UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

Regiane Godoy de Lima

SÍNTESE DE SUPERCONDUTORES CERÂMICOS À BASE DE BISMUTO PRODUZIDOS PELO MÉTODO PECHINI ASSOCIADO AO PROCESSO DE HIDROTERMALIZAÇÃO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

ILHA SOLTEIRA

2013

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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÍNTESE DE SUPERCONDUTORES CERÂMICOS À BASE DE BISMUTO PRODUZIDOS PELO MÉTODO PECHINI ASSOCIADO AO PROCESSO DE HIDROTERMALIZAÇÃO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS

REGIANE GODOY DE LIMA

Orientador: Prof. Dr. Rafael Zadorosny

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

2013

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Lima, Regiane Godoy de.
L732s Síntese de supercondutores cerâmicos à base de bismuto produzidos pelo método Pechini associado ao processo de hidrotermalização assistido por micro-ondas / Regiane Godoy de Lima. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2013
90 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2013

Orientador: Rafael Zadorosny
Inclui bibliografia

1. Supercondutores. 2. Método Pechini. 3. Hidrotermalização. 4. Micro-ondas.

unesp **UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Síntese de supercondutores cerâmicos à base de bismuto produzidos pelo método pechini associado ao processo de hidrotermalização assistido por micro-ondas

AUTORA: REGIANE GODOY DE LIMA

ORIENTADOR: Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY

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

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

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS
Departamento de Física, Química e Biologia / Faculdade de Ciencias e Tecnologia de Presidente Prudente

Prof. Dr. FABIANO COLAUTO
Departamento de Física / Universidade Federal de Sao Carlos

Data da realização: 26 de abril de 2013.

À minha mãe, por tudo!

AGRADECIMENTOS

À minha família, pela minha formação, em especial a minha mãe Marta Regina Godoy que me ensinou valores que levo para vida toda, e cujo maior objetivo de sua vida é ver seus filhos felizes e realizados. E sempre me apoiando em tudo que eu quisesse. Ao meu pai Hermínio de Lima, por me compreender, me apoiar e sempre me buscar onde estivesse. Aos meus irmãos: Mariane Godoy de Lima, por sempre me apoiar e dar forças e o Vitor de Lima pela convivência, paciência, sabedoria e por jogar basquete comigo.

Ao Gabriel da Cruz Dias, por ser meu companheiro, amigo, amante, cúmplice, por me incentivar, ajudar, dar risadas, sofrer, idealizar, em todos os momentos juntos, sempre juntos.

Ao Prof. Rafael Zadorosny por me orientar, me acolher, acreditar em minha capacidade profissional, préstimos, tempo dedicado ao trabalho e conselhos valiosos.

Ao Prof. Cláudio Luiz Carvalho, pela atenção dada ao trabalho, sempre com discussões para melhora do trabalho e indagações pertinentes.

Ao Prof. Angel Fidel Vilche pela amizade e por me iniciar na área acadêmica e na pesquisa, visando meu crescimento, e me dando suporte e conselhos para vida toda.

Ao Prof. Silvio Rainho Teixeira por apoiar, em todos os trabalhos, desde a graduação, incentivando, sempre com contribuições valiosas e auxílio na síntese pelo método hidrotérmico assistido por micro-onda e utilização do mesmo.

À Profa. Agda Eunice de Souza, por ter aceitado o convite para ser participar da comissão examinadora do trabalho, e pela contribuição à pesquisa, ajuda na síntese e pelas discussões do trabalho para assim poder obter um resultado melhor.

Ao Prof. Fabiano Colauto por ter aceitado o convite para participar da comissão examinadora do trabalho.

Aos Professores e funcionários do DFQ pelo apoio acadêmico.

Aos amigos do GDAM, Guilherme Bortega, Gustavo Quereza Freitas, João Borges Silveira pelas discussões, crescimento do trabalho e cafezinhos. Em especial Gisele Aparecida de Souza pela ajuda nas medidas, ensinamentos e discussões. Elwis Carlos Sartorelli Duarte, por todas as discussões sobre supercondutividade entre outros assuntos. Vivian Rodrigues

Delmute, por me instruir desde o início do trabalho, com discussões e opiniões imprescindíveis para o meu crescimento profissional, e discussões sobre assuntos de vida.

Aos colegas de Graduação e Pós Graduação, pelo companheirismo e ajuda sempre que necessário.

À Beatriz Barra, pelo companheirismo e amizade, que desde a graduação sempre esteve ao meu lado compartilhando do mesmo sentimento.

Às Amigas de toda uma vida, Patrícia Felipe, Mônica Moraes e Carolina Preto de Godoy por sempre estar do meu lado, independente da distância que eu estiver.

Ao Michel Jones da Silva, Ricardo Hidalgo Santin e Alex Otávio Sanches pelas medidas de DRX realizadas.

Ao Élton José de Souza, pelas medidas de MEV e EDS realizadas.

Ao Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da Universidade Federal de São Carlos pelas medidas magnéticas.

E por fim, à CAPES e ao CNPq pelo auxílio financeiro.

“Olhamos as montanhas e dizemos que são eternas, e é o que parecem ser... Mas, no decorrer do tempo, montanhas erguem-se e ruem, rios mudam de curso, estrelas caem do céu, e grandes cidades afundam-se no mar. Pensamos que até os deuses morrem. Tudo muda.”

(George R.R. Martin - Fúria dos Reis)

RESUMO

As rotas de síntese dos cupratos supercondutores buscam por melhorias em suas propriedades como a obtenção de fases únicas, grãos homogêneos e melhor conectados o que, consequentemente, interfere no aumento da capacidade de transporte de corrente elétrica. Neste trabalho foi estudada a síntese do óxido supercondutor do sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O na fase 2212 (BSCCO-2212) que apresenta temperatura crítica em torno de 85 K. Para a síntese desse material, foi utilizada uma variação do método dos precursores poliméricos desenvolvido por Pechini e, em uma segunda rota, foi adicionada, a este método, uma etapa na qual se aplicou o método de hidrotermalização assistida por energia de micro-ondas. Neste último, o material é aquecido de dentro para fora e, devido à interação das micro-ondas com a solução, a temperatura do sistema aumenta rapidamente, influenciando diretamente na velocidade da síntese. Em contraste, no aquecimento convencional, o material é aquecido, primeiramente, na superfície e, só então, ocorre a transferência de calor para o interior do sistema. Os pós resultantes dos dois métodos de síntese ora descritos foram tratados termicamente e, então, prensados para se obter pastilhas. Na sequência, foram feitas caracterizações estruturais, elétricas e magnéticas no intuito de se estudar a influência de cada método sobre as propriedades dos materiais sintetizados.

Palavras-chave: Supercondutor. Pechini. Hidrotermalização. Micro-ondas.

