológico, tanto a ciência com sua ajuda no desenvolvimento e aprimoramento dos compostos, como a engenharia com a criação e aplicação dos materiais, são de crucial importância.

2. OBJETIVO

Neste trabalho, tivemos como principal objetivo desenvolver supercondutores do sistema BSCCO, na forma de filmes finos, estudando as principais características elétricas e físicas, a fim de se obter um supercondutor de boa qualidade visando a aplicação na área de dispositivos supercondutores.

3. INTRODUÇÃO TEÓRICA

3.1. O que é Supercondutividade?

A supercondutividade foi descoberta em 1911 por Heike Karmelinh Onnes. Ele estava pesquisando sobre os efeitos de temperaturas extremamente baixas sobre as propriedades dos metais. Enquanto fazia seus experimentos, descobriu que o mercúrio perdia toda a sua resistência elétrica ao fluxo de eletricidade quando resfriado a cerca de 4K.

O material no qual os elétrons fluem é chamado condutor. A grande maioria dos aparelhos elétricos é ligada à rede elétrica por meio de um condutor elétrico que na sua maioria é feito de fio de cobre. O fio de cobre é o meio através do qual os elétrons fluem

do aparelho para a tomada da parede. Há condutores que conectam todas as tomadas da parede à caixa de entrada principal, e a caixa de entrada está conectada, por sua vez aos fios de alta tensão e assim prossegue até que se chegue com tudo interligado, desde a usina até o seu aparelho.

Conseqüentemente, um condutor é um material que suporta o fluxo de elétrons (corrente elétrica). O cobre é um excelente condutor (mas não é o único). O alumínio, a prata e o ouro são também excelentes condutores. Materiais, tais como o vidro, a borracha e a madeira, que não são bons condutores, são chamados não-condutores ou isolantes. Materiais que conduzem eletricidade, mas não tão bem como os condutores, são chamados semicondutores. E desta maneira poderemos descrever um supercondutor como sendo aquele material perfeito em termos de condução de energia, ou em outras palavras, não possui resistência à passagem do fluxo de elétrons, além de outro efeito presente também muito importante com relação à repulsão de campos magnéticos aplicados sobre o material.¹

3.1.1. História da Supercondutividade

Mostraremos brevemente um pouco da história da supercondutividade, mostrando os principais fatos e a época em que eles ocorreram, para que possamos ter uma idéia da evolução e do quanto ainda temos a descobrir com relação a este fenômeno físico.

E assim temos que em:

1911: Descoberto o fenômeno pelo físico Holandês Heike Kamerlingh Onnes (o que foi possível com a liquefação do hélio em 1908). Pesquisando a resistividade elétrica do

mercúrio, percebeu que este material perdia completa e abruptamente a sua resistividade ao ser resfriado abaixo de 4K. Ele denominou de “Supercondutividade” esse estado de resistividade zero, como podemos ver na Figura 1.^{2,3}

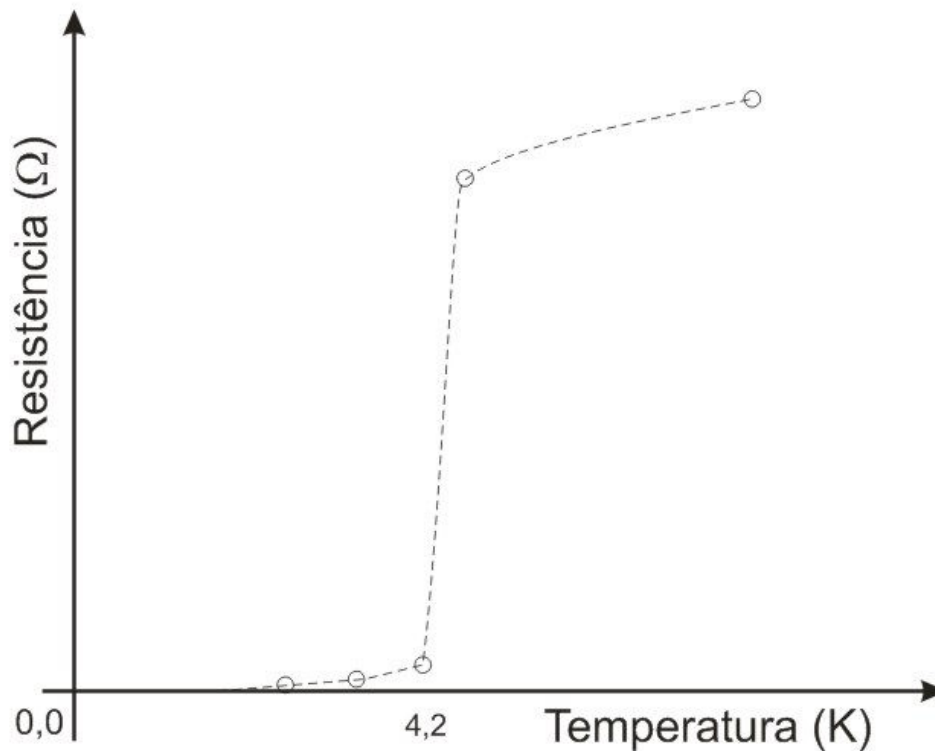


Figura 1 - Gráfico qualitativo da Resistência versus Temperatura do mercúrio.

1957: A teoria microscópica da supercondutividade é formulada por Barden, Cooper e Schrieffer (teoria BCS). É uma teoria elegante, mas que matematicamente apresentada em um nível bastante complexo. A teoria BCS explica a origem da supercondutividade para temperaturas abaixo dos 35-40K, dando fundamento às teorias de London, Ginzburg e Landau. A teoria mostrou explicar os fatos observados à época. Atualmente, os supercondutores a altas temperaturas críticas ainda esperam por uma teoria que explique a natureza de sua origem microscópica. Falaremos um pouco mais sobre esta teoria mais adiante.^{2,4}

1962: O Físico Inglês B.D. Josephson prediz, baseado na teoria BCS, que dois materiais supercondutores separados por um filme isolante (junção) devem apresentar propriedades particulares. Tais fenômenos, hoje conhecidos como efeito Josephson, foram comprovados posteriormente em laboratório e permitirão mostrar conseqüências da física quântica em escala macroscópica, intensificando-se a busca por materiais supercondutores com temperatura crítica mais elevada.^{2,5}

1973: O Físico Norte-Americano B. Matthias descobre o composto Nb_3Ge , com uma temperatura crítica de 23 K.²

1986: Os Físicos Alemães K.A. Muller e J.G. Bednorz demonstram que o material constituído por La-Ba-Cu-O se torna supercondutor a 30 K.²

1987: Os Físicos Americanos Paul Chu e M. K. Wu descobrem o sistema composto por **Y-Ba-Cu-O**. Estava então descoberto os óxidos supercondutores que vieram para revolucionar os materiais supercondutores com relação a temperatura crítica dos mesmos, permitindo assim atingir valores de T_C que estão acima da temperatura do nitrogênio líquido (77 K) facilitando assim os estudos destes matérias devido a facilidade de produção do nitrogênio líquido com relação ao Hélio líquido que era usado nos outros compósitos.²

1993: Descoberta a supercondutividade num composto de BiSrCaCuO com $T_c = 110$ K por H. Maeda et al. no Tsukuba Laboratories, no Japão. E no mesmo ano um grupo francês comunica descoberta do mesmo composto com T_c entre os 250 K e os 290 K, mas que nunca foi confirmado. Um exemplo de um material supercondutor de alta temperatura, dessa família, é o BSCCO 2212 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$) com uma

temperatura crítica de 92 K. Esta é a família de supercondutor que vamos trabalhar, conhecida como BSCCO. Logo em seguida foi anunciado por A.M. Hermann e Z.Z.Sheng, da Universidade do Arkansas o composto de $TlBaCaCuO$ com T_c de 120 K. E no mesmo ano foi descoberto o composto de $Hg-Ba-Ca-Cu-O$, com $T_c = 135 K$.^{2,6,14}

1997: Não há aceitação pela comunidade científica de uma única teoria que explique o fenômeno da supercondutividade em altas temperaturas (acima 35 K, por causa da BCS). Mas a busca da supercondutividade a temperaturas ainda maiores continua. Na Figura 2 podemos ter uma idéia melhor da época em que os materiais supercondutores foram sendo descobertos, relacionados com a temperatura crítica de cada composto.⁵

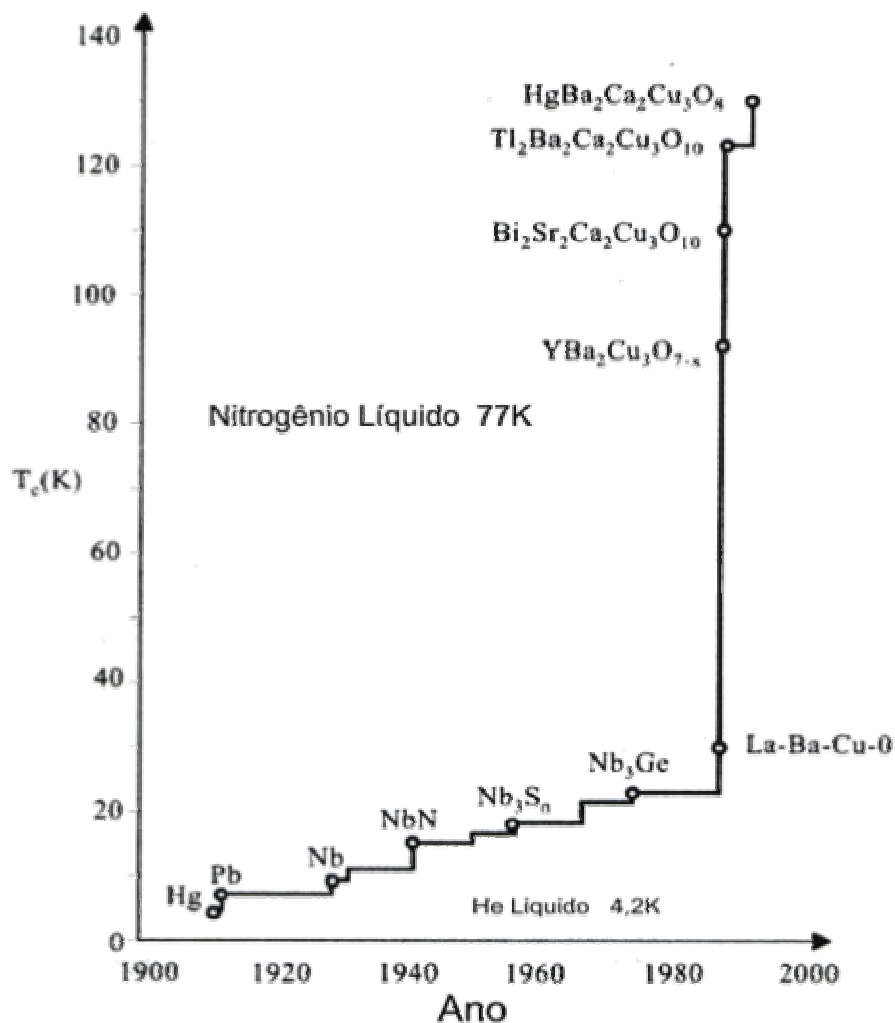


Figura 2- Tipos de supercondutores relacionados com a época e as temperaturas de transição.

3.1.2. Teoria BCS

Temos várias teorias que fundamentam a supercondutividade, entre elas podemos citar Ginzburg-Landau, a de London e a teoria BCS mas acreditamos ser a teoria BCS a que melhor explica este fenômeno. Embora também a teoria BCS não explica na totalidade este fenômeno, sendo aplicada apenas a materiais com temperatura crítica abaixo de 35K. Por termos basicamente esta teoria, e sendo esta ainda não aplicável a todos os tipos de supercondutores, vamos falar muito brevemente sobre esta teoria, pois se trata de uma teoria muito importante para os materiais supercondutores, porém não explica profundamente o fenômeno da supercondutividade em nosso material e também pelo fato de que o nosso foco de pesquisa não está em estudar os efeitos teóricos que ocorrem nos supercondutores, e sim um estágio adiante, onde prevemos as possíveis aplicações para estes tipos de materiais.⁷

Basicamente esta teoria nos diz que:

Uma interação atrativa entre elétrons pode ser conduzida a um estado fundamental excitado separado por uma lacuna de energia. Estamos falando da formação dos Pares de Cooper que são os mais importantes para a explicação do efeito da supercondutividade, pois basicamente os principais efeitos da supercondutividade estão relacionados com a formação destes pares de Cooper, como é o caso da supercorrente que flui em um material supercondutor. Estes pares são importantes, não poderiam estar ligados, pois se tratam de dois elétrons e como sabemos pela Lei de Coulomb, duas cargas de mesmo sinal tendem a se repelirem e, sendo assim, como é possível a formação destes tais pares? Bem, basicamente, estes pares se formam com a ajuda da rede cristalina em que eles se encontram.

Como podemos observar na Figura 3, o elétron e_1 causa uma repulsão dos elétrons vizinhos presente na rede cristalina do material fazendo com que as lacunas fiquem mais próximas dele, e este efeito é visto pela rede cristalina como sendo uma vibração. Este fônon, como também é chamado, se propaga até chegar a um segundo elétron e_2 , este que sente esta vibração e passa a ocupar o lugar criado por esta vibração, se nesta configuração estes dois elétrons tiverem uma energia menor do que se estivessem separados, eles tenderão a permanecerem assim, e estes pares de elétrons ligados devido atrações na rede cristalina damos o nome de Pares de Cooper, e a distância entre eles pode ser chamada de comprimento de coerência que é outra grandeza presente nos materiais supercondutores e é representado pela letra D na figura.⁸

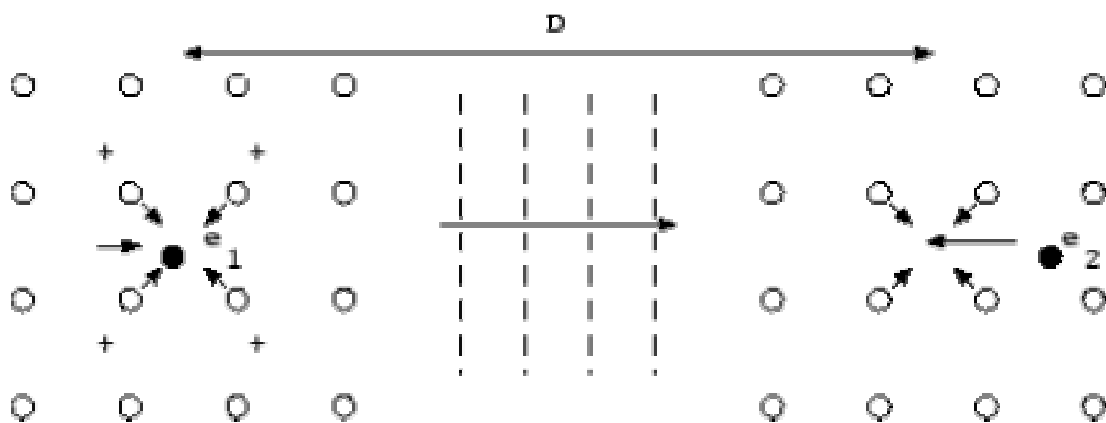


Figura 3 - Formação dos Pares de Cooper numa rede cristalina em um material supercondutor.

Outro fato bastante interessante na teoria BCS, é a determinação da temperatura de transição crítica para um material supercondutor que pode ser descrita como sendo em função da densidade de orbitais eletrônicos e da interação elétron-rede e pode ser vista como mostra a Equação 1, sendo assim podemos ter uma idéia do valor da temperatura crítica para um determinado material em estudo.

$$T_C = 1,14\theta \exp\left(\frac{-1}{U D(E_F)}\right) \quad (1)$$

Onde temos que:

T_C é a temperatura de transição do material supercondutor.

$D(E_F)$ como sendo a densidade de orbitais eletrônicos no nível de Fermi

U a interação elétron-rede.

Θ é a temperatura de Debye.

Porém, em cima disto temos um paradoxo, pois conseguimos expressar esses valores de temperaturas apenas para valores baixos, até 35 K, e sendo assim, não podemos expressar para valores de temperatura crítica superiores a este valor, como é o nosso caso do material que trabalhamos, onde temos a temperatura crítica em torno de 100K, mas mesmo sabendo que esta expressão não pode ser aplicada para esta faixa de temperatura para poder explicar o fenômeno da supercondutividade, sabe-se de forma prática que estes materiais existem e se comportam como materiais supercondutores. Por este e outros fatores é que nos baseamos nesta teoria, mas por outro lado não vamos dar muita ênfase por se tratar de equacionamentos que estão fora da faixa de temperatura em que estamos trabalhando.

Um fato bastante importante que a teoria BCS explica e, este vale para todos os supercondutores, é com relação ao efeito Meissner, que trata do campo magnético que surge nos supercondutores, sendo este campo quantizado e vale $2e$, e não simplesmente e como estamos acostumados, isto se dá pelo fato de que o fluxo magnético nos supercondutores é formado através dos Pares de Cooper e, sendo assim, temos que considerar o campo magnético como sendo um múltiplo $2e$, pois este é o número de elétrons mínimo que transitam neste tipo de fase.

3.1.3. Junção Josephson

A junção Josephson é algo que devemos dar certa importância em nosso estudo, pois como pensamos na aplicação de nosso material em dispositivos eletrônicos, não conseguimos falar deles sem utilizar este tipo de junção. Para podermos explicar um pouco melhor o efeito Josephson, precisamos falar de um outro efeito muito bem conhecido, que é o efeito túnel. Vamos considerar para isto a junção de dois materiais (A e B) condutores, separados por um terceiro material (C) isolante, responsável pela formação da junção, como podemos ver na Figura 4.

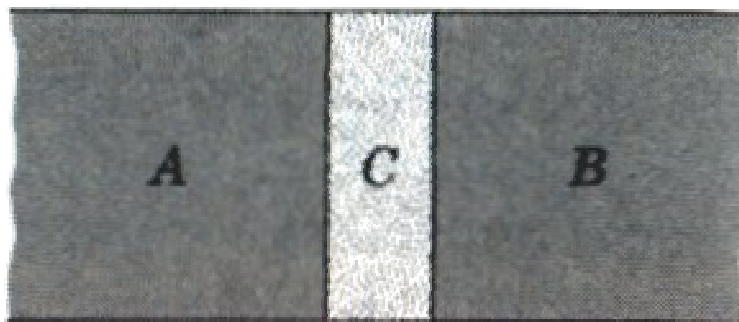


Figura 4 - Disposição dos materiais para se observar o efeito túnel condutor-isolante-condutor.

Se tivermos uma barreira isolante suficientemente fina, algo na ordem de 10 a 20Å, e aplicarmos uma tensão entre os dois materiais condutores, ocorre então a condução elétrica de um condutor para o outro como se o isolante não estivesse lá, fato que caracteriza o Efeito Túnel. Usaremos esta mesma idéia para explicar o Efeito Josephson que ocorre nos supercondutores, porém a junção não é feita de material isolante e sim de material condutor, porém o efeito observado é um pouco diferente e pode ser visto na Figura 5, onde temos em (a) o comportamento do efeito túnel para uma junção feita de material condutor-isolante-condutor e em (b) para uma junção feita de material supercondutor-condutor-supercondutor. Podemos perceber que ao

aplicarmos uma tensão DC, a tensão sobre a junção (a), a corrente cresce de maneira linear e proporcional e já para a junção (b) a tensão tende a permanecer nula até um certo valor, onde então a tensão passa a aumentar. Esta é a idéia básica para a construção de um dispositivo supercondutor.

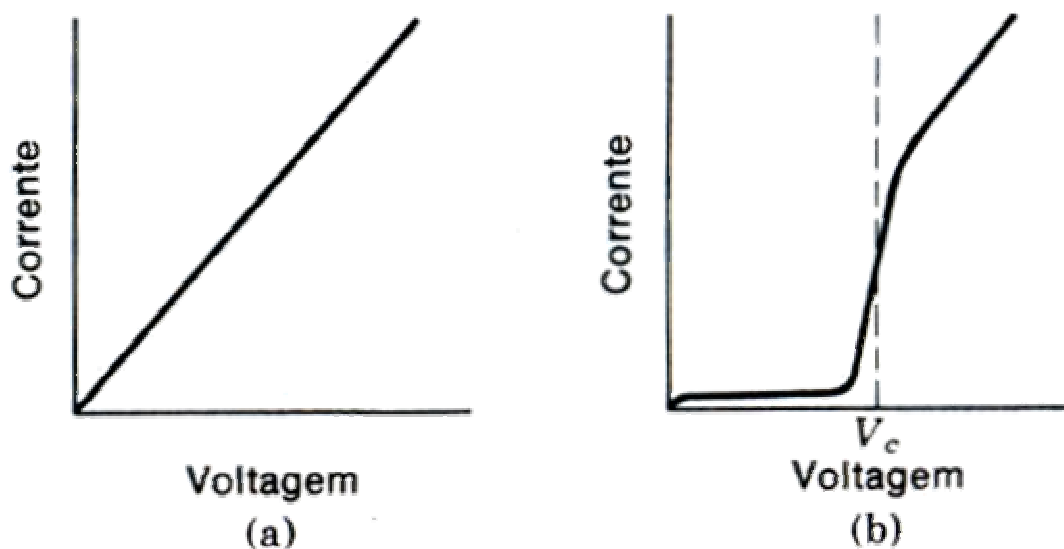


Figura 5 – Comportamento do efeito Túnel para junção isolante e supercondutora.

Quem observou experimentalmente este efeito de tunelamento foi o físico I. Giaever⁹, que descobriu que se tivermos uma junção formada por um metal, um isolante e outro metal, teremos uma curva característica como visto em a) na Figura 5, mas se substituirmos os metais por um material supercondutor e o isolante por um metal, a curva obtida como resposta é totalmente diferente, como mostrado em b).

Para que se consiga reproduzir este efeito, é necessária a confecção de um dispositivo como o mostrado na Figura 6. Neste dispositivo, temos um substrato de material não condutor, normalmente usado o vidro, e sobre ele são depositados quatro eletrodos um em cada canto do substrato, como podemos observar na Figura 6 a); neste substrato é depositado em uma das diagonais uma fina camada de metal, interligando dois terminais como podemos ver em b) e sobre esta camada de metal é depositada uma outra camada muito fina de um material isolante visto em c); normalmente é usado o

óxido de alumínio, e finalmente depositamos na outra diagonal uma outra camada de material condutor, tendo assim no centro da amostra um sanduíche formado por condutor-isolante-condutor (d).

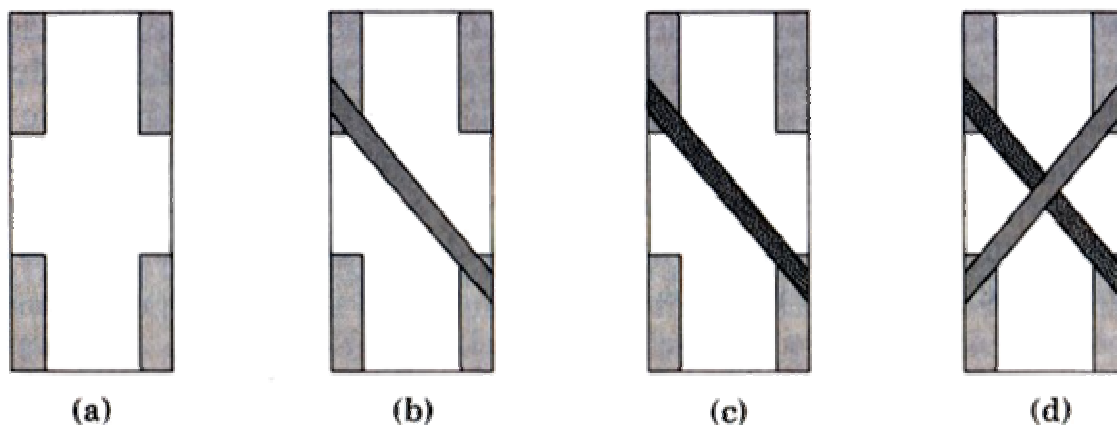


Figura 6 – Preparação de um material para observação do efeito túnel.

EFEITO TÚNEL JOSEPHSON EM UM SUPERCONDUTOR

Em condições adequadas, com relação à temperatura em que o material se encontra, pois devemos trabalhar abaixo do valor de T_c , podemos observar efeitos marcantes associados ao efeito túnel, usando para isto um dispositivo formado de material supercondutor com uma junção isolante como foi descrito anteriormente.

Tais efeitos podem ser:

- ***Efeito Josephson DC***: ao aplicarmos uma corrente D.C. através de uma junção, ela flui como se não houvesse a junção, isto sem a necessidade de se aplicar nenhum campo elétrico externo sobre a junção para que tal fenômeno ocorra.

•*Efeito Josephson AC*: mantendo a corrente D.C. aplicada através da junção e aplicando um campo elétrico D.C. sobre a junção, observamos oscilações RF através da junção. Por outro lado, uma oscilação em RF aplicada junto com um campo elétrico D.C. sobre a junção, pode produzir através da junção uma corrente elétrica D.C.

