

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

**DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

FELIPE MAGALHÃES DE AGUIAR

**PREPARAÇÃO DE SUPERCONDUTOR DE ALTA- T_c NO
SISTEMA BSCCO COM ADIÇÃO DE Pb UTILIZANDO
MÉTODO PECHINI DE SÍNTESE**

Ilha Solteira - SP
Janeiro/2015



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**PREPARAÇÃO DE SUPERCONDUTOR DE ALTA-T_c NO
SISTEMA BSCCO COM ADIÇÃO DE Pb UTILIZANDO
MÉTODO PECHINI DE SÍNTESE**

FELIPE MAGALHÃES DE AGUIAR

Orientador: Fernando Rogério de Paula

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

Ilha Solteira - SP
Janeiro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

A282p Aguiar, Felipe Magalhães de.
Preparação de supercondutor de alta - Tc no sistema bscco com adição de Pb utilizando método Pechini de síntese / Felipe Magalhães de Aguiar. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2015
83 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2015

Orientador: Fernando Rogério de Paula
Inclui bibliografia

1. Supercondutores. 2. Sistema BSCCO. 3. Método Pechini.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Preparação do supercondutor de alta-Tc no sistema BSCCO com adição de Pb utilizando método Pechini de síntese

AUTOR: FELIPE MAGALHÃES DE AGUIAR

ORIENTADOR: Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA

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

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

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

Prof. Dr. FERNANDO HENRIQUE CRISTOVAN
Departamento de Ciência e Tecnologia / Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Data da realização: 30 de janeiro de 2015.

À minha mãe Nádia Aparecida Magalhães de Souza, minha irmã Leticia Magalhães de Aguiar e a Janaina Pedroso Zanchetta, que me ajudaram a obter mais esta conquista e por me apoiar em todas as minhas decisões.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida.

À minha família, em especial, à minha mãe Nádía Aparecida Magalhães de Souza e minha irmã Leticia Magalhães de Aguiar, pelo incentivo, carinho e principalmente pelo apoio.

À Janaina Pedroso Zanchetta, por todo amor e compreensão ao longo deste percurso.

Ao meu orientador Prof^o Dr. Fernando Rogério de Paula pela dedicação, paciência e apoio durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos de longa data: Tiago, Éder, Alexsander, Ricardo, Alex, Lincon, Gabriel, Phamela, Everton, Thalita, Fernando, Roberta, Elson, Aldo, Laísi, Ellen e Gustavo.

À toda turma do DFQ, pelos anos de companheirismo e amizade.

À todos os professores que passaram em minha vida, em especial aos professores, Dorival, Batatais, Rita, Haroldo, Eudes, Claudio, pelos valiosos ensinamentos.

Ao CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro.

É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota. (Theodore Roosevelt)

RESUMO

Com os supercondutores de alta temperatura crítica (T_c) descobertos na década de 80, os estudos dos materiais supercondutores se intensificaram na tentativa de se obter materiais com T_c 's cada vez maiores, ou seja, acima da temperatura do nitrogênio líquido (77 K). No entanto, alguns materiais supercondutores de alta T_c são difíceis de serem obtidos, como no caso do supercondutor cerâmico composto de Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) que apresenta quatro fases predominantes: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (Bi-2234), com suas T_c 's, respectivamente, na faixa de 7-22 K, 75-94 K, 100-125 K e 90-100 K. Infelizmente este supercondutor apresenta instabilidade na fase de maior T_c (Bi-2223). Uma das soluções utilizadas para melhorar a estabilidade desta fase consiste na substituição de elementos químicos. Desta forma, neste trabalho estudamos a estabilização da fase Bi-2223, utilizando o método de substituição onde o Bi foi substituído parcialmente pelo Pb. Para isso, a estequiometria utilizada foi $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ com $x = 0,00, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,50$ mol/g. As soluções precursoras foram preparadas baseadas no método Pechini de síntese, na qual se obteve uma resina polimérica que foi tratada termicamente a 200°C por 10 h. Em seguida, a resina foi macerada e o pó obtido nesse procedimento foi novamente tratado termicamente entre 400 e 810°C . Com o pó resultante, foram preparadas pastilhas e, logo após, submetidas a um novo tratamento térmico a $845^\circ\text{C}/60$ h. Nas pastilhas foram feitas as caracterizações estruturais por meio da técnica de Difractometria de Raios - X (DRX); caracterização elétrica pelo método de quatro pontas dc e química pela técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios - X (EDX). Os resultados mostraram que nas amostras preparadas com as concentrações de 0,00; 0,30 e 0,35 mols/g de Pb predominou a fase Bi-2212, no entanto para 0,40 mol/g de Pb se obteve a fase Bi-2223 como dominante, apresentando uma T_c de 123 K com estequiometria $\text{Bi}_{1,77}\text{Pb}_{0,24}\text{Sr}_{2,05}\text{Ca}_{2,04}\text{Cu}_{2,90}\text{O}_y$. Já as amostras com as concentrações de 0,45 e 0,50 mol/g de Pb voltaram a apresentar a fase Bi-2212 como dominante.

Palavras-chave: Sistema BSCCO; Substituição; Método Pechini; HTSC.

ABSTRACT

With high critical temperature superconducting discovered in the 80s, the studies of superconducting materials have intensified in an attempt to obtain materials with T_c increasing, above the temperature of liquid nitrogen (77 K). However, some superconducting materials of high T_c are difficult to be obtained, as in the case of superconducting ceramic composites of Bi-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) that presents predominant four phases: Bi₂Sr₂CuO₆ (Bi-2201), Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O₈ (Bi-2212), Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Bi-2223) and Bi₂Sr₂Ca₃Cu₄O₁₂ (Bi-2234), with its T_c respectively in the range of 7-22 K, 75-94 K, 100-125 K and 90-100 K. Unfortunately the high- T_c phase (Bi-2223) in this high-temperature superconductor is thermodynamically unstable. One of the used solutions to improve this phase stability is the chemical element substitution. Thus, in this work we study the stabilization of the Bi-2223 phase using the method of chemical element substitution in which the Bi was replaced partially by Pb. For this, the stoichiometry used was Bi_{2-x}Pb_xSr₂Ca₂Cu₃O_y with $x = 0.00; 0.30; 0.35; 0.40; 0.45; 0.50$ mol/g. The solutions were prepared by the polymeric precursor method based on the Pechini method. The polymeric resin obtained was thermally treated at 200 °C for 10 h. Then the resin was macerated and the powder obtained in this procedure was again thermally treated between 400 °C and 810 °C. With the resulting powder, pastilles were prepared and soon after were subjected to a new thermal treatment to 845 °C for 60 h. Structural characterizations of the samples were investigated by the technique of X-ray diffraction - (XRD); electrical characterization by four-point probe dc conductivity method and chemical characterization by Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The results showed that in the samples prepared with concentrations of 0.00, 0.30 and 0.35 mol/g Pb prevailed the phase Bi-2212, however for the concentration of 0.40 mol/g of Pb the Bi-2223 phase was the predominant phase, presenting a T_c of about 123 K with stoichiometry $Bi_{1,77}Pb_{0,24}Sr_{2,05}Ca_{2,04}Cu_{2,90}O_y$. In the samples prepared with concentrations of 0.45 and 0.50 mol/g of Pb once again the Bi-2212 phase is dominant.

Keywords: BSCCO system; replacement; Pechini method; High critical temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Resistência em função da temperatura obtida por Onnes no seu laboratório em Leiden em 1911[12].....	16
Figura 2. Efeito Meissner: expulsão de um campo magnético externo fraco do interior de uma amostra supercondutora. O campo magnético é aplicado (a) em $T > T_c$ e (b) em $T \leq T_c$	17
Figura 3. Efeito do <i>zero fieldcooling</i> (ZFC) e <i>fieldcooling</i> (FC) no supercondutor sólido e cilíndrico (esquerda), e um condutor perfeito (direita).....	19
Figura 4. Representação esquemática do calor específico de um metal normal e um supercondutor. Note o salto característico no ponto de transição, que ocorre em supercondutores.	20
Figura 5. Representação do decaimento de um campo de indução magnética em um material no estado supercondutor.	23
Figura 6. Energia livre de Gibbs para um material supercondutor do tipo 1, no qual a supercondutividade é abruptamente destruída quando a força do campo magnético ultrapassa um valor crítico H_c , obtendo o ponto que de forma $G_S(T, H_c) = G_N(T, 0)$	26
Figura 7. Entropia para um metal normal e um material supercondutor.....	28
Figura 8. Gráfico H_c por T_c para um material supercondutor do tipo 1.	29
Figura 9. Descontinuidade do calor específico de uma amostra de Al ao atingir T_c em comparação com o calor específico no estado normal.	30
Figura 10. Formação dos pares de Cooper, onde dois elétrons de spins opostos se ligam formando um par com spin zero além de apresentarem momentos opostos também.	31
Figura 11. Interface entre um material normal a esquerda ($x < 0$) e um supercondutor na direita ($x > 0$).	38
Figura 12. Diferença dos supercondutores do tipo I e do tipo II, correspondendo à dependência dos $(\lambda L, \xi)$	40
Figura 13. Curva característica do supercondutor do tipo I. (a) Curva de magnetização em função o campo aplicado. (b) Diagrama de fases esquemático dos supercondutores do tipo I.	41
Figura 14. Curva característica do supercondutor do tipo II. (a) Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. (b) Diagrama de fases esquemático dos supercondutores do tipo II.	42
Figura 15. Representação dos vórtices. (a) Estrutura de um vórtice utilizando os parâmetros da supercondutividade $(\lambda L, \xi)$. (b) Como está atribuída a supercorrente em volta do núcleo.	42
Figura 16. Fluxo do campo magnético circundadas pelas correntes de supercondução formando a rede hexagonal de Abrikosov [17].	43

Figura 17. Célula unitária da estrutura perovskita, onde O Sr^{2+} representa os cátions A, os cátions B são representados por Cu^{2+} e O é o ânion de oxigênio O^{2-}	44
Figura 18. Modelo da estrutura cristalográfica do BSCCO. (a) fase Bi-2201, (b) fase Bi-2212 e (c) fase Bi-2223.	45
Figura 19. (a) Representação das camadas ligantes e de condução do BSCCO. (b) Diversas fases do sistema BSCCO.	45
Figura 20. Compostos no sistema quaternário a 850°C $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$	47
Figura 21. T versus diagrama de concentração (esquemáticamente) dentro da gama entre $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,6}\text{Cu}_{3,6}\text{O}_{11,2}$	48
Figura 22. Representação da formação de um polímero pelo método Pechini.	50
Figura 23. Fluxograma correspondente ao processo de produção do BSCCO.	54
Figura 24. Processo de síntese para a obtenção da pastilha (BSCCO).....	55
Figura 25. Difração de raios-X por planos de átomos.....	56
Figura 26. Esquema representando o funcionamento de um difratômetro.....	57
Figura 27. Modelo do método 4 pontas, no qual se aplica uma corrente I e se obtém a tensão V.	58
Figura 28. Desenho esquemático de medida elétrica realizada no GDAM.....	59
Figura 29. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,00.	62
Figura 30. Difratoograma de Raio-X da amostra Bi-0,00.	63
Figura 31. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,00.....	64
Figura 32. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,30.	64
Figura 33. Difratoograma de Raio-X da amostra Bi-0,30.	65
Figura 34. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,30.	66
Figura 35. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,35.	67
Figura 36. Difratoograma de Raio-X da amostra Bi-0,35.	68
Figura 37. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,35.	68
Figura 38. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,40.	69
Figura 39. Difratoograma de Raio-X da amostra Bi-0,40.	70
Figura 40. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,40.	71

Figura 41. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,45.	72
Figura 42. Difratoograma de Raios - X da amostra Bi-0,45.	73
Figura 43. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,45.	73
Figura 44. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,50.	74
Figura 45. Difratoograma de Raios - X da amostra Bi-0,50.	75
Figura 46. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,50.	75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. SUPERCONDUTIVIDADE	16
2.1 Resistividade nula abaixo de uma temperatura crítica (T_c)	16
2.2 Efeito Meissner	17
2.3 Descontinuidade do calor específico	19
3. TEORIAS QUE DESCREVEM O COMPORTAMENTO DO SUPERCONDUTOR	21
3.1 Equações de London	21
3.2 Propriedades termodinâmicas do supercondutor	23
3.2.1 Calor específico de um material supercondutor	28
3.3 Teoria BCS	30
3.4 Equações de GL	31
3.5 Comprimento de coerência (ξ)	35
3.6 Supercondutor do Tipo I e Tipo II	39
4. O BSCCO	43
4.1 Efeito da substituição do BSCCO	46
4.2 Diagrama de fase para o BSCCO	46
5. MÉTODOS	49
5.1 Tratamentos térmicos	51
6. MATERIAIS E MÉTODOS	52
6.1 Processos de calcinação e sinterização	54
6.2 Caracterização das amostras	56
6.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	56
6.2.2 Medidas elétricas	58
6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
6.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com microanálise (EDS)	60

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
Bi-0,00 de concentração de chumbo	61
Bi-0,30 de concentração de chumbo	64
Bi-0,35 de concentração de chumbo	66
Bi-0,40 de concentração de chumbo	69
Bi-0,45 de concentração de chumbo	71
Bi-0,50 de concentração de chumbo	74
8. CONCLUSÃO.....	77
Referências	79

1. INTRODUÇÃO

Ao longo do século passado ocorreram avanços em Física de Materiais que promoveram, de forma direta e indireta, mudanças na vida do ser humano. Um destes avanços foi a descoberta da supercondutividade em 1911, na qual foi observado que o mercúrio (Hg) transporta corrente elétrica sem nenhuma resistência a uma temperatura de 4,2 K. A descoberta da supercondutividade despertou o interesse de vários pesquisadores, que tentaram encontrar materiais com T_c 's mais elevadas. Este esforço levou à descoberta da supercondutividade do nióbio com uma T_c de 9,2 K, sendo este o material que apresenta a maior T_c dentre supercondutores metálicos. Com a intensificação dos estudos sobre supercondutores, pesquisadores começaram a desenvolver ligas metálicas que apresentavam T_c 's cada vez maiores. Desta forma, na década de 80, descobriram os supercondutores cupratos que em sua maioria apresentam T_c 's superiores à temperatura de liquefação do nitrogênio (77 K) [1]. Estes novos supercondutores ampliaram as perspectivas de aplicações comerciais em grandes escalas como, por exemplo, transporte de eletricidade mais barato e eficiente, assim como na construção de dispositivos eletrônicos e fios supercondutores. Estas perspectivas também incentivaram estudos que buscam, além da compreensão do fenômeno, aumentar a T_c e a densidade de corrente crítica (J_c). Neste sentido, novas metodologias vêm surgindo na tentativa de elevar a T_c e a J_c dos materiais supercondutores [1].

Neste contexto foi estudado o supercondutor cerâmico composto de bismuto (Bi), estrôncio (Sr), cálcio (Ca), cobre (Cu) e oxigênio (O) (BSCCO). O sistema BSCCO possui muitas fases, nas quais, as mais importantes são conhecidas como: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (Bi-2234), que apresentam T_c 's na faixa de 7-22 K, 75-94 K, 100-125 K e 90-100 K, respectivamente. Pode observar que a fase que apresenta a maior T_c é a Bi-2223. Além disso, esta fase (Bi-2223) apresenta maior J_c quando comparada às demais fases [2]. Essas são características que fazem desta fase a mais importante no que se refere a aplicações tecnológicas e, por isso, é a mais estudada. Contudo, infelizmente, na produção da amostra contendo a fase Bi-2223 observou que a mesma é difícil para obtê-la, pois apresenta uma faixa térmica muito estreita, além de apresentar uma cinética lenta, deixando assim o material instável para obtê-lo [3,4].

O BSCCO, assim como a maioria dos outros supercondutores de alta temperatura crítica (também conhecidos como HTS, do inglês *High Temperature Superconductors*), é um composto cerâmico com cadeias e planos de cobre e oxigênio distribuídos ao longo de uma

estrutura do tipo perovskita, com um grande eixo cristalográfico c [1]. Os HTS contrastam-se com os supercondutores de baixa temperatura crítica (LTS, do inglês *Low Temperature Superconductors*) que são, na sua maioria, metais ou ligas e que possuem estruturas cristalográficas mais simples, geralmente do sistema cristalino cúbico ou hexagonal [1].

A presença de um largo número de elementos no sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O induz uma relação muito complexa entre as diferentes fases de acordo com o pó precursor. A formação da fase Bi-2223, que ocorre durante a sinterização, é muito sensível para o conjunto de fases iniciais e às condições pré-reativas [5]. Contudo, há muitas contribuições e compreensões no que se refere às maneiras de se melhorar e otimizar a estabilidade do sistema Bi-2223. Uma delas é a substituição parcial do Bi pelo Pb, como é encontrado no artigo de A. Tampieri et al. [3], que utilizou o método Sol-Gel de síntese. Além desse, há outros métodos utilizados para a produção de materiais supercondutores cerâmicos como o de Matriz Polimérica [5], reação de Estado Sólido [6] e o método de Pechini [7]. Esse último método é muito utilizado, pois apresenta vantagens como, por exemplo, a possibilidade da criação de grãos mais homogêneos, o que permite um maior contato entre eles, aumentando, assim, sua J_c [8]. No entanto, na literatura não há estudos utilizando o método de Pechini na tentativa de se obter a estabilidade da fase Bi-2223 utilizando a substituição parcial do Bi pelo Pb. Desta forma é de grande importância a determinação da concentração de chumbo no sistema BSCCO para a estabilidade da fase Bi-2223 utilizando o método de Pechini [3,4,9].

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho é a determinação da concentração de Pb que melhor estabiliza a fase Bi-2223, utilizando o método de substituição parcial do Bi pelo Pb. Para atingir este objetivo, variações nas concentrações de Pb no sistema BSCCO $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ com $x = 0,00, 0,30, 0,35, 0,40, 0,45$ e $0,50$, mol/g foram utilizados. No tratamento térmico foi mantido um padrão de acordo com Wongnet al. [10], na qual a faixa de temperatura usada durante a síntese do material favorece a formação da fase Bi-2223. O tratamento térmico consiste em manter a amostra a 200°C por 10 h, logo em seguida a $400, 600, 700$ e 800°C por 8 h e 810°C por 60 h. Finalmente 845°C por 60 h.

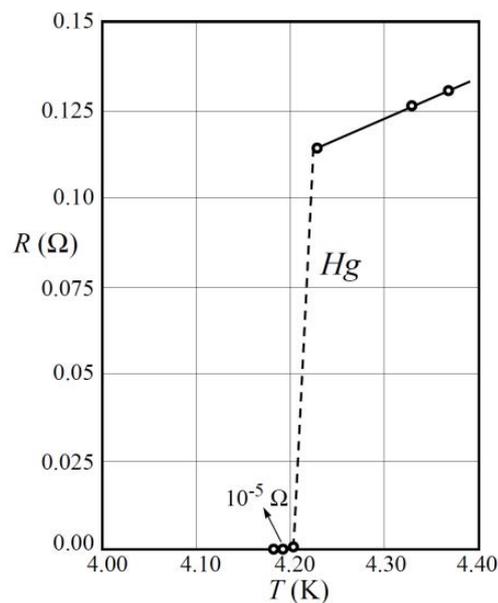
2. SUPERCONDUTIVIDADE

Para iniciar o assunto da supercondutividade temos, primeiramente, que responder a seguinte questão: “o que é um supercondutividade?” Supercondutividade é um fenômeno quântico-macroscópico que apresenta três propriedades distintas que serão apresentadas a seguir [11].

2.1 Resistividade nula abaixo de uma temperatura crítica (T_c)

Resistividade nula, ou seja, condutividade infinita é observada em todos supercondutores quando estes atingem a temperaturas abaixo da T_c . Este fenômeno foi observado pela primeira vez em 1911 pelo físico Heike Kamerlingh Onnes e seu assistente Gilles Holst em Leiden, na Holanda. Eles observaram que o mercúrio (Hg) transportava corrente sem nenhuma resistência a uma temperatura abaixo de 4,2 K (Figura 1). Nos anos seguintes novos supercondutores foram descobertos, tais como o chumbo, $T_c = 7,2 K$ e o nióbio, $T_c = 9,2 K$. Este último, o que possui a mais alta temperatura de transição supercondutora dentre os metais [1,11].

Figura 1. Resistência em função da temperatura obtida por Onnes no seu laboratório em Leiden em 1911[12].

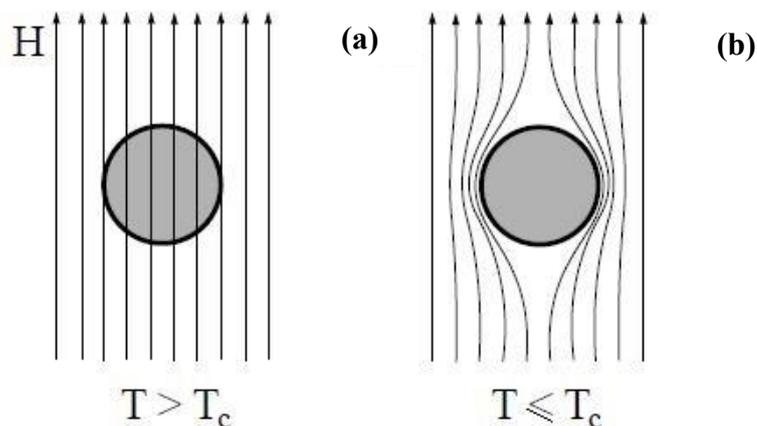


Fonte: Ref. [12].

2.2 Efeito Meissner

O efeito Meissner é um dos fenômenos mais surpreendentes e intrigantes ligado à supercondutividade. Tal efeito foi descoberto por Meissner e Ochsenfeld em 1933. Eles observaram uma das mais fundamentais propriedades de um supercondutor, o diamagnetismo perfeito. Este fenômeno consiste em aplicar um campo magnético em um material supercondutor no estado normal ($T > T_c$) e resfriá-lo. Logo se constatará que o material expulsa o fluxo magnético do sistema quando este transita ao estado supercondutor ($T \leq T_c$). Este fenômeno ficou conhecido como efeito Meissner [1,11,13,14] (Figura 2).

Figura 2. Efeito Meissner: expulsão de um campo magnético externo fraco do interior de uma amostra supercondutora. O campo magnético é aplicado (a) em $T > T_c$ e (b) em $T \leq T_c$.



Fonte: Ref. [12].

Para analisar as consequências do efeito Meissner partimos da equação da indução magnética que é definida por:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.1)$$

onde, \vec{H} é a intensidade do campo magnético, \vec{M} corresponde à magnetização e μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo.

No caso de um supercondutor onde o efeito Meissner mostra que dentro de um material supercondutor $\vec{B} = 0$ e, então, \vec{H} se relaciona à \vec{M} , como:

$$\vec{H} = -\vec{M} \quad (2.2)$$

No caso pode se representar a equação (2.2) em função da suscetibilidade magnética, χ , que representa a medida da resposta magnética de um meio sob a ação de um campo magnético.

$$\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (2.3)$$

Para que seja possível demonstrar o efeito Meissner, será necessária utilizar a lei de Ampère, na qual é possível obter uma densidade de corrente, como mostra a equação (2.4).