ABSTRACT

The synthesis routes of superconducting cuprates seek for the improvement of the proprieties of these materials such as the achievement of pure superconducting phases, homogeneity of the grains, better connectivity between the grains and the increase of the transport current. In this study we synthesized oxide superconductors of the Bi:Sr:Ca:Cu:O system focusing on the 2212 phase (BSCCO-2212) for which the T_c lies on around 85 K. For the productions of this material, it was used two synthesis routes. In one of them it was followed only the polymeric precursor method developed by Pechini and, in the second route, the Microwave-Assisted Hydrothermal method was associated with the Pechini one. For this method the heat of the material is from inside out, i.e., the temperature of the system is increased very fast and, consequently, the velocity of synthesis is increased. In conventional heat treatment the material is heated, firstly, at the surface and then the heat is transferred to the interior of the system. The powders of the materials, which were obtained from the described methods, were heat treated and thus, pressed. After that, structural, electrical and magnetic characterizations were carried out to study the influence of each synthesis method on the properties of the produced superconductors.

Keywords: Superconductor. Pechini. Hydrothermal. Microwave.

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Resistência de uma amostra de mercúrio em função da temperatura. 17

Figura 2. Descontinuidade do calor específico de uma amostra de Al ao atingir T_c em comparação com o calor específico no estado normal. 18

Figura 3. Esquematização do efeito de Meissner. As linhas do campo magnético são excluídas de um supercondutor quando este se encontra abaixo da temperatura critica. 19

Figura 4. Ilustração da passagem de um elétron, com a sua carga negativa, pela rede cristalina formada por íons positivo, o que provoca um deslocamento destes, afastando-os de sua posição de equilíbrio. Este efeito está vinculado ao surgimento de forças atrativas entre pares de elétrons, os pares de Cooper. 22

Figura 5. Magnetização em função do campo magnético aplicado para (a) um SCI e para (b) SCII. 23

Figura 6. Fluxo do campo magnético circundadas pelas correntes de supercondução formando a rede hexagonal de Abrikosov. 24

Figura 7. Resistência elétrica de um metal em função da temperatura. 26

Figura 8. Queda abrupta da resistividade para zero na temperatura de transição (T_c) (a) para um supercondutor de baixa temperatura na região Bloch de T^5 e (b) para um supercondutor de alta temperatura em região linear 27

Figura 9. Procedimentos Zero Fiel Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) em um cilindro sólido supercondutor (esquerda), um cilindro supercondutor com um orifício axial (ao centro), e um condutor perfeito (direita). 29

Figura 10. Evolução cronológica da Tc dos materiais supercondutores. 31

Figura 11. (a) Célula unitária de uma estrutura perovskita ABO_3 e (b) estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6. 32

Figura 12. Esquema da estrutura dos cupratos supercondutores, constituídos por camadas de ligação e de condução. 32

Figura 13. (a) Esquema das camadas de condução e ligante no sistema supercondutor BSCCO, (b) as camadas de condução para as diferentes fases do sistema BSCCO. 33

Figura 14. Estrutura cristalina da fase BSCCO 2212. 34

Figura 15. Relação Fase temperatura-(Sr, Ca) estequiometria para fase 2212 com a composição $Bi_{2.18}Sr_{3-y}Ca_yCu_2O_{8+\delta}$. 36

Figura 16. Diagrama esquemático do processo e da formação do Sol-Gel. 38

Figura 17. Diagrama esquemático do Método Pechini. 39

Figura 18. Forno de micro-ondas doméstico adaptado para sínteses de materiais cerâmicos. 44

Figura 19. Mecanismo de crescimento dos grãos a partir da sinterização. 46

Figura 20. Esquema de medição pelo método quatro pontas dc. 49

Figura 21. Difratograma da amostra Ref com tratamento térmico a 845°C/24h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS. 52

Figura 22. Difratograma da amostra Ref com tratamento térmico a 845°C/72h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS. 52
Figura 23. Difratograma da amostra Ref com todos os tratamentos térmicos utilizados. 53
Figura 24. Difratograma da amostra CaMAH com tratamento térmico a 845°C/24h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS. 54
Figura 25. Difratograma da amostra CaMAH com tratamento térmico a 845°C/72h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS. 54
Figura 26. Difratograma da amostra CaMAH com todos os tratamentos térmicos utilizados. 55
Figura 27. Difratograma da amostra NiMAH com tratamento térmico a 845°C/24h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS. 56
Figura 28. Difratograma da amostra NiMAH com tratamento térmico a 845°C/72h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS. 56
Figura 29. Difratograma da amostra NiMAH com todos os tratamentos térmicos utilizados. 57
Figura 30. Micrografia dos pós das amostras tratadas termicamente a 835°C/6h. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH. 58
Figura 31. Amostras pastilhadas tratadas termicamente a 845°C/24h. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH com as dimensões dos grãos. 59
Figura 32. Micrografias das amostras pastilhadas tratadas termicamente a 845°C/24h usando-se o detector BSE. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH. As regiões escuras são devidas à presença de poros e as regiões com contraste nos tons de cinza indicam que estas apresentam um número atômico diferente. 60
Figura 33. Micrografia das amostras pastilhadas tratadas termicamente a 845°C/72h. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH. 61
Figura 34. Micrografias das amostras pastilhadas tratadas termicamente a 845°C/72h usando se o detector BSE. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH. As regiões escuras são devidas à presença de poros e as regiões com contraste nos tons de cinza indicam que estas apresentam número atômico diferente. 62
Figura 35. Imagem da uma área maior analisada pelo EDS para amostra Ref - 845°C/24h. 63
Figura 36. Imagem da região de uma área grãos indicada com uma seta, feita à análise de EDS para amostra Ref - 845°C/24h. 64
Figura 37. Imagem da região que foi analisada as placas feita à análise de EDS para amostra Ref - 845°C/24h. . 65
Figura 38. Imagem da região de uma área maior com grãos e placas feita à análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/24h. 66
Figura 39. Imagem da região de grãos indicada pela seta, feita à análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/24h. 66
Figura 40. Imagem da região de que apresenta placas, indicada por uma seta, feita à análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/24h. 67

Figura 41. Imagem da região de uma área feita à análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/24h. 68
Figura 42. Imagem da região de uma área de grãos feita à análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/24h.... 69
Figura 43. Imagem da região de uma área de placas feita à análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/24h. . 69
Figura 44. Imagem da região de uma área grande de contendo grãos e placas da análise de EDS para amostra Ref - 845°C/72h..... 70
Figura 45. Imagem da região de grãos indicada pela seta, a qual foi feita à análise de EDS para amostra Ref - 845°C/72h..... 71
Figura 46. Imagem da região de placas analisada por EDS para amostra Ref - 845°C/72h..... 72
Figura 47. Imagem da região de uma área maior com grãos e placas da análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/72h..... 73
Figura 48. Imagem da região de grãos indicada por setas da análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/72h..... 73
Figura 49. Imagem da região de placas, indicada pela seta, feita à análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/72h..... 74
Figura 50. Imagem da região de uma área contendo placas e grãos para análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/72h..... 75
Figura 51. Imagem da região de grãos para análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/72h..... 75
Figura 52. Imagem da região de placas feita à análise de EDS indicado o local por uma seta para amostra NiMAH - 845°C/72h. 76
Figura 53. (a) Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura e (b) da derivada dR/dTxT para as amostras Ref – 845°C/24h e Ref - 845°C/72h..... 78
Figura 54. (a) Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura e (b) da derivada dR/dTxT para amostras CaMAH – 845°C/24h e CaMAH - 845°C/72h..... 78
Figura 55. (a) Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura e (b) da derivada dR/dTxT para amostras NiMAH – 845°C/24h e NiMAH- 845°C/72h. 79
Figura 56. Medidas de MxT para as amostras (a) Ref, (b) CaMAH e (c) NiMAH, mostrando as curvas ZFC e FC para 10 e 100 Oe, e as temperaturas críticas de cada amostra. 80
Figura 57. Medida de χac vs. T. para as amostras (a) Ref,(b) CaMAH e (c) NiMAH utilizando uma frequência de 1 kHz e amplitudes de 0,01 e 1,00 Oe..... 82