Na Figura 7 observamos o gráfico que mostra o efeito Josephson DC, onde temos que, para uma dada variação de corrente sobre o material, a tensão sobre o mesmo permanece constante, até que se atinja um certo valor V_c , onde então a tensão passa a variar proporcionalmente ao valor da corrente aplicada através da junção. Este efeito observado caracteriza o efeito Josephson DC.

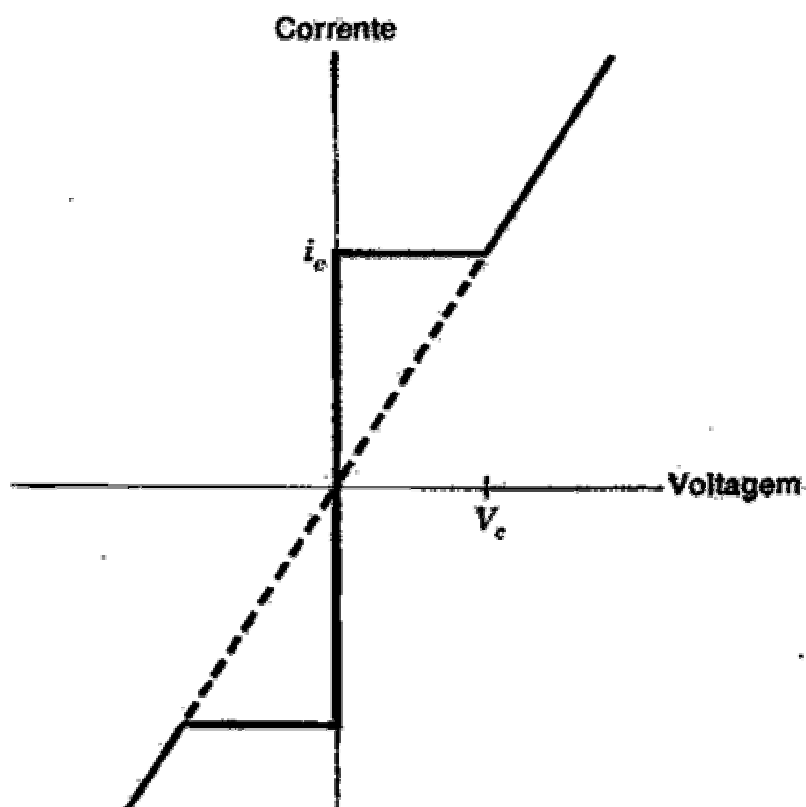


Figura 7 – Resultado para o efeito Josephson DC.³

3.1.4. Propriedades Básicas do Supercondutor

3.1.4.1. A Corrente Elétrica.

Em um fio metálico desconectado de uma fonte de energia elétrica, os elétrons livres movem-se desordenadamente no interior da rede cristalina. Tal movimento não constitui a corrente elétrica. Ao se submeter o fio a uma diferença de potencial elétrico, surge um campo elétrico, que atua sobre cada um dos elétrons livres, fazendo com que eles se movimentem dentro do condutor, dando origem a um movimento ordenado com uma direção preferencial. Este movimento ordenado de cargas constitui a chamada corrente elétrica.^{2,10}

Embora este movimento seja ordenado, ainda os elétrons possuem uma certa resistência à locomoção dentro do condutor, seja através do espalhamento através da rede atômica, por vibrações térmicas e até chocando-se contra outros elétrons que estão ao seu redor, podemos ver este fato melhor na Figura 8

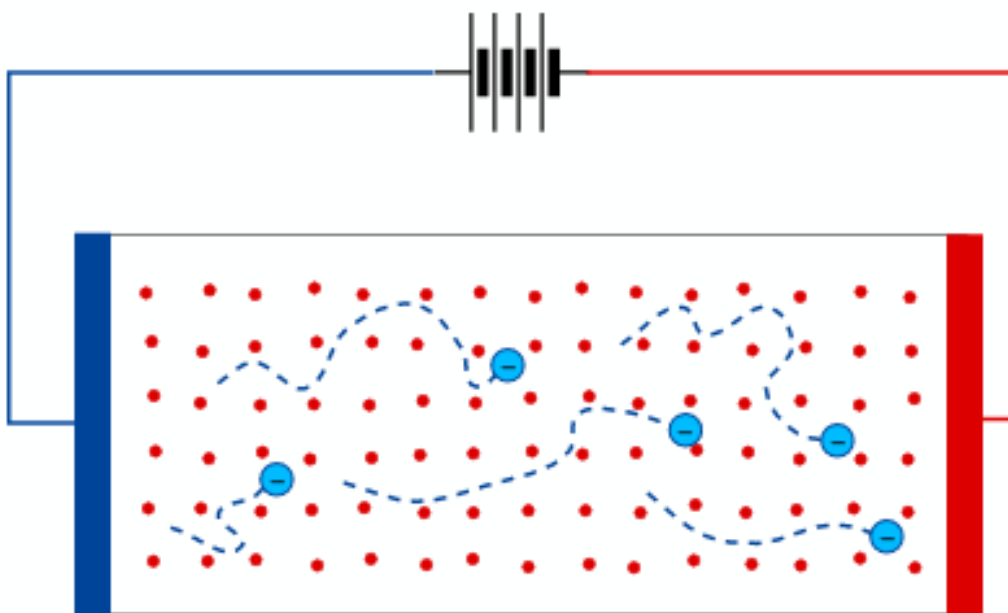


Figura 8 - Representação do movimento dos elétrons dentro de um condutor.¹¹

O campo elétrico num condutor pode ser descrito pela Equação 2:

$$E = J \cdot \rho \quad (2)$$

Onde temos que, J é a densidade de corrente dada em A/m^2 , E o campo elétrico dado em V/m e ρ é a resistividade elétrica do material dada em $\Omega.m$. A densidade de corrente J é uma grandeza muito importante para nossa caracterização, pois ela define a capacidade de corrente de nosso material, indicando a quantidade de corrente que o mesmo suporta para uma dada secção transversal.¹²

3.1.4.2. A Resistividade Elétrica.

O movimento dos elétrons livres (a corrente elétrica), como já foi descrito anteriormente, sofre oposição devido à presença de impurezas ou imperfeições na rede cristalina e as vibrações térmicas que deslocam os íons de suas posições de equilíbrio. Estes dois efeitos destroem a perfeita periodicidade da rede cristalina e, causam o espalhamento dos elétrons de condução (livres) em outras direções, diferentes daquela da corrente elétrica. Esta oposição à corrente elétrica é conhecida como resistividade elétrica.²

A resistividade elétrica é uma propriedade intrínseca de cada material e ela é normalmente representada pela letra ρ . Podemos relacionar a resistência elétrica de um material com sua secção transversal e com o comprimento, como podemos ver na Equação 3.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3)$$

Onde temos que:

R é a resistência do material dada em Ω ,

ρ é a resistividade do material dada em $\Omega.m$,

l é o comprimento do material dado em m,

A é a área da secção transversal do material dada em m^2

3.1.4.3. A Supercondutividade.

Certos materiais apresentam um comportamento bastante surpreendente que difere significativamente do comportamento usualmente observado em metais. Quando resfriados, sua resistividade decresce da maneira usual (Lei de Ohm) como pode ser visto na Equação 4,

$$\rho_T = \rho_{0^\circ C} (1 + \alpha_T T) \quad (4)$$

Onde temos que;

ρ_T é a resistividade total,

$\rho_{0^\circ C}$ é a resistividade do material a $0^\circ C$,

α_T é o coeficiente de Temperatura e

T é a temperatura do material.

Mas a uma temperatura acima do zero absoluto, sua resistividade cai abruptamente a zero, como podemos ver na Figura 9. Diz-se, então, que o material passou ao estado supercondutor. A perda da resistividade elétrica é uma das propriedades características do estado supercondutor, mas não é a única, veremos posteriormente outra propriedade fundamental de este estado: o efeito Meissner, ou estado diamagnético perfeito.^{2,12}

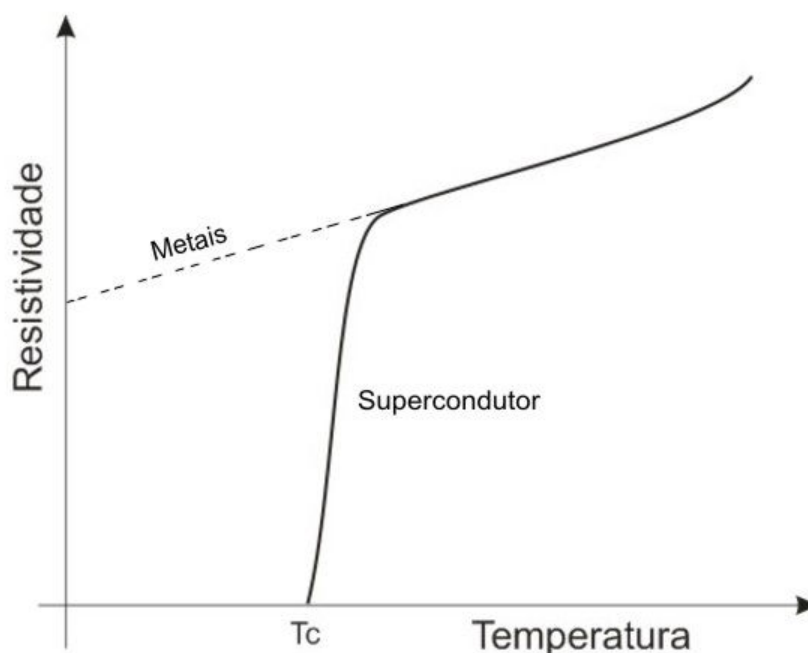


Figura 9 - Perda da resistividade de um supercondutor em temperaturas baixas.

3.1.4.4. Resistividade Nula.

A temperatura na qual um supercondutor perde a sua resistividade elétrica é chamada de “temperatura de transição ou temperatura crítica” (T_c). Esta temperatura é característica de cada material. A Tabela 1 fornece alguns valores típicos de T_c de alguns elementos metálicos:

Tabela 1 - Valores típicos de Tc dos elementos metálicos

	Nb	Pb	Sn	Zr
Tc (K)	9,3	7,2	4,5	3,7

Um fato interessante observado é que nem todos os bons condutores à temperatura ambiente (cobre e ouro, por exemplo) são supercondutores, ou seja, em geral bons condutores não são supercondutores, mesmo nas mais baixas temperaturas obtidas até os dias de hoje. A supercondutividade não é um fenômeno raro: aproximadamente metade dos elementos metálicos apresenta tal propriedade. E uma grande quantidade das ligas metálicas, também apresenta o efeito da supercondutividade.^{2,3}

3.1.4.5. Efeito Meissner.

Os físicos Alemães W. Meissner e R. Ochsenfeld (1933) constataram que os supercondutores são diamagnéticos, quase perfeitos. Quando um material é submetido a um campo magnético, este penetra no mesmo, ainda que o valor em seu interior seja de um modo geral, diferente do valor do campo aplicado. Nos supercondutores, em campos suficientemente pequenos, o valor do campo magnético no interior do material é zero: os supercondutores expõem o campo magnético, fenômeno conhecido pelo nome de efeito Meissner-Ochsenfeld, em homenagem aos seus descobridores.

Em um primeiro momento, tal descoberta desorientou os pesquisadores, mas levou a duas conclusões importantes:³

- Em primeiro lugar, ficou demonstrado que, um supercondutor não é simplesmente um metal com resistividade zero, pois a resistividade nula não implica no diamagnetismo perfeito. A supercondutividade deveria ser concebida como um novo estado da matéria, com propriedades muito particulares.
- Em segundo lugar, o efeito Meissner permitiu estabelecer que a transição do estado normal para o estado supercondutor é uma transição termodinâmica reversível.

3.1.4.6. Comportamento Magnético dos Supercondutores.

Após 22 anos da descoberta da supercondutividade, ainda se acreditava que o efeito de um campo magnético sobre um supercondutor seria como em um condutor ideal, ou seja, as linhas de campo atravessavam o material de um lado ao outro. Entretanto, em 1933, Meissner e Ochsenfeld submeteram amostras de estanho e chumbo ao processo de resfriamento na presença de campo (field cooling). Ao contrário do que ocorre com o condutor perfeito, observaram que o fluxo total dentro das amostras cancelava-se, isto é, elas se transformavam espontaneamente em diamagnéticos perfeitos.

Este experimento demonstrou que os supercondutores têm uma propriedade adicional em relação aos condutores perfeitos: além de possuírem resistividade nula, os materiais supercondutores quando resfriados a uma temperatura abaixo de sua temperatura crítica, eles tendem a expulsar as linhas de fluxo do seu interior. Dentro de um material no estado supercondutor temos sempre que o campo é nulo; este efeito, no qual um supercondutor expulsa as linhas de fluxo de seu interior na presença de campo

magnético, é chamado de “Efeito Meissner”. Podemos ver um esquema deste efeito na Figura 10.⁷

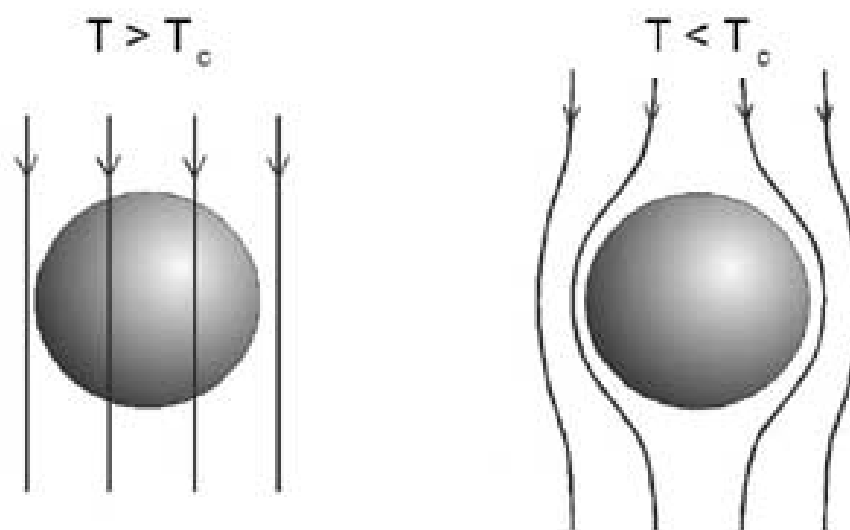


Figura 10 - Campo Magnético num supercondutor para temperaturas acima e abaixo de T_c .

3.1.5. Tipos de Supercondutores.

Existem basicamente dois tipos de supercondutores, os do Tipo I, os do Tipo II. Os supercondutores do Tipo I são aqueles formados apenas por um tipo de material, como por exemplo, o mercúrio, que foi o primeiro supercondutor descoberto, entre outros como o chumbo, o estanho e etc. O que caracteriza os supercondutores do Tipo I é que eles possuem apenas um campo crítico com valor muito baixo e bem definido, não sendo muito indicado para aplicações práticas. Já os supercondutores do Tipo II, são aqueles formados por ligas metálicas e diferentemente dos supercondutores do Tipo I, eles possuem dois campos críticos, que permite ao material suportar um campo magnético mais elevado, fato que caracteriza uma das principais vantagens dos supercondutores do Tipo II, já se tratando das propriedades térmicas e de transição de fase, ambos os tipos são semelhantes.

Um bom supercondutor do Tipo I exclui o campo magnético do seu interior, a menos que a supercondutividade seja destruída repentinamente, quando então o campo penetra por completo. Já o supercondutor do Tipo II exclui o campo completamente, até um certo valor, a partir deste valor o campo consegue penetrar no material, mas mesmo assim ele continua sendo supercondutor, até que se eleve ainda mais o campo e por sua vez ele penetra completamente e destrói o efeito da supercondutividade. Podemos observar este efeito na Figura 11.^{13,3,7}

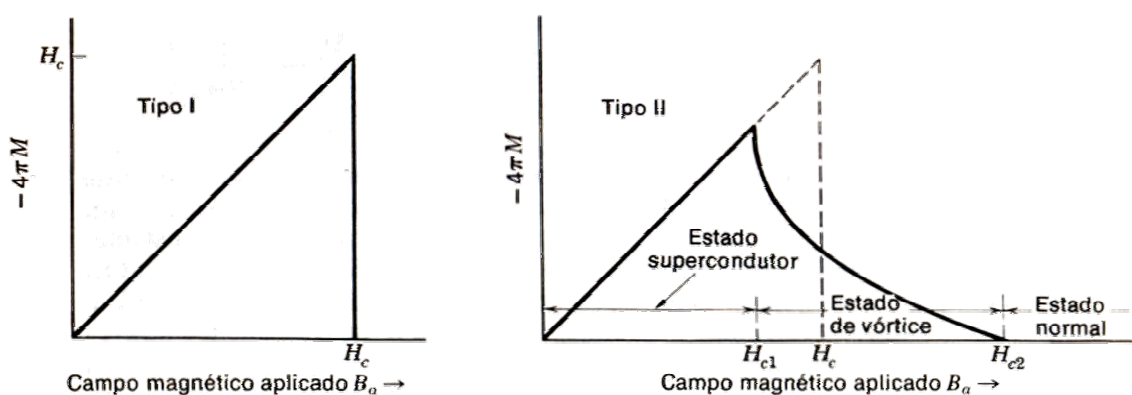


Figura 11 - Gráfico do comportamento dos supercondutores do Tipo I e II na presença de campo magnético.

Hoje em dia, os supercondutores existentes são na grande maioria do Tipo II, e não são ligas metálicas e sim óxidos ou cerâmicas e possuem uma temperatura crítica bem mais elevada do que os outros, as mesmas estão na faixa de 130 K. Serão estes tipos de supercondutores que iremos estudar, mais precisamente os do sistema BSCCO, que são óxidos supercondutores que tem sua T_c que pode variar de 8 até 110K.

BSCCO, na verdade é uma abreviação dos elementos químicos que compõem este material, que neste caso são: o Bismuto, o Estrôncio, Cálcio, Cobre e Oxigênio, a proporção com que estes compostos serão misturados vai depender da fase supercondutora que desejamos obter, as principais são: 2201, 2212, 2223, este índices representam os índices do balanceamento da composição supercondutora, por exemplo,

se consideramos a fase 2223 que tem como temperatura crítica 110K, temos a seguinte composição do supercondutor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, e assim, substituindo, os índices 2223 por 2212 temos uma outra fase supercondutora que tem uma temperatura crítica em torno de 80K.¹⁴

3.2. Técnicas de preparação das amostras: *Dip coating*

Dip coating é uma técnica para deposição de filmes finos sobre substratos grandes e pequenos, podendo os mesmos serem planos ou cilíndricos. Basicamente, temos três fatores que influenciam na espessura do filme obtido: a viscosidade, a tensão superficial e força da gravidade, e um fator dinâmico envolvido que é a velocidade de puxamento, que também influencia tanto na espessura do filme, quanto no aparecimento de bolhas.

A grande vantagem deste método de deposição, é que não precisamos de aparatos muito sofisticados para que se consiga obter excelentes resultados, além do que, é possível obter amostras, independente do seu formato ou um sistema de produção contínuo para deposição sobre substratos na forma de fitas ou mesmo na forma de fios.

O método pode ser dividido em dois procedimentos: contínuo e não contínuo. Detalharemos mais o método não contínuo. Escolhemos o método de processamento não contínuo, pois estamos interessados em obter várias amostras com características independentes quanto ao número de camadas e o método contínuo produz uma série de amostra todas iguais, o que em nosso caso não é interessante. Assim, como estamos justamente procurando estudar a maneira que as variações no número de camadas influenciam nos resultados obtidos, e também pelo fato de podermos estar usando

qualquer formato de substrato para a deposição, embora posteriormente tenha sido adotado um formado padrão.

Na imersão mostrada na Figura 12 (a), existe a dependência do formato da extremidade do substrato, devendo a mesma ser o mais liso possível, pois o mesmo pode ocasionar o aparecimento de bolhas dentro da solução e, que por sua vez poderão ficar grudadas no substrato quando o mesmo estiver sendo puxado. Na Figura 12 (b) temos o início do processo de drenagem da solução que é iniciado pelas bordas da amostra e este efeito é atrasado pela força de arrasto provenientes da viscosidade da solução, e a medida que a amostra vai saindo da solução, a força da gravidade se encarrega de drenar o excesso da solução no substrato.

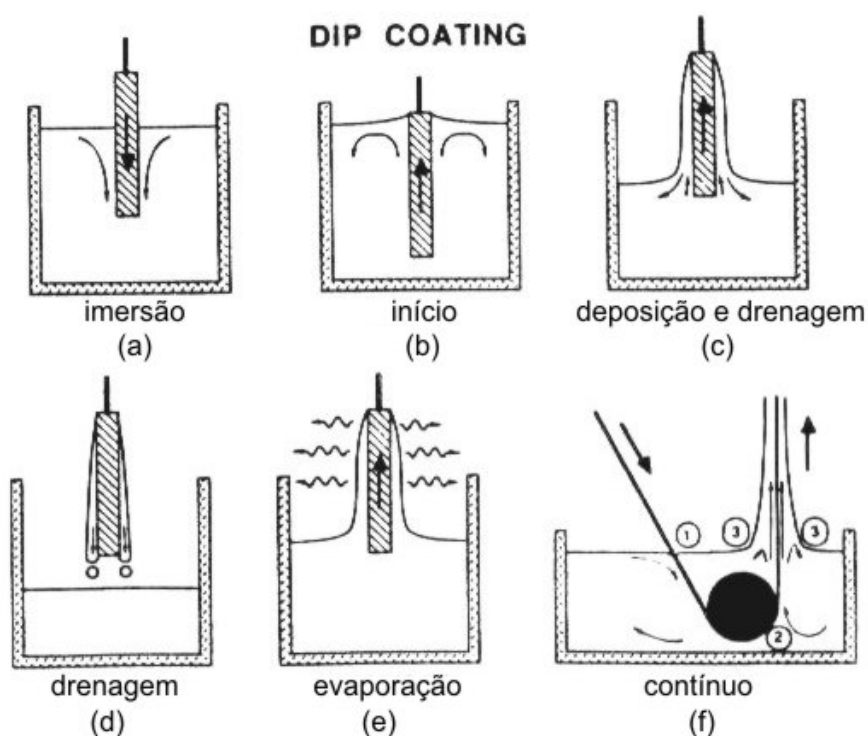


Figura 12 – Estágios do processo do *Dip coating*: (a)-(e) estático e (f) contínuo

Na Figura 12 (c) podemos notar que a região de drenagem ocorre na parte superior do substrato, e esta região vai aumentando a medida em que o substrato vai

sendo puxado, tendo como fator agravante a força da gravidade. Nas Figura 12 (d) e (e) podemos ver o estágio de drenagem que pode ser tanto por escoamento como é o caso da Figura 12 (d) ou por evaporação como pode ser visto na Figura 12 (e) o processo por evaporação pode ocorrer quando utilizamos para deposição uma solução com um alto grau de volatilidade. No nosso trabalho, basicamente ocorre o processo por escoamento devido à composição de nossa solução precursora.

Na Figura 12 f) podemos acompanhar um esquema do processo contínuo acontecendo onde podemos observar em (1), (2), e (3) o processo de imersão, deposição e drenagem, ocorrendo receptiva e ininterruptamente. Neste processo é possível realizar uma quantidade muito grande de deposição em pouco tempo, e como podemos ver o processo também é bastante simples se comparado a outras técnicas existentes e conseqüentemente exigindo um equipamento cuja construção não requer tecnologias e nem materiais caros para sua construção.^{14,15,16}

3.3. Solução Precursora

Vamos falar brevemente sobre a nossa solução precursora utilizada, lembramos que se trata de um processo bastante complexo que envolve um equacionamento químico muito extenso que não está dentro de nossas metas para este trabalho, pois estamos dando mais ênfase à aplicação elétrica destes materiais supercondutores.

Mas basicamente, nossa solução utiliza o método Polimérico desenvolvido por M.P. Pechini, que utiliza a dissolução dos compósitos em ácidos com certas propriedades específicas. Tais ácidos podem ser o cítrico, láctico e os glicólicos. No nosso caso usaremos o ácido cítrico para a obtenção dos citratos que posteriormente formarão a nossa solução precursora¹⁴. Estes ácidos têm a propriedade de formarem os

quelatos, quando aquecidos na presença de um álcool, onde no nosso caso usaremos o Etileno Glicol e estes quelatos, quando formados, tendem a manter os elementos de nosso composto preso a estas cadeias, obtendo assim no final do processo um composto estável e com grande facilidade de se controlar a viscosidade uma vez que isto é bastante importante para quem trabalha com método de deposições do tipo spin-coating ou *dip-coating*, que é o nosso caso.