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{sh} \quad (2.4)$$

Ao aplicarmos o rotacional em ambos os lados na equação (2.2), podemos escrever \vec{M} em termos da densidade de corrente de blindagem \vec{J}_{sh} , que foi obtida através da equação de Ampère.

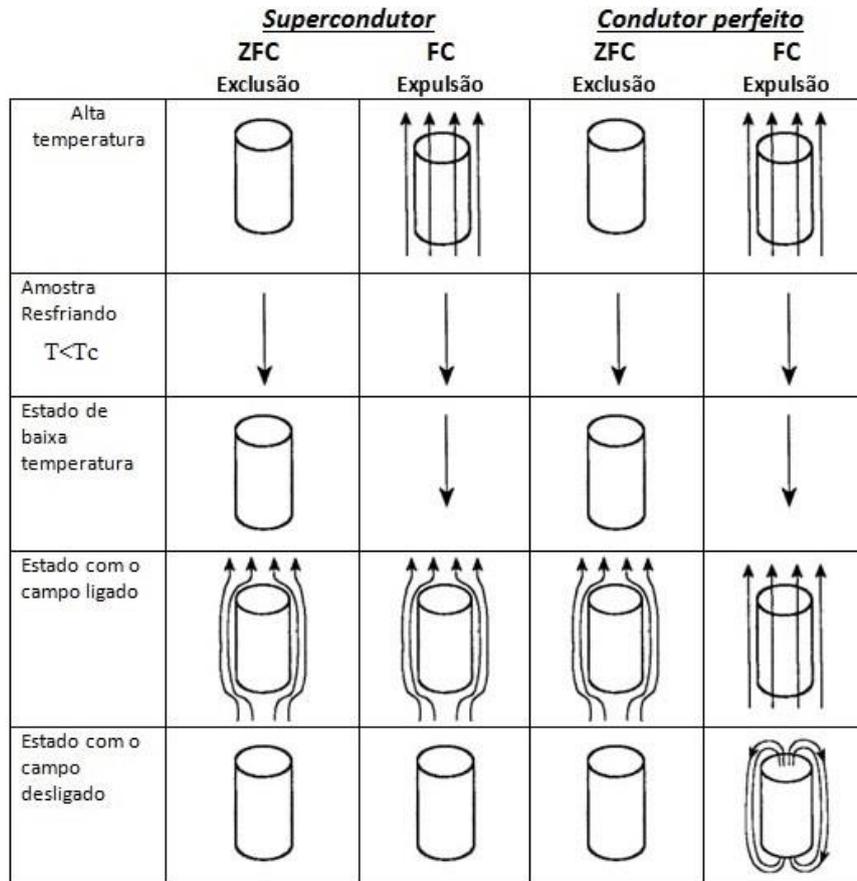
$$\vec{J}_{sh} = -\nabla \times \vec{M} \quad (2.5)$$

Logo, temos como consequência que, o rotacional de \vec{M} é devido a uma \vec{J}_{sh} , na qual esta corrente de blindagem gera um campo magnético no sentido contrário do campo aplicado, ocasionando, assim, a expulsão do campo magnético aplicado do interior do material, originando o fenômeno do Efeito Meissner, ou seja, o diamagnetismo perfeito.

Para demonstrar o diamagnetismo perfeito no material supercondutor, existem dois tipos de procedimentos, o primeiro é chamado de *Zero Field Cooling* (ZFC) e o segundo de *Field Cooling* (FC) (Figura 3) [1]. No primeiro caso o supercondutor no estado normal, ou seja, acima da T_c , é resfriado abaixo da T_c e só então é aplicado um campo magnético externo. Consecutivamente, este campo aplicado será excluído do seu interior, pois ao aplicar um campo magnético no material abaixo da T_c , o mesmo gerará uma corrente para cancelar o campo magnético aplicado, de tal forma a tornar o campo magnético no interior do material nulo.

No segundo caso, o supercondutor no estado normal é resfriado na presença de campo magnético. Neste caso o campo magnético penetra no material. Abaixo da T_c o campo magnético penetrado no material é expulso do seu interior, fenômeno chamado de efeito Meissner. Este efeito é o que difere o material supercondutor de um condutor perfeito, exatamente pelo fato de que, quando resfriado na presença de um campo magnético, o material supercondutor expulsa todo o fluxo magnético de seu interior e no condutor perfeito o mesmo continua penetrando na amostra.

Figura 3. Efeito do *zero fieldcooling* (ZFC) e *fieldcooling* (FC) no supercondutor sólido e cilíndrico (esquerda), e um condutor perfeito (direita).



Fonte: Poole Junior (2007) [1].

2.3 Descontinuidade do calor específico

O calor específico de um supercondutor apresenta uma anomalia em sua T_c , sendo esta a evidência experimental mais contundente da ocorrência de um fenômeno de transição de fase em T_c .

A dependência do calor específico com a temperatura pode ser escrito, em geral, de acordo com o modelo de Debye [1,11,14,15,16]:

$$C_n = \gamma T + AT^3, \quad (2.8)$$

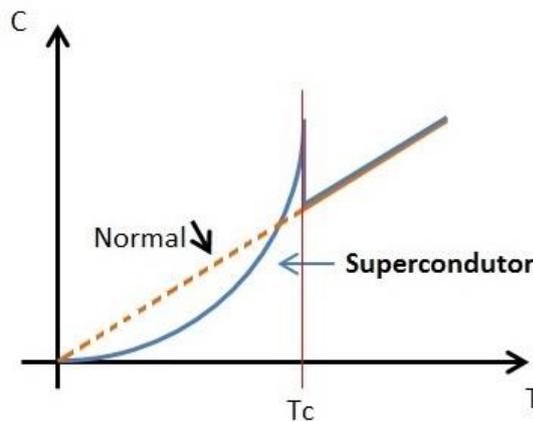
onde o termo linear deve-se à contribuição dos elétrons de condução e o termo cúbico às vibrações da rede cristalina (termo de Debye). No estado supercondutor e em temperaturas bem inferiores a T_c , o calor específico mostra um comportamento do tipo [12]

$$C \approx \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right).$$

Este comportamento é característico de um sistema que possui um intervalo proibido, de largura 2Δ , separando o estado fundamental dos estados excitados no espectro dos níveis de energia. Entretanto, é importante notar que o intervalo de energias proibidas nos supercondutores é de natureza totalmente distinta dos gaps da teoria de bandas eletrônicas. Na teoria de bandas o gap origina-se da interação dos elétrons de Bloch com o potencial periódico da rede cristalina. Em um supercondutor, o intervalo proibido ocorre em energias próximas ao nível de Fermi e resulta de um efeito de muitos corpos no gás de elétrons. As excitações de elétrons através do gap dá origem a um comportamento exponencial do calor específico no estado supercondutor em temperaturas bem inferiores a T_c . Tanto a experiência quanto a teoria mostram que a largura do gap é dependente da temperatura e se anula na T_c .

O supercondutor apresenta uma descontinuidade em seu calor específico, quando este transita do estado normal para o estado supercondutor, como apresenta a Figura 4. Esta transição é considerada de segunda ordem, pois tanto a energia livre de Gibbs como sua derivada com relação à temperatura são contínuas na T_c .

Figura 4. Representação esquemática do calor específico de um metal normal e um supercondutor. Note o salto característico no ponto de transição, que ocorre em supercondutores.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3. TEORIAS QUE DESCREVEM O COMPORTAMENTO DO SUPERCONDUTOR

3.1 Equações de London

Para explicar o efeito Meissner, como visto na seção 2.2, os irmãos London, em 1935 [1], propuseram uma teoria utilizando a eletrodinâmica e a mecânica clássica. Esta teoria foi o primeiro formalismo teórico de um supercondutor [17,18].

Para propor uma explicação para o efeito Meissner os irmãos London partiram do pressuposto de que o campo magnético aplicado em uma amostra supercondutora penetra apenas nas camadas superficiais, sendo no seu interior completamente nulo. O quanto este campo penetra na amostra foi caracterizado de λ_L denominado por profundidade de penetração de London [1,11].

Para descrever a teoria do efeito Meissner os irmãos London partiram do modelo de Drude para os metais, que descreve muito bem sua condutividade e levou em conta que os elétrons estão dispostos no material como um mar de elétrons, sem interagirem entre si, como na teoria cinética dos gases, por isso também são conhecidos como gás de elétrons.

Partindo desta ideia, os irmãos London propuseram um modelo que se baseia no chamado modelo de dois fluidos, o qual contém uma densidade de elétrons normais (n_n) e uma densidade de superelétrons responsáveis pela supercondutividade (n_s) [11]. Segundo a teoria de London, os superelétrons não estão sujeitos às leis de Ohm e quando submetidos a um campo elétrico são acelerados sem dissipação de energia, de acordo com a equação de movimento presente na equação (3.1).

A força resultante que atua nos elétrons supercondutores é dada pela 2ª Lei de Newton e esta é igual à força elétrica [15-17]:

$$\vec{F} = m^* \frac{d\vec{v}_s}{dt} = e^* \vec{E} \quad (3.1)$$

onde m^* , e^* e \vec{v}_s são respectivamente a massa, a carga e a velocidade dos portadores supercondutores.

Expressando a velocidade \vec{v}_s em termos da densidade de corrente elétrica:

$$\vec{J}_s = n_s \vec{v}_s e^* \quad (3.2)$$

substituindo a equação (3.2) em (3.1), temos a seguinte equação:

$$\frac{d\vec{J}_s}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{E} \quad (3.3)$$

Esta é conhecida como a primeira equação de London, onde a densidade local de elétrons supercondutores gera uma corrente de blindagem.

Aplicando o rotacional em ambos os lados da equação (3.3):

$$\frac{d(\nabla \times \vec{J}_s)}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} (\nabla \times \vec{E}) \quad (3.4)$$

Lembrando que na lei de Faraday temos: $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ e na lei de Ampère $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_s$. Aplicando estas duas leis obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\left(\frac{1}{\mu_0} \right) (\nabla \times \nabla \times \vec{B}) + \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{B} \right) = 0 \quad (3.5)$$

Da equação acima (3.5) obtemos a segunda equação de London:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} + \frac{n_s e^{*2} \mu_0}{m^*} \vec{B} = 0. \quad (3.6)$$

Esta é a mais famosa das equações da teoria de London, e que caracteriza a eletrodinâmica dos supercondutores, diferenciando-os de hipotéticos condutores perfeitos. A escolha da solução representada pela equação (3.6) justifica-se simplesmente porque ela conduz ao efeito Meissner.

Utilizando a seguinte identidade vetorial, $\nabla \times \nabla \times \vec{B} = -\nabla^2 \vec{B} + \nabla(\nabla \cdot \vec{B})$, na equação 3.6 e sabendo que pela lei de Gauss $\nabla \cdot \vec{B} = 0$, temos:

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{\mu_0 \vec{B}}{\lambda_L^2} = 0 \quad (3.7)$$

onde definimos o parâmetro

$$\lambda_L = \left(\frac{m^*}{n_s \mu_0 e^{*2}} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

O parâmetro λ_L é conhecido como *comprimento de penetração de London* e mede o quanto o campo magnético penetra no interior do material.

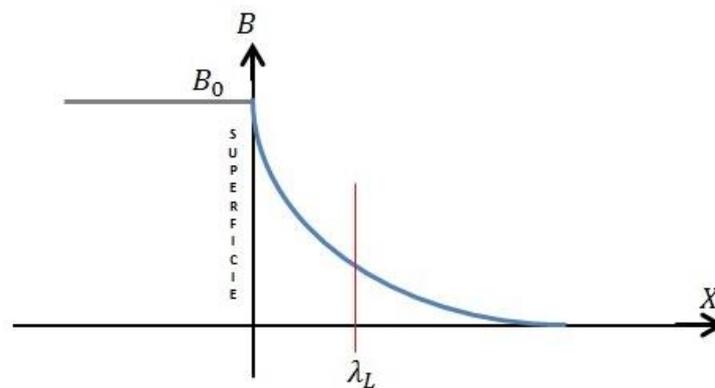
A solução da equação diferencial (3.7) é dado por:

$$\vec{B} = \vec{B}_0 e^{-x/\lambda_L} \quad (3.9)$$

e mostra que o campo de indução magnética é atenuado no interior do material supercondutor. O campo magnético externo de amplitude B_0 decai exponencialmente à medida que penetra na amostra supercondutora. Isto explica, de maneira satisfatória, a exclusão das linhas de campo magnético no interior do material supercondutor, que é o efeito Meissner [19].

Fora do material o campo de indução magnética é o campo B_0 . Dentro do material ele decai exponencialmente de um valor B_0 até desaparecer por completo [19].

Figura 5. Representação do decaimento de um campo de indução magnética em um material no estado supercondutor.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2 Propriedades termodinâmicas do supercondutor

A teoria de Ginzburg-Landau (GL) está estruturada na teoria termodinâmica de Landau para transições de fase de segunda ordem e também nas mudanças de simetria de um corpo. Entende-se por mudanças de simetria a transformação que um corpo sofre, como por exemplo, a transformação de fase na qual um sólido passa a ser líquido [15,20, 21].

Nas transições de fases existem dois tipos: a de primeira e a de segunda ordem. Na de primeira ordem há uma mudança abrupta de um estado para outro, e que é caracterizado por Ehrenfest [1], ou seja, uma descontinuidade na primeira derivada de um potencial termodinâmico adequado. Já na transição de fase de segunda ordem, o corpo passa de um estado para o outro de forma contínua e sua segunda derivada do potencial termodinâmico é descontinua, assim, em tal mudança, não existe um calor latente de transição [15,16].

Quando um material passa do seu estado normal para o estado supercondutor, na ausência de campo magnético, ocorre uma transição de segunda ordem. Neste caso, os elétrons de materiais supercondutores como nióbio, quando no estado normal, apresentam um comportamento metálico. No entanto quando se reduz a temperatura abaixo da T_c os elétrons assumem uma nova propriedade e passam a interagir atrativamente mediados pelos fônons da rede [1,11,15,16]. Como a transição entre o estado normal e supercondutor é uma transição de segunda ordem, pode-se aplicar a teoria geral de Landau das transições de fase de segunda ordem. Para obter as equações, escrevemos a energia do estado supercondutor na presença de um campo magnético aplicado. Será usada a energia livre de Gibbs (G) que representa a energia total que um sistema termodinâmico tem disponível para execução de trabalho útil. Esta é determinada pela diferença da entalpia e da energia devida à entropia [8,15-17].

O trabalho para que o supercondutor expulse o fluxo magnético de seu interior é dado pela equação (3.10):

$$dw = \vec{H}d\vec{B} \quad (3.10)$$

como a indução magnética é dada por $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ o trabalho será dado por:

$$dw = \mu_0\vec{H}d\vec{H} + \mu_0\vec{H}d\vec{M} \quad (3.11)$$

$$dw = d\left(\frac{1}{2}\mu_0\vec{H}^2\right) + \mu_0\vec{H}d\vec{M} \quad (3.12)$$

O primeiro termo da equação (3.12) corresponde ao trabalho que está associado à variação do campo H , ou seja, para variar o campo é necessário a realização de trabalho, o segundo termo corresponde ao trabalho magnético para magnetizar a amostra.

A seguir, será obtida a variação da energia livre de Gibbs de um material supercondutor, para isso vamos lidar com quantidades termodinâmicas. Deste modo a energia livre de Gibbs pode ser dada:

$$G = U - TS + pV - \mu_0 \vec{H} \vec{M} \quad (3.13)$$

Ao derivar a equação 3.13, temos:

$$dG = dU - TdS - SdT + Vdp + pdV - \mu_0 \vec{H} d\vec{M} - \mu_0 \vec{M} d\vec{H} \quad (3.14)$$

Utilizando a primeira lei da termodinâmica para um processo reversível, para que seja substituída na derivada da energia livre de Gibbs, temos expressa a conservação de energia interna, dU , e pode ser escrita em termos da temperatura T , entropia S , \vec{H} e magnetização do material \vec{M} como segue:

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 \vec{H} d\vec{M} \quad (3.15)$$

substituindo a equação (3.15) na (3.14) temos:

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 \vec{M} d\vec{H} \quad (3.16)$$

Fixando T e p , ou seja, $dp = 0$ e $dT = 0$, temos:

$$dG = -\mu_0 \vec{M} d\vec{H} \quad (3.17)$$

Integrando a equação (3.17), obtemos:

$$G(H) - G(0) = -\mu_0 \int_0^H \vec{M}(\vec{H}) d\vec{H} \quad (3.18)$$

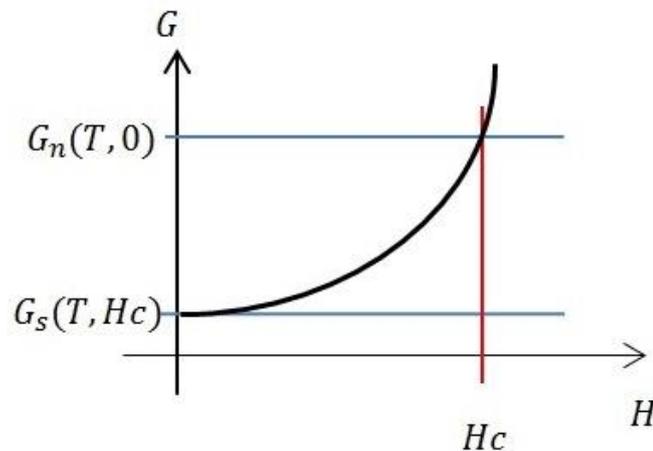
Para um supercondutor, onde $\vec{M} = -\vec{H}$

$$G_s(H) - G_n(0) = \frac{\mu_0}{2} H^2 \quad (3.18)$$

A equação 3.18, nos mostra a variação da energia livre de Gibbs com o campo aplicado e sem o campo aplicado. Observamos que a densidade da energia magnética $\frac{\mu_0}{2}H^2$ é independente da temperatura, pois para obter este resultado tivemos que fixar a temperatura em um valor constante. Contudo observa-se também que a aplicação do campo magnético penaliza mais o estado supercondutor do que o estado normal.

A seguir será determinada a entropia do sistema supercondutor, na qual se leva em consideração um campo H_c e a energia livre de Gibbs em função da temperatura, como ilustrado na Figura 6. Será analisado o ponto em que $G_s(T, H_c) = G_n(T, 0)$, sendo que G_s corresponde à energia livre de Gibbs de um material na fase supercondutora e o G_n corresponde a do material na sua fase normal confirmando assim, que há de fato uma relação entre a supercondutividade e o magnetismo [19].

Figura 6. Energia livre de Gibbs para um material supercondutor do tipo 1, no qual a supercondutividade é abruptamente destruída quando a força do campo magnético ultrapassa um valor crítico H_c , obtendo o ponto que de forma $G_s(T, H_c) = G_n(T, 0)$.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

Para o caso em que a energia livre de Gibbs do estado supercondutor depende somente do campo magnético aplicado e da temperatura, podemos determinar a entropia de um material supercondutor partindo da energia livre, equação 3.19:

$$G_s(T, H_c) - G_n(T, 0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad (3.19)$$

De acordo com Oliveira [15], a definição de entropia é dada pela seguinte equação:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,H} \quad (3.20)$$

Tomando a derivada da equação (3.19):

$$\left(\frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_{p,H} - \left(\frac{\partial G_n}{\partial T} \right)_{p,H} = \frac{1}{2} \mu_0 \left(\frac{\partial}{\partial T} (H_c^2) \right)_{p,H} \quad (3.21)$$

Substituindo a equação 3.20 em 3.21, obtemos:

$$S_n - S_s = \frac{1}{2} \mu_0 \frac{\partial}{\partial T} H_c^2 \quad (3.22)$$

que pode ser reescrita como:

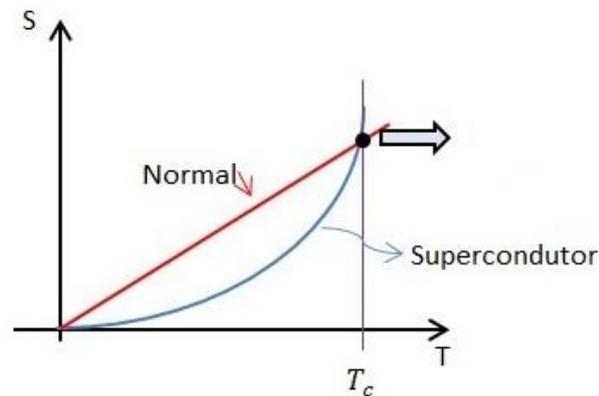
$$S_n - S_s = \frac{\mu_0}{2} 2H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{p,H} \quad (3.23)$$

e finalmente, como resultado, obtêm-se a variação da entropia de um material normal por um supercondutor:

$$S_n - S_s = \mu_0 H_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{p,H} \quad (3.24)$$

A equação 3.24 nos permite concluir que a entropia do estado supercondutor é menor do que a entropia do estado normal, portanto podemos dizer que os elétrons no estado supercondutor são mais ordenados do que no estado normal. Além do mais, na Figura 7, podemos observar que no ponto T_c , temos que $S_n(T = T_c) = S_s(T = T_c)$, ou seja, no momento em que o material normal está se tornando supercondutor a entropia é a mesma.

Figura 7. Entropia para um metal normal e um material supercondutor.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

3.2.1 Calor específico de um material supercondutor

O calor latente de uma transição de fase é definido como:

$$L = T(S_n - S_s), \quad (3.25)$$

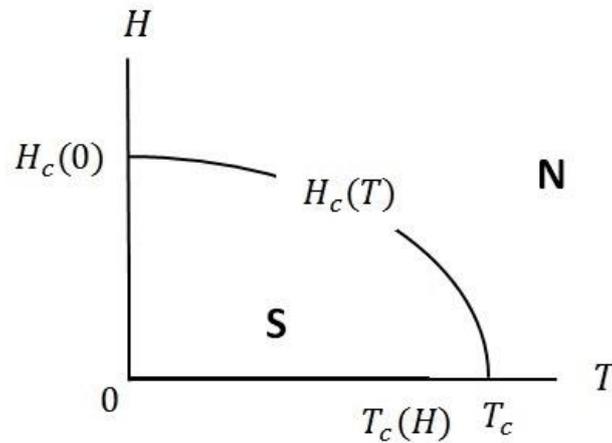
onde T é a temperatura, S_n é a entropia do material no estado normal e S_s corresponde à entropia do material no estado supercondutor [15,17]. Portanto, a transição normal-supercondutora, utilizando a equação 3.24, está associada a um calor latente:

$$L = -\mu_0 H_c \frac{\partial H_c}{\partial T}. \quad (3.26)$$

A existência de calor latente implica que a transição de fase de um supercondutor do tipo I, na presença de um campo magnético, é uma transição de primeira ordem. Num diagrama H - T a fase supercondutora e normal são separadas por uma linha, como é esquematizado na Figura 8.