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Características dos reagentes utilizados na síntese dos compostos. 42

Tabela 2. Nomenclatura das amostras. 45

Tabela 3. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/24h na região de área total com grãos e placas. ... 64

Tabela 4. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/24h na região de grãos. 64

Tabela 5. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/24h na região que contém placas. 65

Tabela 6. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/24h na região de área maior que contém grãos e placas. 66

Tabela 7. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/24h na região de área que contém grãos. 67

Tabela 8. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/24h na região de placas. 67

Tabela 9. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/24h na região de área maior que contém placas e grãos. 68

Tabela 10. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/24h na região de área de grãos. 69

Tabela 11. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/24h na região de área de placas. 70

Tabela 12. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/72h na região de área contendo grãos e placas..... 71

Tabela 13. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/72h na região de grãos. 71

Tabela 14. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/72h na região de placas. 72

Tabela 15. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/72h na região de área maior contendo grão e placas. 73

Tabela 16. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/72h na região de grãos. 74

Tabela 17. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/72h na região de placas. 74

Tabela 18. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/72h na região de área contendo placas e grãos. 75

Tabela 19. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/72h na região de grãos. 76

Tabela 20. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/72h na região de área de placas. 76

Tabela 21. Resultados do EDS para a amostra Ref, CaMAH e NiMAH – comparando os tratamentos de 844°C/24h e 845°C/72h na região ampla. 77

Tabela 22. Resultados do EDS para a amostra Ref, CaMAH e NiMAH – comparando os tratamentos de 844°C/24h e 845°C/72h na região de grãos. 77

Tabela 23. Resultados do EDS para a amostra Ref, CaMAH e NiMAH – comparando os tratamentos de 844°C/24h e 845°C/72h na região de placas. 77

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 15

2 REVISÃO LITERÁRIA 17

2.1 SUPERCONDUTIVIDADE 17

2.2 ESTADO SUPERCONDUTOR 17

2.3 TEORIAS SOBRE SUPERCONDUTIVIDADE 19

2.3.1 Equação de London 19

2.3.2 Teoria de Ginzburg-Landau 20

2.3.3 Teoria BCS 21

2.4 SUPERCONDUTORES DO TIPO I, DO TIPO II E ESTADO MISTO 22

2.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS 24

2.6 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS 27

2.7 EVOLUÇÃO CRONOLÓGICA DA T_c DOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES 29

2.8 SISTEMA SUPERCONDUTOR Bi-Sr-Ca-Cu-O 31

2.8.1 Diagrama de Fase 34

2.9 A SÍNTESE DO BSCCO 36

2.9.1 Método Sol-Gel 37

2.9.2 Método Pechini 38

2.9.2 Hidrotermalização assistida por micro-ondas 40

3 MATERIAIS E MÉTODOS 42

3.1 MATERIAIS 42

3.2 MÉTODOS 43

3.2.1 Preparação dos precursores 43

3.2.2 Síntese de hidrotermalização assistida por micro-ondas 43

3.2.3 Tratamento térmico 45

3.2.4 Caracterizações 47

3.2.4.1 Difração de Raios X (DRX) *47*
3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) *47*
3.2.4.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS) *48*
3.2.4.4 Medidas elétricas *49*
3.2.4.5 Medidas magnéticas *50*
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO **51**
4.1 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL DAS FASES 51
4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) 57
4.3 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS) 63
4.4 MEDIDAS ELÉTRICAS (RxT) 77
4.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS 79
4.5.1 Magnetização X Temperatura (MxT) **79**
4.5.2 Medidas de suscetibilidade AC **81**
5 CONCLUSÕES **83**
6 PERSPECTIVAS FUTURAS **86**
REFERÊNCIAS **87**

1 INTRODUÇÃO

O uso de micro-ondas no processamento e obtenção de materiais tem crescido nos últimos anos nas diversas áreas do conhecimento, tais como na química, na física e na engenharia de materiais. Em algumas pesquisas o uso de fornos de micro-ondas domésticos em atividades científicas tem despertado interesse devido a uma série de novas aplicações, simplicidade e baixo custo (KEYSON et al., 2006). Para este trabalho foi utilizado o método de hidrotermalização assistida por micro-ondas acoplado ao método de Pechini para a preparação de um material cerâmico supercondutor. Atualmente existem vários métodos de preparação de materiais cerâmicos supercondutores como, por exemplo, o $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (BSCCO-2212). Os métodos químicos como sol-gel, Pechini, métodos de precipitação e hidrotermalização são utilizados para superar as limitações do método convencional, isto é, a reação de estado sólido, pois permitem uma melhor mistura dos cátions constituintes, formando um material homogêneo (RAO; NAGARAJAN; VIJAYARAGHAVEN, 1994; ZHANG et al., 2010). O método de hidrotermalização assistida por energia de micro-ondas foi utilizado pelo fato de que o aquecimento se dá no interior dos óxidos de cobre e dele, é transferido para as vizinhanças permitindo que a temperatura de cristalização seja atingida rapidamente, e, consequentemente, poupando custos com energia elétrica e tempo de síntese (VOLANTI et al., 2007). No aquecimento pelo método de hidrotermalização convencional, contrariamente ao da hidrotermalização assistida por micro-ondas, o material sintetizado começa a se aquecer a partir da superfície e esta transfere energia térmica para os óxidos que estão sendo processados (VOLANTI et al., 2007). Ressalta-se que, de nosso conhecimento até então, não há na literatura trabalho usando o método de hidrotermalização assistida por micro-ondas na síntese de óxidos supercondutores.

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a influência dos métodos Pechini e hidrotermalização assistida por micro-ondas na síntese do material cerâmico supercondutor BSCCO na forma estequiométrica $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ avaliando, assim, as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas dos materiais produzidos.

Especificamente, foram produzidas amostras pelo método Pechini em associação ao método hidrotérmico assistido por micro-ondas, utilizando, inclusive, diferentes sais

metálicos no preparo da solução precursora. Assim, as diferentes amostras foram analisadas e comparadas quanto às suas propriedades elétricas, magnéticas e estruturais.