Sendo assim obtemos uma solução precursora polimérica estável, com viscosidade e pH controlados. Esta solução polimérica tem a sua parte orgânica retirada facilmente com tratamento térmico acima de 300°C, o que no nosso caso é realizado a uma temperatura de 400°C até que obtemos um valor de massa constante ao longo do tempo, indicando assim que as substâncias que pretendíamos remover com este tratamento já foram quase que totalmente eliminadas. Este processo é normalmente chamado de calcinação e é basicamente usado para remoção da parte orgânica presente na nossa solução precursora.¹⁴

3.4. Técnicas de Caracterização

Nesta etapa do trabalho realizaremos a caracterização de nosso material a fim de se obter os resultados necessários para classificação das amostras. Estaremos utilizando técnicas de caracterização que serão aplicadas desde o processo de preparação da solução precursora até a fase final onde temos o nosso material pronto. No início do processo usamos as medidas de viscosidade (MV) para garantir que o processo de *dip-coating* ocorra de maneira mais uniforme possível, garantindo assim a qualidade de nossa deposição e, após a obtenção das amostras, iniciamos as medidas com as técnicas que determinarão o tipo de material obtido e a qualidade dos mesmos. Usando para isto

as Medidas Eléctricas (ME) que são as mais importantes para o nosso trabalho devido a ênfase dada, estas medidas se dividem em dois tipos; as de caracterização de RxT e as de caracterização de VxI. Usaremos também outras medidas que auxiliarão no processo de caracterização como é o caso das medidas de Espectroscopia de raios-X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Ótica (MO).

3.4.1. Medidas de Viscosidade

As medidas de viscosidade são as primeiras que realizamos ao longo de nosso trabalho e são bastante simples por serem efetuadas com um equipamento que analisa a solução mostrando num visor o valor da viscosidade, mas estes resultados em si representam bastante para o início do trabalho, por que para a obtenção de uma amostra de qualidade, é necessário que se consiga uma deposição uniforme, e o método de deposição que usamos que é o *dip-coating* tem como parâmetro principal a viscosidade da solução precursora e com esta medida estamos tentando garantir que esta viscosidade esteja sempre dentro de um valor para que a deposição seja sempre uniforme sobre o substrato, embora tenham outras variáveis neste método que são: a tensão superficial, força da gravidade, e a velocidade de puxamento, e sabemos que a força da gravidade é sempre constante e a tensão superficial tende a ser a mesma, pois se trata da mesma solução, restando assim como variáveis o controle da viscosidade e da velocidade de puxamento. A velocidade aplicada é controlada com um sistema onde temos a velocidade como sendo proporcional a tensão aplicada, logo controlando a tensão, temos o controle da velocidade e com o viscosímetro estamos monitorando a última variável que nos resta, isto para que possamos estar fazendo sempre amostras uniformes

e reproduzíveis, assim com esse procedimento estaremos evitando influências com relação à espessura na hora da caracterização.

Mas afinal, o que é viscosidade? Bem, a viscosidade nada mais é do que o efeito da resistência de líquidos ao escoamento, ou seja, é a resistência ao deslocamento de parte de suas moléculas sobre moléculas vizinhas.¹⁷

As medidas de viscosidade foram efetuadas com ajuda do aparelho DV-II + PRO Digital Viscometer da Brookfield, que utiliza basicamente como princípio de funcionamento a medida da rotação de um eixo metálico dentro de um recipiente cilíndrico onde colocamos o líquido cuja viscosidade deseja-se conhecer e assim um torque de valor conhecido é aplicado neste eixo metálico, e o valor da viscosidade do líquido é determinado de acordo com a força de arrasto que tende a segurar o eixo para que o mesmo rode mais lento. Podemos ver um esquema de como é o viscosímetro na Figura 13.

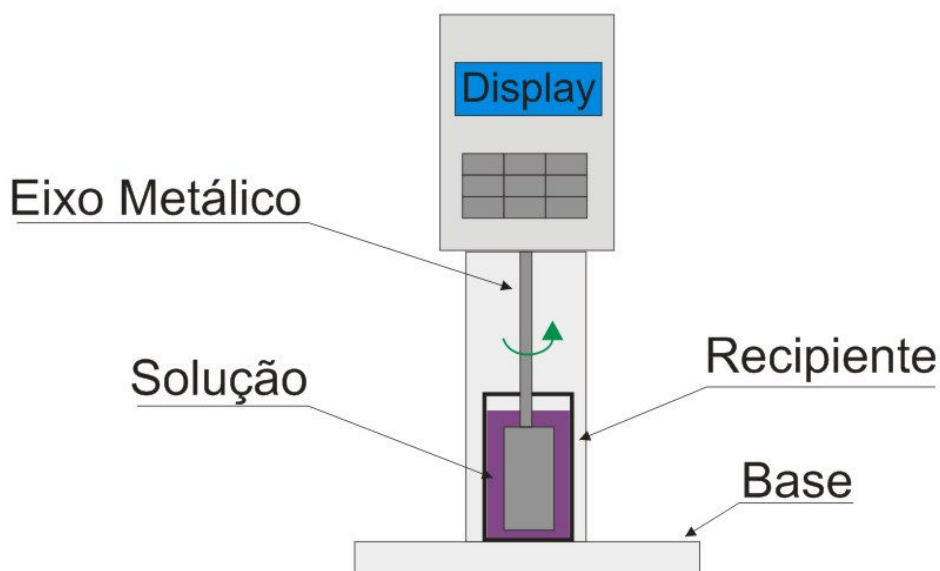


Figura 13 – Esquema do aparelho usado para medir a viscosidade da solução.

Todas as medidas foram efetuadas à mesma temperatura, pois a temperatura é um fator bastante importante que influencia diretamente no valor da viscosidade

encontrado. Portanto procuramos fazer sempre as medidas e os processos de deposição do filme nas mesmas temperaturas, usamos para isto o nosso laboratório que se mantém a uma temperatura em torno dos 25°C.

A unidade de medida da viscosidade é o Poise (P), porém normalmente utilizamos o centi Poise (cP) apenas por ordem de grandeza dos valores de viscosidade medidos para facilitar a visualização, por exemplo a viscosidade da água a 0°C é de 1,7 cP ou 0,017 P e já a 25°C é de 1cP, já a da glicerina a 20°C é de 830 cP, usada como referência, a nossa solução precursora possui uma viscosidade em torno de 580cP.

3.4.2. Microscopia Ótica.

A microscopia ótica é o primeiro contato que temos com as amostras, após a finalização do processo de tratamento térmico. Esta medida é feita com o auxílio de um microscópio binocular, onde é realizada uma análise da superfície do material, capturando assim as imagens importantes com o auxílio de uma câmera digital acoplada ao microscópio. Usamos estas imagens para saber como foi o processo de deposição e tratamento e, para identificar possíveis falhas e trincas na amostras com a finalidade de evitar e melhorar o processo em futuras deposições. Com este microscópio, é possível obter aumentos em torno de 80 vezes, o suficiente para detectar defeitos nas amostras, tais como trincas, falhas, e bolhas. Podemos ver como é este arranjo na Figura 14.

O microscópio utilizado foi um Carl Zeiss Jena, modelo Jenaval e a câmera de captura foi da Creative, modelo Nx Pro com resolução de 300K pixels e 480K pixels interpolados, que correspondem a uma imagem de 640x480 e 800x600 pixels, respectivamente.



Figura 14 – Microscópio utilizado para realizar as análises de microscopia ótica.

3.4.3. Medidas Elétricas

As medidas elétricas são utilizadas para que se possa caracterizar o material quanto à supercondutividade e a aplicabilidade, independente da espessura e dos defeitos que podem ter ocorrido durante uma das fases de preparação, pois uma vez que esta medida acusa uma transição supercondutora, temos a certeza, de que por maior que seja a quantidade de problemas existentes na amostra, deve existir pelo menos uma parte supercondutora, fato que não pode ser garantido com outras medidas como o MEV e EDX ou mesmo susceptibilidade magnética, que são realizadas sobre uma pequena parte da amostra, onde nesta região pode não ocorrer a presença de material

supercondutor ou mesmo acusando a presença de um material de excelente qualidade que ao usarmos para confecção de um dispositivo, o mesmo pode não funcionar devido ao fato de termos apenas um resultado isolado numa pequena área da amostra, causando assim um resultado verdadeiro, mas que não demonstra a situação real da amostra.

As medidas elétricas podem ser divididas em dois tipos: a primeira e principal que indica o aparecimento do efeito da supercondutividade e é a usada para se levantar a curva característica de $R \times T$ e, a segunda, que é responsável por levantar a curva de $V \times I$ para o material supercondutor, esta que por sua vez irá nos mostrar a capacidade de corrente suportada pelo nosso material à uma dada temperatura.

Curva Característica de $R \times T$

Esta medida está baseada no método das quatro pontas DC, que consiste em injetar uma corrente elétrica através dos terminais mais externos da amostra e, nos terminais internos, é medida a diferença de potencial com auxílio de um equipamento de precisão. Conforme a resistência do material vai diminuindo, a diferença de potencial também diminui, porém o fluxo de corrente continua atravessando a amostra com a mesma intensidade, e assim, a resistência pode ser calculada através da Lei de Ohm, podemos ver um esquema disso na Figura 15. Dividindo a tensão pela corrente que atravessa o material, como podemos ver na Equação 4.^{18, 19,25}

$$R = \frac{U}{I} \quad (4)$$

Onde temos que:

U é a diferença de potencial medida em Volt (V);

I a corrente que atravessa a amostra medida em Ampère (A);

R como sendo a resistência do material dada em Ohms (Ω).

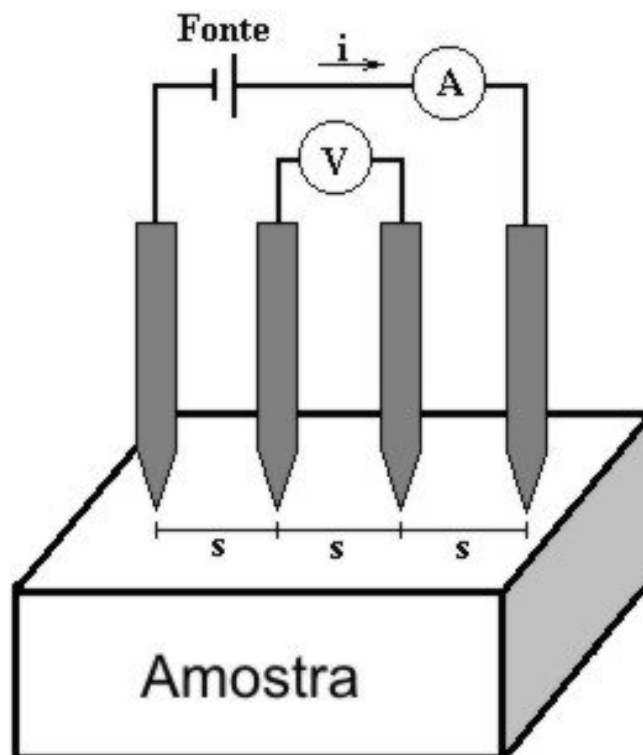


Figura 15 - Esquema do método das quatro pontas, maneira como a corrente e a tensão são medidas.

Para efetuar estas medições, contamos com o auxílio de uma estação de caracterização de materiais, composta basicamente por uma Fonte de Tensão/Corrente modelo 228A, um Nanovoltímetro modelo 2182 e um medidor de temperatura, onde era usado um multímetro modelo 2000, configurado como voltímetro para medir a tensão que é proporcional à temperatura. Todos estes aparelhos são da Keithley. Temos também um motor de passo para controlar a descida do dedo frio dentro do *dewar*, sendo que isso está associado ao controle da temperatura que foi um projeto realizado na Unesp, para o controle mais preciso do gradiente de temperatura.

Todos estes equipamentos estão interligados a um computador que controla a intensidade de corrente que será injetada na amostra, a descida da amostra dentro do nitrogênio líquido e também realiza a captura dos dados nos aparelhos, mostrando numa tela para o usuário, as informações sobre a corrente, tensão, temperatura e o gráfico da

curva característica do supercondutor, que é da resistência em função da temperatura, tudo isso em tempo real.

Curva Característica de $V \times I$

Neste caso, utilizamos o mesmo sistema de quatro pontas descrito anteriormente, porém com uma configuração um pouco diferente, ou seja, utilizou-se uma variação do programa anterior para a aquisição dos dados de tensão e corrente e, ao invés de fixarmos um valor de corrente e variarmos a temperatura, fixamos uma temperatura, normalmente selecionada abaixo do valor da temperatura crítica do material, que foi previamente determinada com a medida de caracterização $R \times T$. Neste valor de temperatura, aplicamos nos terminais mais externos da amostra uma corrente, e ao mesmo tempo vamos monitorando a queda de tensão nos terminais centrais da amostra, de tal forma que o campo elétrico aplicado, não ultrapasse o valor de $1 \mu\text{v}/\text{cm}$, que é o valor adotado como critério nos trabalhos para este tipo de medição. Para monitorar este campo é necessário que conheçamos as dimensões da amostra para que se possa saber o valor da tensão máxima admitida antes que o efeito da supercondutividade desapareça.²⁰

Outro detalhe bastante importante para esta medição é que, quanto maior a diferença de temperatura entre o valor em que a amostra está e a temperatura de transição de fase daquela amostra, melhor serão os valores obtidos para este tipo de medida com relação à magnitude da densidade de corrente. Pois se trabalharmos com a temperatura próxima ao valor de T_C , o que vai acontecer, é que com o passar da corrente através do material, o mesmo pode começar a aquecer e fazer com que partes do material retorne para a fase condutora, fazendo com que a queda de tensão sobre o material aumente ainda mais gerando um efeito em cadeia de aquecimento onde no final temos que todo o material retornou para a fase condutora.

Por este motivo, quanto maior for a diferença de temperatura entre T_c e a temperatura em que o material supercondutor se encontra, maior será a condução de corrente elétrica através do material, pois isto funciona como se o supercondutor tivesse uma faixa de temperatura maior para aquecer antes de atingir o seu valor de T_c .

Com este programa é possível monitorar a temperatura em que o material se encontra, e variar a corrente aplicada no material, tendo o total controle sobre o valor inicial e final da corrente aplicada para qual o programa vai iniciar e finalizar a caracterização e também sobre o valor do incremento de corrente entre cada variação do valor inicial até o final. Estes dados são capturados, mostrados num gráfico e armazenados em um arquivo onde é possível tratá-los posteriormente. Podemos ver uma imagem do programa de controle na Figura 16.

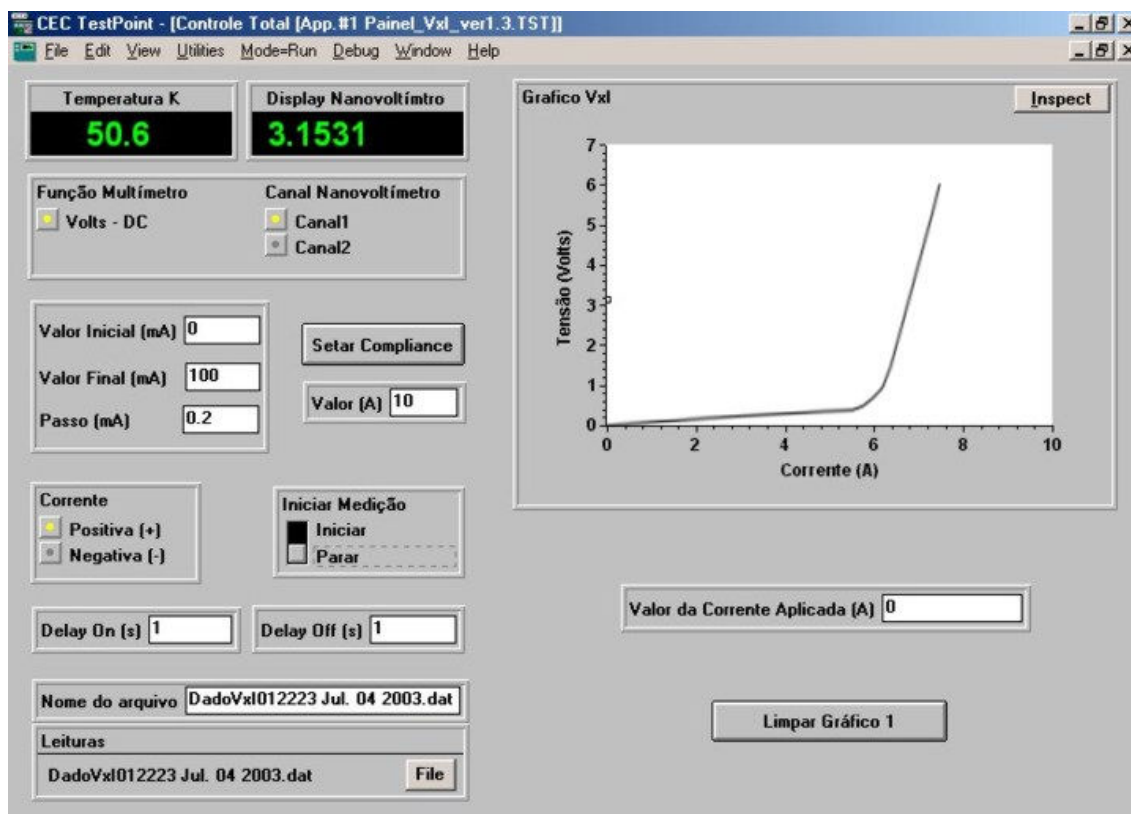


Figura 16 – Aparência do programa usado para caracterização de VxI.

A densidade de corrente na amostra é dada em A/cm^2 . Esta é uma medida importante, pois para o nosso caso, onde pretendemos aplicar nosso material no desenvolvimento de dispositivos, ela se torna essencial para determinar a capacidade de corrente que os dispositivos poderão suportar.^{10,21,22,23}

A densidade de corrente nada mais é do que o valor da corrente que atravessa o material supercondutor, por unidade de área da secção transversal do mesmo sem que a supercondutividade seja destruída, mantendo para isto um critério de queda de tensão máxima admissível sobre o material por unidade de comprimento como sendo $1\mu v/cm$.^{14,24,25,26}

3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

Este tipo de análise, mais comumente conhecida como MEV, foi efetuada com o microscópio eletrônico de varredura da Zeiss modelo DSM-960, do Instituto de Física da USP de São Carlos.

A análise é bastante simples se considerarmos a parte experimental, pois colocamos nossas amostras sobre um porta amostra específico e o mesmo é preso em um disco com uma série de outras amostras onde temos uma amostra como sendo a referência e neste caso, usamos o cobalto como referência para calibração do equipamento, pois se trata de uma amostra com propriedades conhecidas e é fornecida pelo próprio fabricante para ajustes dos parâmetros do aparelho antes de se realizar qualquer análise. Todas as amostras seguem dentro de uma câmara onde é realizado vácuo antes de se iniciar a medida, pois como se trata de um microscópio eletrônico e, neste tipo de equipamento a imagem é obtida através de um feixe de elétrons que varre as amostras, refletindo até atingir um detector, e este feixe de elétrons só é possível com

a aplicação de um campo elétrico intenso, algo na ordem de 15KV/cm, tornando assim necessária a presença do vácuo para que se possa conseguir esse campo elevado.

Uma observação importante para se realizar esta análise é a característica elétrica da amostra que deve ser totalmente condutora, pois caso contrário, não é possível a obtenção destas imagens. Assim, a imagem é obtida aplicando-se um campo que deve fluir da amostra até um ponto de aterramento, e caso isto não ocorra, irá aparecer na imagem acúmulos de carga que agem como excesso de luz em uma fotografia, deixando a mesma toda branca, por este fator é muito importante que a amostra seja condutora.

Esta é uma medida importante, pois através dela é possível conseguir, no nosso caso, aumentos na ordem de 500 a 2000 vezes sobre a superfície da amostra, ficando bastante visível o efeito do tratamento térmico. É uma análise bastante eficiente, mas como não temos no nosso laboratório, isto nos obriga a estarmos usando a microscopia ótica (MO), como uma primeira avaliação da superfície das amostras obtidas, embora não permita obter uma magnitude semelhante as do MEV, mas nos ajuda a detectarmos algumas falhas importantes na nossa amostra.

Outro fato importante ao se realizar uma caracterização com o MEV é com relação ao tipo de amostra utilizada, pois como já foi dito, a medida é obtida através da aplicação de uma tensão muito elevada sobre o material, e dependendo do tipo de material, se ele for isolante ou não, podemos ter problemas com relação à obtenção das imagens. Ao usarmos materiais isolantes ou maus condutores de corrente, o que ocorre é um acúmulo de carga sobre a amostra fazendo com que o detector do MEV não consiga capturar nenhuma imagem, fazendo-se necessária a aplicação de uma fina camada de ouro sobre a amostra para que a mesma se torne condutora.

Sendo assim, usamos como substrato a Prata que é um material metálico e com boas características condutoras no qual não se tem problemas, mas por outro lado

usamos também o Aluminato de Lantânio que é um material cristalino, portanto considerado como sendo um isolante elétrico. Sobre este substrato temos aplicado um material supercondutor, que possui uma resistência em torno de 400Ω , mas este valor de resistência é bastante elevado quando se trata de valores de tensão na ordem de 15KV, fazendo com que apareçam certos pontos de acúmulos de carga na hora de se realizar estas análises com estes tipos de substratos.

E a aplicação desta fina camada de ouro sobre nossa amostra foi descartada, por estarmos utilizando estas amostras para caracterização com o EDX, o que ocasionaria o aparecimento ou dominância nos resultados obtidos desta camada de ouro adicionada, o que para nosso caso não seria interessante.¹⁴

3.4.5. Análise por Energia Dispersiva de Raios-X

Estas análises também foram realizadas em parceria com a USP de São Carlos e utilizamos o mesmo equipamento usado com o MEV descrito anteriormente, porém com um acessório a mais. Este tipo de caracterização é conhecida como EDX, e para que esta medida seja realizada, basta a conexão deste acessório que nada mais é do que um detector de Raios-X, estes que são emitidos pela amostra quando as mesmas são bombardeadas com o feixe de elétrons usado para realizar as análises de MEV

Usamos esta medida para sabermos qual é a porcentagem de cada elemento em nossa amostra, com isso é possível determinamos em termos de índices, qual fase que está presente na nossa amostra, direcionando assim para uma possível correção na solução precursora caso seja detectado um excesso ou falta de algum elemento químico que deveria estar presente em nosso material.

Um fator importante a se observado nesta medida é o reduzido tamanho da área e, sendo assim, nem sempre ela demonstra a verdadeira situação da nossa amostra, já que a mesma a leitura dos dados é realizada sobre uma área de $2,0 \times 10^{-3} \text{mm}^2$, que corresponde à área de observação do MEV na quais as análises de EDX são realizadas. Esta área é numericamente igual à área da imagem e uma vez que conhecemos o tamanho das imagens, fica fácil de realizar este cálculo. Basicamente temos as imagens capturadas em 2000x e estas imagens possuem uma aresta de $45 \mu\text{m}$ logo ontem a área como sendo o produto destas arestas chegando no valor mostrado anteriormente.

3.4.6. Difração de Raios-X

Outra análise importante para a caracterização de nossa amostra, pois com esta é possível determinarmos quais fases estão presentes em nossa amostra. Através dos picos característicos de difração é possível identificarmos qual ou quais as fases que estão presentes em nossa amostra. Aqui surge o mesmo problema das análises de MEV e EDX, pois está também é efetuada sobre uma pequena área da amostra e, mesmo que o difratograma acuse a presença de fases supercondutoras, ainda não é garantido que a amostra irá conduzir corrente caso venhamos a utilizá-la como dispositivos. Assim, por se tratar de uma caracterização realizada em parceria com a USP de São Carlos, o que fazemos é efetuar análises apenas das amostras que passaram na caracterização de microscopia ótica e na caracterização elétrica, para se evitar gastos desnecessários com viagens, enviando assim para análise apenas as amostras que apresentaram um resultado característico de um material supercondutor.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos com varredura de 2θ de 4° até 60° que é a região onde as fases supercondutoras apresentam seus principais picos cristalográficos e, portanto a possibilidade de indicar a presença das fases 2212 e 2223

caso existam. Usamos para tal um difratômetro da Siemens modelo D5000 Double System com filtro de $\text{CuK}_{\alpha 1}$.

Esta medida consta basicamente em bombardearmos a amostra com um feixe de raios-X e um detector que gira em torno da amostra para capturar as intensidades para cada valor de θ diferente, tendo assim no final um difratograma com as intensidades para cada valor de θ compreendido entre a faixa especificada.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Em nosso trabalho estamos propondo a obtenção de filmes finos supercondutores para a aplicação em circuitos eletrônicos.

Utilizamos basicamente dois tipos de substratos para obtenção destes filmes que são eles, a prata (Ag) e o aluminato de lantânio (LaAlO_3), sendo o primeiro caso um material condutor e o segundo caso um material isolante.

Depositamos sobre estes substratos uma solução polimérica precursora através da técnica do *dip coating* que é bastante empregada nestes tipos de deposição para obtenção de filmes finos. O sistema supercondutor que pretendemos estudar é o BSCCO, mais precisamente a fase 2223, que possui uma temperatura crítica em torno de 110 K e tem a seguinte fórmula química $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Os cálculos estequiométricos serão feitos para que se obtenha esta fase, mas não podemos descartar a possível formação de outras fases, que podem ser as fases 2201 e 2212, com temperaturas críticas em torno de 35 K e 80 K, respectivamente. Estas fases também podem aparecer no material, pois são mais fáceis de formarem, mesmo trabalhando com os cálculos estequiométricos para a fase 2223. Isto porque o fato de termos certa quantidade programada do material para a fase 2223, não indica que necessariamente

ela irá se formar, pois a reação necessita de outros parâmetros para que forme a fase desejada como a temperatura de tratamento térmico, que é o fator mais importante, porém usando a quantidade certa, já estamos favorecendo o aparecimento de tal fase, mas ainda vamos depender do tratamento aplicado.