Também na Figura 8, observa-se que a derivada dH_c/dT é sempre negativa, de modo que L é sempre positivo. Em T_c , porém, $H_c = 0$, dH_c/dT é finita e, portanto, $L = 0$. Isto significa que em campo magnético nulo a transição normal-supercondutor é de 2ª ordem. No entanto, para $T < T_c$, a transição pode ocorrer na presença de um campo H e assim temos transição de primeira ordem.

Figura 8. Gráfico H_c por T_c para um material supercondutor do tipo 1.



Fonte: Pureur (2005) [17].

A seguir será determinada a diferença entre os calores específicos das fases supercondutoras e normal. Para isto, será necessário derivar a equação 3.23 com relação a temperatura e utilizar a definição do calor específico $C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)$. Logo temos a diferença entre os calores específicos:

$$C_n - C_s = -\mu_0 T \frac{\partial}{\partial T} \left(H_c \frac{\partial H_c}{\partial T} \right) \quad (3.27)$$

$$C_n - C_s = -\mu_0 T \left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right] \quad (3.28)$$

Ou

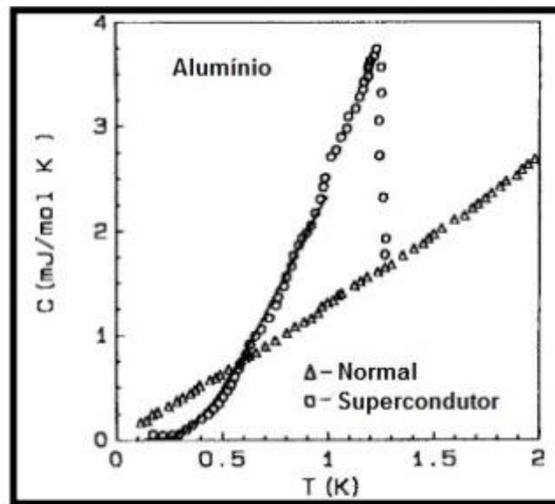
$$C_s - C_n = \mu_0 T \left[\left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 + H_c \frac{\partial^2 H_c}{\partial T^2} \right] \quad (3.29)$$

para $T = T_c$, temos:

$$C_s(T_c) - C_n(T_c) = \mu_0 T_c \left(\frac{\partial H_c}{\partial T} \right)_{T=T_c}^2 \quad (3.30)$$

A equação 3.30 é conhecida como fórmula de Rutger [1], ela fornece o salto no calor específico observado experimentalmente em T_c como de acordo com a Figura 9.

Figura 9. Descontinuidade do calor específico de uma amostra de Al ao atingir T_c em comparação com o calor específico no estado normal.



Fonte:Ref. [22].

3.3 Teoria BCS

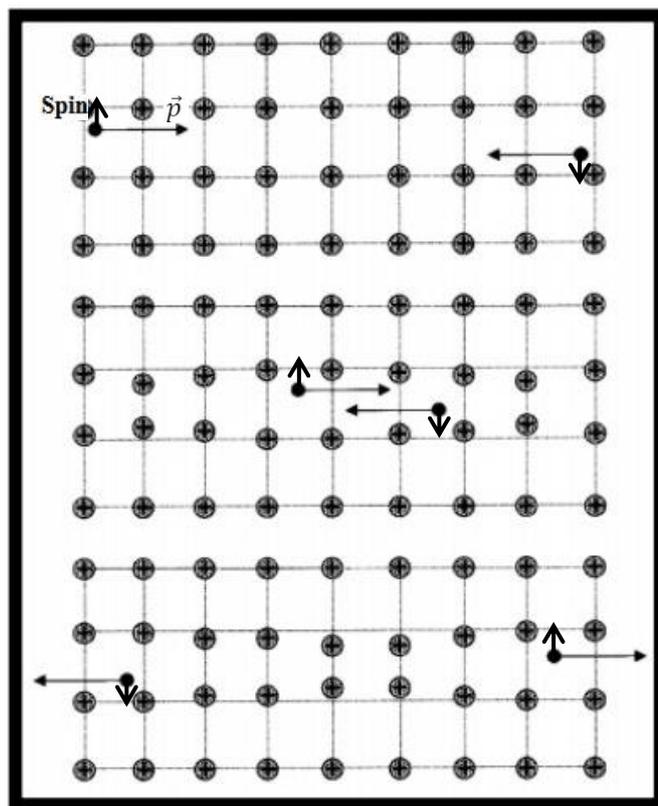
A seguir será apresentada, de forma sucinta, a teoria que explica satisfatoriamente a supercondutividade dos supercondutores do tipo 1. Esta teoria, formulada graças ao trabalho de John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer, tem como alicerce a formação de pares de elétrons através de interações com oscilações da rede cristalina, os fônons.

Em 1950 Fröhlich demonstrou que a interação elétron-fônon poderia ocasionar uma ligação entre dois elétrons. Logo depois da hipótese pioneira de Fröhlich, Bardeen desenvolveu uma teoria semelhante, mostrando que o elétron muda seu comportamento em decorrência da sua interação com os fônons da rede cristalina. Antes da hipótese de Fröhlich e de Bardeen imaginava-se que a interação entre dois elétrons deveria ser sempre repulsiva em virtude da repulsão coulombiana. Tal atração parece contradizer os conceitos fundamentais da eletricidade, onde dois portadores de cargas iguais se repelem.

Para a elaboração da teoria BCS Cooper demonstrou que sob certas condições o gás de Fermi (formado pelos elétrons normais) torna-se instável possibilitando a formação de pares de elétrons ligados, hoje conhecidos como pares de Cooper.

A formação dos pares de Cooper surge da seguinte forma. Sejam dois elétrons viajando pela rede cristalina constituída por íons positivos. Como estes íons não são rigidamente ligados à rede, pode ocorrer uma ligeira distorção da mesma (os íons se deslocam de sua posição de equilíbrio) provocada pela atração coulombiana entre os elétrons e os íons situados nas vizinhanças imediatas. Os elétrons se cruzam num intervalo de tempo menor que o intervalo de tempo de relaxação da rede, deste modo, eles são atraídos para a região onde existe um potencial positivo; esta atração poderá superar a repulsão coulombiana entre os elétrons, produzindo uma atração efetiva entre eles. Portanto, trata-se de uma interação mediada pelo deslocamento da rede cristalina e retardada no tempo, conforme a Figura 10, mas suficiente para formar pares de elétrons, ou seja, pares de Cooper [2,21,17].

Figura 10. Formação dos pares de Cooper, onde dois elétrons de spins opostos se ligam formando um par com spin zero além de apresentarem momentos opostos também.



Fonte: Modificado Ref. [22].

3.4 Equações de GL

Em 1950 os físicos soviéticos Ginzburg e Landau desenvolveram uma teoria fenomenológica cujo principal objetivo era explicar o comportamento dos supercondutores na

presença de campos magnéticos. Esta teoria tem sua origem na teoria de transição de fase de segunda ordem desenvolvida por Landau e descreve o estado supercondutor por uma função de onda [1]:

$$\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})| \exp(i\theta) \quad (3.31)$$

Na equação 3.31 θ é a fase da função de onda, no qual o módulo quadrado da função de onda, $|\psi|^2$, corresponde à densidade dos elétrons supercondutores (n_s), também chamados de superelétrons. A massa e a carga desses superelétrons são respectivamente $m_s = 2m_e$ e $q_s = 2e$ onde m_e é a massa do elétron e e a sua carga. Pela teoria de Ginzburg-Landau (GL), obtêm-se duas equações fundamentais pelas quais são explicados vários aspectos da supercondutividade.

Pode-se obter as equações de GL escrevendo as energias do estado supercondutor na presença de um campo magnético aplicado. Para obtê-las será necessário usarmos a energia livre de Gibbs, (equação 3.32), a qual representa a energia total que um sistema termodinâmico tem disponível para a execução de trabalho útil. Entretanto, alguns autores descrevem o estado supercondutor pela energia livre de Helmholtz, equação 3.33. Nas duas notações a entropia é variada até ser atingido o valor mínimo das respectivas energias [1].

$$G = H - TS \quad (3.32)$$

$$(3.33)$$

$$F = U - TS$$

Na equação 3.32, $H = U + W$ é a entalpia, U é a energia interna, W é o trabalho, T é a temperatura e S é a entropia.

Com o processo de minimização de energia total do estado supercondutor as equações GL independem da energia livre escolhida [1]. Assim, a energia livre do estado supercondutor é dada por [20]:

$$G_s = G_n + \frac{1}{V} \int \left\{ \left[\frac{1}{2m_s} (-i\hbar\nabla - e_s\vec{A})\psi^* \cdot (i\hbar\nabla - e_s\vec{A})\psi \right] + \frac{1}{2\mu_0} \vec{B}^2(\mathbf{r}) - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M} \right. \quad (3.34) \\ \left. + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 \right\} d^3(\mathbf{r})$$

onde G_s é a energia livre supercondutora, G_n é a energia livre do estado normal, $\frac{1}{2\mu_0}\vec{B}^2(\mathbf{r})$ e $\mu_0\vec{H}\cdot\vec{M}$ são respectivamente as energias magnéticas devidas ao campo penetrado e a energia referente ao trabalho da magnetização responsável pela expulsão do campo; $\alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4$ é a energia do condensado onde α e β são constantes fenomenológicas. O termo $\left[\frac{1}{2m_s}(-i\hbar\nabla - e_s\vec{A})\psi^* \cdot (i\hbar\nabla - e_s\vec{A})\psi\right] d^3(\mathbf{r}) = \int \frac{1}{2m_s}\psi^*\hat{p}^2\psi d^3(\mathbf{r})$ é o valor esperado da energia cinética mecânico-quântico de uma partícula carregada, cujo operador do momento eletromagnético é obtido através da lagrangeana:

$$L = T - U = \frac{1}{2}m_s\dot{\mathbf{r}}^2 - e_s\dot{\mathbf{r}}\vec{A} \quad (3.35)$$

onde na equação (3.35) $\dot{\mathbf{r}} = \frac{d\mathbf{r}}{dt}$, T é a temperatura e U é a energia interna. Utilizando a equação de Lagrange para obter o momento, temos:

$$\frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{r}}} = \vec{P} = m_s\dot{\mathbf{r}} - e_s\vec{A} \quad (3.36)$$

e o momento (\vec{P}) é dada por:

$$\vec{P} = m_s\dot{\mathbf{r}} - e_s\vec{A} \Rightarrow -i\hbar\nabla - e_s\vec{A} \quad (3.37)$$

onde m_s , e_s e \vec{A} são respectivamente, massa do superelétrons, carga do superelétrons e potencial vetor.

De forma a construir a primeira equação de Ginzburg-Landau (GL), devemos levar em consideração as regiões de supercondutividade perfeita, na qual se expulsa completamente o campo aplicado de seu interior, $\vec{B} = 0$ e, portanto, $\vec{H} = -\vec{M}$. Sendo assim, o estado supercondutor ocorre como uma forma de minimizar a energia do sistema, logo a equação (3.33) pode ser minimizada com relação ao parâmetro de ordem e também com relação ao potencial vetor [1]. Inicialmente, fazendo a minimização da energia livre com relação ao parâmetro de ordem, ou seja, fazendo uma derivada funcional $\frac{\partial G_s}{\partial \psi}$ e igualando a zero,

determinamos a energia livre do sistema. Para que a energia livre seja calculada, utilizamos os métodos variacionais, onde a derivada funcional é descrita através da equação de Euler-Lagrange:

$$\frac{\delta F(y, y', x)}{\delta y} = \frac{\partial F}{\partial y} - \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial F}{\partial y'} \right) = 0 \quad (3.38)$$

na equação 3.38, $y' = \frac{dy}{dx}$.

Fazendo a correspondência da equação 3.38 em termos de $\frac{\delta G_s}{\delta \psi^*}$ temos:

$$\frac{\delta G}{\delta \psi^*} = \frac{\partial G}{\partial \psi^*} - \frac{d}{dr} \left(\frac{\partial G_s}{\partial \psi^{*r}} \right) \quad (3.39)$$

onde $\psi^{*r} = \frac{d\psi^*}{dr}$. Como as energias magnéticas independem de ψ^* , a expressão da energia livre fica:

$$G_s = \left[\frac{1}{2m_s} (-i\hbar\nabla - e_s\vec{A})\psi^* \times (i\hbar\nabla - e_s\vec{A})\psi \right] + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 \quad (3.40)$$

substituindo (3.40) em (3.39) temos a primeira equação de GL

$$\frac{1}{2m_s} (-i\hbar\nabla - e_s\vec{A})^2 \psi + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (3.41)$$

Esta equação nos fornece a forma da função $\psi(\vec{r})$, ou $n_s(\vec{r})$. Portanto, minimizar a energia livre de Ginzburg-Landau é a forma de se obter a equação que irá fornecer a função que descreve o estado supercondutor.

A segunda equação GL pode ser obtida de forma semelhante à primeira equação (3.41), contudo, a energia livre deve ser minimizada com respeito ao potencial vetor.

Devemos lembrar que, por não existir monopólos magnéticos, o divergente do campo de indução é nulo. Assim, podemos definir \vec{B} como o rotacional de um vetor qualquer, já que o divergente de qualquer rotacional é nulo. Então, a este vetor chamamos de potencial vetor.

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0$$

$$\nabla \cdot (\nabla \times \vec{v}) = 0$$

$$\vec{B} = \nabla \times \vec{A} \quad (3.42)$$

Com o potencial vetor reescrevemos a equação (3.38) de acordo com a (3.42) que fica:

$$\frac{\delta G_s}{\delta \vec{A}} = \frac{\partial G_s}{\partial \vec{A}} - \nabla \times \left(\frac{\partial G_s}{\partial \vec{A}'} \right) = 0 \quad (3.43)$$

Onde $\vec{A}' = \nabla \times \vec{A}$.

Substituindo os demais termos de (3.33) em (3.42) temos a segunda equação da GL.

$$\nabla \times \nabla \times \vec{A} + \frac{1}{2m_s} (i\hbar e_s)(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{e_s^2}{m_s} \vec{A} |\psi|^2 = 0 \quad (3.44)$$

onde o termo da energia cinética é resolvido utilizando a regra do produto; ($\nabla \times \nabla \times \vec{A} = \nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_s$) sendo assim a equação (3.33) fica:

$$\mu_0 \vec{J}_s = -\frac{1}{2m_s} (i\hbar e_s)(\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e_s^2}{m_s} \vec{A} |\psi|^2. \quad (3.45)$$

Assim, a teoria GL é composta por duas equações fundamentais que estão em função do parâmetro de ordem e do potencial vetor. Com elas é possível extrair vários parâmetros supercondutores e descrever efeitos desse estado [1,21].

Em 1959 foi demonstrado que a GL é um caso da teoria BCS, ou seja, para valores de temperatura próximo a T_c . A teoria GL é de certa forma simples, porém muito ampla, abrangendo inúmeros aspectos da supercondutividade podendo ainda ser aplicada na dinâmica não linear e até à cosmologia.

3.5 Comprimento de coerência (ξ)

Para ser determinado o comprimento de coerência será necessário analisar dois casos nos quais não se têm influência do potencial vetor \vec{A} , ou seja, $\vec{A} = 0$. Iniciaremos analisando um caso no qual se tem uma homogeneidade do parâmetro de ordem em toda a amostra ($\nabla^2 \psi = 0$). A ausência de gradiente corresponde a uma região no interior de um supercondutor, onde a densidade de superelétrons não varia com a posição [1].

Integrando a equação (3.34), temos a densidade de energia livre de Gibbs G_s do supercondutor:

$$G_s = G_n + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 \quad (3.46)$$

nestas condições, a segunda equação GL se anula, contudo, a primeira equação fica:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (3.47)$$

A equação (3.47) tem uma solução na qual, $\psi = 0$, que corresponde ao estado normal e outra solução para a região supercondutora, onde $\alpha < 0$ e $T < T_c$, deste modo temos:

$$|\psi|^2 = \frac{-\alpha}{\beta} = \frac{|\alpha|}{\beta} \quad (3.48)$$

Usando as aproximações, citadas em Poole Junior [1], onde $\alpha(T) \approx \alpha_0 \left[\frac{T}{T_c} - 1 \right]$ e de $\beta(T) \approx \beta_0$ temos:

$$|\psi|^2 = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (3.49)$$

Substituindo $|\psi|^2 = \eta_s^*$, temos:

$$\eta_s^* = \frac{\alpha_0}{\beta_0} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (3.50)$$

Pode-se dizer da equação (3.50) que a densidade dos superelétrons depende de quão abaixo de T_c o supercondutor se encontra. Quando $T \approx T_c$ a dependência é linear com a temperatura. Sendo que para baixa temperatura, próximo de 0 K, $|\psi|^2$ desvia da linearidade.

Quando as expressões para ψ das equações 3.48 e 3.49 são substituídas na equação 3.46, obtemos, respectivamente, duas equações que representam a energia livre de Gibbs [1,20],

$$G_s = G_n - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha^2}{\beta} \right), \quad (3.51)$$

$$G_s = G_n - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha_0^2}{\beta_0} \right) \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^2. \quad (3.52)$$

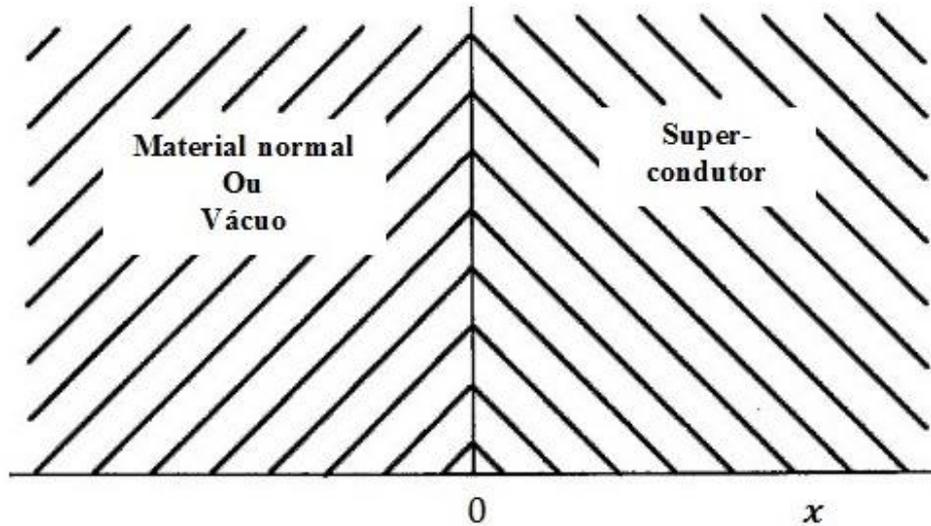
As equações 3.51 e 3.52 finalizam o primeiro caso, onde a variação da energia livre de Gibbs é proporcional a energia de condensação por unidade de volume de superelétrons $\left[\frac{1}{2} \left(\alpha^2 / \beta \right) \right]$, ou seja, é a energia necessária para a transformação de elétrons normais para o estado de superelétrons.

Para o segundo caso, no qual será considerado o potencial vetor nulo ($\vec{A} = 0$) e $\psi \neq 0$. Supondo então que a fase seja constante e o parâmetro de ordem real, logo a primeira equação de GL fica com a forma de uma equação diferencial parcial de segunda ordem:

$$\frac{-\hbar}{2m_s} \nabla^2 \psi + \alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi = 0 \quad (3.53)$$

Considerando um caso unidimensional, como ilustrado na Figura 11, temos a região da direita, $x > 0$, preenchida com um supercondutor e a para $x < 0$, tem-se vácuo ou um material normal. Em $x = 0$ temos a interface destas duas regiões. [1,21].

Figura 11. Interface entre um material normal a esquerda ($x < 0$) e um supercondutor na direita ($x > 0$).



Fonte: Poole Junior (2007) [1].

Como ψ é uma função de \vec{r} , o Laplaciano da equação (3.53) em coordenadas cartesianas unidimensional, fica:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \mathbf{i} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \mathbf{j} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \mathbf{k} = \frac{d^2}{dx^2} \mathbf{i} \quad (3.54)$$

Reescrevendo a equação (3.53) temos:

$$\frac{-\hbar^2}{2m_s} \frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi = 0 \quad (3.556)$$

Fazendo a mudança de variável,

$$\psi = \left(\frac{|\alpha|}{\beta} \right)^{1/2} f \quad (3.56)$$

e substituindo a equação (3.56) na equação (3.55) temos:

$$\frac{\hbar^2}{2m_s|\alpha|} \frac{d^2f}{dx^2} + f(1 - f^2) = 0 \quad (3.57)$$

Introduzimos uma variável adimensional, η :

$$\eta = \frac{x}{\xi} \quad (3.58)$$

$$\text{Onde } \xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m_s|\alpha|} \quad (3.59)$$

Logo, a equação (3.57) fica:

$$\xi^2 \frac{d^2 f}{d\eta^2} + f(1 - f^2) = 0 \quad (3.60)$$

A equação (3.60) é uma equação diferencial ordinária não linear de segunda ordem, cujas soluções temos: $f = 0$ que se refere à interface ou estado normal, e $f = 1$ ao estado supercondutor.

O termo ξ da equação (3.59) é o comprimento característico e indica a extensão na qual ψ pode variar consideravelmente. Assim, este é denominado por comprimento de coerência.

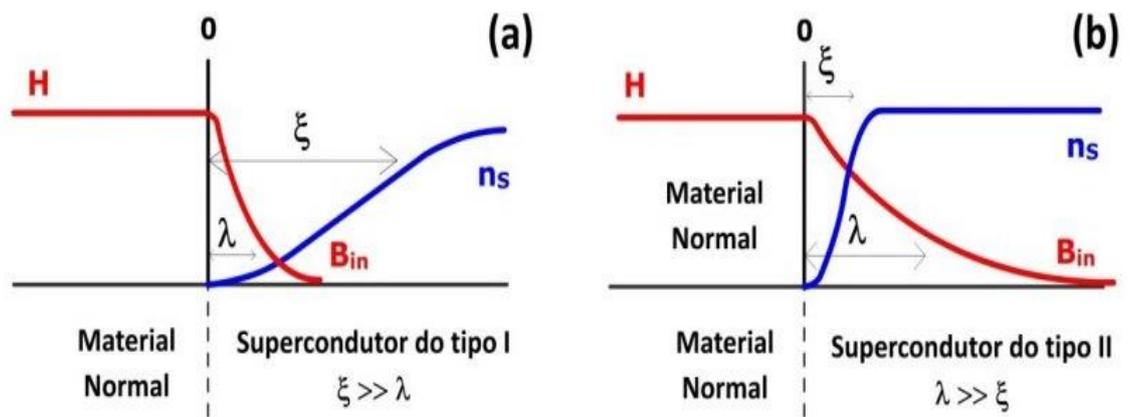
3.6 Supercondutor do Tipo I e Tipo II

As principais características que identificam o supercondutor do tipo I ou do tipo II são o λ_L (*profundidade de penetração*) e ξ (*comprimento de coerência*). Foi Abrikosov, em 1957, que a partir de um trabalho utilizando a teoria de Ginzburg-Landau, mostrou que em certas condições o fluxo de campo magnético no interior do supercondutor apresenta dois tipos distintos de comportamento. Neste sentido, Abrikosov determinou então κ , que é o parâmetro de Ginzburg-Landau, dado pela razão entre a profundidade de penetração e o comprimento de coerência, $\kappa = \frac{\lambda_L(T)}{\xi(T)}$.