Esta dissertação está dividida em cinco itens, além desta introdução, cada qual dividido da seguinte forma:

2. Revisão Literária: Apresenta uma introdução sucinta de supercondutividade e algumas propriedades dos materiais supercondutores. É, ainda, abordada algumas propriedades e características do sistema BSCCO e também é feita uma descrição sobre diagramas de fases e métodos de sínteses.

3. Materiais e Métodos: Descreve os procedimentos utilizados para a síntese das amostras tais como as rotas químicas, o método hidrotérmico e os tratamentos térmicos. Nesta seção é também apresentado um sumário dos métodos experimentais utilizados para caracterização das amostras.

4. Resultados e Discussões: Nesta seção são contrastados e discutidos os resultados das amostras sintetizadas. Assim, serão apresentados os dados obtidos para as diferentes amostras e apresentadas às caracterizações realizadas, tais como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS), elétricas e magnéticas.

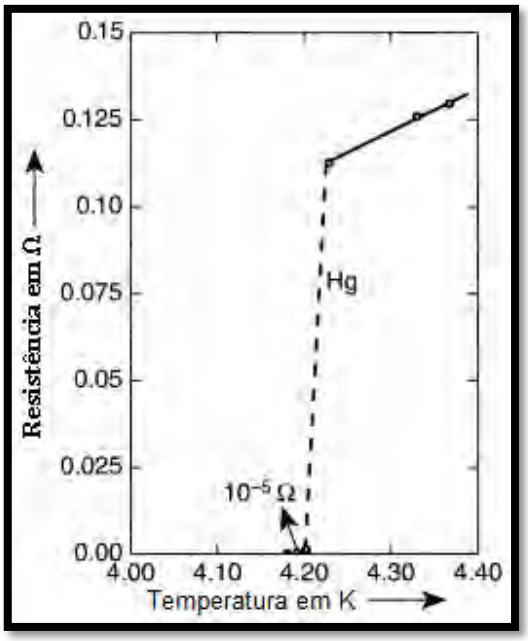
5. Conclusão: Apresentação das observações e, consequentemente, das conclusões extraídas dos estudos realizados.

2 REVISÃO LITERÁRIA

2.1 SUPERCONDUTIVIDADE

O fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez em 1911 em Leiden, na Holanda, por H. Kamerling Onnes. Três anos antes o mesmo havia liquefeito o Hélio, atingindo uma temperatura de 4,2 K. Quando Onnes estava a estudar uma amostra de mercúrio, observou que a resistividade da sua amostra caía abruptamente para zero em torno 4,2 K. Tal temperatura ficou conhecida por temperatura crítica, T_c. A Figura 1 mostra a curva obtida por Onnes. Com essa descoberta, uma nova classe de materiais surgiu, os denominados supercondutores (BUCKEL; KLEINER, 2004; KITTEL, 2005).

Figura 1. Resistência de uma amostra de mercúrio em função da temperatura.



Fonte: Adaptado de Buckel e Kleiner (2004).

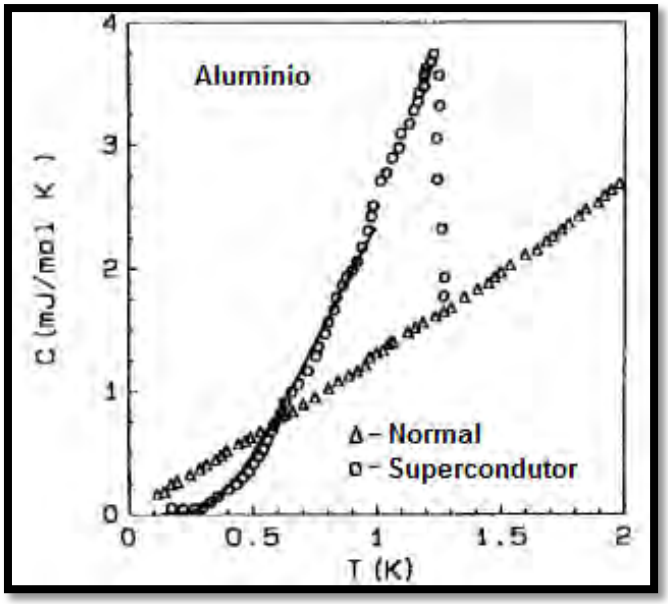
2.2 ESTADO SUPERCONDUTOR

A supercondutividade é caracterizada por três propriedades distintas. A mais conhecida é a resistência elétrica nula em temperaturas inferiores ao valor crítico T_c, típica

de cada material, ou seja, é um estado onde o transporte de corrente elétrica é feito sem perdas por Efeito Joule (BUCKEL; KLEINER, 2004; POOLE JR. et al., 2007).

A segunda característica é a descontinuidade do calor específico, como mostra a Figura 2. A transição entre os estados normal e o supercondutor, na ausência de um campo magnético aplicado, é uma transição de fase de segunda ordem. Isto significa que não há calor latente de transição (POOLE JR. et al., 2007). Acima de T_c, o calor específico desses materiais tende a seguir a teoria de Debye ($C_n = \gamma T + AT^3$), onde o termo linear em T ocorre devido à contribuição dos elétrons de condução e o T^3 é devido à contribuição das vibrações da rede cristalina. As constantes *γ* e *A* são características de cada material.

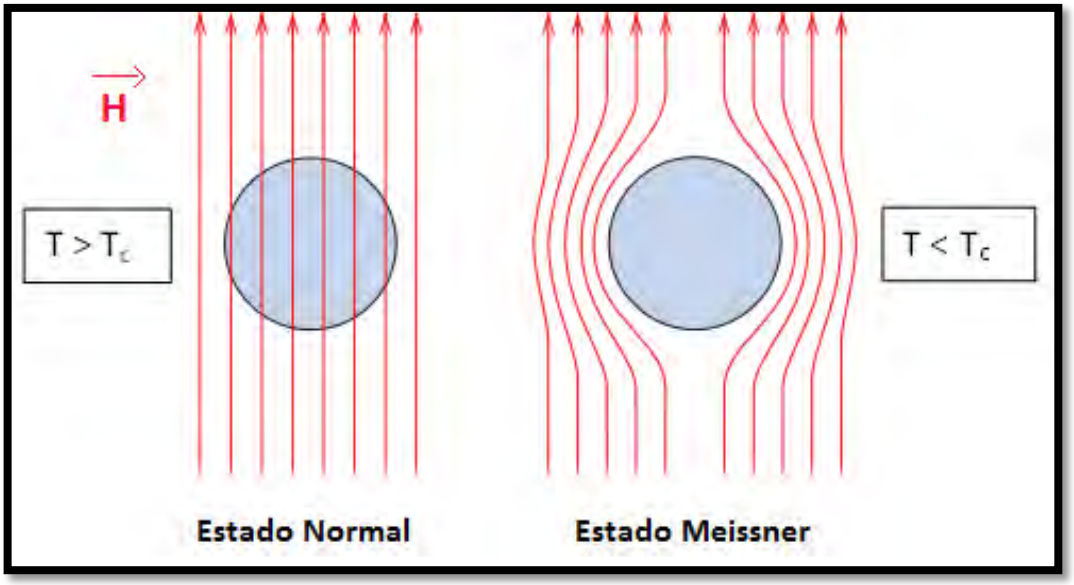
Figura 2. Descontinuidade do calor específico de uma amostra de Al ao atingir T_c em comparação com o calor específico no estado normal**.**



Fonte: Adaptado de Poole Jr. et al. (2007).