4.1.Preparação das amostras

Vamos mostrar agora como foi realizada a preparação das amostras, por se tratar de um processo longo e complicado, dividimos esta etapa em 5 fases:

1- Preparação e limpeza do substrato;

2- Preparação da solução Precursora;

3- Deposição do filme no substrato

4- Tratamento térmico;

5- Caracterização das amostras;

4.1.1. Preparação e limpeza do substrato

Basicamente trabalhamos com dois tipos de substratos, e procuramos manter um padrão entre eles quando cortados para usá-los com as amostras, os substratos de prata foram separados e cortados em tamanhos padrões de 9x9mm e 25x10mm todos com espessura de 1 mm.

Já os substratos de Aluminato de Lantânio, devido a dificuldade de obtenção por se tratar de uma matéria prima importada, foram cortados em tamanhos de 5x5 mm com

espessuras padrão de 1 mm. Primeiramente tratamos os substratos de prata, que foram submetidos a um polimento óptico, usando para isto uma politriz da marca Metaserv, modelo 2000. O polimento foi feito utilizando-se diversos números de lixa, que indica a sua granulidade, partindo-se das mais grossas 400, 600, que são mais abrasivas e terminando com as mais finas 800 e 1000, obtendo assim uma superfície polida, para a deposição do filme.²⁷

Optamos por este tipo de tratamento com os substratos de prata, pois os mesmos, embora sejam de um alto grau de pureza, não haviam sofrido nenhum tratamento superficial, estando eles rugosos e com algumas impurezas. Sendo assim optamos por aplicar um polimento a fim de se remover a rugosidade do material deixando uma superfície limpa e relativamente lisa para a deposição do filme supercondutor.

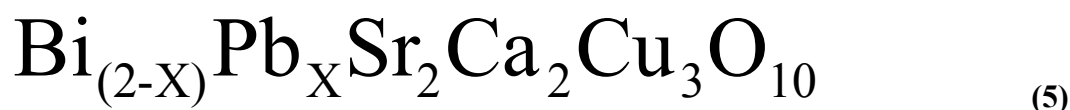
Após o polimento, os substratos foram limpos deixando-os em uma solução de água destilada com detergente de uso comercial na proporção de 4:1, dentro de um béquer no agitador magnético por 30 minutos a uma temperatura de 90°C. Posteriormente, os substratos foram submetidos a um jato de vapor d'água, utilizando para isto um vaporizador da marca EDG modelo Vaporjet 2001, que proporciona um jato fino através de um bocal de 2mm de diâmetro a uma temperatura média de 120°C. Aguardamos a secagem completa do substrato que ocorre rapidamente devido à alta temperatura que o substrato se encontra, em decorrência da limpeza com jato de vapor, e assim ele está pronto para efetuarmos a deposição do filme.

Os substratos de aluminato de lantânio passam por um processo de limpeza semelhante ao utilizado na prata, porém a etapa do polimento é descartada, pois os mesmos são adquiridos já com um polimento óptico.¹⁴

4.1.2. Preparação da Solução Precursora.

4.1.2.1. Cálculo das massas dos compostos utilizados.

Para o preparo da solução precursora, partimos da composição química da fase supercondutora desejada, ou seja, desejamos obter a fase 2223, que possui uma temperatura crítica em torno de 110K, assim, usamos estes coeficientes para montar a composição química de onde tiramos os valores corretos das massas dos compostos contendo os elementos químicos a serem utilizados na solução precursora. Assim, temos na Equação 5 a fórmula química do nosso material, onde temos que x pode valer qualquer valor entre 0 e 2.



Os nossos reagentes estão todos na forma de carbonatos $[(\text{CO}_3)]^{-2}$. Sendo assim separamos os reagentes que contém os íons que precisamos e definimos a quantidade final de material supercondutor que vamos querer obter com tais reagentes. No nosso caso vamos querer obter ao final de todo o processo 2,5 gramas do composto supercondutor representado pelas iniciais dos elementos que o compõe (BPSCCO). Separamos os reagentes e anotamos os principais dados do rótulo, estes dados são mostrados na Tabela 2 .

Tabela 2 -Dados retirados dos rótulos dos reagentes.

Reagentes	Equação Química	Peso Molar (g/mol)	Lote #	Fabricante
Carbonato de Bismuto	$(\text{BiO}_2)\text{CO}_3$	509,966	992169	Vetec
Carbonato de Chumbo	$[2\text{PbCO}_3.\text{Pb}(\text{OH})_2]$	775,604 g/mol	00243	Vetec
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	147,628 g/mol	950996	Vetec
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	100,089 g/mol	003920	Vetec
Carbonato de Cobre	$\text{CuCO}_3.\text{Cu}(\text{OH})_2$	221,116 g/mol	971825	Vetec

Sabe-se da literatura¹⁴ que, para uma melhor estabilização da fase 2223, é necessária a adição de uma certa quantidade de chumbo, No nosso caso usaremos uma combinação em massa de 20% de chumbo para 80% de bismuto, que corresponde a usarmos o índice $x = 0,4$. Utilizando estes dados, calcula-se a massa necessária para a formação de um mol de material supercondutor, e desta maneira, obtivemos a fração molar de cada elemento para obter 2,5 gramas do composto BPSCCO. Estes valores podem ser vistos na Tabela 3.¹⁴

Tabela 3 – Valores calculados da fração molar para cada elemento, para obter 2,5 g de BPSCCO.

Elemento	Massa Atômica (g/mol)	Massa Total (g)	Fração Molar	Massa Necessária (g)
Bi _(1,6)	208,98	334,37	0,3873	0,9683
Pb _(0,4)	207,19	82,88	0,0960	0,2400
Sr _(2,0)	87,62	175,24	0,2030	0,5075
Ca _(2,0)	40,08	80,16	0,0928	0,2321
Cu _(3,0)	63,55	190,64	0,2208	0,5521
Total		863,28	0,9999	2,4998

A fração molar corresponde à fração em massa da quantidade de cada elemento dentro da composição final. Como desejamos produzir uma quantidade de material igual a 2,5 gramas, basta multiplicar a fração molar por este valor para termos a quantidade necessária de cada elemento.

Como não dispomos dos reagentes puros na forma metálica, como exemplo o cobre, e sim na forma de carbonato de cobre básico ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$), precisamos então ajustar as massas a serem utilizadas. Por exemplo, um grama de carbonato de cobre, não tem um grama de cobre. Para isto, calculamos a fração em massa de cobre

com relação a massa molar do reagente e assim multiplicamos pelo valor da massa necessária de cobre, que pode ser visto na Tabela 3. Estes dados são mostrados na Tabela 4, bem como os dados de todos os elementos utilizados, e desta maneira temos o valor corrigido das massas que foram utilizadas na preparação da solução.

Tabela 4 – Valores das massas utilizadas na preparação da solução precursora.

Elemento	Massa no composto (g)	Peso Molar (g/mol)	Massa Necessária (g)	Massa Corrigida (g)
Bismuto (Bi)	417,96	509,966	0,9683	1,1815
Chumbo (Pb)	621,57	775,604	0,2400	0,2995
Estrôncio (Sr)	87,62	147,628	0,5075	0,8550
Cálcio (Ca)	40,08	100,089	0,2321	0,5796
Cobre (Cu)	127,09	221,116	0,5521	0,9604

Para a dissolução dos reagentes, baseamo-nos nos métodos de Pechini¹⁴, que nos diz para usarmos para cada mol de cátion da equação balanceada, três mols de ácido cítrico, e do total de ácido cítrico em massa, usaremos uma quantia correspondente a uma vez e meia esta massa de Etileno Glicol.

Para calcularmos o número de mols de cada cátion, usamos o valor da massa necessária para cada cátion, sem a correção, e dividimos pela massa atômica de cada um, e assim obtivemos a quantidade de mols de cátions de cada elemento, somamos tudo e obtivemos a quantidade total de mols de cátions utilizado na solução, multiplicamos por três este resultado, e temos a quantidade exata de mols de ácido cítrico que iremos usar para a preparação da solução. Assim, sabendo-se a massa molar do ácido cítrico, foi calculado a massa necessária do mesmo através de uma regra de três simples. Estes valores são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores para determinação das massas de ácido cítrico e etileno glicol.

Elemento	Massa Atômica (g/mol)	Massa Necessária (g)	Nº de mols (mol x 10 ⁻³)
Bismuto (Bi)	208,98	0,9683	4,633
Chumbo (Pb)	207,19	0,2400	1,158
Estrôncio (Sr)	87,62	0,5075	5,792
Cálcio (Ca)	40,08	0,2321	5,790
Cobre (Cu)	63,55	0,5521	8,688
Total do número de mol de cátions			26,063

Conforme a Tabela 5 tivemos que usar três vezes o número total de mols de cátions, o que resulta em $78,18 \times 10^{-3}$ mols de ácido cítrico que corresponde a 15,022 gramas. A partir disso determinamos a quantidade de etileno glicol que foi usado, uma vez que ela foi determinada a partir da massa de ácido cítrico. Sendo assim, usamos 22,533g de etileno glicol, que conhecendo sua densidade, pudemos calcular o volume correspondente, ou seja, 20,3 mililitros.¹⁴

4.1.2.2. Preparação da Solução

Separamos todos os reagentes e pesamos as massas de acordo com a Tabela 4 e em seguida passamos para as misturas.

Em um béquer com capacidade para 150ml despejamos 17 mililitros de água destilada deionizada juntamente com o ácido cítrico deixando no agitador magnético por cinco minutos, e então adicionamos a massa de carbonato de estrôncio, onde ficou

agitando por mais trinta minutos – Solução I. Enquanto esperamos, preparamos em um béquer com capacidade de 50ml, uma solução contendo carbonato de bismuto, 2,5 ml de água destilada deionizada e 2,5ml de ácido nítrico, deixamos no agitador magnético por quinze minutos com aquecimento ligado em 45 °C.

À Solução I adicionamos a massa de carbonato de cálcio e deixamos agitando sem aquecimento por mais vinte minutos, após a total dissolução, onde não conseguimos mais perceber a presença de corpo de fundo, acrescentamos o carbonato de cobre, e assim ficou por vinte minutos agitando com o aquecimento ligado em 40 °C - Solução II.

Somente após a total dissolução é que acrescentamos a solução de carbonato de bismuto à Solução II, onde foi obtida uma solução de coloração azul e pH muito ácido, bem próximo a um - Solução III, e assim acrescentamos a massa de carbonato de chumbo na Solução III e deixamos agitando por 15 minutos a uma temperatura de 35 °C definida como Solução IV. Deixamos a solução em repouso por uma hora e assim iniciamos o processo de correção do fator de pH para que o mesmo saísse de ácido e fosse para um pH neutro em torno de sete. Para isto utilizamos o Etileno Diamina ($C_2H_8N_2$) lote #002947 da Vetec, para correção do fator pH. Por se tratar de uma base bastante forte, a mistura foi feita lentamente e juntamente com o acompanhamento do pH. A solução foi neutralizada com o uso de aproximadamente dez mililitros de etileno diamina. A solução foi mantida no agitador e com o aquecimento ligado em 70 °C até que o volume chegasse a 45 mililitros, que foi quando desligamos o agitador e o aquecimento e deixamos a solução em repouso por três horas, para monitoramento da estabilidade da solução, que deve permanecer básica, sem a formação de corpo de fundo durante todo este período.

Em seguida adicionamos o volume de etileno glicol conforme calculado anteriormente e deixamos com a velocidade mínima de agitação e aquecimento

desligado por doze horas, verificamos novamente o pH e a formação de corpo de fundo e constatamos que o pH manteve-se estável em 7,9 e sem a formação de corpo de fundo, finalizando assim o preparo da solução precursora - Solução A.^{14,28}

4.1.3. Deposição do Filme no Substrato

A preparação das amostras baseia-se na utilização de um aparelho, conforme mostrado anteriormente, que utiliza a emersão controlada de um substrato dentro de uma solução. Sendo assim, precisamos estar bem atentos à viscosidade da solução e a velocidade de puxamento do substrato. Portanto, foi usado um aparelho de *dip coating*, que devido a sua simplicidade, foi fabricado em nosso laboratório. Nesse aparelho, temos acesso a um controlador de tensão que regula a velocidade de puxamento em função da tensão aplicada. Sendo assim, basta controlarmos a tensão e estaremos regulando diretamente a velocidade de puxamento.

Dividiremos este processo em duas partes, sendo a primeira parte a confecção das amostras retangulares e a segunda parte a confecção das amostras em formato de trilhas supercondutoras.

Confecção das amostras quadradas:

Para iniciarmos a deposição, partimos dos substratos já limpos, conforme descrito anteriormente, prendemos o substrato na garra do aparelho de *dip coating*, posicionamos o béquer com a solução precursora - Solução A - abaixo da amostra e iniciamos o processo de deposição, fixando uma tensão de 2 volts para descida e subida do substrato. Podemos ver um esquema, na Figura 17, do aparelho de *dip coating*.

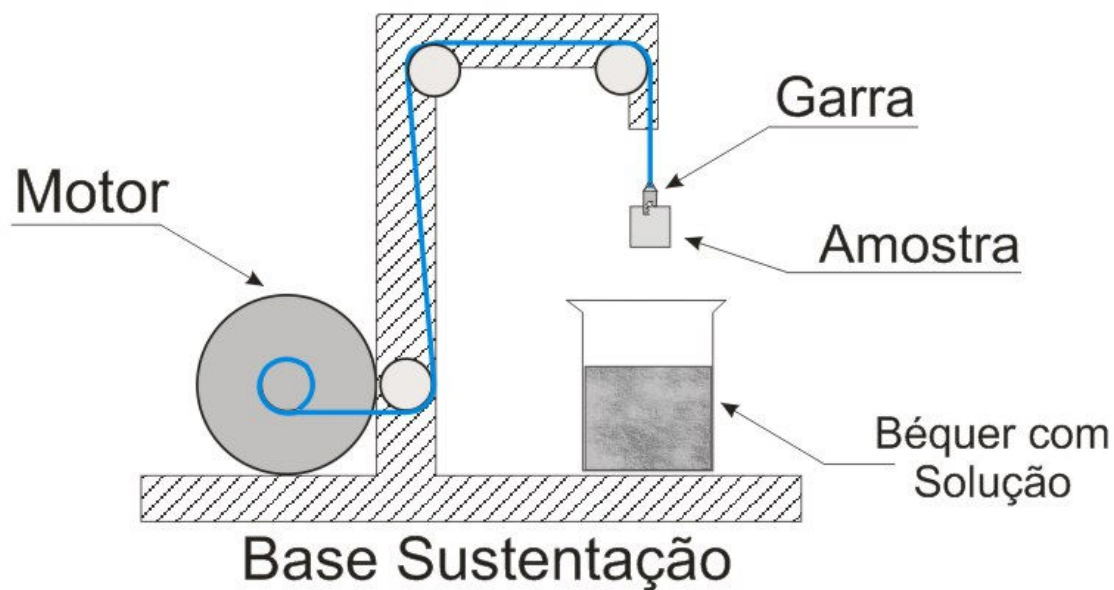


Figura 17 – Esquema da montagem do *dip-coating*.

Confeção das amostras do tipo trilhas supercondutoras:

Esta parte do nosso trabalho foi desenvolvida principalmente em função de se buscar um baixo custo e uma maneira prática de se conseguir a confecção de circuitos supercondutores.

A idéia partiu da necessidade de demarcar áreas numa amostra onde desejávamos proteger da deposição do filme, para isto fomos pesquisar as técnicas comumente usadas e notamos que na grande maioria se tratava de técnicas que necessitavam de equipamentos ou produtos caros para serem aplicadas.

Uma das técnicas encontrada foi a de litografia, que é a mesma utilizada na confecção dos circuitos integrados, que é baseada na deposição de camadas semicondutoras, condutoras e isolantes mediante a aplicação de material fotossensível, é uma técnica muito precisa e também bastante cara. Uma técnica semelhante seria a de silk-screen, que utiliza uma resina fotossensível aplicada sobre o material em que se

deseja transferir um desenho ou no nosso caso um circuito. Embora esta técnica seja bem mais barata do que a de litografia, ambas apresentam um problema semelhante com relação a remoção do material fotossensível, o que no nosso caso poderia ser um problema, pois poderia também danificar o filme supercondutor.

Pensando nisto e olhando uma outra técnica interessante adaptada em nosso laboratório, a qual usávamos para confecção de placa de circuito impresso, que consiste em usar um adesivo para proteger a área onde não se deseja a corrosão, resolvemos tentar adaptar esta técnica na produção de trilhas supercondutoras que é o próximo passo antes da confecção de uma junção.

Esta técnica baseia-se na utilização de um adesivo, que no nosso caso é o mesmo utilizado na confecção de placas e *banners* no comércio de comunicação visual. O material usado é do tipo polimérico, no caso o polivinil, mais comumente chamado de vinil, e nele é colocada uma camada aderente. Este material é colocado numa impressora especial que possui uma pequena faca que corta este vinil no formato e dimensão programado via computador.

Esta técnica é muito barata, pois é utilizada na confecção de placas de grandes dimensões e como trabalhamos com circuitos na ordem de poucos centímetros quadrados, o preço é bastante reduzido, sendo ele cobrado em torno de R\$ 28,00/m². Considerando que nosso circuito tem em torno de 10x25mm o que nos dá 0,00025m² isso corresponde a um preço menor do que R\$ 0,01, que é um valor muito baixo perto das outras técnicas que podem chegar a algumas centenas de dólares e com uma produção bastante restrita em termos de velocidade de deposição. Uma das desvantagens desta técnica está relacionada com sua precisão, pois como se trata de micro-facas que cortam o material, dependendo da distância entre um corte e outro, pode ocorrer o rompimento do adesivo, e sendo assim em alguns testes conseguimos

chegar a uma distância mínima de 0,5 mm entre dois cortes, o que parece ser um valor satisfatório para o que estamos buscando.

Desta maneira passamos a fazer testes com esta técnica que já se mostrou muito eficiente na confecção de circuitos impressos na área de eletrônica, pois a simplicidade e praticidade com que se desenha e corta um circuito é muito grande.

Este processo é terceirizado, porém a parte de desenho do circuito a ser impresso é efetuado no próprio grupo em qualquer programa vetorial, como o caso do Corel Draw[®]. O processo de recorte do adesivo é realizado em poucos minutos. Podemos ver na Figura 18 uma representação do circuito utilizado para o recorte dos adesivos (a esquerda), e podemos observar (a direita) como os adesivos são interpretados pelo equipamento de corte, onde vemos apenas o contorno do desenho que é por onde as micro facas irão passar. Este tipo de imagem também é conhecida como traços vetoriais e são apenas eles que são interpretados, preenchimentos e cores são descartadas pelo equipamento, servindo apenas para o usuário para facilitar interpretação.

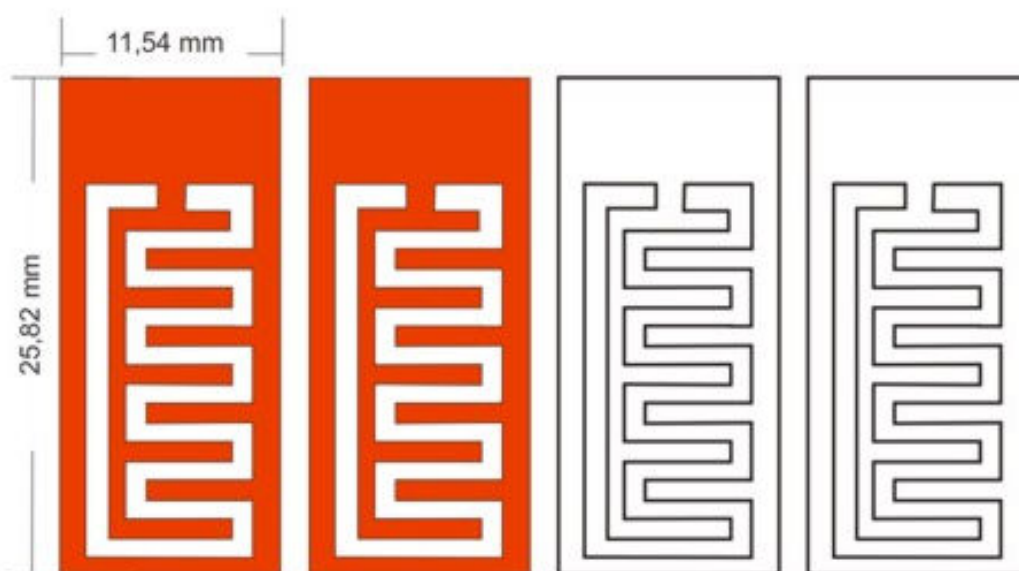


Figura 18 - Desenho usado para o recorte dos adesivos usado na confecção das amostras.

A parte em vermelho foi colocada para sabermos qual é a parte do adesivo que nos interessa. Podemos ver na Figura 19 uma foto dos adesivos após terem sido cortados e limpos, estando prontos para serem usados sobre o substrato.

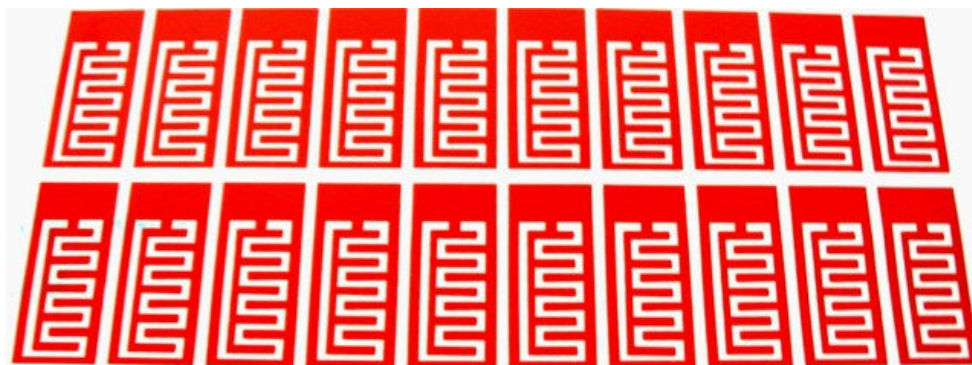


Figura 19 - Adesivos prontos para serem colocados na amostra para o processo de deposição.

Após o processo de limpeza que foi descrito anteriormente para os substratos de prata com dimensões de 25x10 mm, o que fazemos é retirar um destes adesivos e colarmos cuidadosamente sobre a superfície polida da prata, ficando a amostra apenas algumas partes do substrato, que podemos chamar de janela de deposição e estas partes possuem o formato das trilhas supercondutoras que pretendemos construir, e assim o substrato está pronto para ser levado para aplicarmos o filme supercondutor através do processo de deposição por *dip-coating*. Na Figura 20 podemos ver uma seqüência do processo, onde temos uma imagem do substrato bruto antes do polimento em (a), o substrato limpo e polido em (b), em (c) podemos ver o adesivo colado sobre o substrato com a janela de deposição mostrando a superfície da prata e em (d) a amostra pronta para o tratamento térmico, onde podemos vê-la sem a máscara estando apenas as trilhas depositadas sobre o substrato.



Figura 20 - Processo de preparação do circuito supercondutor.

O comprimento total da nossa trilha está em torno de 95,5 mm de comprimento medidos com a ajuda do próprio software que as desenha através da linha média e a largura destas trilhas está em torno de 0,9 mm. Estes valores são úteis para o cálculo da densidade de corrente em nossa amostra. Lembramos também que para a remoção do adesivo do substrato, é preciso que a amostra fique na estufa por 30 minutos a 100°C para uma secagem prévia do filme para que o mesmo não espalhe ao retirarmos o adesivo.

O adesivo deve ser retirado e não requer nenhum equipamento específico ou limpeza, a não ser um pouco de cuidado e uma pinça comum, Esta etapa deve acontecer antes do processo térmico. Como as temperaturas de tratamentos são acima de 800°C, teoricamente não deveria sobrar nenhum resquício do polímero, mas os testes mostraram que ainda sobra certa quantidade de sujeira, aparentemente uma fuligem sobre a amostra resultante da queima da máscara, sendo assim, a melhor atitude foi de retirar o adesivo antes do tratamento térmico.^{29, 30,31}

4.1.4. Tratamento Térmico

Depois de completado o processo de deposição, as amostras são colocadas na posição horizontal, dentro de uma estufa a uma temperatura de 100 °C, onde permanecem por um período de 20 minutos; enquanto isso, preparamos o forno do tipo mufla (tubular) para que fosse dado o tratamento térmico a 400 °C, onde ocorre o processo da calcinação.

Podemos ver na Figura 21, a rampa de temperatura utilizada para tal tratamento, onde temos que T.A. é a temperatura ambiente. Após a calcinação e o total esfriamento da amostra, a mesma se encontra pronta para o tratamento final. Caso seja necessária a deposição de uma nova camada, o processo é então repetido desde a colocação da amostra no aparelho de *dip coating*, até o tratamento térmico mostrado na Figura 21, onde novamente o ciclo se repete, podemos depositar quantas camadas forem necessárias, desde que respeitado o processo descrito acima, e no final de cada ciclo do processo, podemos optar por outra camada, ou seguir em frente com o tratamento final.¹⁴

No caso da amostra do circuito supercondutor, para se realizar a deposição de uma nova camada, é necessário à colocação de uma nova máscara sobre o substrato, esta que deve ser colocada com muito cuidado para que fique exatamente sobre o mesmo lugar da anterior e novamente repetimos o processo de deposição como descrito anteriormente.