Quando ξ for maior do que λ_L ou $\kappa < \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$, a energia superficial é positiva. Isso significa que a fase homogênea possui uma energia menor do que a fase mista, dessa forma, o material permanecerá supercondutor até um valor crítico para o campo magnético aplicado, a partir do qual ele irá para o estado normal. Esses supercondutores são chamados do tipo I. O comportamento de λ_L e ξ pode ser visto na Figura 12 (a). Portanto, nesse caso haverá apenas dois estados possíveis: o estado Meissner e o estado normal.

Quando ξ é menor do que λ_L ou $\kappa > \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$, a energia superficial é negativa. Isso significa que o supercondutor pode ter sua energia livre diminuída pelo surgimento espontâneo de regiões normais com fluxo magnético. A energia livre será menor maximizando a área superficial entre as duas fases, normal e supercondutora. Isso é alcançado através de regiões normais com um quantum de fluxo magnético distribuído ao longo do material. Para esses materiais há três estados possíveis: o estado Meissner, um estado supercondutor com regiões normais, denominado estado misto e, por fim, o estado normal. O comportamento de λ_L e ξ pode ser visto na Figura 12 (b) [11, 17, 24].

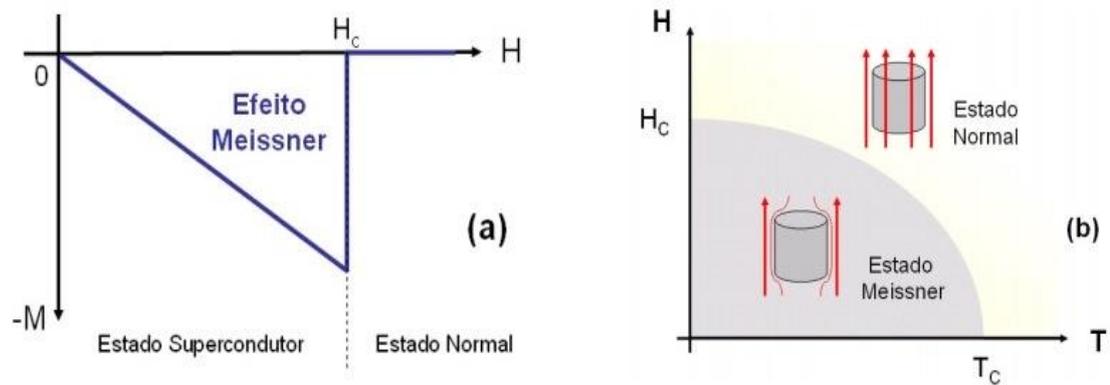
Figura 12. Diferença dos supercondutores do tipo I e do tipo II, correspondendo à dependência dos (λ_L, ξ) .



Fonte: Motta (2009) [24].

Os supercondutores do tipo I apresentam a característica de excluir totalmente o campo magnético aplicado de seu interior, caso atinja um valor de campo crítico H_c a supercondutividade é destruída e o material é levado ao estado normal, como está mostrado na Figura 13 (a). A Figura 13 (b) ilustra uma curva crítica que separa o estado supercondutor do estado normal e sua dependência com relação a H e T .

Figura 13. Curva característica do supercondutor do tipo I. (a) Curva de magnetização em função o campo aplicado. (b) Diagrama de fases esquemático dos supercondutores do tipo I.

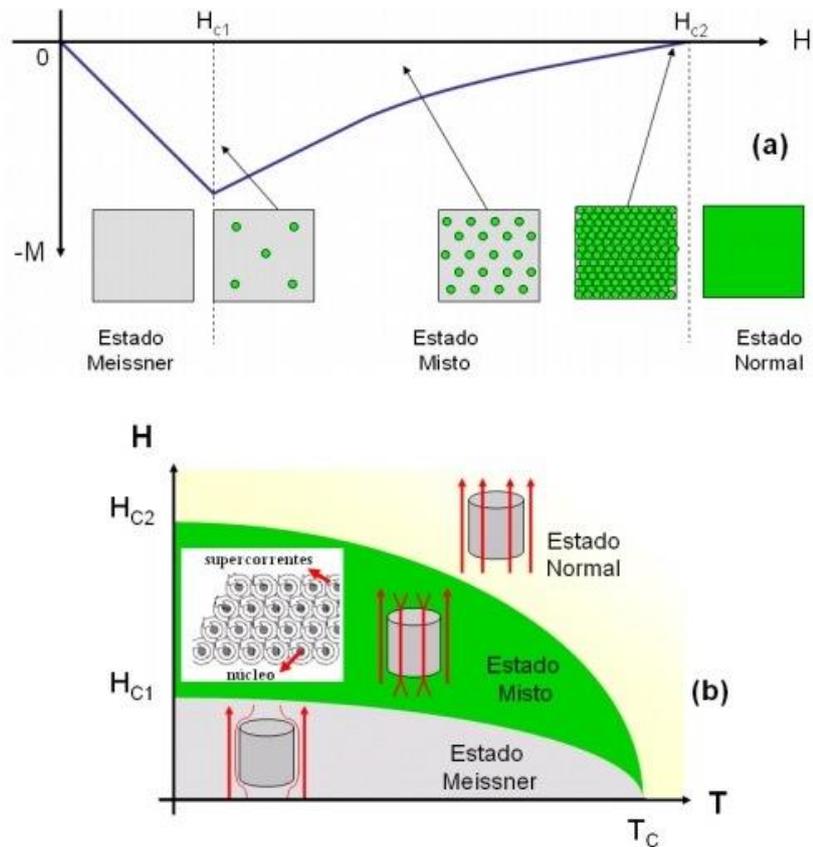


Fonte: Motta (2009) [24].

Diferentes dos supercondutores do tipo I, os do tipo II apresentam dois campos críticos, denominados por H_{c1} e H_{c2} (Figura 14). O efeito Meissner completo ocorre até o valor do campo H_{c1} , no entanto, acima de H_{c1} , o supercondutor encontra-se no estado misto, onde há a existência do estado normal e o estado supercondutor devido à penetração do fluxo magnético na forma de vórtices. Na Figura 14(a) é possível observar a magnetização dos supercondutores do tipo II, que não tem mais uma transição abrupta, mas suave devido à penetração de vórtices.

No estado misto o tamanho dos vórtices é da ordem de ξ , o volume supercondutor tende a zero e resulta em H_{c2} . Na Figura 14(b), ilustra os três estados básicos nesses materiais [11,24].

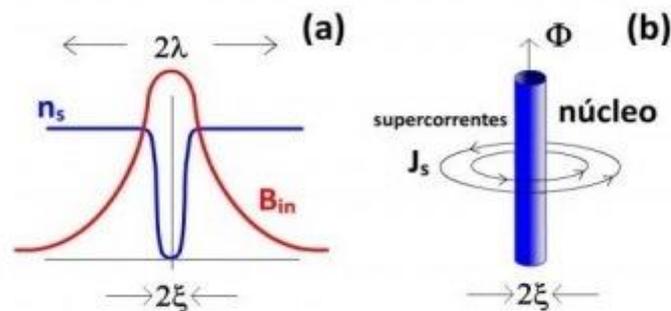
Figura 14. Curva característica do supercondutor do tipo II. (a) Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado. (b) Diagrama de fases esquemático dos supercondutores do tipo II.



Fonte: Motta (2009) [24].

Na região do estado misto a supercondutividade é parcialmente destruída, na qual aparece correntes denominadas correntes de blindagem compondo uma estrutura geométrica cilíndrica de diâmetro 2ξ denominada de vórtice (ver Figura 15)[11,24].

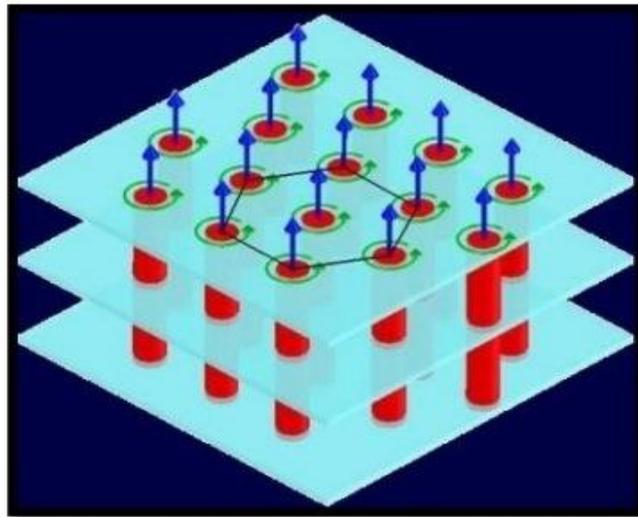
Figura 15. Representação dos vórtices. (a) Estrutura de um vórtice utilizando os parâmetros da supercondutividade (λ, ξ). (b) Como está atribuída a supercorrente em volta do núcleo.



Fonte: Motta (2009) [24].

Os vórtices podem ser pensados como tubos muito longos, orientados paralelamente à direção das linhas de indução do campo aplicado. Em volta desses tubos circulam supercorrentes de blindagem que impedem que o campo magnético contido em seu núcleo se espalhe pelo supercondutor. Neste estado, conhecido como estado misto, os vórtices interagem de forma repulsiva entre si e se distribuem em uma rede regular denominada de rede de Abrikosov [4]. Alexei Abrikosov descobriu que o arranjo da rede é hexagonal, conforme está demonstrado na Figura 16.

Figura 16. Fluxo do campo magnético circundadas pelas correntes de supercondução formando a rede hexagonal de Abrikosov [17].

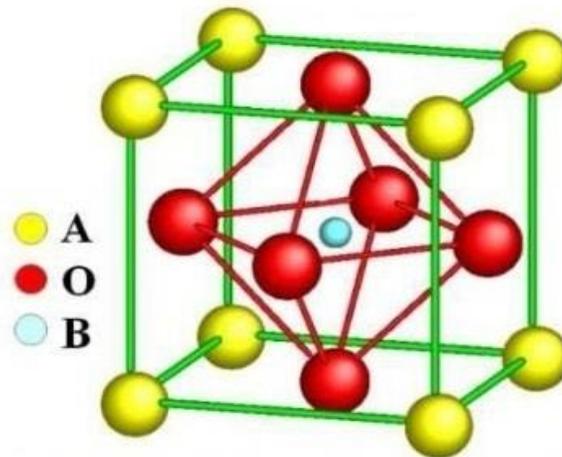


Fonte: Lima (2013) [22].

O BSCCO

O composto BSCCO, descoberto em 1988 por Hiroshi Maeda et al., tem esse nome devido à sua composição Bi, Sr, Ca, Cu e O, que se destacou na comunidade científica por não conter elementos terras raras e, portanto, de menor custo de produção [16]. O “bisco”, assim chamado, contém uma estrutura conhecida como *perovskita*, que possui a fórmula química dada por ABO_3 . De acordo com a literatura, os átomos A e B são cátions metálicos e O são ânions não metálicos (Figura 17) [17].

Figura 17. Célula unitária da estrutura perovskita, onde o Sr^{2+} representa os cátions A, os cátions B são representados por Cu^{2+} e O é o ânion de oxigênio O^{2-} .

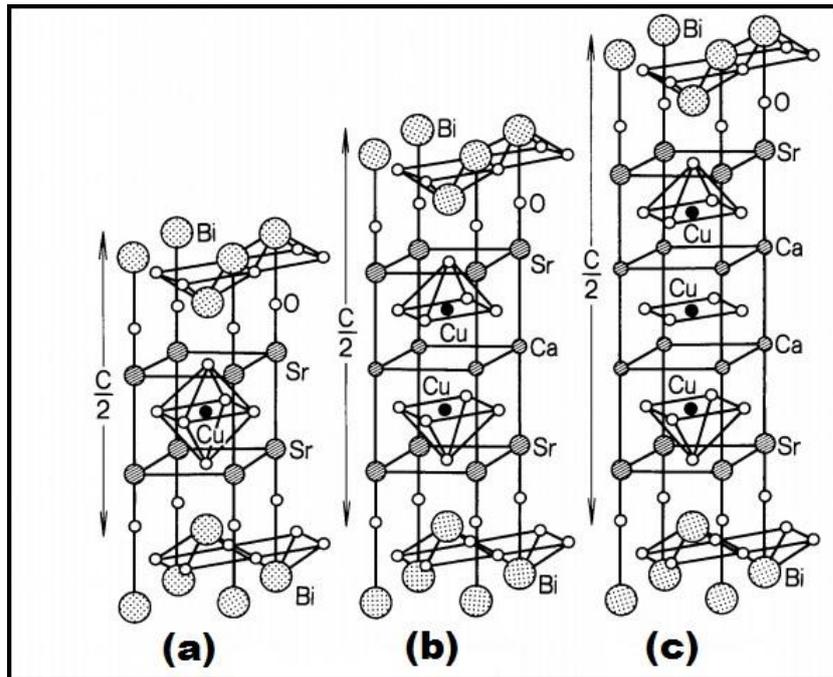


Fonte: Rodrigues (2011) [17].

Os supercondutores óxidos, em especial à base de bismuto, possuem uma estrutura conhecida como Ruddlesden-Popper que são alternâncias nos blocos perovskita com blocos de sal. Esta alternância na estrutura acontece no plano com os cátions dos elementos estrôncio e cálcio (Sr^{2+} e Ca^{2+}), juntamente com os ânions de oxigênio (O^{2-}) gerando uma estrutura perovskita com fórmula generalizada do tipo $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ e com isso o sal pode ser formado pelas camadas dos elementos de Bi_2O_3 .

Como a estrutura perovskita é: $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ onde n representa a quantidade de planos de CuO_2 , que varia de 1 a 4, sendo esta a que representa as fases do supercondutor [25]. Quando se tem apenas 1 plano de CuO_2 é obtida a fase Bi-2201, para dois planos de CuO_2 se tem a fase Bi-2212, três planos de CuO_2 se tem a fase Bi-2223 e para quatro planos de CuO_2 a fase Bi-2234 é obtida. Sendo assim a estrutura do BSCCO pode ser considerada pseudo-tetragonal para as fases Bi-2223 e Bi-2234 ou ortorrômbica para as fases Bi-2201 e Bi-2212. A célula unitária do BSCCO é dividida em dois grupos, onde o primeiro grupo é a estrutura perovskita formada de n planos de CuO_2 intercaladas por $n-1$ átomos de cálcio e o segundo grupo é formado pelos planos de ligação Bi-O e Sr-O, que ficam localizados acima e abaixo da estrutura perovskita, conforme é mostrado na Figura 18 [26].

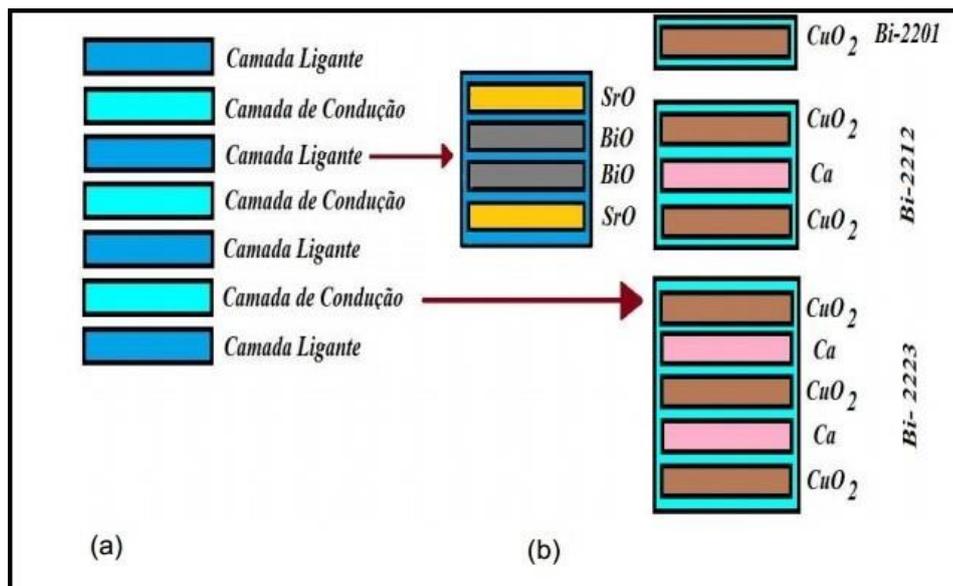
Figura 18. Modelo da estrutura cristalográfica do BSCCO. (a) fase Bi-2201, (b) fase Bi-2212 e (c) fase Bi-2223.



Fonte: Rodrigues (2011) [17].

Neste mesmo sistema, composto por várias camadas, podemos separá-las em dois grupos, sendo o primeiro denominado por camadas ligantes, que são compostas por Bi-O e Sr-O e o segundo por camadas de condução, que são compostas por CuO_2 intercaladas por um átomo de Ca [21] (Figura 19).

Figura 19. (a) Representação das camadas ligantes e de condução do BSCCO. (b) Diversas fases do sistema BSCCO.



Fonte: Rodrigues (2011) [17].

As camadas ligantes, Bi-O e Sr-O, além de armazenarem cargas, têm outro papel fundamental, o de estabilizar a estrutura cristalina do material. Já os planos de CuO_2 , têm o papel de condução, ou seja, é responsável pelo transporte de elétrons. Quando a temperatura do supercondutor for $T < T_c$, esses mesmos elétrons são responsáveis pela supercondutividade [3].

4.1 Efeito da substituição do BSCCO

O supercondutor BSCCO descoberto por Maeda et al. [28] é um multifásico com duas temperaturas críticas que se destacam, uma de baixa T_c com a composição química ideal (Bi-2212) e outra de alta T_c com a fase (Bi-2223).

Com a tentativa de sempre obter a fase de alta T_c (Bi-2223) Sunshine et al. perceberam que esta fase é instável e tentaram algo inédito, a substituição parcial do Bi por Pb e observaram que esta substituição favorece o desenvolvimento da fase 2223. Logo a comunidade científica, utilizando a substituição parcial do Pb no Bi, perceberam que esta substituição além de estabilizar a fase de alta T_c também aumenta a densidade de corrente crítica do material. No entanto, apesar da importância da fase (Bi, Pb)-2223, pouco se sabe sobre o processo de substituição [29]. Isso ocorre pois é difícil de entender como se portam os cátions, Cu, Bi e Pb que exibem estados mistos de valência. Até agora, intuitivamente, foi assumido que o Pb entra na fase Bi-2223 bivalente e, por conseguinte, a substituição do Pb trivalente em Bi aumenta a concentração de vacâncias nos planos de CuO_2 [29]. Além do mais, o aumento da estabilidade ocorre porque o Pb proporciona menores tensões existentes na estrutura cristalina do material, fazendo com que ocorra a formação do composto intermediário ($\text{Bi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$) que desloca a formação da fase Bi-2212 para temperaturas mais elevadas, facilitando assim a formação da fase Bi-2223 [3,30].

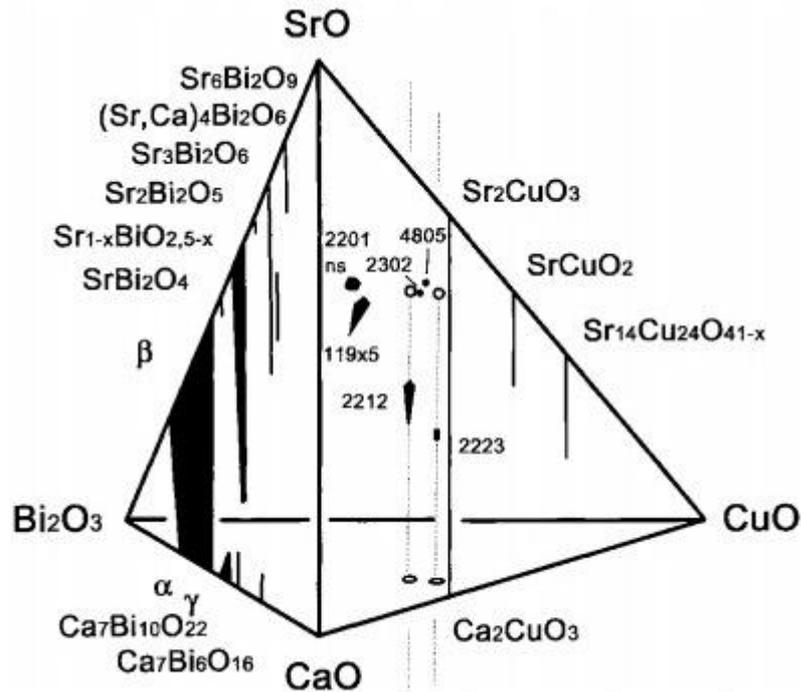
4.2 Diagrama de fase para o BSCCO

O diagrama de fase é bastante utilizado para se obter informações, tais como: (1) identificação dos compostos formados a partir dos elementos finalizados, (2) intervalo de estabilidade, composição e temperatura de uma fase específica, (3) as condições para síntese, (4) as impurezas que possam estar presentes com uma fase preparada sob condições específicas, (5) intervalo de temperatura e composição adequadas para a formação vítrea, (6) a temperatura de fusão de um composto, (7) a composição para cristalização de uma fase, (8) o efeito de mistura dos elementos no ponto de fusão ou estabilidade de uma fase, (9) efeitos da temperatura sobre o processamento e (10) das propriedades dos produtos finais com base na montagem [23].

Diagrama para o BSCCO existe no sistema quaternário a 850°C . A uma pressão constante, em atmosfera de ar, o diagrama de fases composto por cinco elementos, Bi, Sr, Ca,

Cu e O ou quatro componentes óxidos, é dado por um tetraedro equilátero, Figura 20. As arestas representam seções isotérmicas através dos seis sistemas binários e as faces são seções isotérmicas [31].

Figura 20. Compostos no sistema quaternário a 850°C $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$.

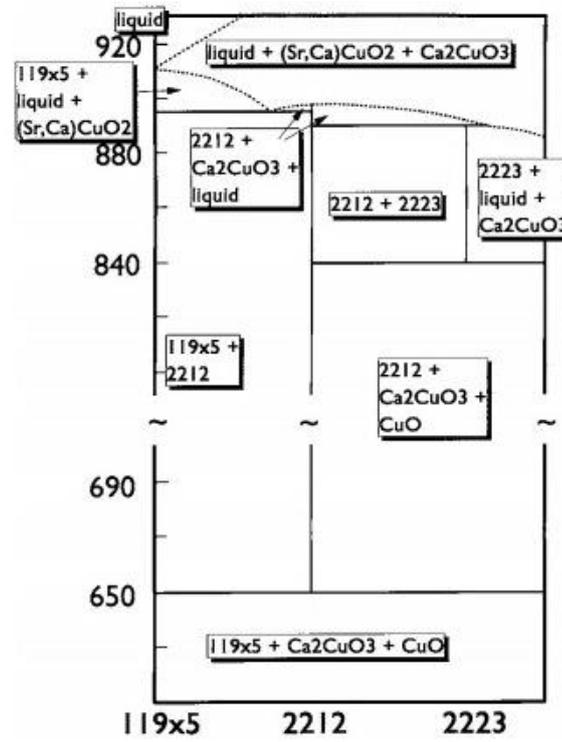


Fonte: Poole Junior (2000) [31]

Através do equilíbrio de fase do sistema BSCCO é possível observar que as fases Bi-2201 e Bi-2212 são estáveis dentro de faixas térmicas relativamente grandes, enquanto que a fase Bi-2223 tem uma região de concentração muito estreita e apresenta uma cinética lenta para a sua formação [32]. Um esquema de diagrama de fase do BSCCO é mostrado na Figura 21.