O diamagnetismo perfeito é outra característica da supercondutividade. Esta foi descoberta em 1933 pelos físicos alemães Meissner e Ochsenfeld. Eles notaram que, quando um supercondutor é submetido a um campo magnético e, em seguida, resfriado abaixo de T_c, o fluxo magnético é expulso de seu interior. Essa propriedade passou a ser conhecida por Efeito Meissner e está representada na Figura 3 (CALLISTER JUNIOR, 2008; KITTEL, 2005).

Figura 3. Esquematização do efeito de Meissner. As linhas do campo magnético são excluídas de um supercondutor quando este se encontra abaixo da temperatura critica.



Fonte: Adaptado de Callister Junior (2008).

A partir da descoberta do Efeito Meissner, teorias surgiram na tentativa de explicar o efeito de um campo magnético para o fenômeno da supercondutividade. Descreveremos brevemente neste trabalho e, em nível histórico, três delas, duas de construção fenomenológica, a teoria dos irmãos London e a de Ginzburg-Landau e uma terceira, de primeiros princípios, conhecida como teoria BCS.

2.3 TEORIAS SOBRE SUPERCONDUTIVIDADE

2.3.1 Equação de London

A teoria dos irmãos London é baseada nas propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores e antecipou a existência de um comprimento de penetração do campo magnético, λ_L, que depende de cada material (BUCKEL; KLEINER, 2004; KITTEL, 2005) e é dado pela Equação 1:

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

onde, m é a massa efetiva do elétron, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, n_s é a densidade de elétrons supercondutores e *e* é a carga do elétron.

As equações de London deram uma descrição semi-quantitativa dos fenômenos eletrodinâmicos. Exceto pelo acúmulo de dados experimentais, nenhum passo importante foi dado antes do surgimento da teoria de Ginzburg-Landau (CYROT, 1973).

2.3.2 Teoria de Ginzburg-Landau

Em 1950, os físicos soviéticos V. L. Ginzburg e L. D. Landau formularam uma teoria fenomenológica para explicar as propriedades termodinâmicas da transição do estado normal para o estado supercondutor (BALSEIRO; CRUZ, 1988) na presença de um campo magnético aplicado. Ginzburg e Landau apontaram que a teoria fenomenológica de London era insatisfatória a partir de dois pontos de vista. Em primeiro lugar, tal teoria não permitia determinar a tensão superficial nos limites entre o estado normal e o supercondutor. Em segundo lugar, a energia superficial atrelada ao campo e à supercorrente, como previsto a partir da solução da equação de London, era negativa, ao contrário da energia superficial observada, que era positiva. Assim, a fim de se obter tal energia positiva, era necessário introduzir uma energia superficial de origem não magnética, que é maior do que aquela ligada com a distribuição do campo. A teoria também não descrevia a destruição da supercondutividade por uma corrente por considerar o número de elétrons supercondutores, n_s, apenas como uma função da temperatura. O objetivo de Ginzburg e de Landau era construir uma teoria mais abrangente. Ao fazê-la, eles introduziram novos recursos na formulação de sua teoria, o que permitiu novos e importantes desenvolvimentos na década que se seguiu (CYROT, 1973).

Ginzburg e Landau introduziram um parâmetro de ordem ψ para descrever os fenômenos da supercondutividade. Na fase supercondutora, que é a fase ordenada, $\psi \neq 0$, enquanto que, para temperaturas acima de T_c, $\psi = 0$ quando alcançado o equilíbrio termodinâmico. Ginzburg e Landau partiram da ideia de que ψ fosse uma função de onda efetiva dos elétrons supercondutores, tal que a densidade destes, presente nas equações de

London, foi dada pela relação local $n_s = |\psi(x)|^2$. Em seguida, eles assumiram uma expansão da energia livre em potências de ψ.

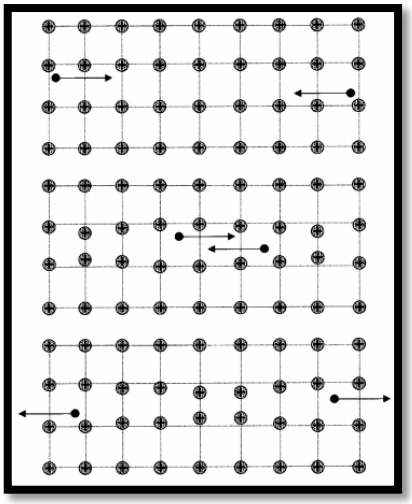
O problema central da abondagem de Gizburg-Laundau é encontrar as funções ψ(x,y,z) e $\vec{A}$ (x,y,z) ($\vec{A}$ é o potencial vetor) que minimizam a energia livre total do sistema. Assim, ao minimizar a energia com relação à ψ e à $\vec{A}$ obtém-se as duas equações de Ginzburg-Landau. Destas equações consegue-se extrair parâmetros importantes que serão discutidos na seção 2.4.

É digno de nota que, na época de sua publicação, tal teoria, por ser simples e fenomenológica, foi pouco apreciada (CYROT, 1973) pelos pesquisadores da área. Contudo, a sua formulação não era a que usamos atualmente.

2.3.3 Teoria BCS

Em 1957 que os físicos J. Bardeem, L.N. Copper e T.R. Schrieffer formularam uma teoria microscópica para a supercondutividade, conhecida como BCS. Essa teoria se baseia no fato de que a supercondutividade ocorre devido à forte interação dos elétrons com a rede do material, isto é, um elétron ao se mover por uma rede, interage com os íons positivos vizinhos desta, que oscilam sobre suas posições de equilíbrio. Assim, a distorção de cargas resultante dessa interação se propaga ao longo da rede, causando distorções no potencial periódico. Essa distorção pode influenciar no movimento de outro elétron que esteja a certa distância dessa região perturbada e que também interage com a rede oscilante. Esta propagação de vibrações da rede é quantizada e chamada fônon. Tal interação, ou seja, *elétron-fônon*, é mostrada esquematicamente na Figura 4. Dois elétrons interagindo um com o outro através do fônon intermediário podem formar estados ligados e a este par de elétrons ligados denomina-se pares de Cooper. São estes os portadores de carga dos supercondutores, também chamados superelétrons que, por sua vez, ao se moverem, estabelecem as denominadas supercorrentes (BUCKEL; KLEINER, 2004; OSTERMANN; PUREUR, 2005; POOLE JR. et al., 2007). O tamanho médio dessa ligação eletrônica é caracterizado pelo comprimento de coerência (ξ).

Figura 4. Ilustração da passagem de um elétron, com a sua carga negativa, pela rede cristalina formada por íons positivo, o que provoca um deslocamento destes, afastando-os de sua posição de equilíbrio. Este efeito está vinculado ao surgimento de forças atrativas entre pares de elétrons, os pares de Cooper.