Outro fator importante que vale a pena ressaltar é o uso de atmosfera controlada, sabemos que é possível conseguir melhores resultados para obtenção das fases supercondutoras em estudo, porém optamos por trabalhar sempre sem atmosfera controlada, ou como alguns preferem chamar de atmosfera controlada com ar.

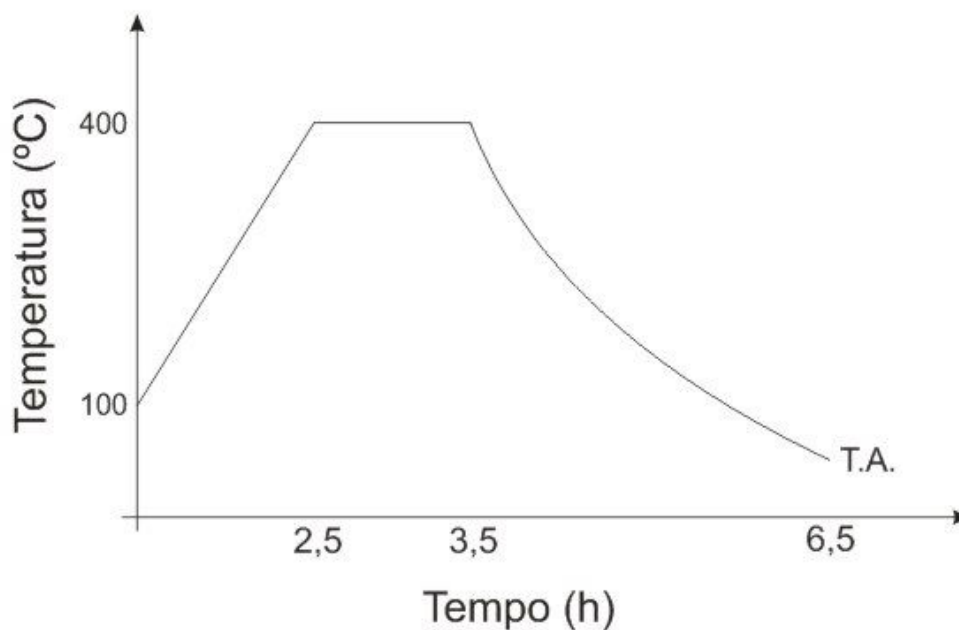


Figura 21 – Gráfico da variação da temperatura em função do tempo de tratamento térmico aplicado nos filmes durante a etapa de calcinação.

O que determina a quantidade de camadas que vamos depositar antes do tratamento final é o tipo de resultado que estamos procurando. Fizemos dois tipos de estudos básicos no início do trabalho, o primeiro, fixando o número de camadas e variando a temperatura final de tratamento e o segundo, mantendo-se a temperatura de tratamento constante e variando o número de camadas. Desta maneira, produzimos amostras com uma, duas, três e quatro camadas para o estudo da influência do número de camadas no resultado final do supercondutor, e para as demais amostras onde o número de camadas não é o fator sob análise, são usadas quatro camadas.

Para a primeira parte, onde usamos amostras no formato quadrado, aplicamos sempre os mesmos tipos de tratamento térmico, variando-se apenas a temperatura do patamar. Na Figura 22 podemos ver que, a temperatura sobe até certo valor e nele permanece constante por uma hora, o que diferencia um tratamento do outro é a temperatura deste patamar. Os testes foram realizados nas seguintes temperaturas: 790, 800, 810, 820, 830, 840 °C, os erros nos ajustes destas temperaturas, não eram

superiores a 1°C , seja para cima ou para baixo, fator que se deve pela presença de um controle do tipo PID para nosso forno, associado a uma taxa de aquecimento relativamente baixa, nunca superior a $2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$, o que nos garante uma boa precisão. Para todos os tratamentos, o tempo em que a temperatura se manteve no patamar foi de uma hora, e as taxas de aquecimento e resfriamento do forno foram em torno de $2^{\circ}\text{C}/\text{mim}$, e de acordo com a própria inércia do forno, respectivamente.

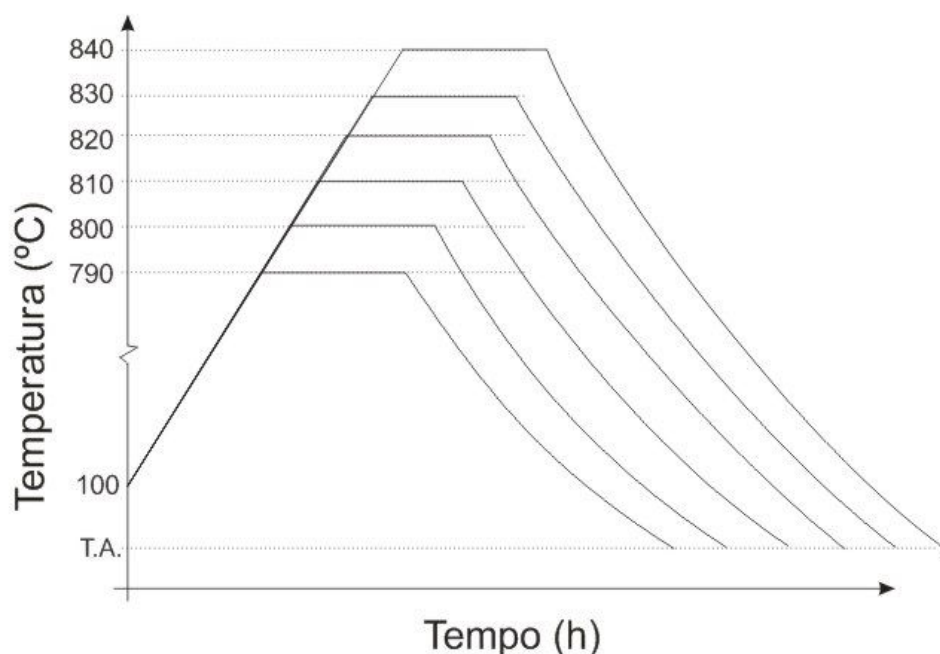


Figura 22 – Gráfico da temperatura em função do tempo para os diferentes tratamentos térmicos.

Para as próximas amostras usamos um tratamento térmico baseado nos melhores resultados obtidos com os tratamentos térmicos anteriores e, sendo assim, determinamos três tipos diferentes de tratamento térmico para que fosse aplicado à nova amostra, onde passamos a desenvolver as amostras do tipo circuitos supercondutores. Podemos ver na Figura 23 a rampa de aquecimento para o tratamento térmico onde usamos a amostra #2C para representar os resultados obtidos.

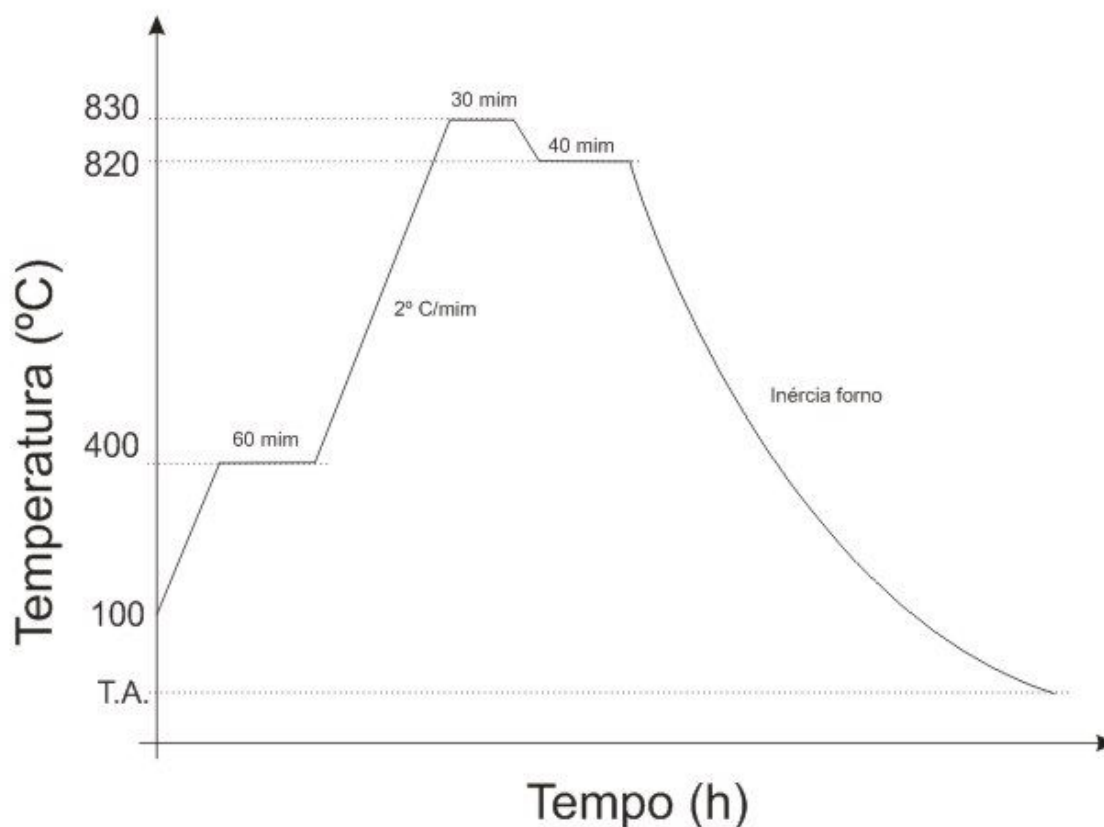


Figura 23 – Rampa de aquecimento para o tratamento da amostra #2C tipo circuito.

Podemos perceber que a rampa de tratamento do circuito supercondutor é um pouco diferente da outra rampa, pois tem dois patamares ao invés de um, como efetuado no tratamento térmico anterior. O motivo do uso desta rampa será discutido nos resultados, mas ela está relacionada com os resultados obtidos com a primeira etapa de nosso trabalho.

Conforme análise prévia, escolhemos três temperaturas, onde obtivemos os melhores resultados na primeira etapa do trabalho, para aplicarmos nas novas amostras obtidas. Mostraremos agora o segundo tratamento térmico que pode ser visto na rampa de aquecimento que foi usada para programação do forno, e pode ser visto na Figura 24, onde temos a amostra #3C como sendo a de análise para este segundo tratamento térmico.

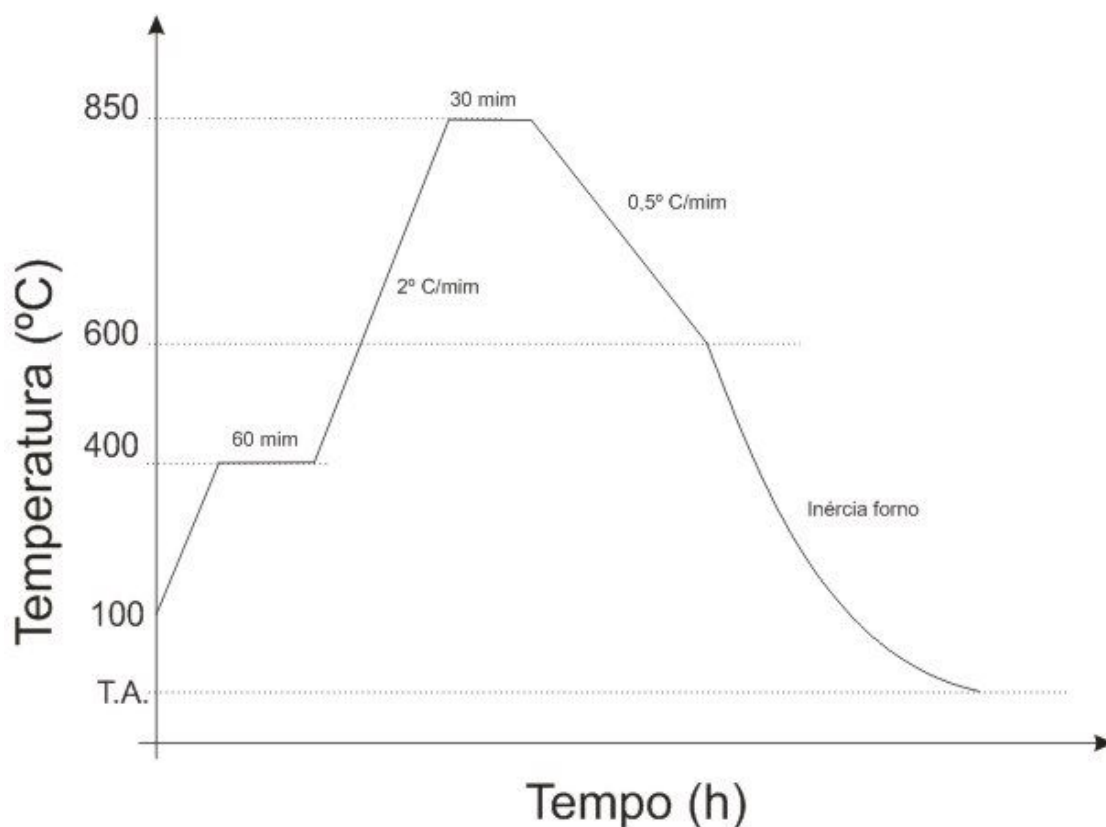


Figura 24 – Rampa de aquecimento para o tratamento da amostra #3C tipo circuito.

Finalizando os tratamentos térmicos, usamos a rampa de aquecimento que pode ser vista na Figura 25 para programarmos o forno, onde escolhemos a amostra #5C para representar os resultados obtidos com este tratamento térmico, que visa corrigir alguns detalhes na formação da fase supercondutora e que serão abordados posteriormente nos resultados.

Podemos perceber pequenas mudanças neste tratamento térmico se comparado aos dois tratamentos anteriormente mostrados, porém estas pequenas mudanças serão responsáveis por grandes mudanças nos resultados obtidos, mostrando assim que a temperatura de tratamento é um parâmetro muito importante para a formação da fase supercondutora.

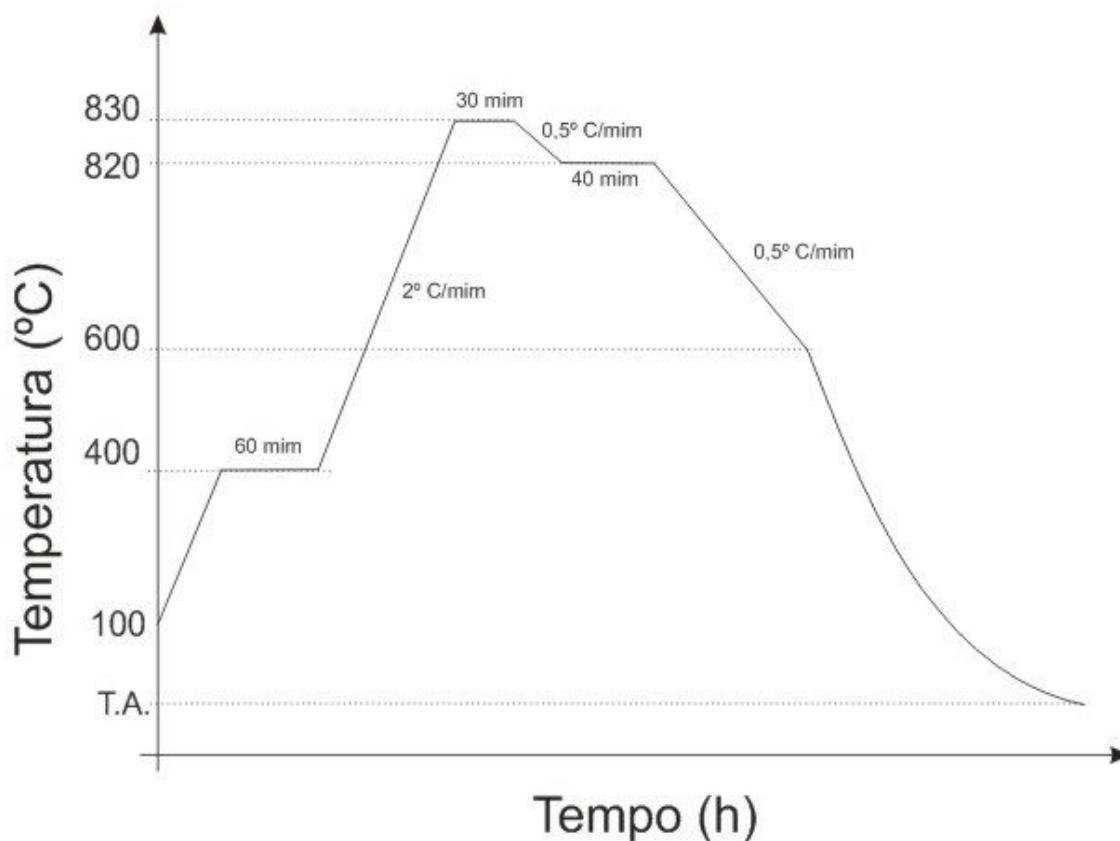


Figura 25 – Rampa de aquecimento para o tratamento da amostra #5C tipo circuito.

4.1.5. Caracterização das Amostras.

Esta fase foi a mais simples delas, porém foi onde adotamos uma maior precaução, pois se ocorresse algum erro, comprometeria todas as análises. Antes de iniciarmos qualquer preparação com as amostras, separamos as amostras e medimos a espessura dos filmes com a ajuda de medidor de espessura da Mitutoyo, modelo Litematic VL-50A, com precisão máxima de 10nm. Para isto, bastou posicionarmos a amostra em cima da base do aparelho, e descer a ponta de leitura até a amostra, realizamos apenas uma leitura do substrato e nela zeramos o aparelho, e em seguida realizamos várias leituras sobre o filme depositado, efetuando assim somente a diferença entre as análises, que corresponde a espessura do filme.

Após a medição da espessura, as amostras foram fotografadas, com ajuda de um microscópio ótico que possui uma câmera CCD. Todas as imagens foram armazenadas no computador. O microscópio é da marca Carl Zeiss/Jena JenaVal e uma câmera tipo webcam da Creative, modelo NXPRO, com resolução de 300K pixels, que pode fornecer uma imagem com tamanho de 640x480 pixels. Para tal captura, posicionamos a amostra no microscópio e, com a ajuda de um software, a imagem é transferida para o computador, onde ela é tratada, melhorando o foco e o balanço de brilho/contraste, para melhor identificar possíveis defeitos.

Após termos feito as medidas de espessura e de microscopia ótica, passamos para a parte das medidas elétricas, e para isto as amostras foram montadas em um porta amostras especial que faz a conexão elétrica entre a amostra e o sistema de medição e proporciona uma proteção mecânica e maior robustez para a contra possíveis choques acidentais que podem ocorrer e danificar as amostras.

As medidas elétricas foram feitas através do método das quatro pontas dc, então temos que ter um porta amostras com quatro terminais de ligação. A base do porta amostra é uma placa de Circuito Impresso, feita de fibra de vidro, cortada com dimensões máximas de 25x10 mm, com uma das faces recoberta de cobre onde são feitos os contatos elétricos. Estes contatos são feitos com o mesmo processo usado em eletrônica, que utiliza a corrosão com solução de Percloroeto de Ferro e proteção das trilhas com tinta resistente a água. A amostra é colada sobre esta base com e presa com fita adesiva de dupla face. Na

Figura 26 podemos ver o esquema do porta amostra para termos uma idéia melhor de como é a amostra fixada.

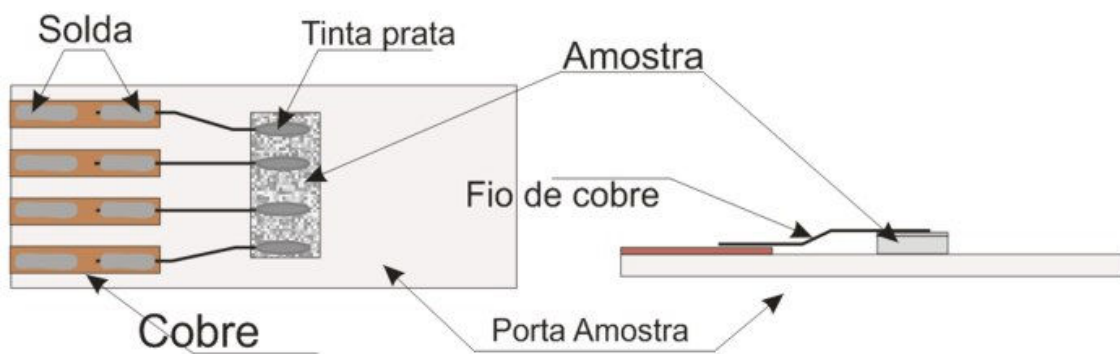


Figura 26 – Esquema de montagem da amostra sobre o porta amostra.

Na extremidade esquerda do porta amostras, temos as quatro trilhas feitas na própria placa de circuito impresso, e são estas trilhas responsáveis pela conexão entre a amostra e o sistema de medida, sobre ela é que soldamos com solda de estanho/chumbo os fios de ligação do aparelho com os fios que vem da amostra.

Os fios que foram usados para interligar a amostra com os terminais da interface, são de cobre esmaltado com espessura de 19 AWG, portanto temos que retirar a camada do verniz para que possamos ter um bom contato elétrico e também para que possamos soldá-los. Como podemos ver na

Figura 26, a extremidade esquerda deste fio é soldada com estanho nas placas de cobre e a outra extremidade é colada com tinta prata, que ao secar se torna rígida o suficiente para garantir resistência mecânica e ao mesmo tempo mantendo o contato elétrico entre a placa e a amostra.

O único cuidado que precisa ser tomado é que após a secagem da tinta prata, deve-se evitar choques mecânicos na amostra, pois a tinta prata pode trincar e fazer com que todo o processo de medição seja prejudicado, uma vez que o erro só será detectado quando a amostra estiver em baixa temperatura onde ocorrem as diferentes expansões/contrações do material, podendo fazer com que a região colada se solte da amostra.

Com as amostras prontas, iniciamos as medições elétricas colocando o porta amostra contendo a amostra, dentro do aparelho de caracterização. As medidas elétricas, por sua vez, são realizadas com a ajuda de uma estação de medida, formada por um conjunto de aparelhos que estão interligados através de um computador, este por sua vez monitora os aparelhos e fornece os dados para análise. A amostra é então colocada num sistema de dedo frio, que será colocado dentro de um *dewar* contendo nitrogênio líquido, responsável pelo resfriamento da amostra. A diminuição da temperatura com uma taxa constante é feita através de um controle da descida do dedo frio dentro do *dewar*.

A caracterização elétrica pode ser feita de duas maneiras: uma medindo a resistência em função da variação da temperatura, mantendo-se a corrente constante e a outra medindo a tensão com a variação da corrente para uma dada temperatura, normalmente abaixo do valor da temperatura crítica do material, como já foi descrito anteriormente. Nas amostras do tipo circuito supercondutor, o processo é bastante semelhante, porém não cortamos a amostra para colocar no porta amostras e sim a colocamos inteira, este processo de montagem é utilizado para realizar as medidas elétricas. As análises do tipo MEV e EDX são realizadas colocando a amostra sobre um porta amostra especial como podemos ver na Figura 27.

A amostra é colada com ajuda de tinta prata que é colocada em baixo da amostra e a mesma é colocada sobre o porta amostras, onde é aguardada a secagem total da tinta que, também serve como aderente e condutora. Um fator importante é que a amostra deve ter um bom contato elétrico com o porta amostras, feito de alumínio e responsável pela condução do feixe de elétrons emitido pelo aparelho.

Quando usamos amostras com substratos isolantes, como é o caso do Aluminato de Lantânio, temos que fazer uma ligação com tinta prata do topo da amostra até a base

do porta amostras para garantir a condução elétrica do material supercondutor para o porta amostras e o escoamento de excesso de cargas.

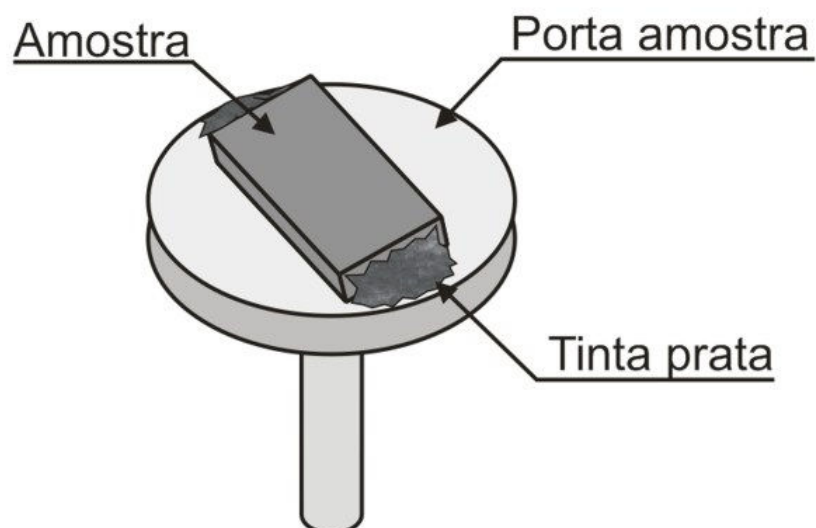


Figura 27 - Porta amostras usado para medidas de MEV e EDX.