Convencionalmente, a fase Bi-2223 é sinterizada por tratamentos térmicos de longo tempo em temperaturas próximas à de fusão, o que dificulta a sua obtenção. Pois são envolvidas, na formação da fase supercondutora de alta T_c , equilíbrios multifásicos complexos, que levam à formação de fases secundárias, como $(\text{Ca,Sr})_2\text{CuO}_3$, CuO e Ca_2PbO_4 que perturbam o alinhamento e acoplamento das placas supercondutoras.

Figura 21. T versus diagrama de concentração (esquemáticamente) dentro da gama entre $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{2,6}\text{Cu}_{3,6}\text{O}_{11,2}$.



Fonte: Poole Junior (2000) [31].

MÉTODOS

Para a produção de materiais supercondutores é primordial escolher, de forma correta, o melhor método de síntese observando os seguintes fatores: o tempo, ou seja, a otimização do processo, a complexidade de produção e a relação custo benefício. Estes fatores são levados em conta para que não se tenha prejuízos caso venha ocorrer falhas na produção.

Além do mais, o melhor método a ser escolhido deverá proporcionar a melhora das regiões ligantes entre os grãos (weak links) e eliminar a inhomogeneidade dos grãos do material. Existem inúmeros métodos para a produção de cerâmica supercondutora dos quais é possível destacar dois tipos: Métodos Físicos e Químicos. Dentre os Métodos Físicos podemos citar: reação de estado sólido, metalurgia em pó e processo de fluxo alcalino. Os Métodos Químicos contém uma gama muito grande de processos, dentre eles, técnica de secagem de solução, processo aerossol, processo Sol-Gel, etc [9,34].

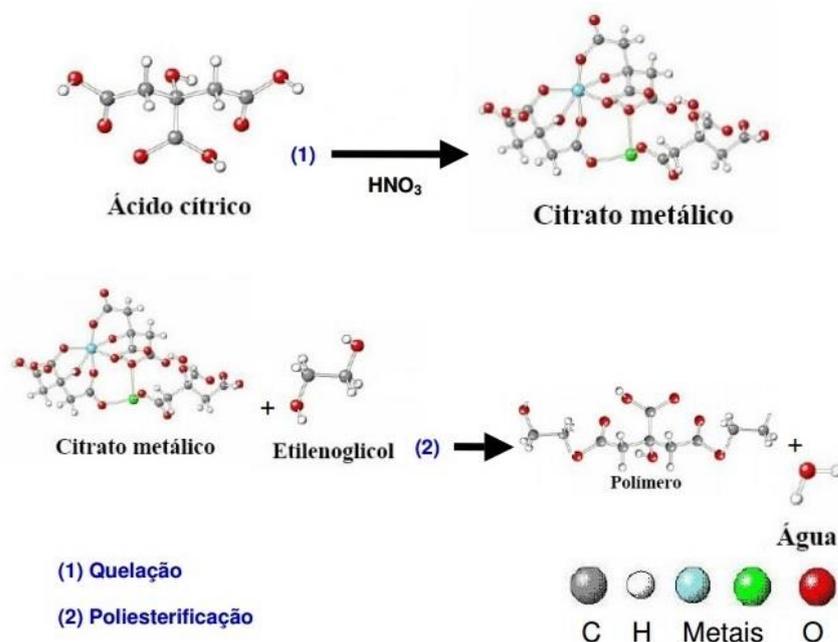
O processo mais conhecido e utilizado é a reação de estado sólido, no entanto este apresenta vários fatores que podem ocasionar problemas como, por exemplo, contaminação, difícil estequiometria e problemas de crescimento de grão durante a calcinação. Tendo esses pontos negativos em vista, buscamos alternativas de processos que possam reduzir esses problemas na obtenção de amostras. Com este objetivo os melhores métodos são os métodos químicos, onde se destaca o método Sol-Gel, que permite conseguir uma mistura homogênea dos componentes na escala atômica, assim como a formação de filmes ou fibras a partir de géis que são de grande importância tecnológica.

O processo Sol-Gel é dividido em três grupos que são basicamente: (a) sol-gel coloidal, (b) gel polimérico inorgânico, derivado a partir de compostos organometálicos e (c) vias que envolvem a formação de gel polimérico orgânico de cerâmica. O objetivo principal destes processos é a preparação de uma solução homogênea precursora a partir da qual um gel semirrígido pode ser isolado com um grau de homogeneidade atômica.

Dentre os grupos distintos de Sol-Gel, o primeiro envolve a dispersão de partículas coloidais em um meio líquido para formar uma solução coloidal que, em seguida, é convertida em gel. No processo, a geletificação é controlada por interações eletrostáticas entre as partículas. O segundo envolve a dissolução de compostos organometálicos num solvente, seguindo de reações de hidrólise, condensação e polimerização até alcançar um gel. O terceiro é caracterizado pelos íons metálicos que são distribuídos homogeneamente em monômeros orgânicos, que por sua vez são polimerizados para a produção do gel [33,34].

O terceiro processo foi patenteado por Magio Pechini em 1967 [35]. Nesse processo o objetivo é obter um precursor de resina polimérica que compreende moléculas poliméricas ramificadas aleatoriamente ao longo da qual os cátions são uniformemente distribuídos. No processo (Figura 22), a resina polimérica é obtida através de uma reação de quelação dos cátions metálicos com um ácido α -hidrocarboxílico que, no caso, é o ácido cítrico (AC), seguido da poliesterificação e um álcool polihídrico, que no caso é o etileno glicol (EG).

Figura 22. Representação da formação de um polímero pelo método Pechini.



Fonte: Motta (2009) [24].

O método de Pechini apresenta uma grande versatilidade na produção de vários tipos de materiais. Com isso, tal método se torna bastante utilizado e pesquisado. Este interesse tem levado a vários tipos de propostas para a melhoria do mesmo. Por isso, no trabalho não será utilizado a razão molar de AC/EG que é de 20/80, proposta por Pechini, e sim a razão de 40/60 [9], pois de acordo com Tai e Lessing [34], que investigaram com detalhes as características de precursores poliméricos, observaram que a razão utilizada por Pechini forma um polímero muito poroso, pois é formado por uma desidratação de uma mistura acidificada. Além do mais o excesso de EG desempenha um papel como um solvente para aumentar a solubilidade de vários sais de metais numa fase inicial do tratamento.

5.1 Tratamentos térmicos

Outro papel importante na preparação do supercondutor pelo método Pechini é o tratamento térmico. No início da preparação da solução, a temperatura deve ser mantida em torno de 90°C para que não haja ignição da mesma, essa temperatura também deve ser mantida para que ocorra a reação de poliesterificação, que é a formação da resina polimérica onde estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica. Obtida a resina polimérica, é realizado o processo de calcinação, no qual ocorre a eliminação dos compostos orgânicos, CO₂, gases correspondentes aos carbonatos, além de eliminar a água que está presente na resina [30,34]. Em seguida é realizado o processo de sinterização, no qual ocorre a redução da área superficial total das partículas diminuindo a interface do material, esse processo é realizado abaixo da temperatura de fusão e geralmente fases líquidas não estão presentes. Este último processo é um dos mais importantes na preparação da amostra, pois é durante este processo que se formam as fases supercondutoras do sistema.

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, para sintetizar as amostras de BSCCO, foi utilizado o método de Pechini [35], citado no capítulo anterior. Para que no processo final houvesse 5 g de amostra do supercondutor BSCCO, o preparo das amostras iniciou-se pelas medições das massas de carbonatos. Foram preparados três lotes iguais de amostras contendo as seguintes características: estequiometria $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ com x sendo: 0,00; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 e 0,50, sendo denominadas respectivamente de BSCCO, BPSCCO-0,30, BPSCCO-0,35, BPSCCO-0,40, BPSCCO-0,45 e BPSCCO-0,50. Os reagentes utilizados estão descritos no Quadro 1.

Quadro 1. Reagentes utilizados e seus respectivos pesos molares.

Composto Químico	Fórmula Química	Procedência
Carbonato de Bismuto	Bi_2CO_5	Sigma-Aldrich 80-82%
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	Sigma-Aldrich 99,9%
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Sigma-Aldrich 99,0%
Carbonato de Cobre	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Sigma-Aldrich 95%
Carbonato de Chumbo	PbCO_3	Sigma-Aldrich
Ácido Cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Dinâmica 99,5%
Ácido Nítrico	HNO_3	VETEC 66%
Etileno diamina	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	VETEC 99%
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	VETEC 99,5%

O processo de produção das amostras é constituído por quatro etapas, a primeira etapa é a medição das massas. As massas utilizadas dos reagentes nas preparações das 6 amostras estão descritas no Quadro 2.

Quadro 2. Quantidade de massas para a produção do BSCCO com diversas estequiometrias. Sendo o erro da balança analítica de ($\pm 0,0001$ g).

Compostos	Massa Bi (g)	Massa Pb (g)	Massa Sr (g)	Massa Ca (g)	Massa Cu (g)
BSCCO	2,4188	0,000	1,0141	0,4612	1,0968
BPSCCO-0,30	2,0572	0,3599	1,0148	0,4642	1,1039
BPSCCO-0,35	1,9970	0,4200	1,0149	0,4642	1,1040
BPSCCO-0,40	1,9366	0,4800	1,0150	0,4643	1,1040
BPSCCO-0,45	1,8763	0,5400	1,0150	0,4643	1,1042
BPSCCO-0,50	1,8198	0,6004	1,0159	0,4646	1,1048

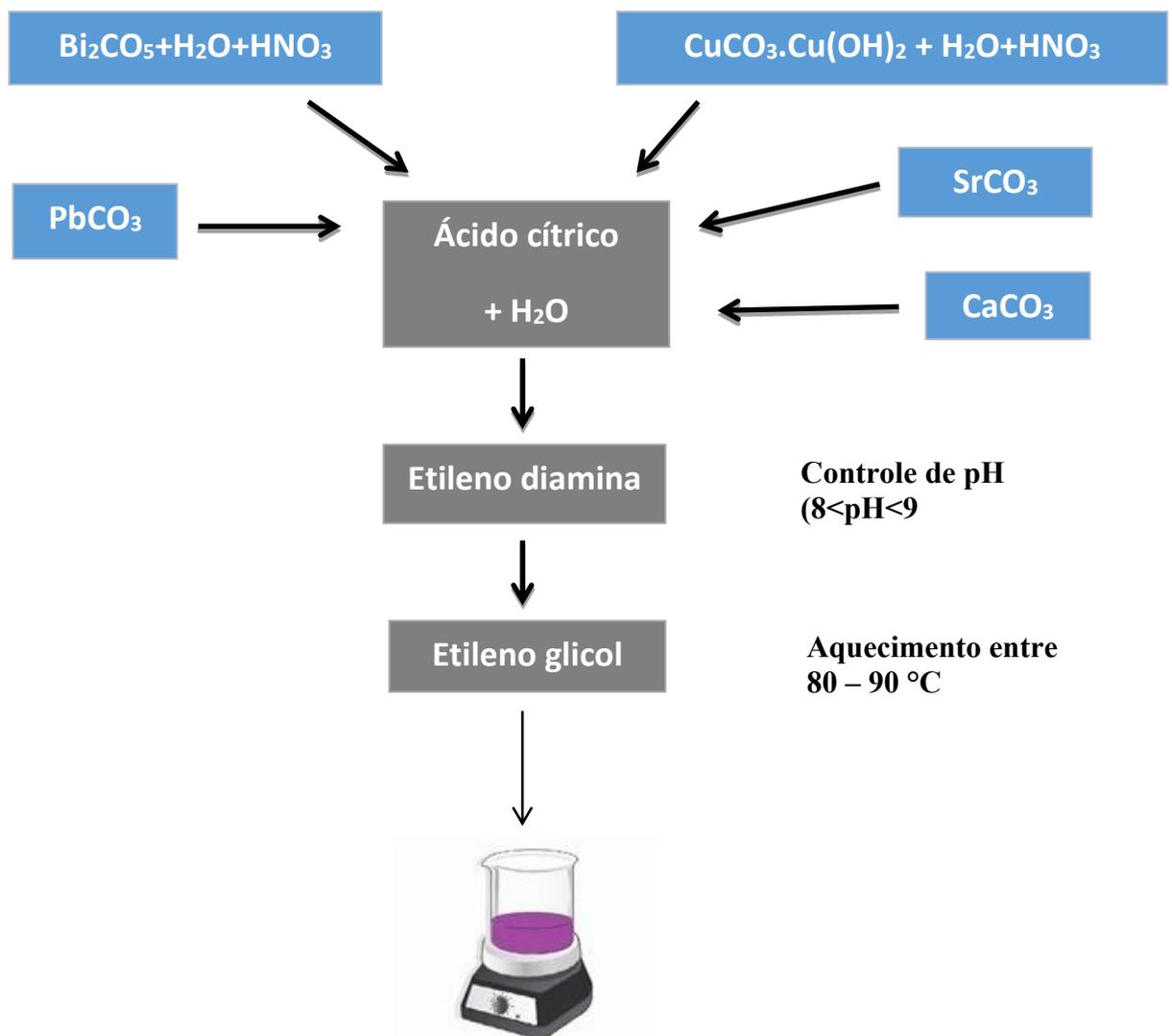
Após a medida das massas, que foi realizada em uma balança analítica do modelo AY220 da Shimadzu Corporation ($\pm 0,0001$ g), finalizou-se a primeira etapa do processo de obtenção das amostras. Na segunda etapa do processo, o ácido cítrico monohidratado foi diluído em água deionizada em um agitador magnético do modelo MARCONI MA 85. Em seguida, foi adicionado o carbonato de estrôncio (SrCO_3) e após obter a completa diluição foi adicionado o carbonato de cálcio (CaCO_3) e, novamente, agitado até a diluição total.

Em outro agitador magnético, da mesma marca, diluiu-se o $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ com 5 ml de água deionizada e 5 ml de ácido nítrico. O mesmo procedimento foi realizado para o Bi_2CO_5 . Obtido a homogeneidade do carbonato de bismuto, misturou-se a solução contendo $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, ácido cítrico, SrCO_3 , CaCO_3 e, por fim, foi adicionado carbonato de chumbo (PbCO_3), finalizando a segunda etapa.

A terceira etapa, corresponde ao equilíbrio do pH, com este objetivo, foi adicionado etilenodiamina ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) em pequenas proporções de 4 em 4 ml até que se obteve uma solução com pH entre 8 e 9. Com a adição de etilenodiamina a coloração da solução muda, partindo da cor azul até ficar completamente roxo.

A quarta etapa corresponde à criação do polímero. Para que seja concluída esta etapa, há necessidade da adição do etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2$) em proporções correspondentes a da amostra a ser preparada. Em seguida, a solução foi agitada mantendo a temperatura entre 80 a 90°C. Esta agitação foi mantida, por aproximadamente 45 h, até a amostra atingir uma viscosidade, na qual o agitador não consiga mais agitar. O procedimento de preparação descrito está esquematizado na Figura 23.

Figura 23. Fluxograma correspondente ao processo de produção do BSCCO.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor.

6.1 Processos de calcinação e sinterização

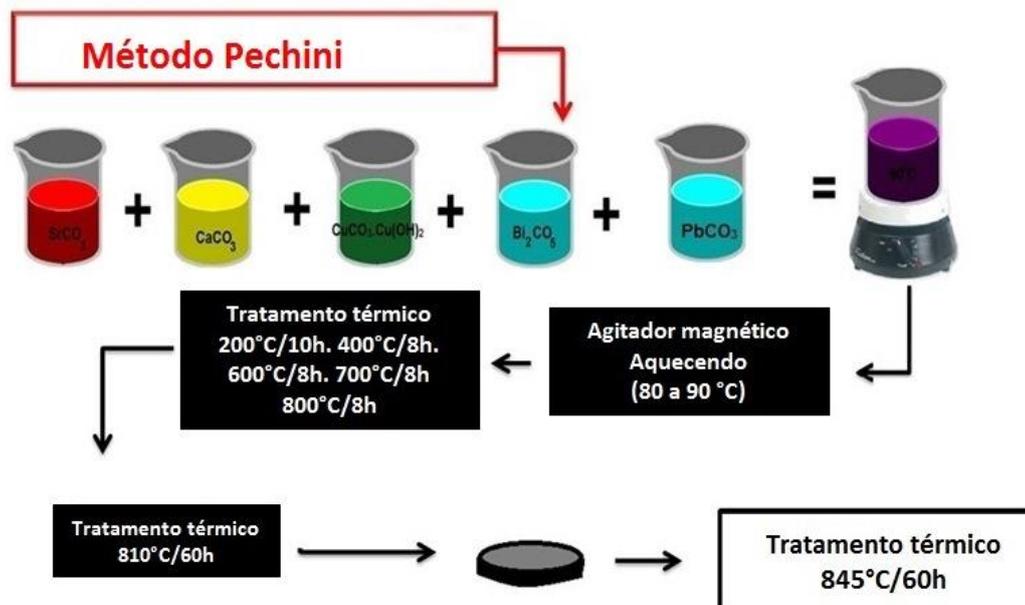
Este processo é um dos mais importantes na produção do material supercondutor, uma vez que, a partir deste procedimento o material assumirá sua principal característica que é a

formação de suas fases supercondutoras. Como foi dito anteriormente, o BSCCO é um material muito instável, por isso os procedimentos que envolvem o tratamento térmico têm de ser seguidos com rigor, para que em nenhum momento a amostra adquira uma estequiometria diferente durante o processo térmico.

O tratamento térmico da amostra foi iniciado a 200°C por 10 h, em um forno elétrico convencional, para que a água contida no material seja eliminada. Decorrido esse período de tempo, a amostra foi submetida a uma maceração e colocada em cadinhos de alumina e em seguida levada para o tratamento térmico à temperatura de 400°C por 8h. A esta temperatura, a amostra elimina toda a sua parte orgânica. Em seguida, a amostra foi submetida aos tratamentos térmicos de 600°C por 8h, 700°C por 8h, 800°C por 8h e 810°C por 60h. Em todos os tratamentos térmicos a taxa de aquecimento foi de 2°C/min e a de resfriamento 10°C/min. Para cada processo de tratamento térmico as amostras foram maceradas.

Para a preparação das pastilhas supercondutoras, separou-se 1,2 g de pó da amostra obtida do tratamento térmico a 810 °C/60h. Em seguida, a amostra foi colocada em um molde e posicionada em uma prensa hidráulica uniaxial. Após aplicação de uma pressão de $3,18 \times 10^{11} \text{ N m}^{-2}$, a pastilha obtida foi levada a um forno circular para tratamento térmico a 845°C por 60 h sobre uma placa de alumina. Esta etapa finaliza o processo de preparação das amostras supercondutoras. Tais processos estão esquematizados na Figura 24.

Figura 24. Processo de síntese para a obtenção da pastilha (BSCCO).



Fonte: Modificado de Motta (2009) [24].

6.2 Caracterização das amostras

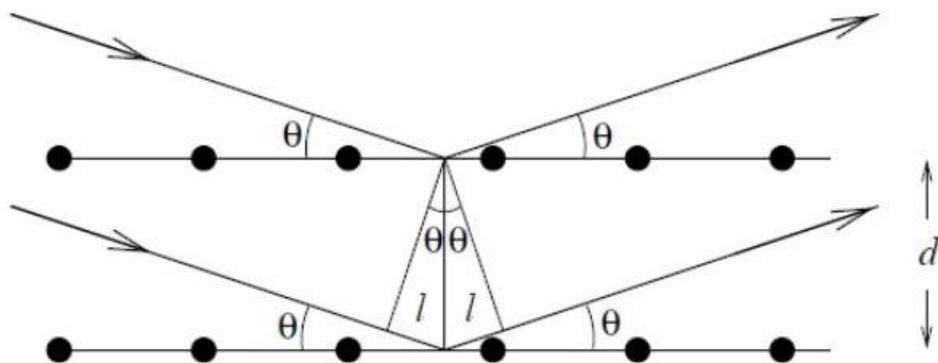
6.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As caracterizações das fases das amostras de BSCCO foram obtidas utilizando um difratômetro de raios - X da marca Shimadzu XRD-6000 do Grupo de Polímeros do Departamento de Física e Química da Unesp – Ilha Solteira. As medidas foram realizadas com a velocidade de $1^\circ/\text{min}$ em um intervalo de leitura de $0,02^\circ$ e varredura 2θ de 4° a 75° , utilizando um filtro de (Ni) que permite passar apenas $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda característico de $1,542 \text{ \AA}$.

A difração de raios - X é uma ferramenta usada para investigar a estrutura da matéria, contudo é fundamental conhecer a estrutura cristalina e microestrutura de um material para entender suas propriedades [36,37].

Para determinar a estrutura do material, os Bragg, W. H. Bragg e W. L. Bragg, em 1913, notaram que as substâncias produzem padrões de difração de raios - X muito nítidos, ao contrário do que acontece com líquidos ou sólidos não cristalinos. Observaram que iluminando um cristal com raios - X de comprimento de onda bem determinado, a radiação é reemitida apenas segunda certas direções bem determinadas, ao passo que, repetindo esta experiência com substâncias não cristalinas, a radiação é difundida em todas as direções. A explicação dos Bragg foi que a reemissão da radiação se faz por reflexão geométrica nos planos cristalinos, e que as reflexões em planos paralelos consecutivos devem interferir construtivamente para que se possam observar os padrões de difração de raios - X [40] (Figura 25)

Figura 25. Difração de raios-X por planos de átomos.



Fonte: Callister Junior (2008) [37].

A diferença entre os caminhos percorridos pelos dois raios é $2l$, ou seja, $2d \sin \theta$, onde d é a distância interplanar. Para que ocorra interferência construtiva, esta diferença deve conter um número inteiro, n , de comprimentos de onda, λ , da radiação envolvida no processo. Assim, a condição para a existência de reflexão é:

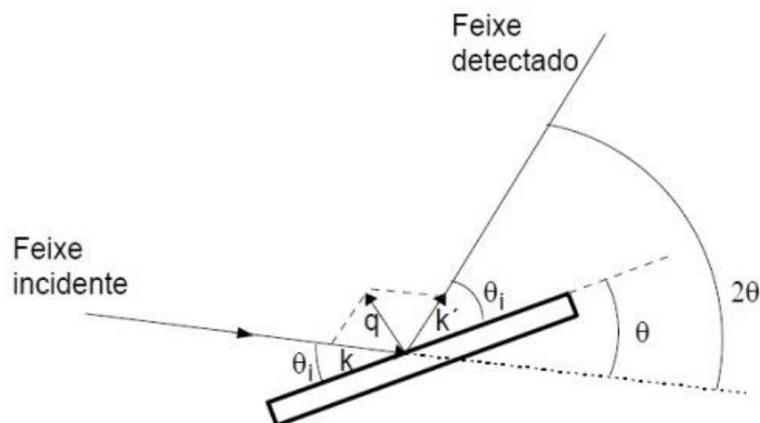
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (6.1)$$

Há, basicamente, três métodos para o estudo experimental da difração: o de Laue, o do cristal rotativo e o do pó, que é o método utilizado neste trabalho.