Fonte: Ostermann e Pureur (2005).

2.4 SUPERCONDUTORES DO TIPO I, DO TIPO II E ESTADO MISTO

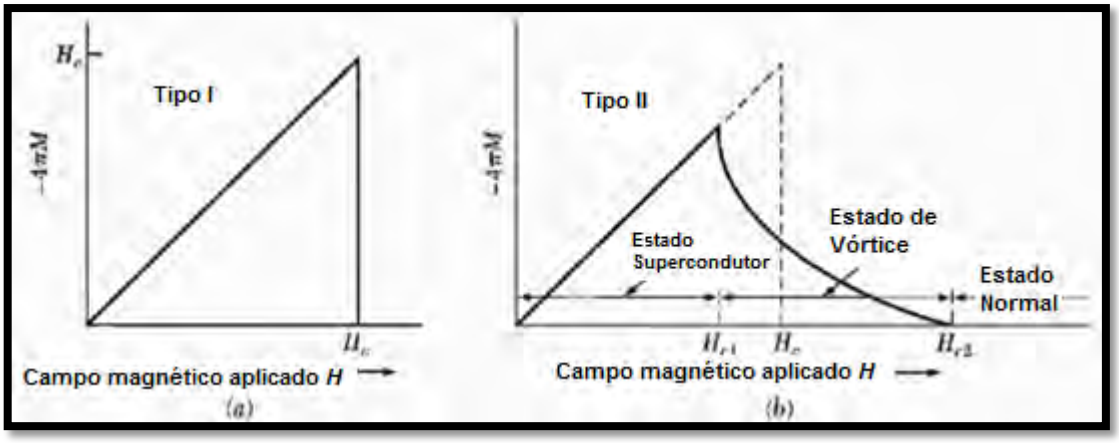
Em 1957, Abrikosov publicou um estudo no qual, trabalhando com a teoria de Ginzburg-Landau, demonstrou ser possível, sob certas condições, a penetração de fluxo magnético no interior de alguns supercondutores. Naturalmente, da teoria de Ginzburg-Landau se extrai os dois comprimentos característicos dos supercondutores, isto é, λ e ξ. A razão entre esses dois comprimentos define o parâmetro Ginzburg-Landau $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ (KITTEL, 2005). Dependendo do valor de κ a densidade de energia superficial pode adquirir valores positivos ou negativos e, consequentemente, caracteriza os dois tipos de supercondutores, os do tipo I (SC I) com valores de $\kappa < (1/\sqrt{2})$ para os quais a energia superficial é postitiva, e do tipo II (SC II), com valores de $\kappa > (1/\sqrt{2})$, para os quais a energia superficial é negativa (KITTEL, 2005; POOLE JR. et al., 2007).

Os dois tipos de supercondutores apresentam propriedades térmicas semelhantes na transição para o estado normal na ausência de campo magnético. No entanto, o comportamento se torna bem distinto quando da aplicação de um campo magnético sobre o material (KITTEL, 2005).

Os SCI´s excluem totalmente um campo magnético aplicado de seu interior até que este atinja um valor crítico acima do qual a supercondutividade é destruída, ou seja, a partir

deste ponto, o campo penetra totalmente na amostra. Já para um SCII, o efeito Meissner completo ocorre até um valor de campo denominado campo crítico inferior, H_{c1}. Acima de H_{c1}, o fluxo magnético passa a penetrar no material, havendo a formação de um estado misto, onde há a convivência de estado normal, com fluxo penetrado, e estado supercondutor. A supercondutividade será destruída quando o campo externo atingir um valor denominado campo crítico superior, H_{c2}. A resposta magnética ora descrita está exemplificada na Figura 5. Em alguns casos pode ainda haver uma supercondutividade remanescente na superfície da amostra e esta será destruída quando o campo aplicado atingir o valor denominado H_{c3} que, usualmente, é de $1{,}7H_{c2}$ (KITTEL, 2005).

Figura 5. Magnetização em função do campo magnético aplicado para (a) um SCI e para (b) SCII.

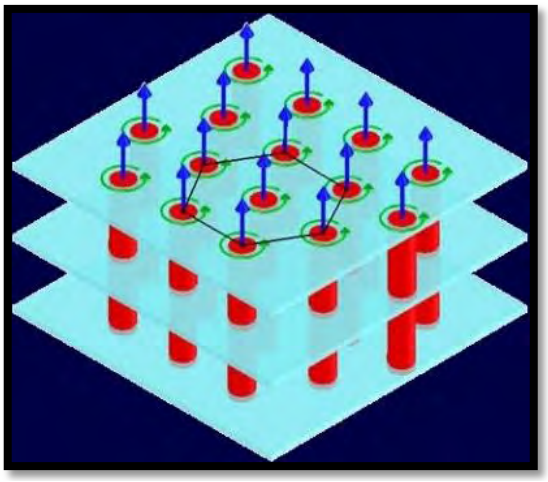


Fonte: Adaptado de Kittel (2005).

O fluxo magnético que penetra nos SCII's assim o fazem de uma forma singular, ou seja, a penetração se dá de forma quantizada. Cada ente é denominado **vórtice** e por isso o estado misto é também conhecido por **estado de vótices**.

Os vórtices podem ser pensados como tubos muito longos, orientados paralelamente à direção das linhas de indução do campo aplicado. Nesta região a supercondutividade é eliminada. Em volta desses tubos circulam supercorrentes de blindagem, que impedem que o campo magnético contido em seu núcleo se espalhe pelo mar supercondutor. Como a interação entre os vórtices é repulsiva, quando em alta densidade, estes se arranjam formando uma rede hexagonal, chamada de rede de Abrikosov, como ilustrado na Figura 6 (BUCKEL; KLEINER, 2004; HOFFMAN, 2012; POOLE JR. et al., 2007).

Figura 6. Fluxo do campo magnético circundadas pelas correntes de supercondução formando a rede hexagonal de Abrikosov.



Fonte: Hoffman (2012).

2.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

Quando uma diferença de potencial existe entre dois pontos de um fio de material condutor, um campo elétrico uniforme *E* é estabelecido ao longo do eixo do fio. Esse campo exerce uma força que acelera os elétrons do material (OSTERMANN; PUREUR, 2005; POOLE JR. et al., 2007), ou seja,

$$F = -eE \tag{2}$$

Mas,

$$F = m.a \tag{3}$$

Então,

$$-eE = m\left(\frac{dv}{dt}\right) \tag{4}$$

$$v = -\left(\frac{eE}{m}\right)\tau \tag{5}$$

onde τ é um tempo médio entre as colisões de um elétron, *v* é a velocidade de deriva, *e* e *m* são, respectivamente, a carga e a massa do elétron.

O movimento dos elétrons é constituído por períodos sucessivos de aceleração interrompidos por colisões, e, em média, cada colisão reduz a velocidade de elétrons para zero antes do início da próxima aceleração (POOLE JR. et al., 2007).