Medidas de XRD

Para as análises de XRD, não foi necessário fazer nenhuma preparação especial com as amostras, apenas colocando-as diretamente no aparelho.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Vamos mostrar a partir de agora os resultados obtidos com a nossa pesquisa. Iniciaremos com as primeiras medidas de viscosidade que irão mostrar o valor da viscosidade de nossa solução precursora, mas que principalmente serve para garantir sempre uma viscosidade constante na hora da deposição para tentar manter um padrão

na espessura, isto porque, o processo de deposição é sensível também a viscosidade da solução que se usa para depositar o filme. Na Tabela 6 estamos mostrando os valores da viscosidade medida em diferentes valores de rotação do equipamento.

Tabela 6 – Valores da viscosidade da nossa solução precursora.

Viscosidade Medida a 24,2 °C	
Velocidade em RPM	cP
50	580,0
30	575,0
20	580,0
10	585,0
5	630,0
Valor Médio	580,0

Estas medidas foram realizadas a 24,2°C, mas procuramos manter como temperatura média um valor entre 24 e 25 °C. Podemos perceber que foram realizadas várias medidas variando-se a rotação do aparelho e para cada valor de rotação foi obtida uma leitura de viscosidade. O valor médio foi obtido através da média dos valores, porém descartamos o valor correspondente a rotação de 5 RPM, isto porque para cada faixa de viscosidade temos uma rotação em que se obtém um resultado mais coerente, segundo o manual do aparelho, e este valor de rotação é para líquidos com viscosidade em torno de 1cP, que é a viscosidade da água. Sendo assim, desprezamos este resultado, usando apenas os outros, e assim obtivemos um valor de viscosidade de 580,0 cP que é o valor que ajustamos nossa solução para todas as outras deposições.³²

Começaremos mostrando os primeiros resultados analisando a influência do número de camadas para a confecção das amostras; usaremos estes resultados como referência para a confecção das próximas amostras.

Na Tabela 7 é apresentada a relação entre o número de camadas e a espessura das amostras. Podemos notar uma certa regularidade, porém não é linear, pois a espessura das camadas está diretamente ligada com a velocidade de puxamento e com a viscosidade da solução precursora. A velocidade de puxamento pode ser controlada e mantida constante, já a viscosidade está sendo mantida em torno de 580cP à 25°C. Mas mesmo assim tivemos uma pequena diferença entre uma deposição e outra. Podemos notar ainda que, o valor da espessura de cada nova camada vai aumentando em relação as anteriormente depositadas.

Acreditamos que este fato esteja relacionado com a própria presença de outra camada na amostra, pois a primeira camada a ser depositada é onde temos a maior dificuldade com relação a aderência da solução precursora no substrato. Sendo assim, sempre temos uma 1ª camada muito fina e, a medida que vão sendo depositadas novas camadas, percebemos que a camada anterior retém um pouco mais de solução, deixando assim as camadas ligeiramente mais espessas, como podemos ver na Tabela 7; na última linha temos os valores médios de cada camada depositada, estes valores foram obtidos dividindo o valor da espessura do filme obtido pelo valor do número de camadas e obtendo assim um valor médio para cada camada.

Tabela 7 – Valores da espessura do material relacionados ao número de camadas.

Número da Amostra	#1	#2	#3	#5
Número de camadas	1	2	3	4
Espessura do filme (μm)	1,70	2,71	5,88	9,79
Valor de cada camada (μm)	1,70	1,35	1,96	2,45

Embora vamos mostrar que o número de camadas e a espessura delas, não influencia nos resultados da caracterização elétrica das amostras, mas é importante poder controlar a espessura da amostra, para que possamos, não apenas saber o valor da mesma, mas sim para que quando preciso, consigamos fazer amostras sempre com as mesmas espessuras para manter um padrão.

Mas os resultados decisivos para mostrar a influência do número de camadas nas amostras é com relação a supercondutividade. Para isto, fixamos uma temperatura de tratamento e analisamos os resultados da resistência, a temperatura de tratamento foi de 790 °C / 1hora. Na Figura 28, podemos ver o que realmente ocorre com a variação do número de camadas, lembramos que todas estas amostras foram feitas sobre substratos de prata (Ag).

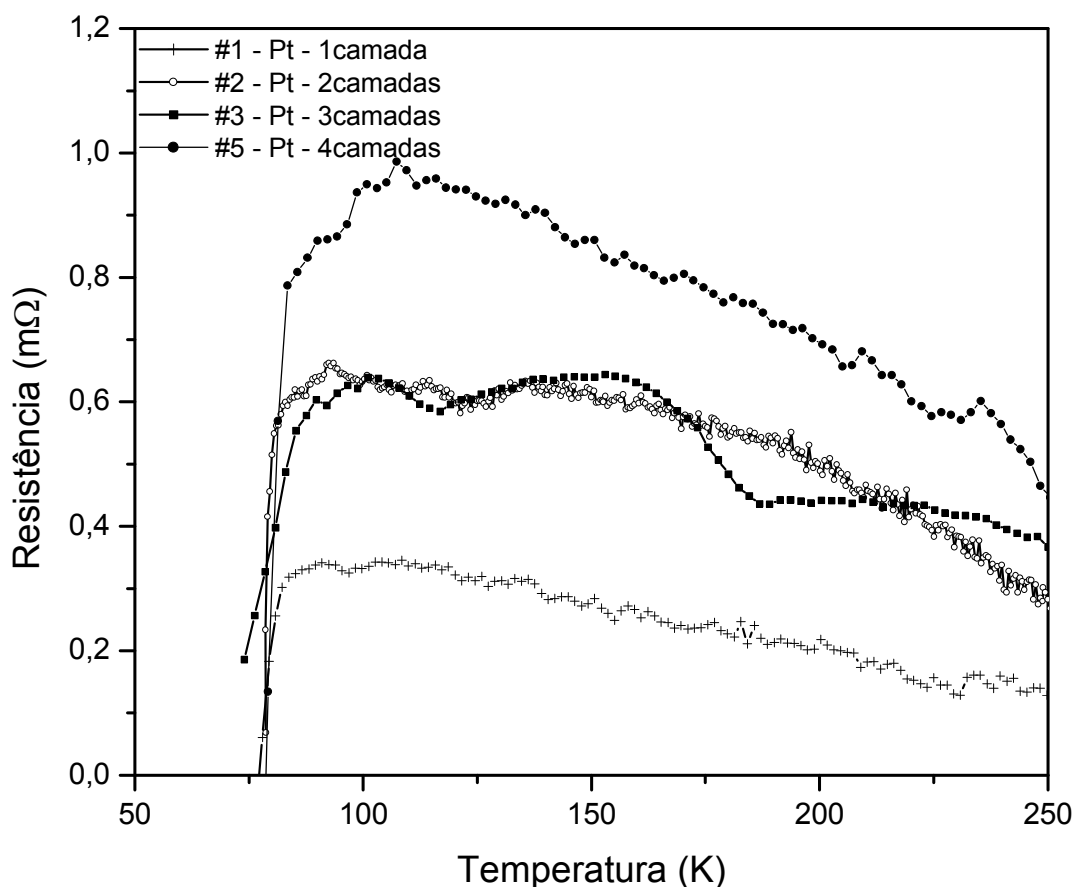


Figura 28 - Gráfico de RxT, para os diferentes número de camadas nas amostras.

Analisando o gráfico da Figura 28, podemos notar que, basicamente, a única grandeza que muda é a resistência da amostra na temperatura ambiente, que aumenta junto com o número de camadas, já para as temperaturas críticas, não houve mudanças em seu comportamento, estando todas elas praticamente com o mesmo valor, em torno de 80 K, revelando que o material obtido é da fase 2212.

Na Figura 29, temos as imagens da Microscopia ótica, onde podemos observar que a medida que o número de camadas vai aumentando de uma, duas, três e quatro, respectivamente em a, b, c e d, a amostra vai ficando mais escura, indicando uma maior quantidade de material depositado.

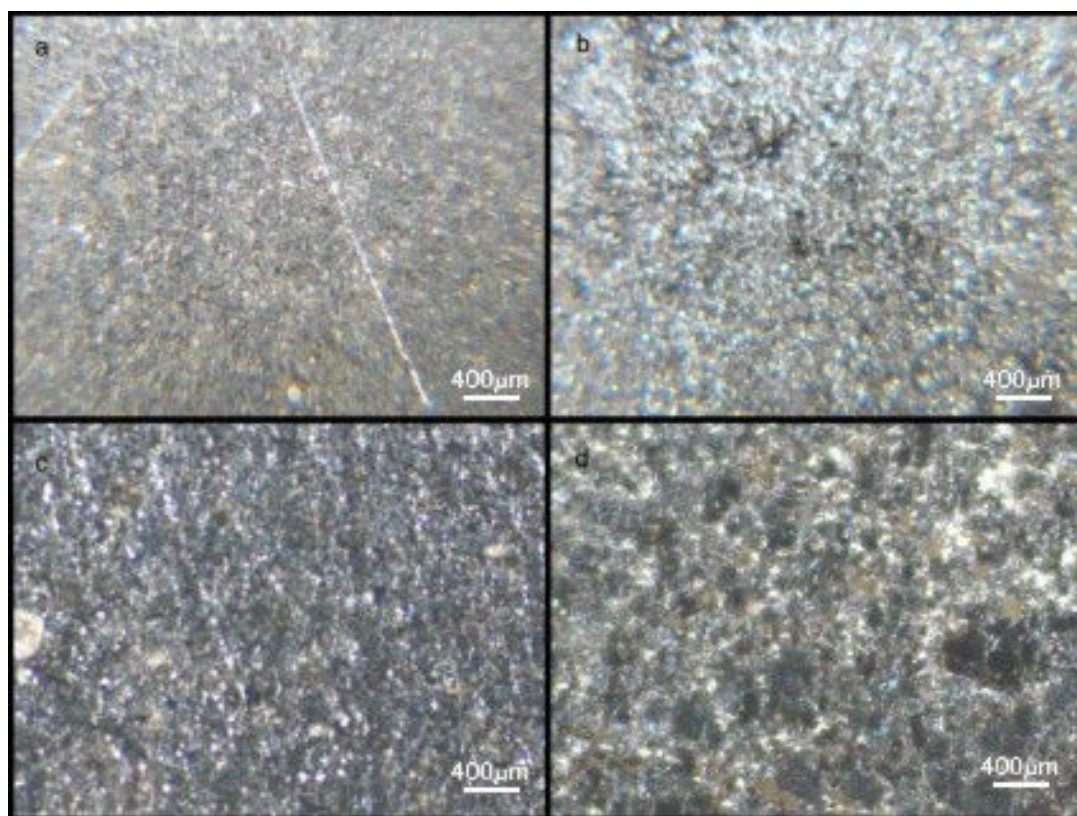


Figura 29 - Imagens de microscopia ótica para análise do número de camadas: a) 1 camada, b) 2 camadas, c) 3 camadas e d) 4 camadas.

Analisando os resultados acima, passamos a trabalhar sempre com o mesmo número de camadas e a estudar novas temperaturas para o tratamento térmico. Depois destas medidas, concluímos ser melhor adotar um número padrão de camadas, que neste

caso foi de quatro camadas. Mesmo porque isso também serviu para minimizar as falhas nas amostras, tais como, trincas e falhas.

Neste estágio, passamos então a análise da influência da temperatura nos resultados obtidos para amostras usando substrato de prata, mantendo todas as outras variáveis constantes, tais como tempo de tratamento, número de camadas e tipo de solução.

Na Figura 30, podemos ver o gráfico da influência da temperatura do tratamento térmico no valor de T_c , onde variamos a temperatura dentro de uma faixa de 790 até 840°C. Pode-se notar que os melhores resultados ocorreram para os tratamentos em torno de 820°C, pois foi onde obtivemos a transição supercondutora de uma maneira mais abrupta, ou *sharp*, termo mais conhecido.

Estes resultados iniciais serviram para que pudéssemos ter uma base de como direcionar nosso trabalho e saber a faixa de temperatura mais provável de formação do material desejado e, conseqüentemente, alcançar os melhores resultados.

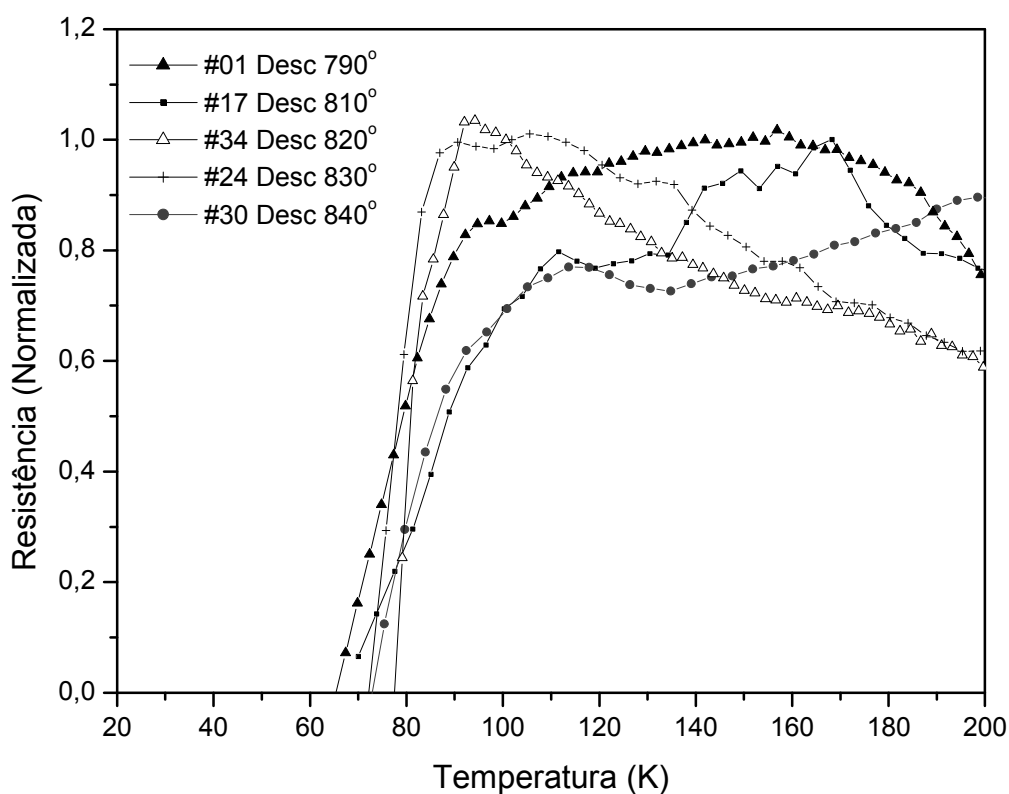


Figura 30– Gráfico de RxT para amostras de Ag para os diferentes tratamentos térmicos.

Na Figura 31 apresentamos o gráfico da derivada da resistência calculada para os dados das amostras de número #24 e #34 que estão na Figura 30. Usamos a derivada para analisar qual das curvas apresentou um maior decaimento. Tal procedimento dará um indicativo de qual tratamento térmico seria o mais eficiente. Portanto, de acordo com tal procedimento ficou claro que a amostra de número #34 foi a que apresentou uma maior derivada e conseqüentemente definindo o melhor tratamento aplicado.

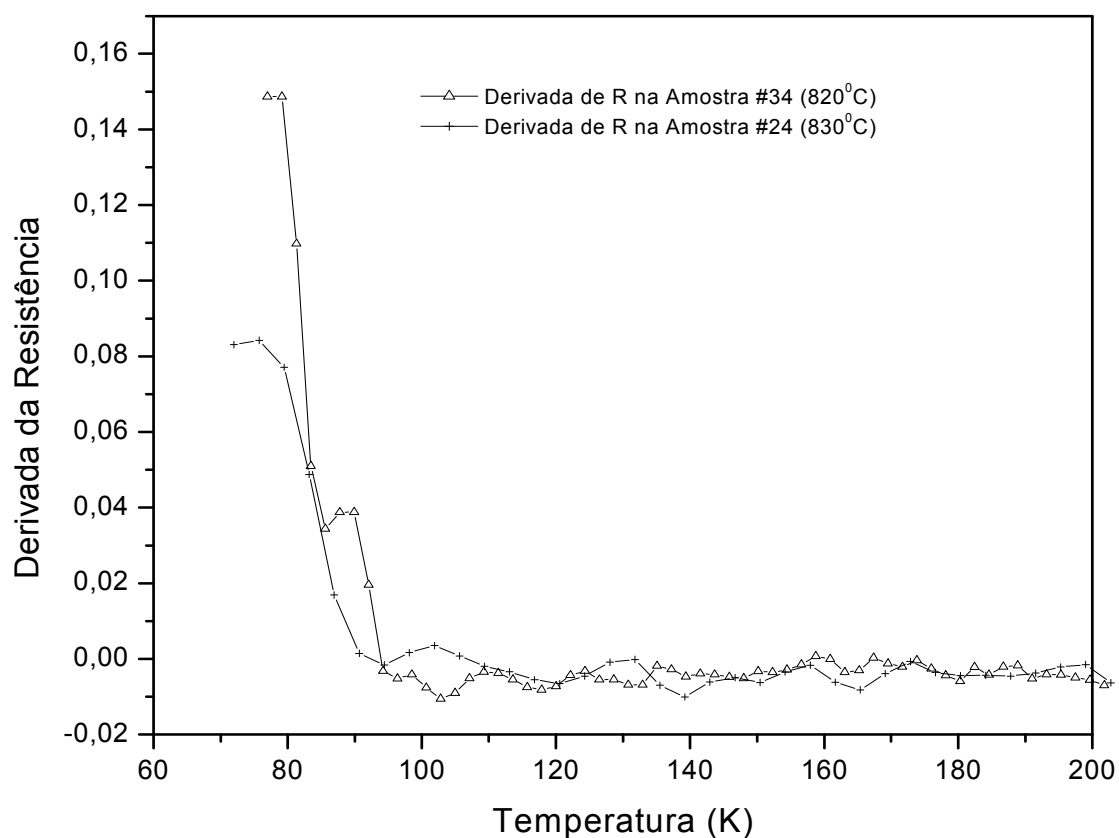


Figura 31 -Gráfico da derivada dos dados da resistência das amostras de prata.

Na Figura 32 podemos ver as micrografia obtidas a partir da Microscopia Eletrônica de Varredura. Considerando as amostras #24 e #34, pudemos perceber que em b) a superfície do material está mais uniforme do que em a). Após análises realizadas e comparando os resultados com a caracterização elétrica, concluímos que

mudando a temperatura de tratamento, estamos influenciando diretamente na textura que a superfície do filme terá e, também se será mais homogênea.

Portanto, temos que a melhor temperatura de tratamento foi em torno de 820 °C para a amostra #34 que foi onde obtivemos os melhores filmes supercondutores, isso também pode ser comprovado pela imagem do MEV, pois podemos notar que sua superfície está mais homogênea do que na amostra #24, que foi a amostra resultante do segundo melhor tratamento térmico.

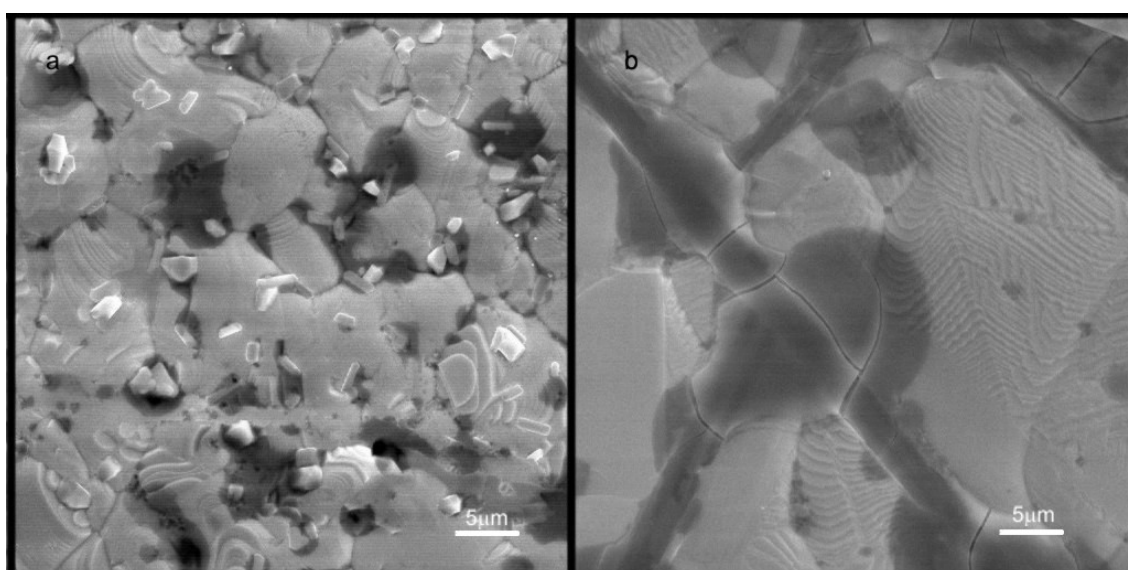


Figura 32 – Micrografia do MEV para as melhores amostras Ag; a) amostra #24 b) amostra #34.

Os mesmos padrões de medidas realizadas anteriormente foram adotados para os filmes depositados sobre substratos de Aluminato de Lantânio (LaAlO_3). Entre outras coisas, isso foi feito para se saber também em que temperatura ocorrem os melhores resultados e se existem diferenças na utilização de diferentes substratos.

Se analisarmos o gráfico da Figura 33, podemos perceber que, diferentemente das amostras de prata, a temperatura que produziu melhores resultados foi a de 830°C, ou seja, nesta faixa foi onde ocorreu a transição de fase de maneira *sharp*. A fase presente neste filme supercondutor também foi a 2212 que apresenta a temperatura

crítica em torno de 80K. Estes resultados se apresentaram de forma mais precisa e definida evitando assim a necessidade de se calcular suas derivadas.

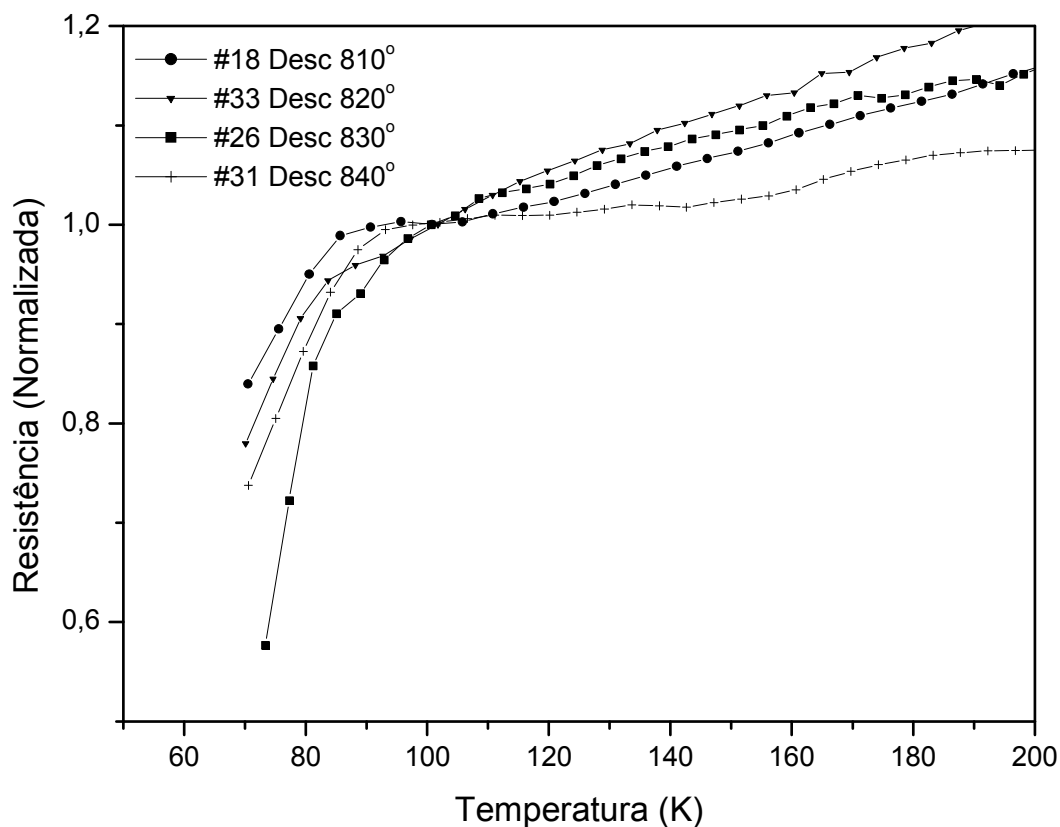


Figura 33 - Gráfico de RxT para amostras de LaAlO₃ para os diferentes tratamentos.