O método do pó consiste em uma ferramenta poderosa usada no estudo de amostras policristalinas. Nesse método, o material a ser analisado é reduzido a um pó muito fino, de modo que cada partícula seja um pequeno cristal aleatoriamente orientado. Com a variação do ângulo de incidência alguns cristais terão seus planos orientados para refletir o feixe incidente.

O instrumento, com que é realizada a medida é composto, basicamente, de uma fonte de raios-X, um suporte onde é colocada a amostra e um detector. Enquanto a amostra é girada de um ângulo θ , o detector gira de um ângulo 2θ com relação ao feixe incidente, captando o feixe difratado e medindo sua intensidade (Figura 26). Desse modo obtém-se o espectro de difração, isto é, a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência [38,41].

Figura 26. Esquema representando o funcionamento de um difratômetro.



Fonte: Deimling (2010) [41]

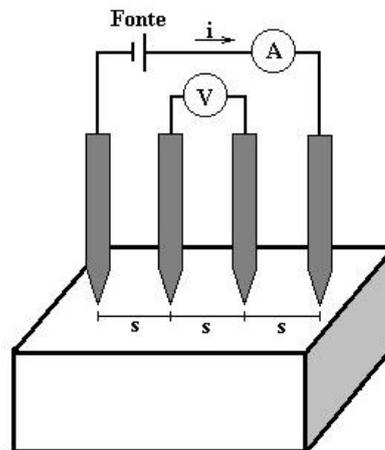
6.2.2 Medidas elétricas

Para observar o comportamento elétrico da pastilha supercondutora em função da temperatura usou-se o método de quatro pontas – DC [42].

A técnica de quatro pontas empregada é bastante utilizada para a determinação de resistividade e resistência de materiais e tem grandes vantagens, pois é um método relativamente simples, que traz resultados muito precisos. Outro fator importante, na sua utilização, é que não é necessário um bom contato ôhmico entre o eletrodo e a amostra.

O modo como estão dispostos as pontas para a realização da técnica de quatro pontas está demonstrado na Figura 27.

Figura 27. Modelo do método 4 pontas, no qual se aplica uma corrente I e se obtém a tensão V .



Fonte: Giroto (2001) [42].

Neste procedimento de medida, os quatro eletrodos estão dispostos linearmente, onde a corrente é injetada através dos dois eletrodos externos e os dois internos, são utilizados para medir a queda de tensão. Tendo, então, a equação da resistividade, de acordo com [42], que é característico de cada material, como sendo:

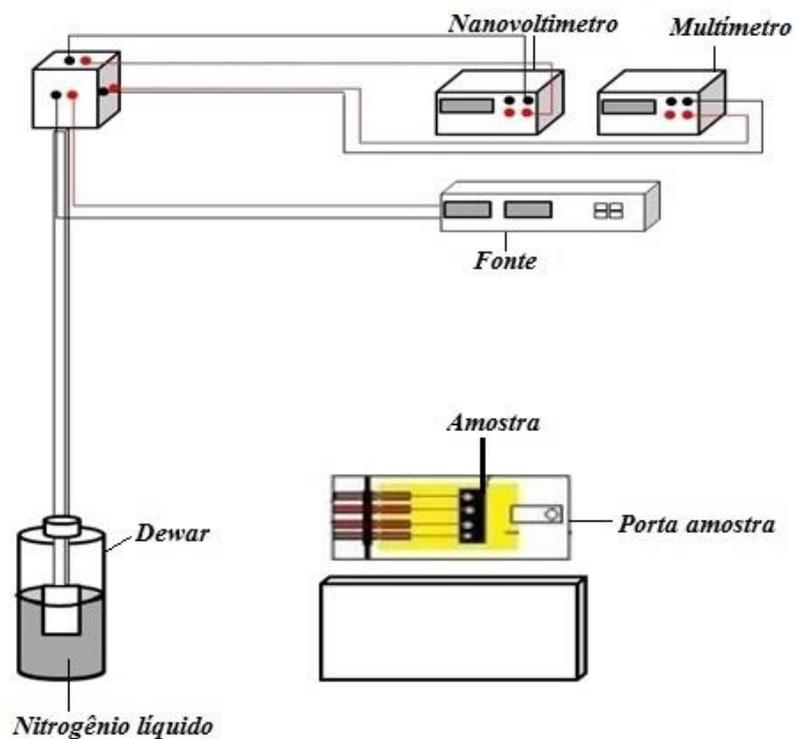
$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (6.2)$$

Na equação (6.2) ρ representa a resistividade do material, V a tensão, I a corrente e s o espaçamento entre as pontas.

O sistema utilizado para fazer a medida de resistividade está esquematizado na Figura 28 [21]. Este sistema está montado no Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de

Materiais (GDAM), no qual foi usado uma fonte de corrente da marca Keitley 228A; um multímetro Keitly 2000, um nanovoltímetro Keitley 2182 e um *Dewar* para armazenar o líquido criogênico, que neste caso é o nitrogênio líquido.

Figura 28. Desenho esquemático de medida elétrica realizada no GDAM.



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2011) [17].

6.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV é um equipamento versátil, que nos dá informações estruturais de amostras diversas. É um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta resolução da superfície de uma amostra, sendo que o seu aumento máximo está entre o microscópio óptico e o de transmissão. A imagem tem um caráter tridimensional podendo, assim, avaliar a estrutura superficial da amostra. O aparelho é composto por um canhão que contém um filamento capilar

de tungstênio (eletrodo negativo) que, mediante a uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30,0kV, permite a aceleração dos elétrons. Antes mesmo deste feixe atingir a superfície do material, lentes condensadoras os alinham em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons para que atinjam a superfície do material, com isso os elétrons penetram na superfície causando inúmeras interações com o material que pode ocasionar em emissões de elétrons, onde o detector coleta esses elétrons. Através de softwares, os dados são processados e se obtém imagens topográficas (contraste em função do relevo) da amostra. No processo há a necessidade que as amostras sejam condutoras, caso contrário é depositado um revestimento metálico em sua superfície.

6.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com microanálise (EDS)

O EDS, do inglês *Energy Dispersive Spectrometer*, é um detector acoplado ao MEV, que fica instalado em sua câmara de vácuo. O funcionamento do EDS é dado através de feixes de elétrons que incidem sobre o material, no qual os elétrons, que estão dispostos nas camadas mais externas do átomo, são excitados mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial liberam energia que é emitida com um comprimento de onda de raios-X. Tendo um detector que mede a energia que é associada a esse elétron, é possível identificar os elementos químicos que compõe o material.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

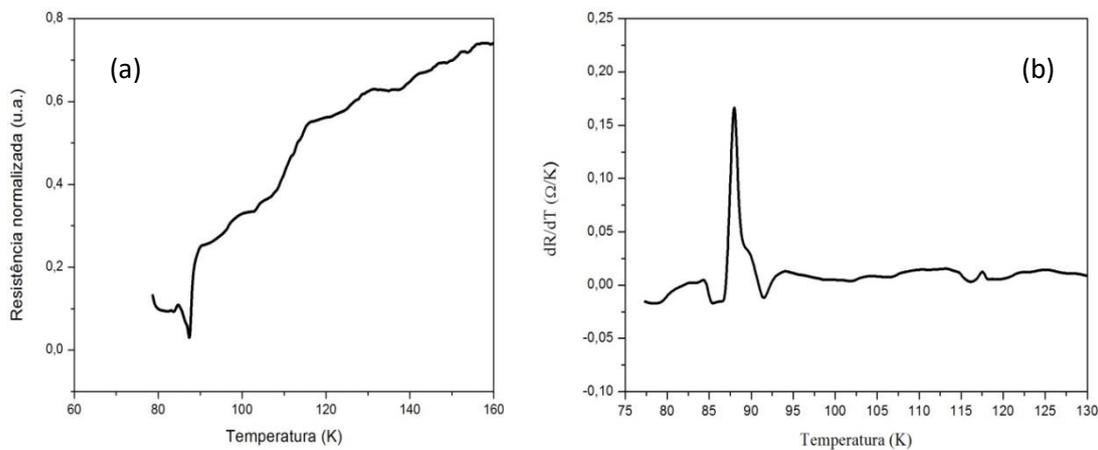
A formação dos supercondutores baseados em Bi, especialmente o $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, são muito sensíveis às condições de reações em suas preparações e também nas fases resultantes do tratamento térmico. Por conseguinte, será apresentada na sequência, as análises e discussões do supercondutor BSCCO onde houve substituição parcial do Bi pelo Pb, nas concentrações de 0,00; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 e 0,50 mol/g, o intuito foi o de melhorar a estabilidade da fase Bi-2223. Neste processo, a proporção Bi + Pb foi mantida em 2 mols. Os resultados obtidos com as análises realizadas foram provenientes de amostras prensadas (pastilhas) e sinterizadas em temperaturas de modo a favorecer a formação da fase Bi-2223 (Página 53 – Processos de calcinação e sinterização).

Bi-0,00 de concentração de chumbo.

Nas amostras foram realizadas medidas elétricas utilizando o método de quatro pontas DC. Nesta medida observou-se o comportamento da resistência elétrica normalizada (R) em função da temperatura ($R \times T$) e também a derivada da resistência (dR/dT) em função da temperatura (T). As T_{c_s} das amostras foram admitidas como àquelas obtidas pelo “onset” das curvas, ou seja, temperatura na qual se inicia a queda da resistência. O critério para a determinação do $T_{c(onset)}$ nos gráficos de resistência pela temperatura é o ponto em que a primeira derivada da curva de resistividade atinge seu valor máximo, ponto de inflexão, porém existem várias maneiras de definir a posição ou faixa de transição da T_c [1].

O resultado da medida elétrica para a amostra sem a adição de Pb é mostrado na Figura 29, onde na Figura 29b, correspondente a derivada da resistência em função da temperatura na qual apresentam dois pontos de máximo, 87 K, que está associado a fase Bi-2212, e outro ponto, em 117 K, que é característico da fase Bi-2223. Deixando evidente que a fase predominante na amostra é a Bi-2212.

Figura 29. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada (dR/dT) x T para a amostra Bi-0,00.



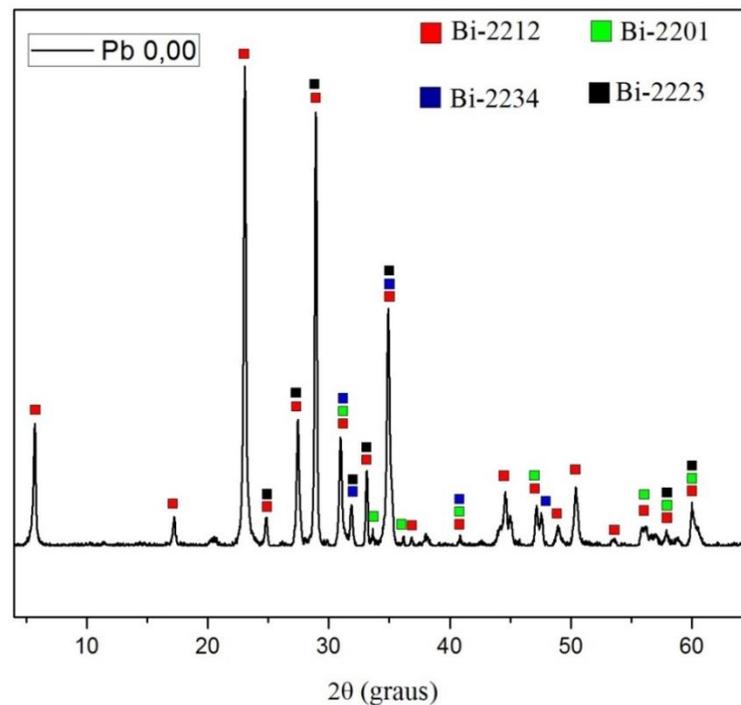
Fonte: Próprio autor.

Para obter as estequiometrias das amostras foram realizadas análises de EDX em todas elas utilizando dez regiões distintas. O resultado final foi obtido pela média dos dados. A amostra que contém 0,00 mol/g de Pb obteve a seguinte média estequiométrica: $Bi_{2,16}Sr_{2,04}Ca_{2,01}Cu_{2,78}O_y$.

Na amostra Bi-0,00 realizou-se a análise de difratometria de raios – X (Figura 30), o resultado obtido foi comparado com as cartas cristalográficas de referência do programa Search-Match (Bi-2212 [49-735], Bi-2223 [47-294], Bi-2201 [65-1925] e Bi-2234 [43-298]). Com a comparação foi possível observar que os picos mais intensos são identificados como sendo da fase Bi-2212 [44]. Esta fase é dominante na amostra, corroborando com os dados da medida elétrica.

Outro aspecto importante diz respeito a alguns picos que possuem o mesmo ângulo (2θ), na qual o programa deixa evidente quais as fases que pertencem ao determinado ângulo. Neste caso é possível identificar a fase Bi-2212 juntamente com a fase Bi-2223. O mesmo ocorre para os picos menos intensos, que foram identificados como pertencentes as fases Bi-2201 [45], Bi-2223 [46] e Bi-2234 [47]. A presença de diferentes fases mostra a dificuldade de se obter a fase de alta T_c (Bi-2223) sem que haja algum tipo de dopagem ou substituição parcial de algum elemento por outro do sistema BSCCO, como dito por Kanai, Kamo e Matsuda (1989) [34].

Figura 30. Difratoograma de Raio-X da amostra Bi-0,00.

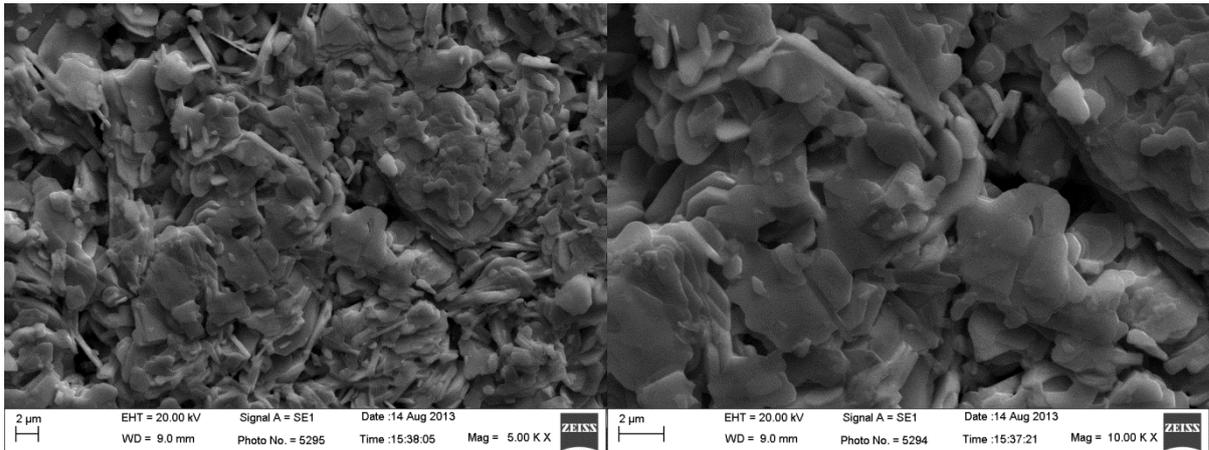


Fonte: Próprio autor.

Para verificar o comportamento das partículas dessas amostras foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde para obter os resultados, foram necessário quebrar as patilhas e fixa-las em moldes de cera, com a região fraturada voltada para parte superior da porta amostra.

A figura 31 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), da amostra com 0,00 concentração de Pb, na qual foi possível observar presenças de grãos no formato de placas, que é característica dos sistemas supercondutores BSCCO, essas placas apresentam tamanhos variados e em diversas orientações, o que prejudica as propriedades supercondutoras desse material, pois a dependência com o tamanho e homogeneidade dos grãos é de grande importância para se obter as propriedades supercondutoras.

Figura 31. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,00



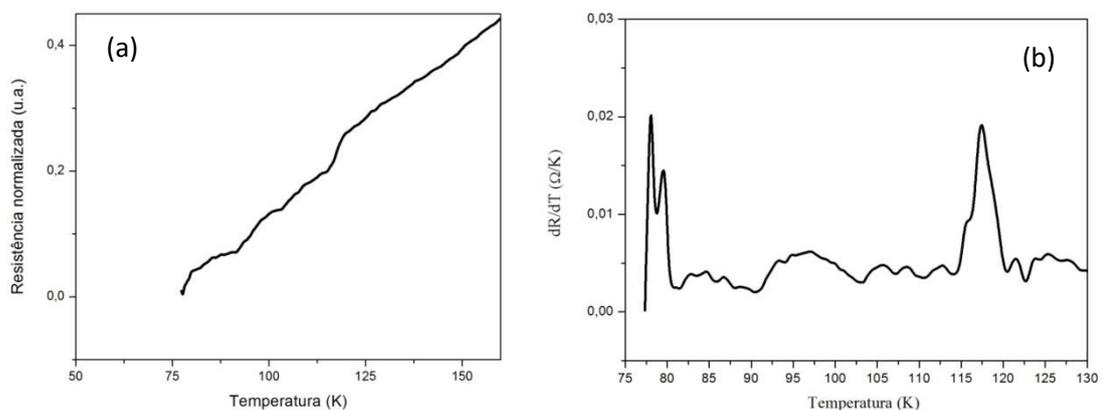
Fonte: Próprio autor.

Bi-0,30 de concentração de chumbo

Com a introdução de 0,30 mol/g de Pb na amostra, a média estequiométrica da análise de EDX mostrou que a estequiometria corresponde a $Bi_{1,97}Pb_{0,19}Sr_{2,05}Ca_{2,21}Cu_{2,58}O_y$. Para esta amostra o estudo da medida elétrica (RxT) e $(dR/dT) \times T$ (Figura 32) apresentou três T_c 's diferentes, que são: 117 K, 79 K e 78 K, essas três temperaturas indicam que as fases presentes nas amostras são: Bi-2223, Bi-2212 e Bi-2201, respectivamente.

A existência de mais de uma transição é devido ao fato da amostra conter mais de uma fase, e/ou conter uma inhomogeneidade dos grãos supercondutores e até mesmo uma falta de efetividade dos weak links, ou seja, falta de robustas ligações entre os grãos.

Figura 32. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,30.

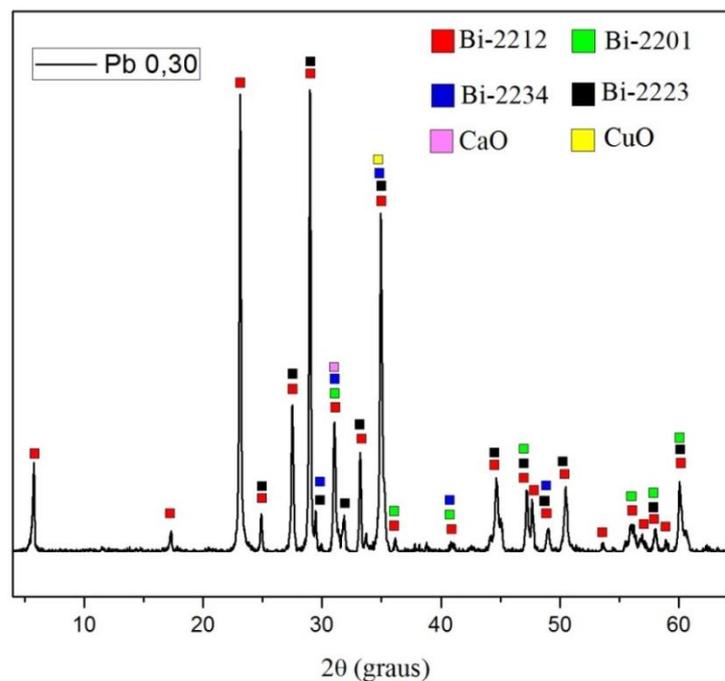


Fonte: Próprio autor.

Por meio da difratometria de raios – X, Figura 33, podemos observar o difratograma da amostra Bi-0,30. Os dados obtidos e comparados com as cartas de referência do programa Search-Math, indicou que os picos mais intensos pertencem à fase Bi-2212. No entanto, o programa mostrou, também, que alguns picos da fase Bi-2223 podem estar presentes mas estão sobrepostos com os picos da fase Bi-2212.

Os picos menos intensos estão associados às fases secundárias, Bi-2201 [45], Bi-2223 [46], Bi-2234 [47] e as camadas de óxidos CuO [48] e CaO [49]. Os resultados novamente mostram que a fase dominante ainda é a fase Bi-2212, mesmo com o aumento da concentração de Pb na amostra.

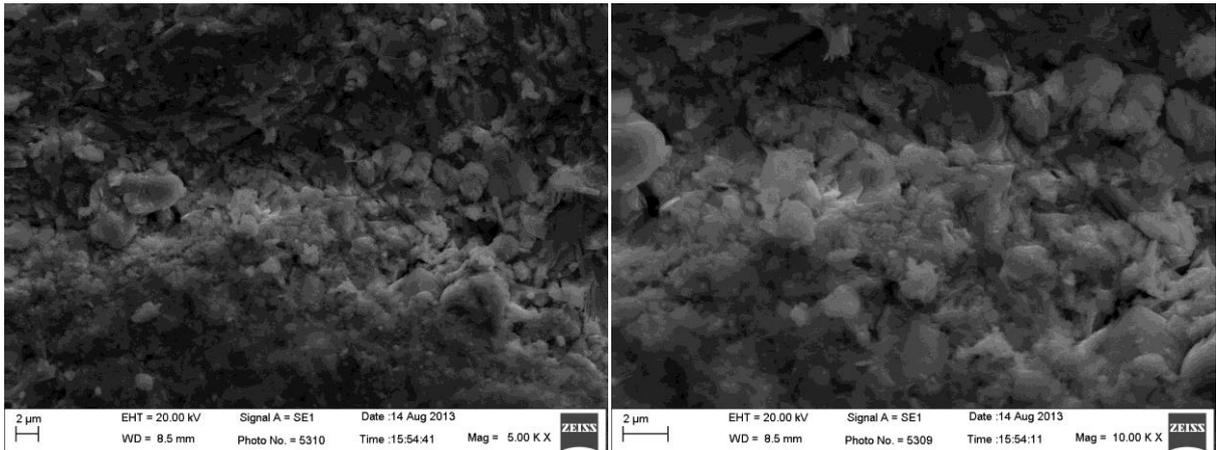
Figura 33. Difratograma de Raio-X da amostra Bi-0,30.