A densidade de corrente pode ser escrita em termos da velocidade de deriva.

$$\vec{J} = ne\vec{v} \tag{6}$$

onde $\vec{v}$ é dada pela equação (5). Assim obtemos que:

$$\vec{J} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right)\vec{E} \tag{7}$$

A constante entre parênteses da equação (7) é conhecida como condutividade elétrica e, então, podemos escrever:

$$\vec{J} = \sigma\vec{E} \tag{8}$$

com

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{9}$$

é a condutividade elétrica. Podemos reescrever a equação (8) em termos da resistividade do material.

$$\vec{E} = \rho\vec{J} \tag{10}$$

Onde ρ=1/σ é denominada de resistividade elétrica.

As equações (8) e (10) representam a lei de Ohm que, basicamente se refere à dependência linear entre campo elétrico e corrente eletrônica. Muitos metais obedecem esta lei.

Como podemos observar da equação (9), a condutividade depende de *ne,* que é a densidade de carga disponível para transporte; depende também da razão e/m_c, ou seja, da aceleração produzida pelo campo elétrico e, também, depende diretamente do tempo médio de colisões dos elétrons, τ. É durante este tempo de relaxação que o elétron adquire energia do campo. Então, quanto maior for τ, maior será a condutividade do metal e menor será sua resistividade elétrica (OSTERMANN; PUREUR, 2005).

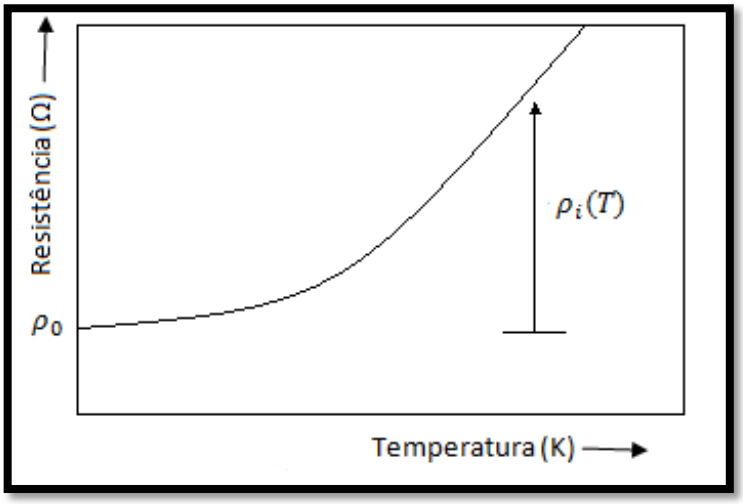
As colisões dos elétrons com as vibrações da rede originam uma contribuição ao tempo de relaxação que é dependente da temperatura (OSTERMANN; PUREUR, 2005; POOLE JR. et al., 2007). Sendo, então, a resistividade inversamente proporcional a τ, seu comportamento em função da temperatura, em um sistema metálico, pode ser constituído por duas contribuições, isto é,

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_i(T) \tag{11}$$

o termo ρ_0 é denominado de resistividade residual e deve-se às colisões eletrônicas com imperfeições estáticas da rede. Este termo é independente da temperatura e torna-se dominante apenas em temperaturas próximas ao zero absoluto. O termo ρ_i(T) é a

resistividade ideal, esta é devida, principalmente, às interações eletrônicas com as vibrações da rede cristalina (fônons). A Figura 7 (OSTERMANN; PUREUR, 2005; POOLE JR. et al., 2007) mostra uma curva que exemplifica o que foi descrito.

Figura 7. Resistência elétrica de um metal em função da temperatura.

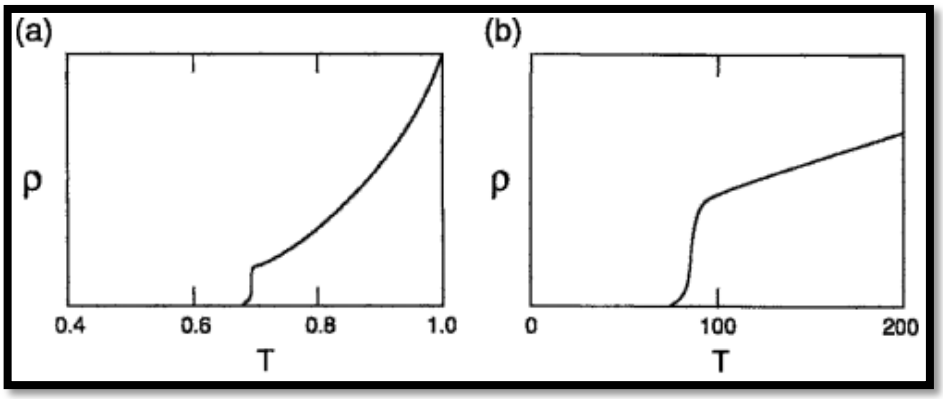


Fonte: Adaptado de Ostermann e Pureur (2005).

O termo ρ_i(T), em alta temperatura, é linear com *T* e, para baixas temperaturas, ou seja, muito abaixo da temperatura de Debye (θ_D), pela Lei de Bloch, é proporcional a T^5, ou seja, $\sigma \propto T^{-5}$ (POOLE JR. et al., 2007).

Supercondutores clássicos ou de baixa temperatura seguem, quando no estado normal, a lei Bloch, ou seja, dependência com T^5 se a temperatura de transição for bastante baixa, como é ilustrada na Figura 8(a). Supercondutores de alta temperatura apresentam T_c´s na região linear, correspondendo à resistividade mostrada na Figura 8(b), (POOLE JR. et al., 2007).

Figura 8. Queda abrupta da resistividade para zero na temperatura de transição (T_c) (a) para um supercondutor de baixa temperatura na região Bloch de T^5 e (b) para um supercondutor de alta temperatura em região linear



Fonte: Poole Jr. et al. (2007).

2.6 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Como descrito anteriormente, os materiais supercondutores são diamagnetos perfeitos, o que significa que a sua suscetibilidade magnética é negativa, ou seja, $\chi = -1$, quando no sistema internacional de unidades.

A demonstração é simples, definindo $\chi = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$ e tomando a relação constitutiva entre os campos:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}), \tag{12}$$

temos que

$$\vec{B} = \mu_0\vec{H}(1 + \chi), \tag{13}$$

onde $\vec{H}$ e $\vec{M}$ são respectivamente campo aplicado e a magnetização e μ_0 é permissividade magnética do vácuo.