Para as amostras de Aluminado de Lantânio, a dificuldade de se obter superfícies homogêneas após o tratamento térmico, foi bem maior, pelo fato de que o processo de deposição é mais complicado do que nas amostras de prata, pois os problemas de aderência da solução precursora, às vezes, só são detectados após o tratamento térmico. No processo de deposição, acontecem problemas que não são detectados instantaneamente, pois aparentemente temos uma boa deposição. Porém, após o tratamento térmico, vamos perceber que a deposição não foi completa e a presença de coágulos ao longo da amostra indicando que a aderência da solução precursora não foi completa.

Na Figura 34 observamos as micrografias obtidas do MEV realizado para as amostras #26 e #33 onde podemos perceber uma certa homogeneidade com relação à deposição do filme, e vemos também a presença de estruturas supercondutoras orientadas devido ao uso de uma substrato que facilita esta orientação, fato que nas amostras com substrato de prata, não é tão visível.

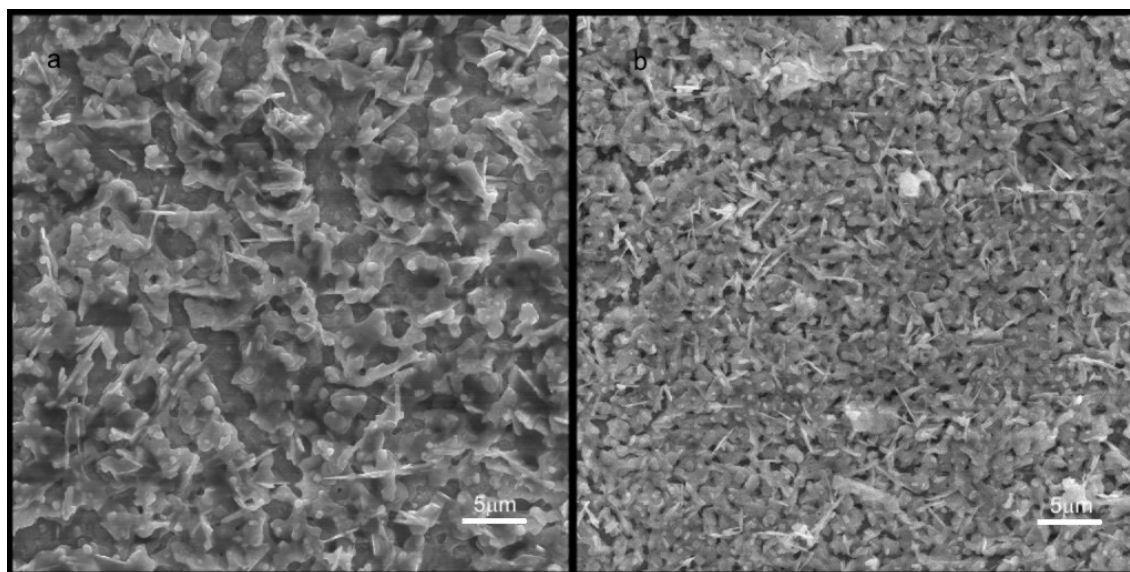


Figura 34 - Micrografia do MEV das amostras: a) amostra #26 b) amostra#33

Na Figura 35, podemos ver a imagem de duas amostras tratadas termicamente, sendo que, em a) tivemos problemas na hora da deposição e, como foi dito, a amostra apresenta aglomerados, que somente são percebidos após o tratamento térmico, momento em que a temperatura intensifica a formação dos mesmos, podemos ver ao fundo da imagem, o substrato que neste caso é o Aluminato de Lantânio e sobre ele o material supercondutor disposto como se fossem gotas sobre uma placa de vidro e, desta maneira, como não existe nenhuma ligação entre os mesmos, torna-se impossível a obtenção de uma caracterização elétrica; e em b) podemos ver a imagem de MEV de uma amostra tratada à 790° C onde não obtivemos resultados significativos,

provavelmente devido a baixa temperatura de tratamento, atrapalhando assim a formação da fase supercondutora.

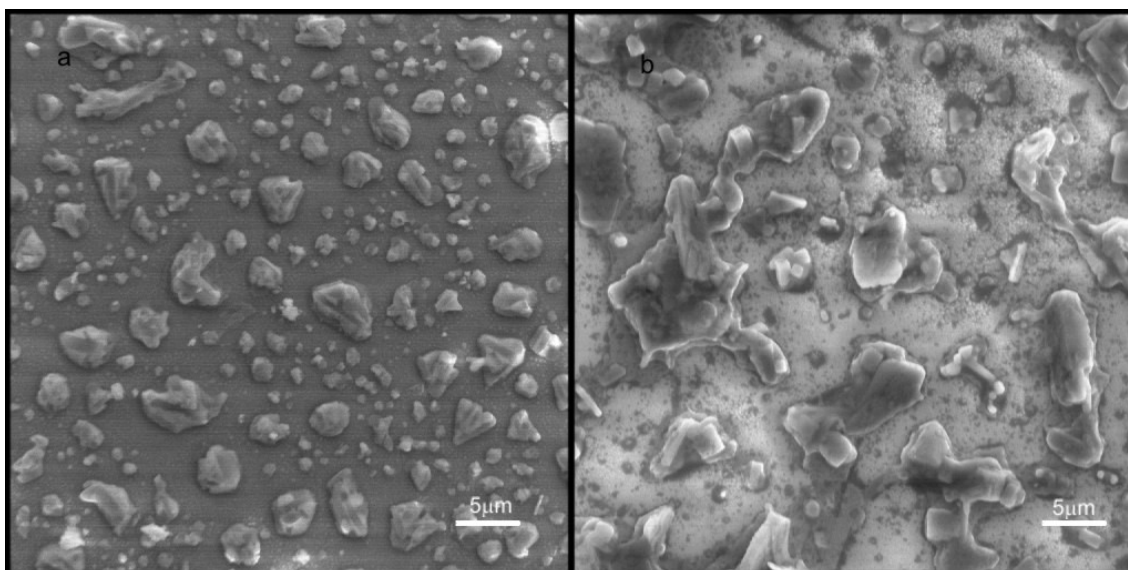


Figura 35 - Micrografia do MEV para duas amostras: a) problemas na aderência e b) tratada a 790°C

Com base nos resultados acima, fixamos um padrão para nossas amostras, que passaram a ter 4 camadas como número ideal, e uma temperatura de tratamento em torno de 820°C para as amostras realizadas em substratos de prata e 830°C para as amostras realizadas em substratos de aluminato de lantânio, todas elas com um tempo de tratamento igual a uma hora para o processo de calcinação e uma hora para o patamar de tratamento, com taxa de aquecimento de 2 °C/mim.

As informações obtidas com o estudo do número de camadas, temperatura de tratamento e tipo de substrato tornou possível levantar uma série de informações úteis para um melhor direcionamento dos tratamentos térmicos, tornando assim possível dar andamento para a próxima fase do nosso trabalho. Mostraremos agora os resultados obtidos para as amostras do tipo circuito supercondutor, que foi um dos objetivos deste trabalho.

Caracterização Elétrica: Medidas de RxT

Na Figura 36 temos a caracterização elétrica para o primeiro tipo de tratamento térmico, aplicado sobre as amostras do tipo circuito supercondutor. Analisando este gráfico podemos dizer que foi obtida a fase supercondutora 2212, com temperatura crítica de 80K, mas se olharmos mais detalhadamente para o gráfico, podemos perceber que existe um decaimento da curva em 140K e em 120K ocorre uma estabilização antes da próxima queda. Isto indica a presença de uma segunda fase supercondutora, que provavelmente deve ser a 2223 que, possui temperatura crítica em torno de 110K. Mostraremos outros resultados para ajudar na análise desta temperatura de tratamento.

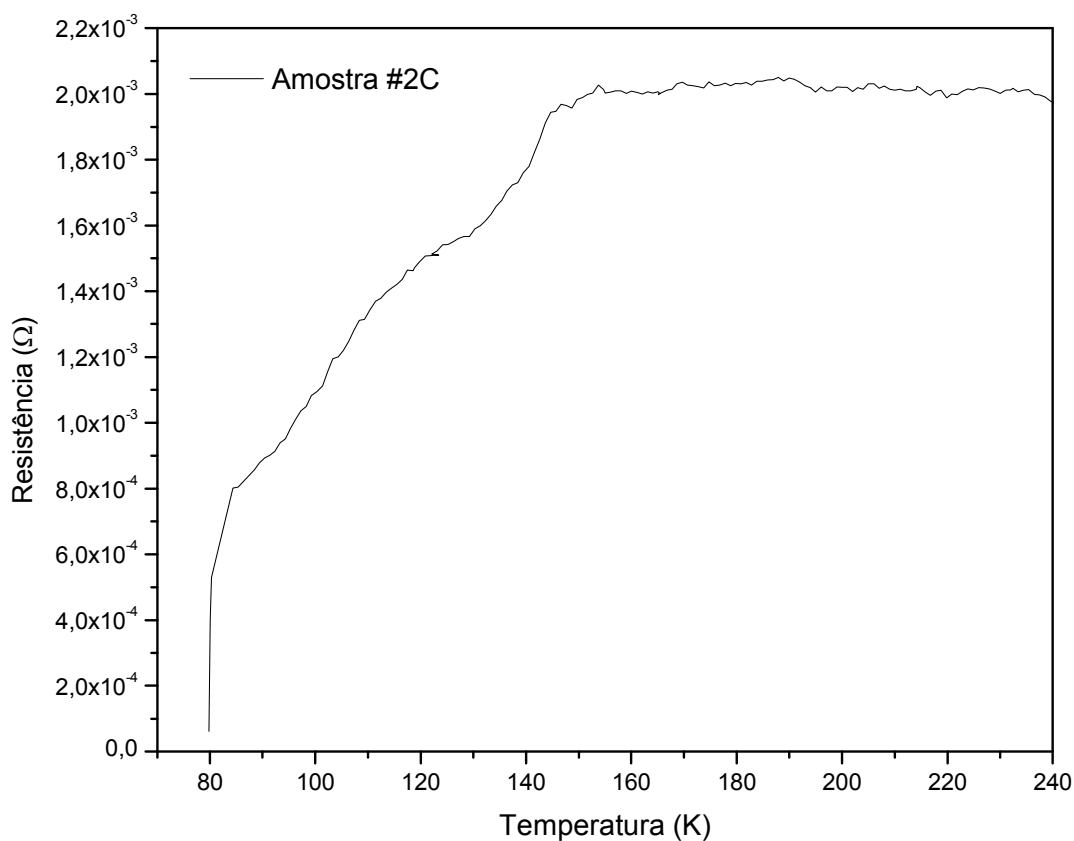


Figura 36- Curva característica de RxT para amostra do tipo circuito.

Passaremos agora a analisar os resultados obtidos com a caracterização do MEV onde podemos ver na, Figura 37, as imagens obtidas para esta amostra, onde temos em a) a imagem da amostra #2 com aumento de 2000 vezes e em b) com um aumento de 500x, analisando estas imagens e a curva característica de R_xT, podemos perceber a presença de duas fases supercondutoras, e também que o processo de tratamento térmico deve ser alterado, pois as imagens de MEV mostram um certo *craqueamento* na superfície do filme, como podemos ver em b). Na micrografia o que aparece de fundo, com aspecto mais liso, é a superfície polida do substrato de prata.

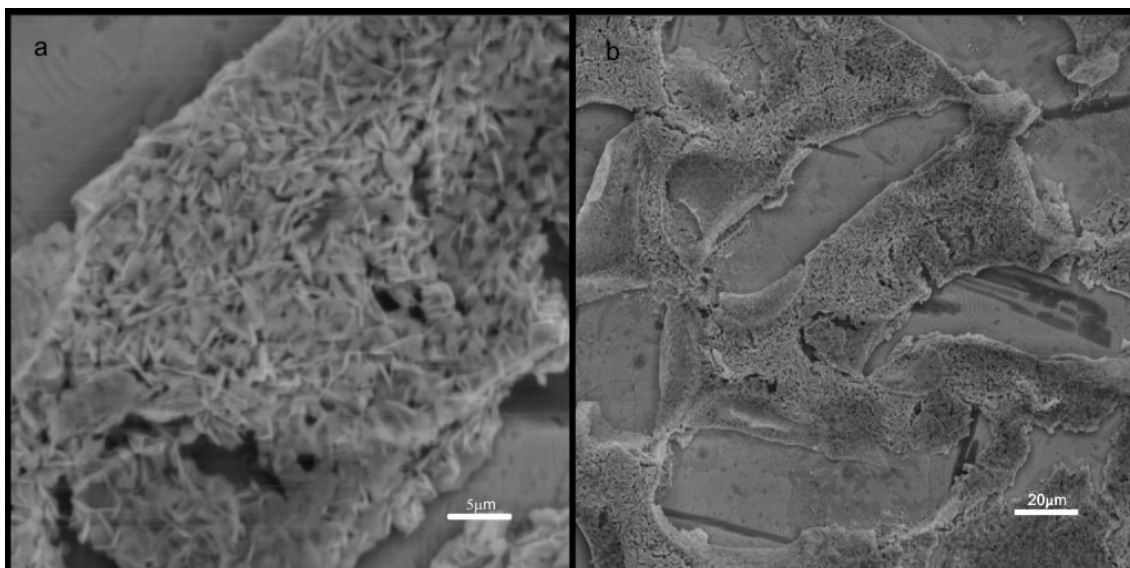


Figura 37 – Micrografia do MEV para amostra #2: a) 2000x e b) 500x de aumento.

Continuando com a análise, veremos agora resultados do EDX para esta mesma amostra, onde na Tabela 8 temos os valores e o cálculo supondo a presença das fases 2212 e a 2223, que foram as que apareceram na nossa caracterização elétrica.

As duas últimas colunas, são suposições calculadas a partir dos valores da porcentagem atômica de cada elemento para formar uma das fases. Por exemplo, supondo-se que tenha ocorrido a formação da fase 2212 - $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2$ e considerarmos a quantidade de cobre como exata, por exemplo, como sendo $2 = 27,63$ e os demais

valores calculados com relação a esta igualdade, usando para isto uma simples regra de três, encontramos os valores correspondentes para cada elemento da nossa fase.

Tabela 8 - Resultados do EDX para uma dada região da amostra #2C.

Tipo Elemento	% Atômico	Fase 2212	Fase 2223
Bi M	33,76	2,44	3,67
Sr L	20,21	1,46	2,19
Ca K	18,39	1,33	2,00
Cu K	27,63	2,00	3,00
Total	100,00		

E assim analisando a tabela vemos em qual das fases está mais perto os resultados obtidos. Devido a presença das duas fases, fica um pouco difícil de afirmarmos qual fase estes resultados pertencem, já que a medida, como sabemos não analisa uma cadeia supercondutora isolada e sim a uma área da superfície do material onde podemos ter a presença de estruturas supercondutoras da fase 2212 e 2223 simultaneamente, fazendo com que nos resultados apareçam uma média entre a porcentagem de material detectado de cada estrutura supercondutora. Desta maneira podemos dizer que o resultado pertence a fase 2212 com um certo excesso de Bi e falta de Sr ou a fase 2223 com apenas excesso de Bi.

Para que pudéssemos ter um pouco mais de certeza, teríamos que realizar a mesma medida em diferentes áreas da amostra para depois tirarmos uma média dos valores obtidos, e assim tentarmos obter um valor mais representativo.

Mostraremos mais um resultado complementar para esta caracterização que é a medida de densidade de corrente crítica, que servirá para nos mostrar qual a corrente elétrica máxima suportada pelo nosso material.

Para analisarmos estes resultados, vamos usar o critério de corrente de $1\mu\text{V}/\text{cm}$, que corresponde à tensão máxima admissível por centímetro sobre uma amostra supercondutora na qual uma corrente elétrica flui.

Sendo assim, como mostramos anteriormente, as nossas amostras têm uma geometria bastante conhecida, pois a geometria é obtida com ajuda de uma máscara que atua como fôrma no processo de deposição. Na Tabela 9 mostramos os dados referentes às amostras do tipo circuito supercondutor.

Tabela 9 – Valores médios para uso com o critério de $1\mu\text{V}/\text{cm}$ no cálculo da densidade de corrente.

Amostra	Espessura	Comprimento	Largura Trilha	Área Transversal
Circuito	$7,44 \times 10^{-4} \text{ cm}$	9,55 cm	$9,00 \times 10^{-2} \text{ cm}$	$6,70 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$

Com base nesta tabela, temos que o comprimento da nossa trilha supercondutora é de 9,55 cm e como admitimos o critério de $1\mu\text{V}/\text{cm}$, devemos então calcular a queda de tensão máxima admissível sobre nossa amostra para atender este critério. Sendo assim basta multiplicarmos o valor da tensão pelo comprimento da trilha, obtendo assim um valor de $9,55\mu\text{V}$, que corresponde ao critério adotado. Bastando agora apenas analisar o gráfico da Figura 38 e procurar o valor de corrente correspondente a uma queda de tensão de $9,55\mu\text{V}$.

Temos um valor assinalado no gráfico, pela linha tracejada, que indica onde a tensão vale exatamente $9,55\mu\text{V}$, e que corresponde a uma corrente crítica de 8,2 mA. Usando este valor, dividimos pelo valor encontrado da área transversal por onde esta corrente elétrica flui, e encontramos a densidade de corrente do nosso material que é de $122,39 \text{ A}/\text{cm}^2$. O que não parece ser um valor bastante elevado, mas que acreditamos ser bem maior uma vez que a Figura 37 b) nos revela que a trilha não é exatamente como consideramos, tendo 0,9mm de largura, pois como podemos ver, os caminhos por onde

a corrente flui são bem reduzidos, o que se considerado na hora dos cálculos, elevaria bastante o valor obtido, por uma análise quantitativa podemos dizer que a largura real da trilha está em torno de 3 vezes menor o que aumentaria a nossa densidade de corrente par um valor em torno de $367,20 \text{ A/cm}^2$. Porém estes valores só poderão ser precisos, se analisarmos a largura da trilha na sua totalidade e medirmos com auxilio de um software a largura efetiva por onde a corrente elétrica flui, mas não dispomos deste software, ficando assim apenas uma estimativa e também a certeza de que este valor está acima da situação mostrada aqui. O valor estimado foi obtido através da análise da micrografia, onde se estudou um valor aproximado da porcentagem da trilha que realmente conduz corrente

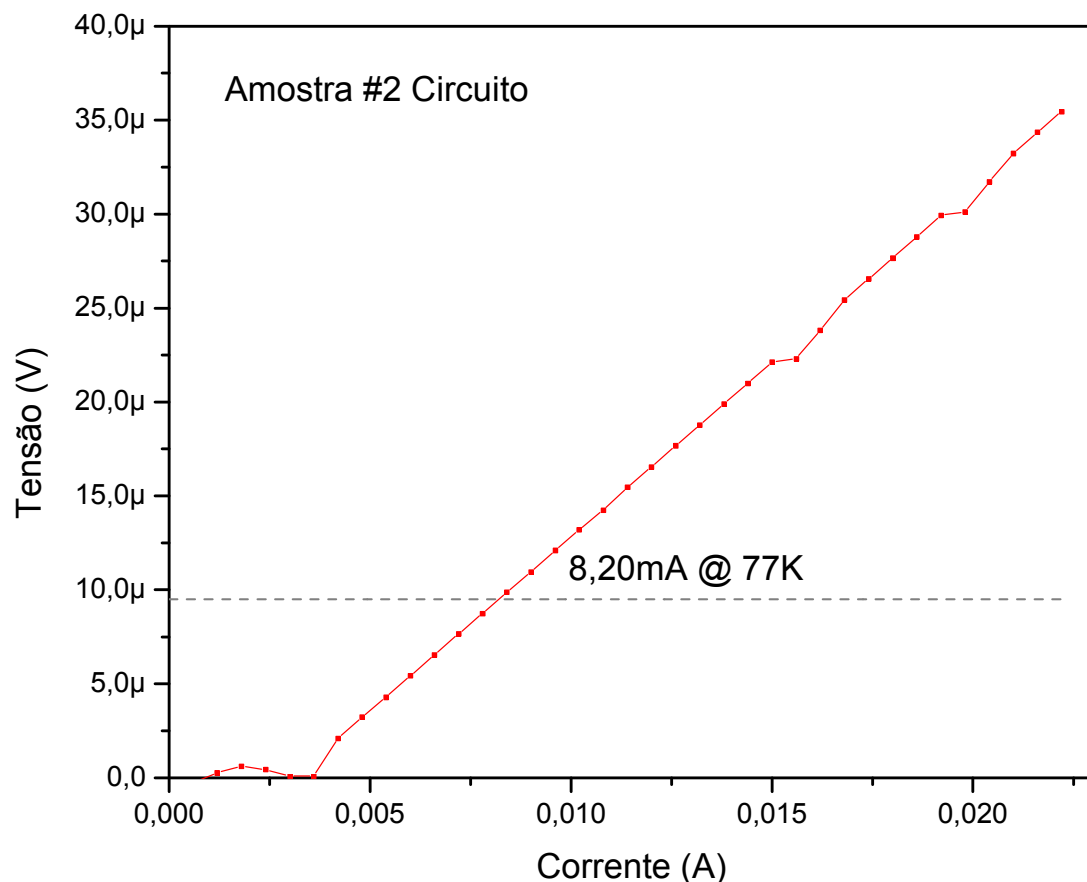


Figura 38 - Resultado da caracterização de V_{xI} para amostra #2C.

Analisaremos agora os resultados obtidos para o segundo tratamento térmico aplicado as nossas amostras do tipo circuito supercondutor, onde foram feitas pequenas mudanças no processo para tentar melhorar a formação das fases supercondutoras. Na Figura 39 podemos encontrar o resultado da caracterização elétrica desta amostra, onde podemos ver a curva característica de $R \times T$, que já se apresenta um pouco diferente da encontrada para o tratamento térmico anterior. Podemos perceber que, ao invés de termos dois picos distintos, o que percebemos é uma queda constante da resistência até perto do valor de 100K, onde percebemos também uma certa mudança no decaimento da resistência e novamente próximo à 80K a resistência passa a diminuir abruptamente até chegar a zero.

Não fica claro, mas podemos perceber que novamente a fase que predomina é a 2212, porém continua existindo a presença da fase 2223.

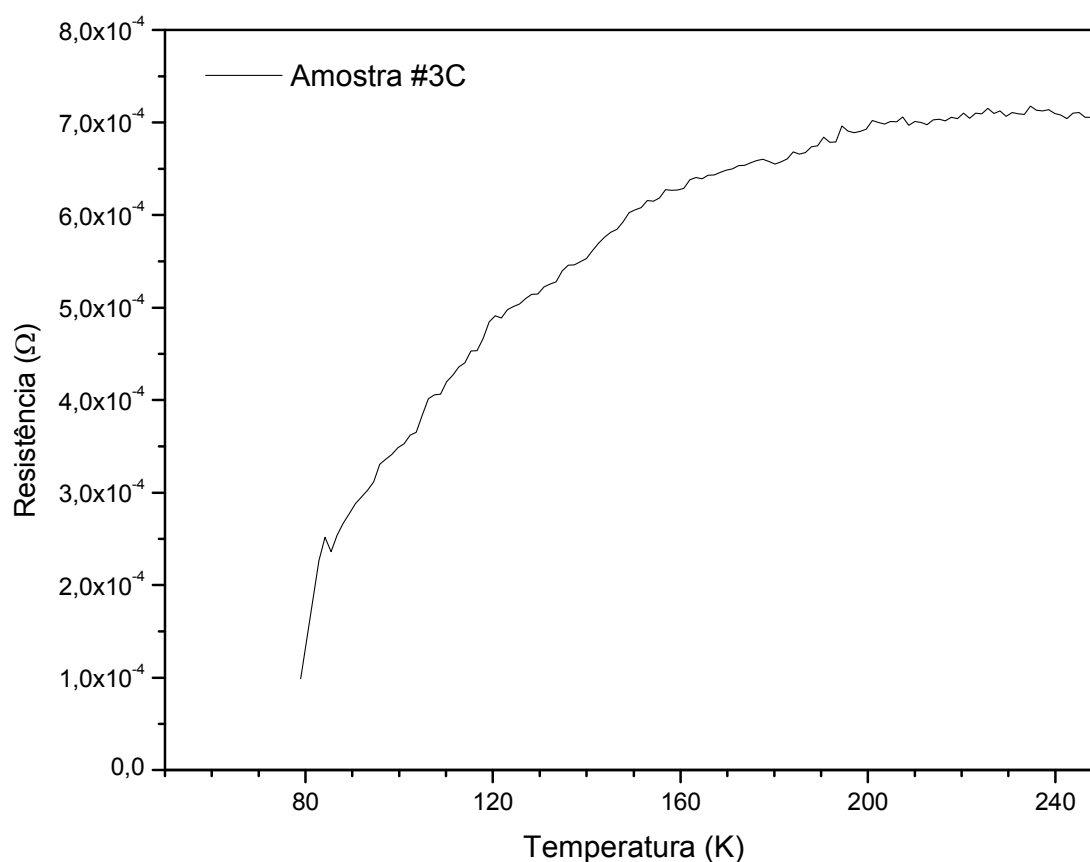


Figura 39 - Caracterização de $R \times T$ para amostra #3C.