Fonte: Próprio autor.

As imagens de MEV da Figura 34, pode-se observar que, além de placas, as amostras apresentam grãos de diversas dimensões, saindo das características principais de um supercondutor, que seria a obtenção de placas. Na tentativa de obter um supercondutor Bi-2223 acrescentando 0,30 de concentração de Pb, a amostra preparada, além de mostrar uma formação da fase não desejada, também, mostrou uma característica morfológica diferente da esperada, que seria a de placas paralelas, ocasionando uma inhomogeneidade dos grãos supercondutores e até mesmo uma falta de efetividade dos weak links.

Figura 34. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,30.



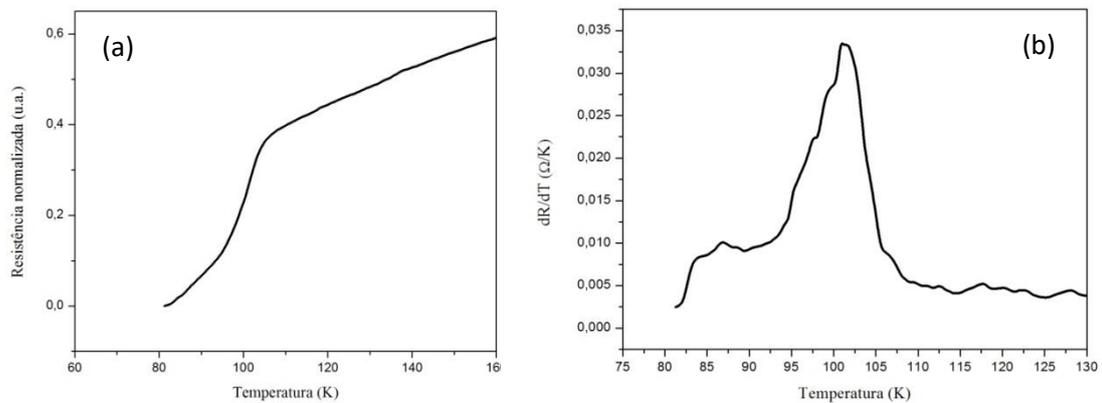
Fonte: Próprio autor.

Bi-0,35 de concentração de chumbo

Através da análise de EDX a fórmula estequiométrica obtida foi: $Bi_{1,75}Pb_{0,22}Sr_{1,97}Ca_{1,92}Cu_{3,13}O_y$, com uma concentração de 0,35 mol/g de chumbo introduzido no início da preparação da amostra. A seguir, na Figura 35, são apresentadas as curvas de R_xT e $(dR/dT) \times T$.

Podemos observar na Figura 35 que a derivada da resistência em função da temperatura apresenta um ponto de máximo em 99 K, o que indica a presença da fase Bi-2223 na amostra. No entanto, a curva $(dR/dT) \times T$ apresenta uma base muito larga, deixando evidente que nesta amostra estão presentes outras fases supercondutoras com T_c 's diferentes da fase Bi-2223. Uma outra explicação para o alargamento da base pode ser a presença da fase Bi-2223 com escassez de oxigênio na amostra, fato este responsável por uma piora das propriedades supercondutoras do material [50].

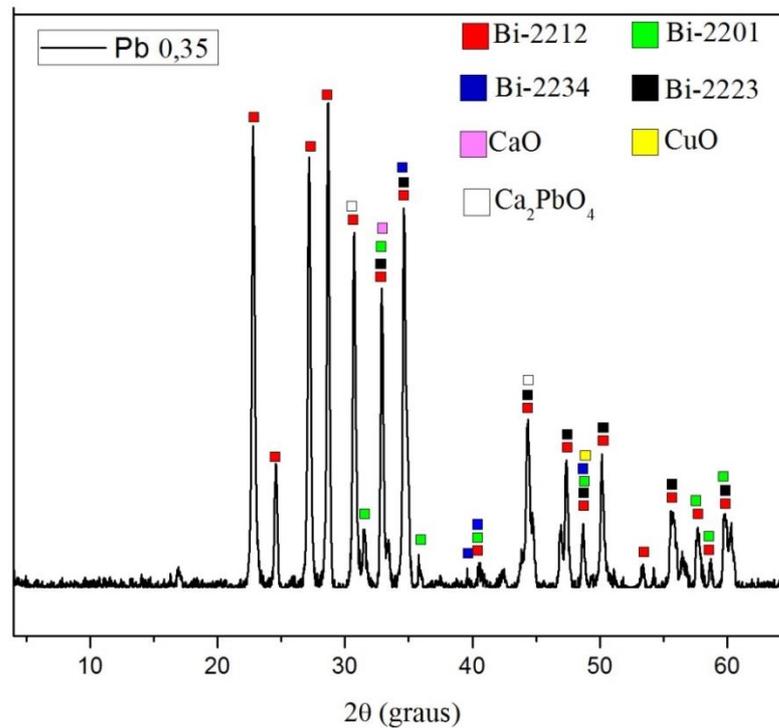
Figura 35. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,35.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 36 mostra os resultados obtidos por difratometria de raios – X, na qual se observa que os picos mais intensos são identificados como pertencentes à fase Bi-2212, no entanto, há picos referentes a fase Bi-2223 que são correspondentes aos da fase Bi-2212. No difratograma também observamos picos distintos pertencentes a fase Bi-2223 [46], que aparecem em menos quantidade, quando comparados com os da fase Bi-2212. Outros picos, menos intensos, também estão presentes e correspondem as fases Bi-2201 [45], Bi-2234 [47] e aos óxidos CuO [48] e CaO [49]. Também é observado o composto Ca_2PbO_4 [52] que favorece formação da fase de baixa T_c (Bi-2212) [50,51].

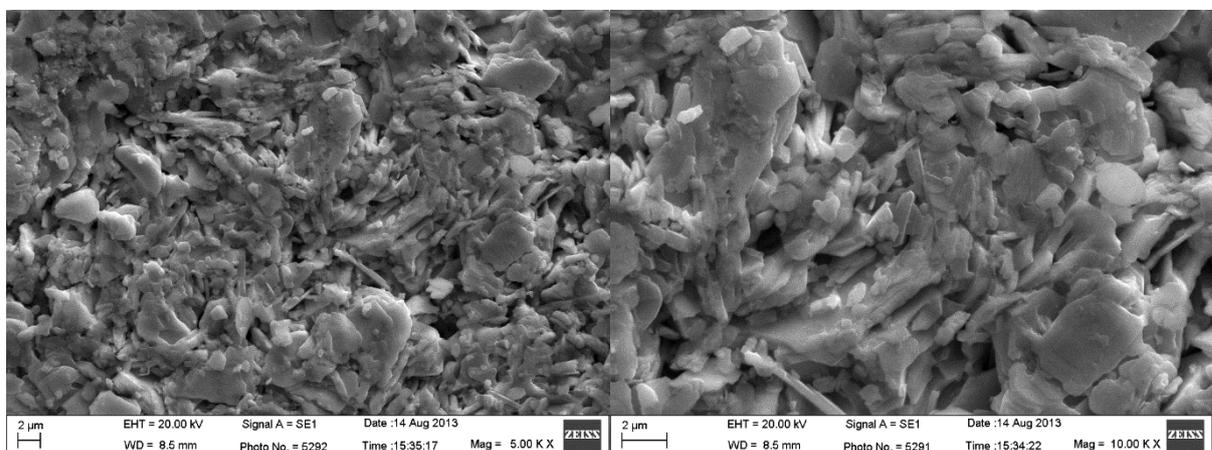
Figura 36. Difratograma de Raio-X da amostra Bi-0,35.



Fonte: Próprio autor.

As imagens, Figura 37, revelaram que a amostra apresentou uma distribuição de grãos e placas um pouco mais homogêneas que as anteriores, mas seus grão em sua maioria são irregulares, onde o desejável nesse tipo de material é que eles apresentem um crescimento e alinhamento de grãos cada vez maiores, para que se possa obter altas J_c .

Figura 37. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,35.



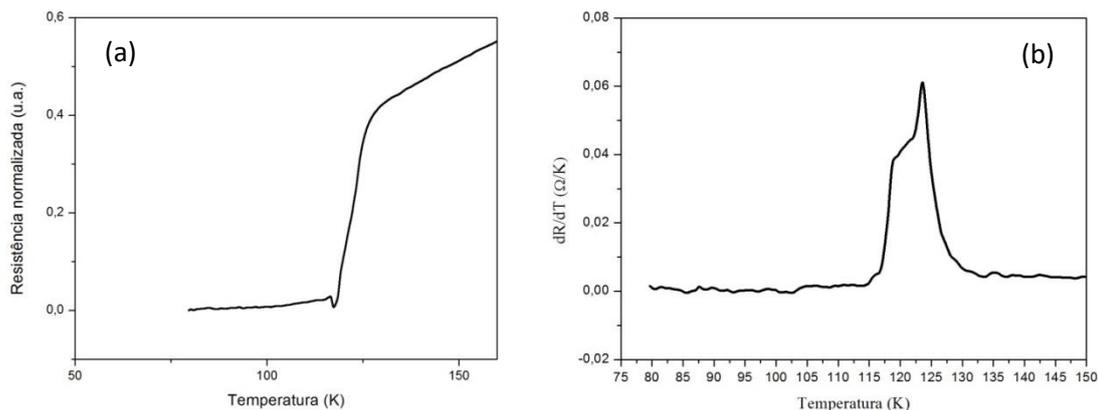
Fonte: Próprio autor.

Bi-0,40 de concentração de chumbo.

A média da estequiometria da análise de EDX, para a amostra que contém a concentração de 0,40 mol/g de Pb, foi de $Bi_{1,77}Pb_{0,24}Sr_{2,05}Ca_{2,04}Cu_{2,90}O_y$.

A medida de $R \times T$ e $(dR/dT) \times T$, são mostradas na Figura 38. O resultado mostra que a temperatura de transição ocorreu em $T_c = 123$ K. Este resultado é um indicativo de que a amostra é constituída, em sua maioria, pela fase Bi-2223. A predominância da fase de alta T_c (Bi-2223) elevou a temperatura de transição para 123 K. De acordo com Khalilet al. [51], o aumento na temperatura de transição com o aumento da concentração de Pb é devido a transferência de cargas entre as camadas de Bi-O e Cu-O através de buracos criados pela substituição do Bi pelo Pb nas camadas de Bi-O.

Figura 38. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,40.



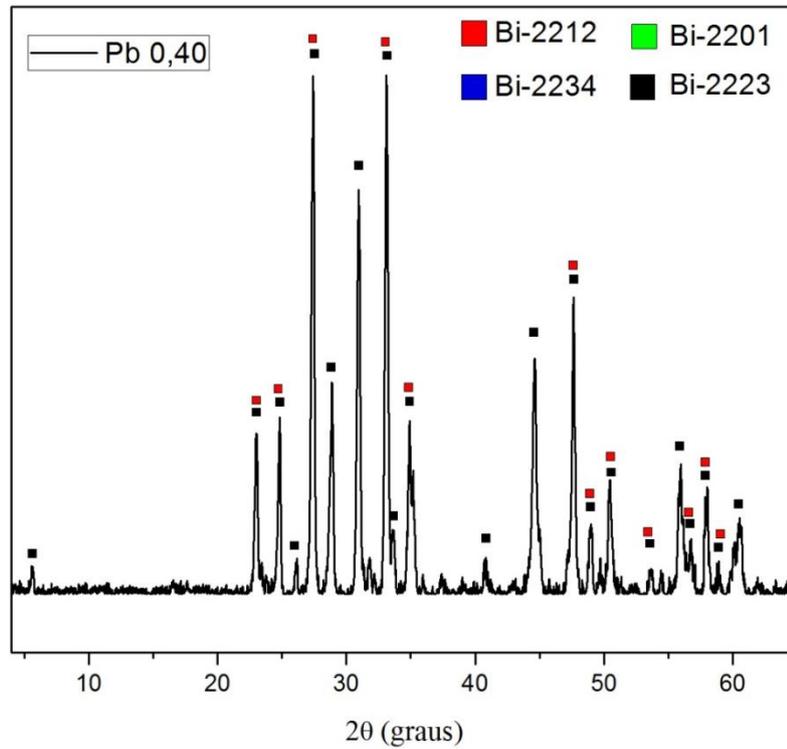
Fonte: Próprio autor.

O difratograma de raios – X para a amostra Bi-2223 Pb (0,40) é mostrado na Figura 39 e, quando comparado com as cartas de referência do programa Search-Match(Bi-2212 [49-735], Bi-2223 [47-294]), observa-se que os picos mais intensos estão identificados como sendo da fase Bi-2223, mostrando uma completa dominância desta fase de alta T_c , corroborando com as medidas elétricas obtidas (Figura 35). Por outro lado, há picos que são representados por mais de uma fase, ou seja, há picos que o programa identifica como pertencente à fase Bi-2212 e à fase Bi-2223, como pode ser visto na difratometria da Figura 36.

Com a concentração de 0,40 mol/g de Pb para a preparação da amostra, pode-se observar que houve um grande aumento da fase Bi-2223 e uma diminuição da fase de baixa T_c (Bi-2212). Em contraste, os picos pertencentes às fases de impurezas, tais como CuO[48], CaO [49] e

Ca_2PbO_4 [52] desapareceram. Os resultados obtidos mostraram que a adição de 0,40 mol/g de Pb na preparação da amostra aumentou significativamente a estabilidade da fase Bi-2223.

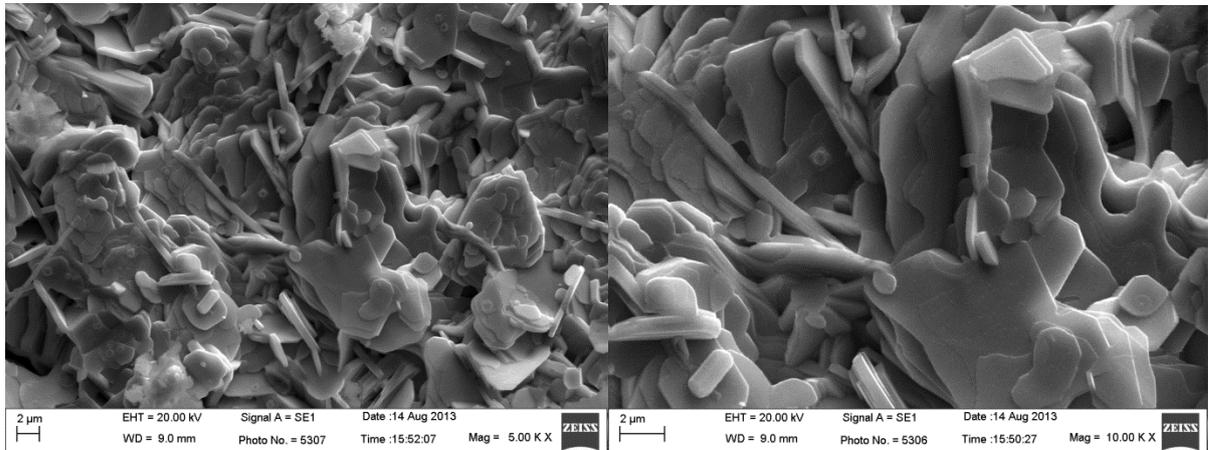
Figura 39. Difratoograma de Raio-X da amostra Bi-0,40.



Fonte: Próprio autor.

Com o resultado da microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 40, observam-se claramente as mudanças da morfologia do material, que são significativas, com o aumento da concentração do Pb. Com a concentração de 0,40 de Pb, obteve-se placas mais homogêneas e mais paralelas, que é o padrão desejável para obter um supercondutor de alta- t_c , pois apresentam maiores J_c e melhores ligações entre os “weak links”.

Figura 40. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,40.

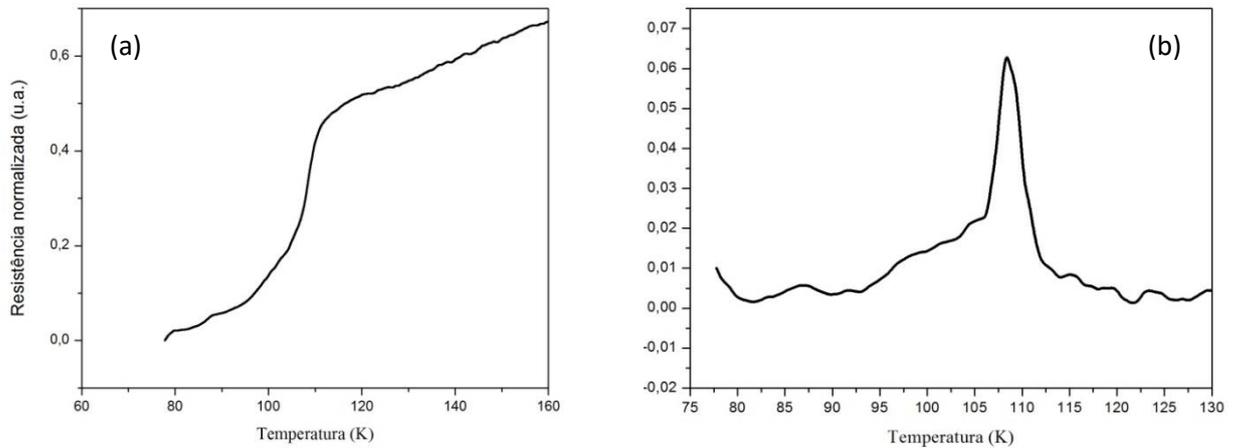


Fonte: Próprio autor.

Bi-0,45 de concentração de chumbo.

A estequiometria da amostra Bi-2223 Pb (0,45) obtida através da análise de EDX foi: $Bi_{1,75}Pb_{0,29}Sr_{2,05}Ca_{2,09}Cu_{2,79}O_y$. Para esta amostra a medida $dR/dTxT$ (Figura 41), mostrou uma T_c próxima a 113 K, que se refere à fase Bi-2223. No entanto, a amostra apresenta uma larga transição supercondutora, a qual pode estar associada à outras fases supercondutoras ou fases secundárias que podem estar presentes nesta amostra. A amostra também pode apresentar uma deficiência nas ligações entre os grãos (weak links), ou possuir defeitos como microestruturais ou variações na estequiometria de oxigênio.

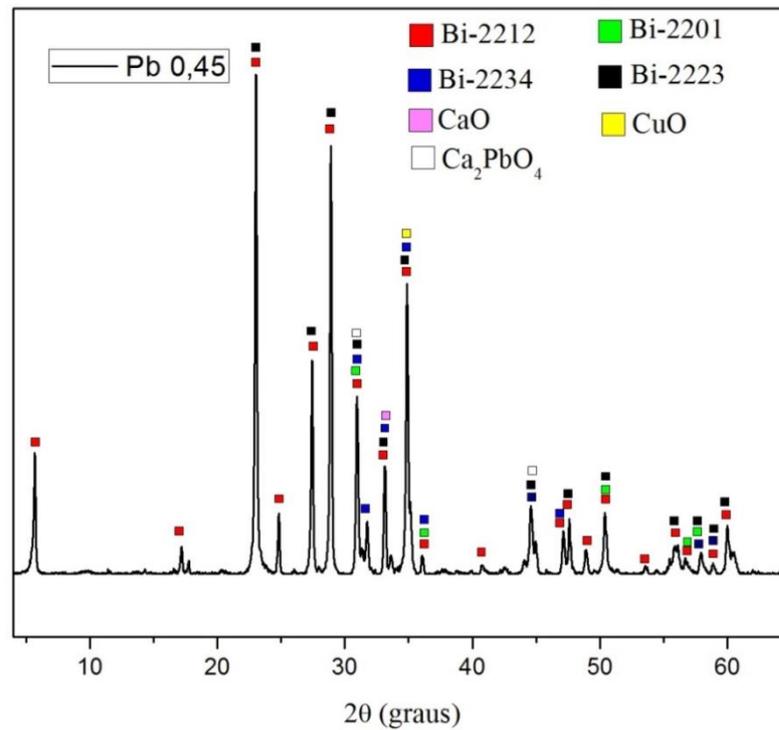
Figura 41. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,45.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 42 apresenta o difratograma da amostra Bi-2223 Pb (0,45). Comparando o resultado com as cartas do programa Search-Match podemos observar que o aumento da concentração de Pb levou ao surgimento do composto Ca_2PbO_4 [52]. Este composto propicia a formação da fase Bi-2212 antes de se obter a fase de alta T_c (Bi-2223) [50]. Na amostra, a fase de baixa T_c (Bi-2212) tornou-se novamente dominante. A comparação também mostrou a presença de fases secundárias tais como: Bi-2201 [45], Bi-2223 [46] e Bi-2234 [47] e as camadas de óxidos CuO [48] e CaO [49].

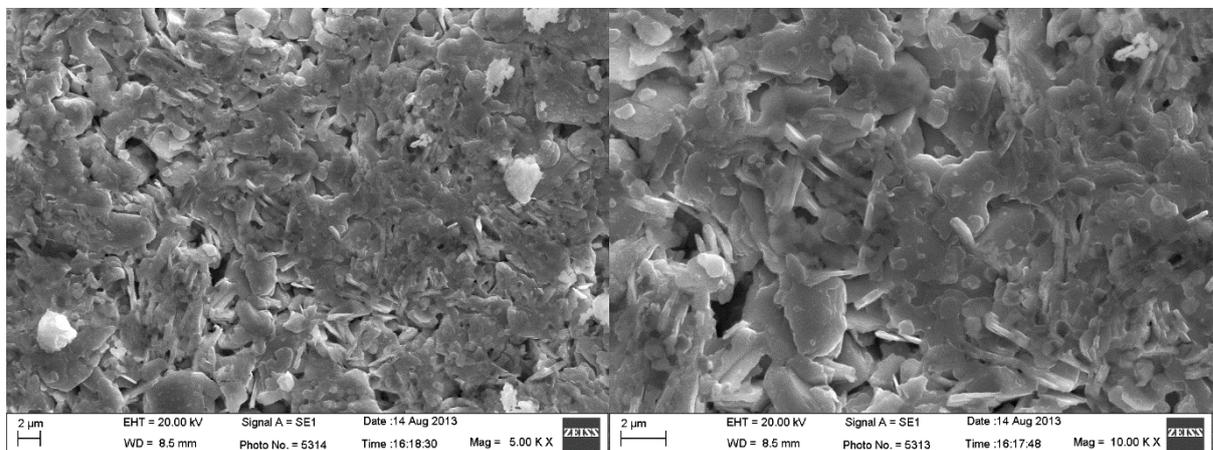
Figura 42. Difratoograma de Raios - X da amostra Bi-0,45.



Fonte: Próprio autor.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) da Figura 43, apresentou características de supercondutores, como placa paralelas e homogêneas, mas as placas apresentam em algumas partes alguns condensados, o que de fato pode ter atrapalhado para obter um supercondutor de alta $-t_c$, as figuras apresentam boas características para um bom supercondutor, mas para uma transição de temperatura mais baixa.

Figura 43. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,45.

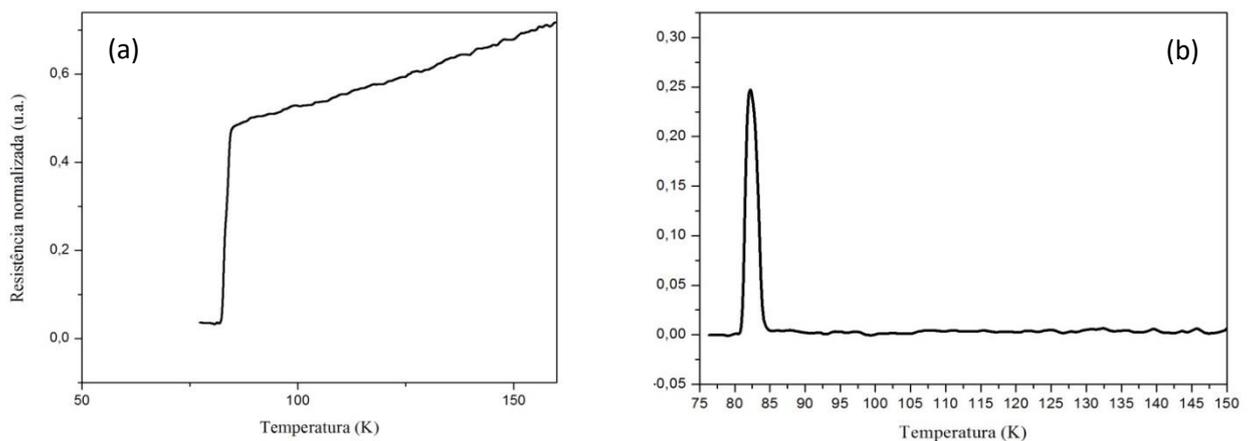


Fonte: Próprio autor.

Bi-0,50 de concentração de chumbo

A análise de EDX para a amostra com a concentração de 0,50 mols/g de Pb, resultou na fórmula estequiométrica $Bi_{1,50}Pb_{0,31}Sr_{2,04}Ca_{2,45}Cu_{2,71}O_y$. Na amostra foram feitas análises de RxT e $(dR/dT) \times T$ como mostrado na Figura 39. Os resultados mostraram que a temperatura de transição onset ocorreu em $T_c = 83$ K e a offset ocorreu em $T_c = 81$ K, tendo uma faixa de transição consideravelmente pequena ($\Delta T \sim 3K$), evidenciando que a amostra é constituída de uma única fase, Bi-2212.

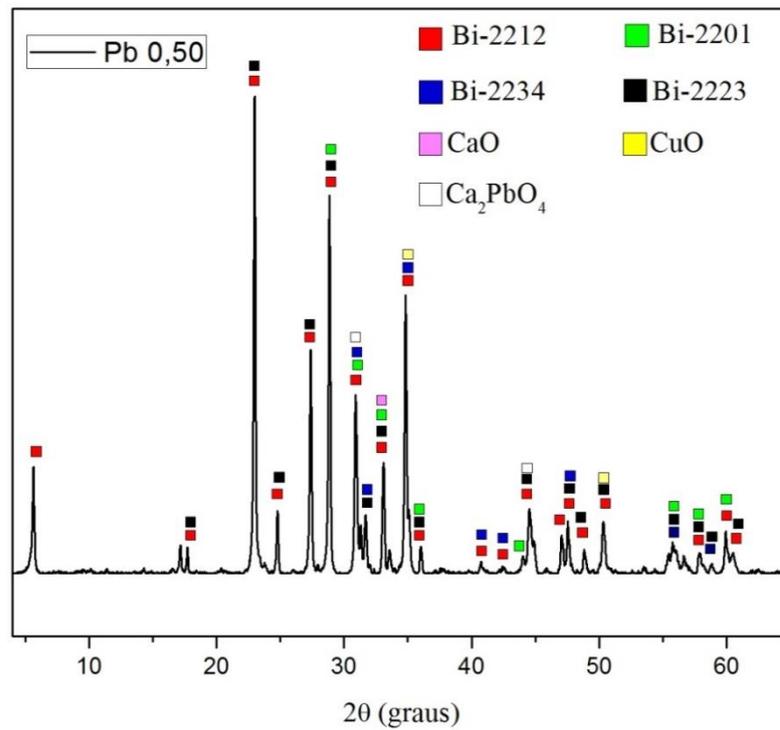
Figura 44. (a) Resistência elétrica normalizada X Temperatura (K) e (b) da derivada $(dR/dT) \times T$ para a amostra Bi-0,50.



Fonte: Próprio autor.

Para a amostra com 0,50 mol/g de Pb a difratometria de raios – X, Figura 45, indica que a fase de baixa T_c (Bi-2212) é predominante na amostra, corroborando com as análises de medidas elétricas. O difratograma mostra também picos de impurezas como o Ca_2PbO_4 [54], que facilitam a formação da fase de baixa T_c , e camadas de óxidos CuO [49] e CaO [52]. No difratograma também aparecem picos que coincidem com os da fase Bi-2212 tais como os referentes as Bi-2201[45], Bi-2223[46] e Bi-2234[47].

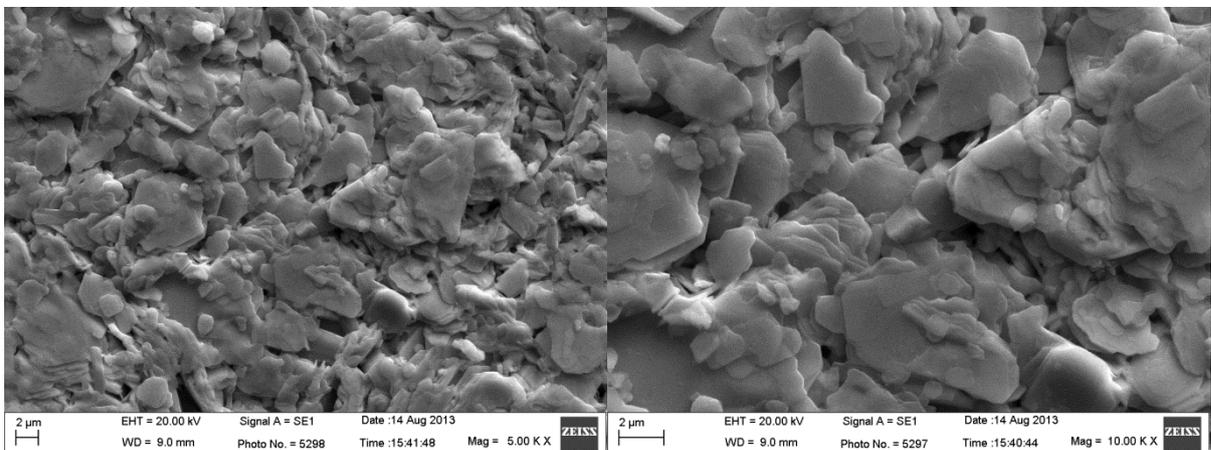
Figura 45. Difratoograma de Raios - X da amostra Bi-0,50.



Fonte: Próprio autor.

As imagens de MEV da Figura 46, apresentam uma morfologia de placas, o que corresponde a de um supercondutor, mas seus tamanhos são diversificados, o que não é favorável para a criação da fase Bi-2223.

Figura 46. Imagens de MEV para a amostra Bi-0,50.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos com a substituição de Bi por Pb mostram que o aumento da concentração de Pb, 0,00; 0,30 e 0,35 mols/g, aumenta a fase Bi-2223. O melhor resultado observado foi quando a quantidade de Pb adicionada passou a ser de 0,40 mols/g. Nesta concentração observou-se o melhor resultado na obtenção da fase Bi-2223 com uma T_c de aproximadamente 123 K. Já com o aumento da concentração de Pb, 0,45 e 0,50 mols/g, se verificou uma diminuição da fase Bi-2223. Na concentração de 0,50 mols/g de Pb não há mais vestígios da fase de alta T_c (Bi-2223)

CONCLUSÃO

Neste trabalho, o Pb foi adicionado no processo de síntese do supercondutor BSCCO com o objetivo de estudar a estabilidade da fase 2223. A presença de Pb no processo de síntese pode levar a alterações na concentração de portadores de cargas nos planos de condução (CuO_2). No sistema supercondutor, aumentando a T_c e estabilizando a fase Bi-2223. A presença do Pb também pode reduzir a temperatura de obtenção da fase de alta T_c (Bi-2223).

Neste estudo foram sintetizadas seis amostras: BSCCO-0,00, BPSCCO-0,30, BPSCCO-0,35, BPSCCO-0,40, BPSCCO-0,45 e BPSCCO-0,50 com diferentes concentrações de Pb: 0,00; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 e 0,50 mol/g. As amostras, preparadas na forma de pastilhas, foram obtidas pelo método Pechini de síntese utilizando como reagentes carbonatos dos elementos Bi_2CO_5 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e PbCO_3 .

Os resultados das medidas elétricas indicaram que a amostra BSCCO-0,00, ou seja, com isenção de chumbo, apresentou comportamento supercondutor com duas transições bem distintas, uma com sutil transição a $T_c = 117$ K, demonstrando que a fase presente é a Bi-2223, e outra à $T_c = 87$ K, onde há uma acentuada transição deixando evidente que a amostra é constituída, na sua maioria, da fase Bi-2212.

Para a amostra BPSCCO-0,30 foi determinada sua transição *onset*, como sendo $T_c = 117$ K. Tal transição corresponde à fase Bi-2223, no entanto, a transição não teve uma queda abrupta em sua resistência e sim um decaimento linear. Este comportamento pode estar relacionado à distribuições não homogêneas dos grãos do material e à presença de outras fases de menor T_c que a fase Bi-2223 tais como Bi-2212, Bi-2201 e Bi-2234.

A amostra BPSCCO-0,35 apresentou transições supercondutoras com $T_c = 99$ K, representando, assim, a fase Bi-2223. No entanto, por conter uma larga faixa de transição, deixa evidente que a amostra contém outras fases presentes, isto ocorre pelo fato das T_c 's das fases terem valores próximos, não permitindo que o material tenha uma queda abrupta em sua resistividade.

Com a concentração de 0,40 mol/g de Pb, a amostra BPSCCO-0,40 apresentou uma queda abrupta na resistência em $T_c = 123$ K, demonstrando, assim, que a fase Bi-2223 é predominante na amostra. Tal comportamento indica que a concentração de Pb de 0,40 mols/g facilitou a formação da fase de alta T_c (Bi-2223). No entanto, aumentando a concentração de Pb para 0,45 mol/g, houve redução na temperatura de transição da fase de alta T_c . A amostra apresentou uma larga faixa de transição, iniciando em $T_c = 113$ K e terminando em $T_c = 80$ K,

o que mostra que a amostra apresenta outras fases, tais como Bi-2223, Bi-2234 e Bi-2212. Já para a adição de 0,50 mol/g de Pb a amostra BPSCCO-**0,50** apresentou um comportamento supercondutor, no entanto, de baixa T_c (83 K), indicando que a fase predominante na amostra é a Bi-2212.

Na difratometria de raios – X a amostra isenta de Pb apresentou a fase Bi-2212 como dominante e em menor proporção as fases, Bi-2201, Bi-2223 e Bi-2234. Na amostra BPSCCO-**0,30**, onde foram adicionados 0,30 mols/g de Pb, a dominância da fase de baixa T_c (Bi-2212) ainda prevaleceu. O difratograma também mostrou a presença de picos menos intensos, que representam as fases Bi-2201, Bi-2223 e Bi-2234 e camadas de óxidos, CuO e CaO, estas em menor proporção. A difratometria de raios-X da amostra dopada com a concentração de 0,35 mols/g de Pb indicou a fase de baixa T_c (Bi-2212) como predominante e as fases Bi-2201, Bi-2223 e Bi-2234 em menores concentrações, além de apresentar agregados como Ca_2PbO_4 , que propicia a formação da fase Bi-2212 e dos óxidos CuO e CaO. Esses resultados indicam que a concentração de Pb utilizada foi insuficiente para se obter a estabilidade de fase de alta T_c (Bi-2223). A amostra BPSCCO-**0,40** apresentou a maior quantidade de picos identificados como sendo da fase Bi-2223. Este resultado mostra que a concentração de 0,40 mols/g de Pb permitiu uma maior estabilidade da fase de alta T_c Bi-2223.

Com uma maior adição de Pb 0,45 e 0,50 mol/g, os resultados de difratometria de raios – X mostram novamente uma dominância da fase de baixa T_c (Bi-2212). Também foram observados picos referentes aos agregados Ca_2PbO_4 , CuO e CaO e às fases Bi-2201, Bi-2223 e Bi-2234. Esses resultados mostram que com adição de grandes quantidades de Pb não é possível atingir a estabilidade da fase de alta T_c . Isto ocorre, pois o excesso de Pb pode produzir uma grande quantidade da fase Ca_2PbO_4 , que auxilia na formação da fase de baixa T_c (Bi-2212).

Por fim, concluímos que o sistema supercondutor BSCCO tem suas características estruturais e elétricas modificadas quando ocorre a substituição do Bi por Pb, e por meio das análises de R_xT , dR/dT_xT e DRX foi possível obter exatamente as temperaturas críticas e as fases supercondutoras predominantes em cada material, sendo possível destacar a amostra Bi-2223 Pb (0,40) que foi a de maior T_c juntamente com a melhor estabilidade da fase desejada (Bi-2223).

Referências

- [1] - POOLE JR., C. P. et al. Superconductivity. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [2] - BRANICIO, Paulo S.. Introdução a Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini-Revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB₂: Uma Abordagem Didática. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Carlos, v. 23, n. 8, p.381-390, dez. 2001.
- [3] - TAMPIERI, A. et al. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O (2223) superconductor prepared by improved sol-gel technique. **Journal Of The European Ceramic**. Faenza, p. 119-126. 31 mar. 1999.
- [4] - ZARGAR, M; BAHRAMI, Amir; FARBOD, Mansoor. The effect of silver doping on the critical current density of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic superconductor. **Physica Status Solidi (c)**, Ahvaz, v. 9, n. 3, p.2994-2998, 18 abr. 2006.
- [5] - GARNIER, V.; CAILLARD, R.; DESGARDIN, G.. (Bi-Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀+ ceramic synthesized using a polymer matrix method. **Journal Of The European Ceramic Society**, Caen, v. 1, n. 21, p.1139-1142, 5 dez. 2001.
- [6] - ABBAS, M.m.; ABASS, L. K.; SALMAN, U..Influences of Sintering Time on the T_c of Bi_{2-x}Cu_xPb_{0.3}Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀+ high Temperature superconductors. **Energy Procedia**, Baghdad, v. 1, n. 18, p.215-224, 2012.
- [7] - Maggio P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using de same to form a capacitor**.EUA nº 3330697, 26 ago. 1963, 11 jul. 1967.
- [8] - KHALIL, S. M..Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, Egypt, v. 1, n. 62, p.457-466, 8 out. 2000.
- [9] - KAKIHANA, M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, New York, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.
- [10] - WONGNG, W. et al. Phase formation of high-tc superconducting oxides in the BiPb-Sr-Ca-Cu-O glass. *American Ceramic Society Bulletin*, Westerville, v. 71, n. 8, p. 1261-1266, 1992.
- [11] - CYROT, Michel; PAVUNA, Davor. **Introduction to superconductivity and high-T_c materials**. Paris: World Scientific, 1991.

[12] - MORI, Thiago J. de A.; DORNELIS, Lúcio S.. **Crescimento de Filmes finos supercondutores de alta temperatura crítica por desbastamento iônico**. Disponível em: <<http://slideplayer.com.br/slide/46954/>>. Acesso em: 20 ago. 2013.

[13] - MAROUCHKINE, Andrei. **Room - Temperature Superconductivity**. Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. 310 p.

[14] – KLEBER DAUM MACHADO. Eletromagnetismo volume 2 . ed 1. Brasil: 976p.

[15] - OLIVEIRA, Ivan S.; JESUS, Victor L. B. de. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

[16] - OLIVEIRA, IVANS. VITOR L. B. DE JESUS, **Introdução a física do estado sólido**. 2.ed São Paulo: Editora Livraria da Física, 2011 507p.

[17] - RODRIGUES, Vivian Delmute. **Efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema supercondutor BSCCO com elemento terra rara**. 2011. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista - Unesp, Ilha Solteira, 2011.

[18] - PUREUR, Paulo. **Supercondutividade e Materiais supercondutores:Parte1: supercondutividade**. Porto Alegre: Instituto de Física Ufrgs, 2005. 229 p.

[19] - 'KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido**. Guanabara: Ltc, 1978. 572 p.

[20] - PEREIRA, S.h.; F"ELIX, Marcelo G. 100 anos de supercondutividade e a teoria de Ginzburg-Landau. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Itabira, v. 35, n. 1, p.13131-131310, 18 mar. 2013.

[21] - DUARTE, Elwis Carlos Sartorelli. **Influência de uma fenda na dinâmica de vórtices utilizando a teoria de GinzburgLandau dependente do tempo**. 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2014.

[22] LIMA, Regiane Godoy de. **SÍNTESE DE SUPERCONDUTORES CERÂMICOS À BASE DE BISMUTO PRODUZIDOS PELO MÉTODO PECHINI ASSOCIADO AO PROCESSO DE HIDROTERMALIZAÇÃO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS**. 2013. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013.

[22] - S.BRANCIO, Paulo. Introdução a Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini-Revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB₂: Uma Abordagem Didática. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Carlos, v. 23, n. 4, p.381-390, 29 out. 2001.

[23] - HOFFMAN, J. Scanning tunneling microscopy. Cambridge: Hoffman Lab 2012 Disponível em: <<http://hoffman.physics.harvard.edu/research/STMresearch.php>>. Acesso em: 18 setembro. 2013.

[24] - MOTTA, Maycon. **Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica**. 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2009.

[25] - SOUZA, Élton José de. **Fabricação e caracterização de fios supercondutores do sistema BSCCO pelo método Powder-In-Tube (PIT)**.2011. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista - Unesp, Ilha Solteira, 2011.

[26] - FREITAS, Gustavo Quereza de. **Construção de uma junção Josephson em filmes finos supercondutores do sistema Bi_{1.8}Pb_{0.4}Sr₂CaCu₂O_x tratados termicamente em um forno microondas doméstico**. 2012. 74 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista - Unesp, Ilha Solteira, 2012.

[27] – CHALUB, F. A. C. C; ZUBELLI, J. P. Sólitons: Na crista da onda por mais de 100 anos. **Matemática Universitária**, Impa-Rio de Janeiro, n. 30, p. 41-65, jun. 2001.

[28] - MAEDA, Hiroshi et al. A new high-T_c oxide superconductor without a rare earth element. **Japanese Journal Of Applied Physics**, Ibaraki, v. 27, n. 2, p.L 209-L 210, 23 jan. 1988.

[29] - S.A. Sunshine, T.et Al, Phys. Rev. B 38 (1988) 893.

[30] - HATANO, Takeshi et al. Growth of the 2223 phase in leaded Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Japanese Journal Of Applied Physics**, Tsukuba, v. 27, n. 11, p.2055-2058, 11 nov. 1988.

[31] - POOLE JUNIOR, Charles P.. **Handbook of Superconductivity**. South Carolina: Academic Press, 2000.

[31] - KARPPINEN, M. et al. Hole doping in Pb-free and Pb-substituted (Bi,Pb) $2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ superconductors. **Physical Review B**, Yokohoma, v. 5, n. 68, p.545021-545025, 04 ago. 2003.

[32] - KIM, Seong Ham et al. Thermodynamic study of the effects of Pb-addition on the formation of the 2223 phase in the Bi-based superconductor system. **Physica C**, Seoul, v. 1, n. 192, p.27-33, 01 abr. 1992.

[33] - KANAI, Tsuneyuki; KAMO, Tomoichi; MATSUDA, Shin-pei. Dopant Effects on the Superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Japanese Journal Of Applied Physics**, Ibaraki, v. 28, n. ,p.L 551-L 554, 04 abr. 1989.

[34] - TAI, Lone Wen; LESSING, Paul A..Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal Of Materials Research**, Missouri, v. 7, n. 2, p.502-510, fev. 1992.

[35] - Maggio P. Pechini. **METHOD OF PREPARING LEAD AND ALKALINE EARTH TITANATES AND NIOBATES AND COATING METHOD USING THE SAME TO FORM A CAPACITOR**.USA nº 3,330,697, 26 ago. 1963, 11 jul. 1967.

[36] - CALLISTER JUNIOR, W. D. Ciencia e engenharia de materiais: uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 706 p. ISBN 978-85-216-1595-8.

[37] - B. D. Cullity, Elements of x-ray diffraction. Reading: Addison-Wesley, 1978.

[38] - C. Kittel. Introduction to solid state physics. 7th ed. New York: John Wiley, 1996

[39] – DEIMLING, Cesar Vanderlei. **Propriedade inter e intragranulares de amostras mesoscópicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ preparadas por síntese química**. 2010, 165 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010

[40] - KAHN, Henrique. **DIFRAÇÃO DE RAIOS X**. Disponível em: <http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf>. Acesso em: 18 set. 2013.

[41] - DEIMLING, Cesar Vanderlei. **Propriedades inter e intragranulares de amostras mesoscópicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Preparadas por síntese química**. 2010. 165 f. Tese

(Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

[42] - GIROTTO, Emerson M.; SANTOS, Ivair A.. MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA DCEM SÓLIDOS: COMO EFETUÁ-LAS CORRETAMENTE. **Química Nova**, São Carlos, v. 25, n. 4, p.639-647, 24 ago. 2001.

[43] -IDINK, H., GOTZ, D., HAHN, Th., Woermann, E.,Boekholt, M. *PHYCE6* **204** 267 (1993).

[44] - B.Eisenmann,G.Cordier&H.Schafer *ZNBAD2* **29B** 457 (1974).

[45] - Vaidhyanathan, L., Niraimathi, A., Majumdar,P., Rangarajan, G.,Muralidhar ,Mangpathi Rao, D., Nagabhushanam, M., HariBabu, V. *BUMSDW* **14** 913 (1991).

[46] - Syono, Y.,Hiraga, K., Kobayashi, N., KikuchiM., Kusaba, K., Kajitani, T., Shindo, D.,Hosoya, S., Tokiwa, A., Terada, S., Muto, Y. *JAPNDE27* L569 (1988).

[47] - McMurdie, H., Morris, M., Evans, E.,Paretzkin, B., Wong-Ng, W., Hubbard, C. *PODIE2* **1** 266 (1986).

[48] - Syono, Y., Hiraga, K., Kobayashi, N., KikuchiM.,Kusaba, K., Kajitani, T., Shindo, D.,Hosoya, S., Tokiwa, A., Terada, S., Muto, Y. *JAPNDE* **27** L569 (1988).

[49] - [50] - KHALIL, S. M.. Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. **Journal Of Physics And Chemistry Of Solids**, Egypt, v. 1, n. 62, p.457-466, 8 out. 2000.

[51] - Martin, K., McCarthy, G., North Dakota StateUniv., Fargo, ND, USA.*00GRNT*(1991).