Analisando as imagens obtidas do MEV para esta amostra, podemos perceber uma melhora com relação às imagens obtidas no circuito anterior, pois podemos perceber uma melhora com relação ao *craqueamento* da superfície da amostra que não mais visível em nenhuma das duas imagens, mostrando que o elevamento da temperatura do primeiro patamar, ajuda na diminuição do craqueamento, pois acreditamos que esta temperatura elevada, melhora a forma como o filme se forma.

Podemos ver que tanto em a) quanto em b) existe a formação das estruturas supercondutoras, mas ficando mais evidenciado na imagem de a) onde o aumento é maior.

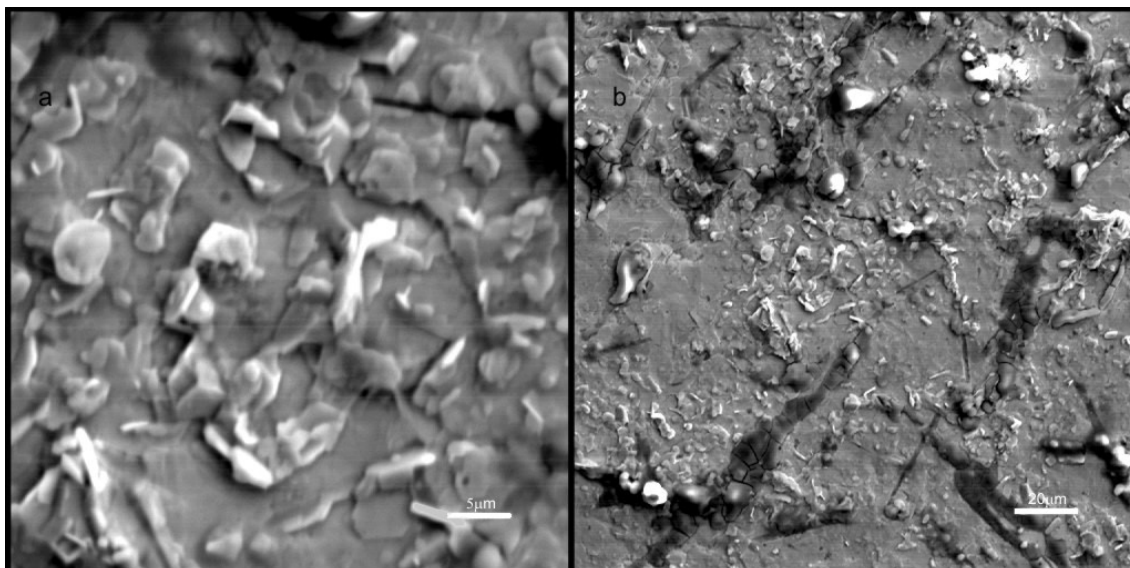


Figura 40 - Resultados do MEV para amostra #3C; com aumento de a) 2000X e b) 500X.

Para completar a análise das amostras submetidas a este tipo de tratamento térmico continuaremos com os resultados, mostrando os valores obtidos para as medidas de EDX. Na Tabela 10 podemos ver os dados dessa medida para a amostra #3C.

Podemos, mais uma vez, perceber a não definição de nenhuma das duas fases esperadas, provavelmente pelos mesmos problemas descritos na análise anterior.

Tabela 10 – Resultados obtidas do EDX para a amostra #3C.

Tipo Elemento	% Atômico	Fase 2212	Fase 2223
Bi M	29,79	2,11	3,13
Sr L	20,94	1,47	2,20
Ca K	20,73	1,45	2,18
Cu K	28,54	2,00	3,00
Total	100,00		

Continuando a analisar os resultados obtidos e, visando melhorar a formação da fase supercondutora, temos o terceiro e último tipo de tratamento térmico aplicado as nossas amostras, e para representar os resultados deste tratamento térmico, usamos a amostra #5C para análise.

Mostraremos inicialmente o resultado mais importante deste trabalho que foi a caracterização elétrica de RxT, onde apresentamos na Figura 41 a curva característica de RxT que, para uma primeira análise, corresponde ao melhor resultado até agora.

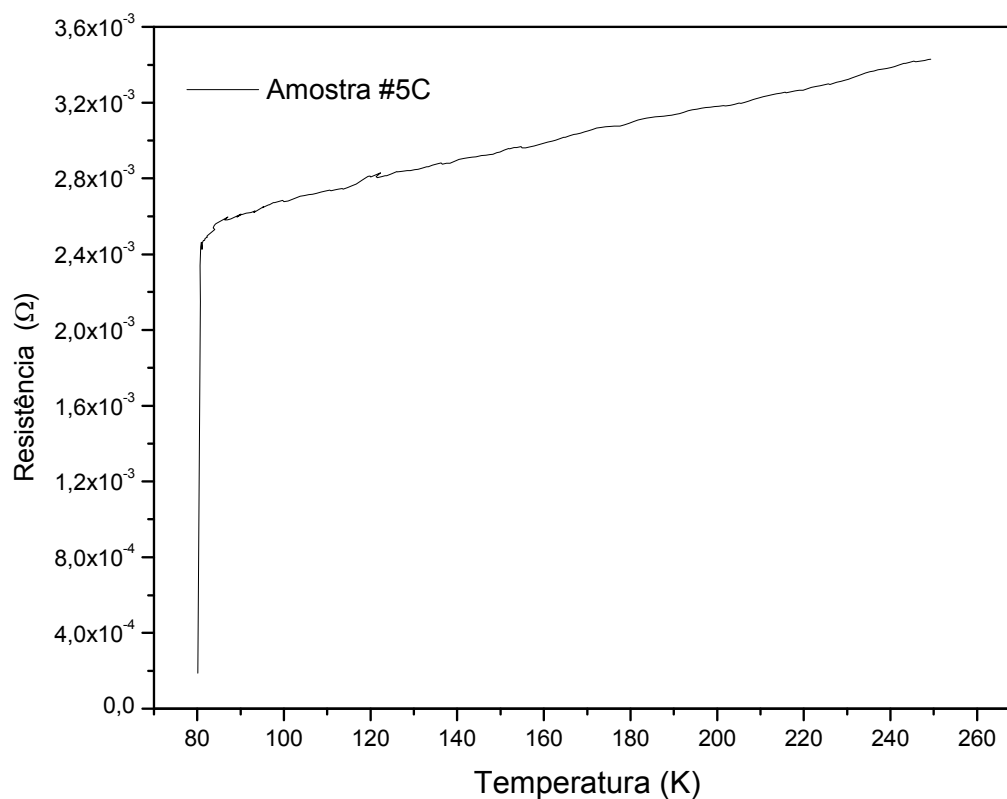


Figura 41 - Resultado da caracterização elétrica de RxT para a amostra #5C.

Dizemos que a amostra é de boa qualidade devido a transição da fase normal para a fase supercondutora, que ocorre de maneira bastante “*sharp*”, isto mostra também que a fase dominante nessa amostra é a 2212.

Na Figura 42, apresentamos os resultados da análise por MEV para a amostra #5C onde podemos perceber em b) com aumento de 500x uma maior formação das cadeias supercondutoras, indicadas na micrografia com as partes mais claras da imagem, e podemos perceber uma grande melhora com relação ao *craqueamento* da amostra se compararmos com a amostra #2C que está na Figura 37 b). Com estes resultados podemos dizer que as mudanças realizadas nos tratamentos térmicos das amostras deram bons resultados, pois se compararmos os resultados obtidos desta amostra com os resultados anteriores, notaremos uma melhora gradativa nas características supercondutoras e, atribuímos esta melhora basicamente as mudanças realizadas no processo de tratamento térmico dado às amostras.

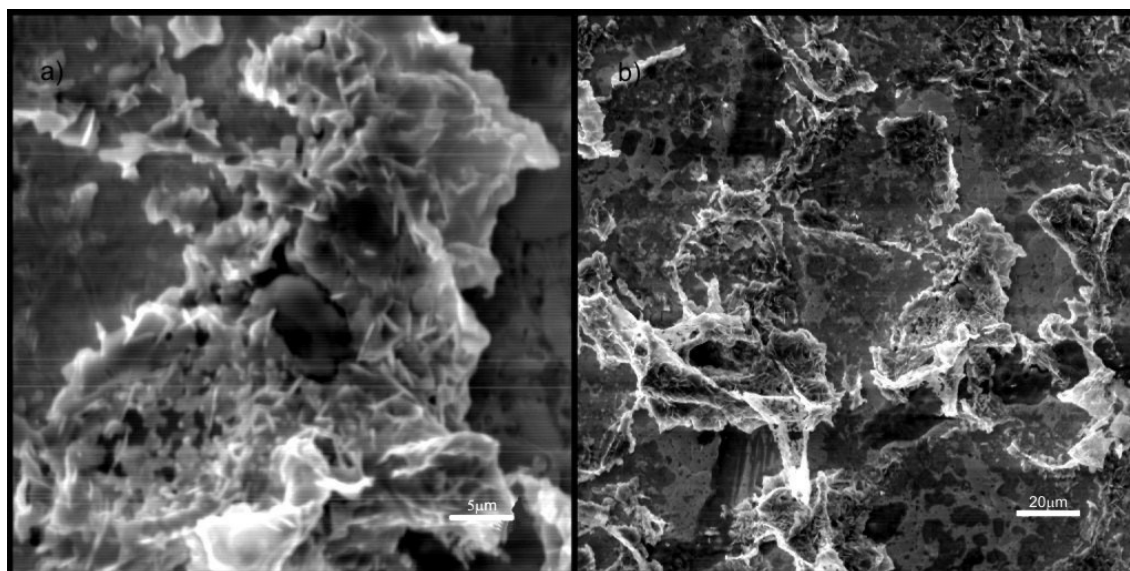


Figura 42 - Resultados do MEV para amostra #3C; com aumento de a) 2000X e b) 500X.

Passaremos a analisar agora os resultados obtidos para a caracterização por EDX que podem ser vistos na Tabela 11; estes resultados condizem com o que era esperado

pelo resultado da caracterização de RxT, já que pela análise, parece termos a fase 2212 como sendo a predominante na amostra, pois a temperatura crítica está em torno de 80K, que como sabemos é a temperatura que caracteriza esta fase.

E o mesmo pode ser visto nos resultados do EDX que também condiz como sendo predominante na amostra, a fase 2212, porém podemos perceber um pequeno excesso de Bi, mas que se analisarmos a Equação 5, que é a equação química do nosso composto, vamos ver que junto ao índice 2 que acompanha o bismuto, temos uma certa quantidade de chumbo que está adicionada ao composto e que não aparece na equação, e que se considerada, corresponderia a um índice de 2,2. Como sabemos, os níveis de energia do Bismuto e do Chumbo (linha $L\alpha_1$, $L\beta_1$, etc) gerada pelo feixe do microscópio, são muito próximas para a detecção pelo EDX e desta maneira os excessos de bismuto verificado nos resultados, podem estar relacionados com o adicional de chumbo, que na caracterização aparece como sendo Bismuto. Além disso, o chumbo aparece em pequena quantidade na composição final.

Tabela 11 – Resultados obtidas do EDX para a amostra #5C.

Tipo Elemento	% Atômico	Fase 2212	Fase 2223
Bi M	36,18	2,44	3,66
Sr L	33,10	2,23	3,35
Ca K	16,22	1,09	1,64
Cu K	14,50	2,00	3,00
Total	100,00		

Os resultados da caracterização elétrica de VxI dessa amostra estão apresentados na Figura 43, onde percebemos também uma melhora nos valores devido ao fato da diminuição do *craqueamento* da superfície da amostra.

Aplicando o mesmo processo descrito anteriormente para determinarmos a densidade de corrente crítica deste material, podemos observar na curva que a corrente elétrica máxima obtida está em 49,06 mA, onde utilizando do mesmo critério adotado anteriormente com relação a queda de tensão que deve ser de $1\mu\text{V}/\text{cm}$, iremos obter um valor para a densidade de corrente em torno de $732,24\text{ A}/\text{cm}^2$. O que mostra uma melhora significativa no filme supercondutor obtido. Pois estávamos com um valor de densidade de corrente em torno de $360\text{ A}/\text{cm}^2$ e passamos agora para um valor um pouco maior do que o dobro, que além de ser um resultado muito bom, já está perto dos valores obtidos com outras técnicas, que vão de 10^4 até $10^6\text{ A}/\text{cm}^2$.

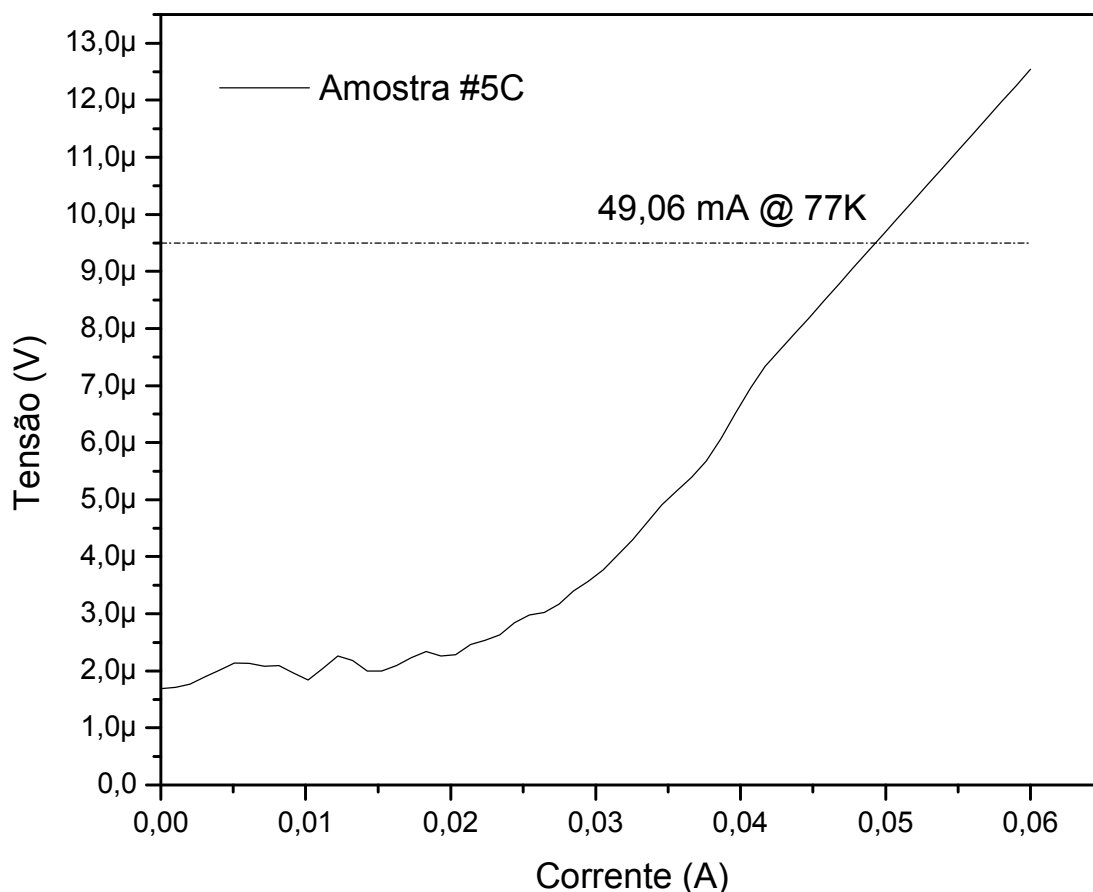


Figura 43 - Resultado da caracterização de $V \times I$ para amostra #2C.

6. CONCLUSÃO.

Desta maneira analisando os resultados que obtivemos em nosso trabalho, podemos dizer que conseguimos alcançar os objetivos propostos, pois vimos que conseguimos produzir amostras supercondutoras do sistema BSCCO, tanto em substratos de prata como nos substratos de aluminato de lantânio. Outra característica importante foi com relação a quantidade de camadas de uma amostra, onde mostramos que o número de camada não interfere, visivelmente, no resultado da caracterização elétrica, que é o nosso principal objetivo, pois como percebemos nos resultados o que ocorre com a variação do número de camadas é apenas um aumento na resistência do material na fase não supercondutora estando a T_c do material praticamente inalterada. Sendo assim, a variação do número de camadas pode ser usada na confecção de dispositivos supercondutores do tipo sensores, onde trabalhamos com material supercondutor com uma elevada resistência a temperatura ambiente, ficando assim mais fácil a detecção da mudança de fase. Mas desde o início do trabalho fica certo que além dos cuidados que devemos ter na preparação da solução e no processo de deposição, nada é mais importante do que a maneira de como efetuamos os tratamentos térmicos nas amostras, pois mostramos diversos resultados ao longo do trabalho onde obtivemos amostras com características supercondutoras excelentes, mas também amostras onde não foram evidenciadas a mudança de fase e tudo isto apenas em função da maneira de como o tratamento térmico foi realizado. E assim podemos dizer que é muito importante a escolha adequada do tratamento térmico final dado as amostras para que se tenha um excelente resultado supercondutor. Com relação aos tipos de substratos utilizados, podemos afirmar que é possível obter filmes supercondutores com os dois tipos, tanto como o aluminato de lantânio quanto o de prata, sendo o segundo um pouco mais fácil de se obter bons resultados devido a facilidade que se tem em depositar o

filme sem que ocorra problemas de aderência, fato que no substrato do tipo aluminato já não é tão simples. Desta maneira após a obtenção das amostras passamos para uma segunda fase do trabalho onde o objetivo era a produção de trilhas supercondutoras, para isto utilizamos apenas os substratos de prata, devido a facilidade de obtenção de filmes e com isto conseguimos dar mais um passo para a obtenção de dispositivos, e mais uma vez podemos ver que obtivemos excelentes resultados, onde conseguimos que esta técnica fosse apresentada em congresso internacional que nos rendeu até um artigo nas revistas da área³¹. Este processo utilizado para obtenção das trilhas é muito pouco conhecido e acreditamos que podemos usá-lo para estar obtendo dispositivos supercondutores em trabalhos futuros.

7. SUGESTÕES

Segue algumas sugestões para trabalhos futuros visando a melhoria do nosso material e também como base para prosseguir com novas etapas de outros trabalhos.

E desta maneira podemos propor algumas mudanças no procedimento, como por exemplo:

Controlar de maneira variável a velocidade de puxamento no dip-coating a fim de se obter sempre a mesma espessura de camada, uma vez que foi verificada que a medida que uma nova camada é adicionada sobre o substrato, ela tende a ser mais espessa do que a adicionada anteriormente.

Ainda sobre o processo de dip-coating podemos tentar diminuir a espessura das camadas depositadas, fator importante para desenvolvimento de dispositivos supercondutores, e também visando aumentar a corrente crítica do material.

Outra idéia bastante interessante, é utilizar atmosfera controlada no processo de tratamento térmico final com argônio, oxigênio ou nitrogênio, a fim de favorecer o aparecimento da fase 2223, pois como sabemos existe uma certa facilidade para a formação desta fase em atmosfera controlada.

Com relação aos resultados obtidos, podemos estar aumentando a quantidade de análises realizadas nas amostras, com a finalidade de aumentar a confiabilidade dos resultados minimizando os erros, pois devido a dificuldade em se obter medidas do tipo MEV, por exemplo, o que nos faz termos apenas um ou dois resultados por amostra, o que pode ser aumentado, a fim de garantir os resultados que estão sendo obtidos.

Dentro dos resultados ainda poderemos estar introduzindo novas técnicas de caracterização, como por exemplo a Difractometria de Raios-X, que é outra análise muito importante e que nos mostrará um pouco melhor o que está acontecendo na formação das fases supercondutoras.

E como continuidade do trabalho poderemos estar tentando produzir dispositivos supercondutores, começando pelas junções Josephson que é a base destes dispositivos e para tal estar aplicando esta técnica de produção de trilhas supercondutoras descrita em nosso trabalho.

8. BIBLIOGRAFIA

- 1 - J.L.Mayo, Supercondutividade-O Limiar de uma Nova Tecnologia, cap1 pag. 4, São Paulo (1989)
- 2 - F.Ostermann, L.M.Ferreira, C.J.H.Cavalcanti, Tópicos de Física Contemporânea no Ensino Médio: um Texto para Professores sobre Condutividade. Rev. Bras. de Ens. de Fis. 20, 3 (1998)
- 3 - C. Kittel, Introdução a Física do Estado Sólido. Cap 12 pag. 357, Editora Guanabara Dois S.A. (1978).
- 4 - J.Bardeen, L.Cooper, and R.J. Schrieffer, Theory of Superconductivity, Phys. Rev. 108, 1175 (1975).
- 5 - T.V.Duzer, C.W.Turner, Principles of Superconductive Devices and Circuits, 2nd ed. (1998).
- 6 - E. A. C. Aranha Neto, E. Pereira, Supercondutores, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Elétrica.
- 7 - P. S. Branício - Introdução a Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini-Revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB2 - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos – Rev. Bras. Bra. Ens. Fis. (2001).
- 8 - Pagina de website <http://pages.udesc.br/~j6ca/supercondutividade/node8.html> acessada em 24/11/2003.

- 9 - M. Abbott - Measuring the Energy Gap of a Superconductor using Electron Tunneling - Brown University, 31 October, 2005.
- 10 - G. F. Leal Ferreira e Mariângela T. de Figueiredo, A Eletrostática na Corrente Elétrica em Fios, Rev. Brás. de Ens. de Fis., Vol. 25, no. 4, (2003)
- 11 - Universidade Federal de Santa Maria, website <http://www.ufsm.br/gef/VisLiq.htm> página da web acessada no dia 27/06/2006.
- 12 - W.F.Smith, Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais, 3ª Edição, cap5 pag 190-195; MacGraw-Hill(1998).
- 13 - A.M.Campbell, J.E.Eventts, D.Dew-Hughes The Behaviour of Type II Superconductors, Department of Metalurgia, Cambridge, (1964).
- 14 - C.L. Carvalho - Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" para obtenção do título de Doutor em Físico-Química - Dezembro/1999.
- 15 - L.E.Scriven, Physic and Applications of *Dip coating* and Spin Coating, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol 121 (1988).
- 16 - C.J.Brinker, A.J.Hurd, Fundamentals of Sol-Gel *Dip coating*, Sandia National Laboratories – Advanced Materials Laboratory.
- 17 - Definição de Viscosidade retirada da FARMACOPÉIA Brasileira 4ª edição, (1988)

18 - J. Paplume, Bases Theoriques de La Mesure de La Resistivite Et de La Constante de Hall Para La Methode Des Pointes. Departement Mesures Physiques, Patrice Dordor.

19 - E. M. Giroto - Medidas De Resistividade Elétrica DC Em Sólidos: Como Efetuá-Las Corretamente - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, maio 2001

20 - Lance Horn, K. Chen - Voltage Criterion of Transport Critical Current Density for a Bi-based Superconducting Tape - CHINESE JOURNAL OF PHYSICS VOL. 36, NO. 2-B APRIL 1998

21 - L.J. van der Pauw – A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape – Philips Res. Repts. 13 (1958) 1-9.

22 - R.O. Peruzzi, Desenvolvimento Hardware e Software para Controle e Caracterização de Novos Materiais em Temperaturas Críticas. Departamento de Física e Química. FEIS - UNESP - Ilha Solteira (2003).

23 - P.J. Ouseph, D. Bruning, M. Ray O'Brian, J. P. Ouseph, S. Carter , Automatic Measurement of Resistance of High Temperature Superconductors, Rev. Sci. Instrum. Pag 60, vol 3 (1989).

24 - L.J. van der Pauw – A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape – Philips Res. Repts. 13 (1958) 1-9.

- 25 - R.O. Peruzzi, Desenvolvimento Hardware e Software para Controle e Caracterização de Novos Materiais em Temperaturas Críticas. Departamento de Física e Química. FEIS - UNESP - Ilha Solteira (2003).
- 26 - P.J. Ouseph, D. Bruning, M. Ray O'Brian, J. P. Ouseph, S. Carter , Automatic Measurement of Resistance of High Temperature Superconductors, Rev. Sci. Instrum. Pag 60, vol 3 (1989).
- 27 - C.M.Angra . Tese apresentada na Faculdade de Odontologia na USP. Avaliação qualitativa e quantitativa de duas cerâmicas frente a diferentes tratamentos de superfície – Para obtenção do título de doutor. (2005)
- 28 - H.Schmidt, G.Rinn, R. Nab, D. Sporn, Film Preparation by Inorganic-Organic Sol-Gel- Synthesis. Fraunhofer-Institut fur Silicatforschung, Neunerplatz 2. Germany.
- 29 - C.L. Carvalho, R.O. Peruzzi, D.R. Junior - Study of electrical, chemical and structural characteristics of superconductor thin film obtained by polymeric precursors method – Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol 848 (2005) FF6.3.1 – FF6.3.5.
- 30 - M. Oliveira - Artigo Publicado na revista Pesquisa FAPESP – Trilha Supercondutora – pág. 90. Maio de 2006.
- 31 - C.L.Carvalho- UNESP Makes Dip-Coated BSCCO Circuit-Superconductor Week – Vol20 N.12 pag.6 (2006)
- 32 - Universidade Federal de Santa Maria, <http://www.ufsm.br/gef/VisLiq.htm> (06/06).