No estado Meissner, o campo no interior do material é nulo, ou seja, $\vec{B} = 0$, temos, assim, de (12) e (13) que:

$$\vec{M} = -\vec{H} \tag{14}$$

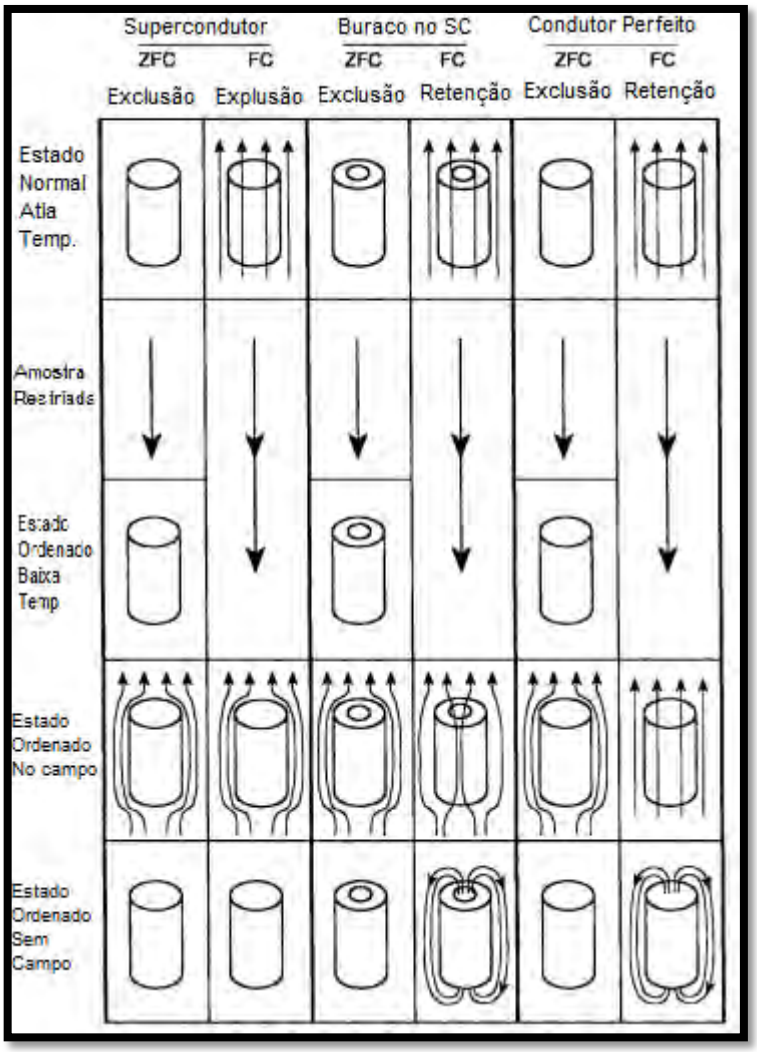
e, portanto,

$$\chi = -1 \tag{15}$$

Novamente, a isto denominamos efeito Meissner. Assim, ao aplicar um campo magnético sobre um supercondutor, temos a blindagem deste ao campo externo (POOLE JR. et al., 2007).

Para se diferenciar um supercondutor de um condutor perfeito, vamos analisar dois processos de submissão de um material a um campo magnético externo. O primeiro processo, chamado *Zero Field Cooled* (ZFC), acarreta na exclusão do fluxo, ou seja, se um material, no estado normal, é resfriado abaixo de T_c e, só então aplicado um campo magnético externo, este será excluído do supercondutor. O segundo procedimento, denominado *Field Cooled* (FC), refere-se à expulsão do fluxo, ou seja, um material, no seu estado normal, é colocado em um campo magnético, com o campo penetrando homogeneamente, pois a permeabilidade μ do material é próxima da permeabilidade do vácuo, μ_0. Com isso, resfria-se o material, na presença deste campo, abaixo de T_c, e o campo, é então, expulso do material. É este processo que caracteriza o efeito Meissner, ou seja, que diferencia um supercondutor de um condutor perfeito. A Figura 9 (POOLE JR. et al., 2007) mostra uma comparação das respostas de um supercondutor homogêneo, um supercondutor com um buraco central e um condutor perfeito ao serem submetidos aos procedimentos ZFC e FC.

Figura 9. Procedimentos Zero Fiel Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC) em um cilindro sólido supercondutor (esquerda), um cilindro supercondutor com um orifício axial (ao centro), e um condutor perfeito (direita).



Fonte: Adaptado de Poole Jr. et al. (2007).

2.7 EVOLUÇÃO CRONOLÓGICA DA T_c DOS MATERIAIS SUPERCONDUTORES

Em 1973 o físico norte-americano B. Matthias descobriu que o composto Nb_3Ge, era supercondutor com $T_c = 23$ K. Este foi, durante muitos anos, o recorde de temperatura crítica para um material supercondutor. Em janeiro de 1986, na Suíça, K. A. Muller e J.G. Bednorz, demonstraram que o material $La_{2-x}Ba_xCuO$ (LBCO) se tornava supercondutor a 30 K (BALSEIRO; CRUZ, 1988; BEDNORZ; MÜLLER, 1986; BUCKEL; KLEINER, 2004; POOLE JR. et al., 2007). Em 1987 foram laureados com o Prêmio Nobel de Física. Tal descoberta instigou a busca por materiais com temperaturas críticas mais altas. Neste mesmo ano, os físicos Paul

Chu e Maw-Kuen Wu descobriram o sistema composto por Y-Ba-Cu-O (YBCO) com temperatura crítica de 92 K (BALSEIRO; CRUZ, 1988). Além de um aumento em T_c (se comparado com o LBCO), tal temperatura é superior à de ebulição do nitrogênio líquido (77 K), o que representou um grande avanço em relação aos custos de resfriamento do material, abrindo novos horizontes para aplicações tecnológicas (BALSEIRO; CRUZ, 1988).

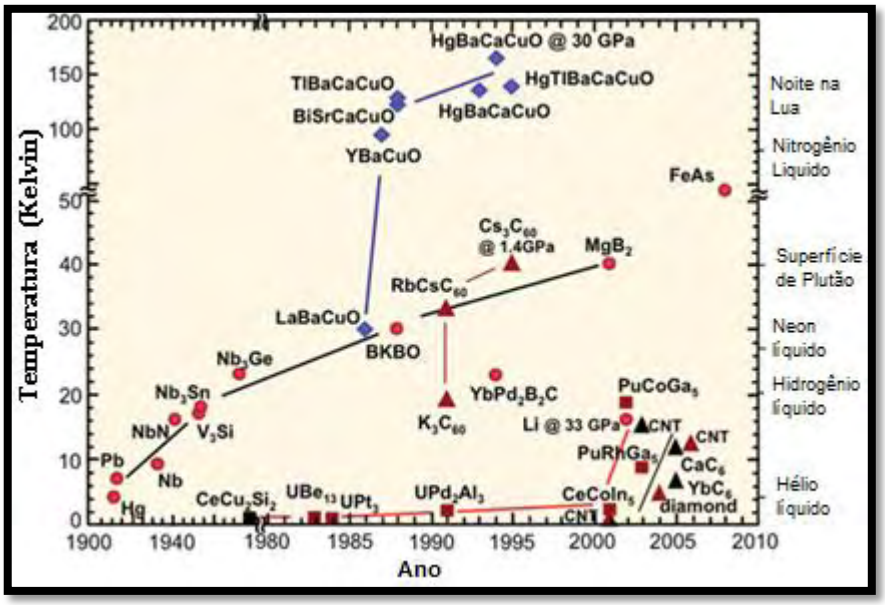
No início de 1988 foram descobertos dois novos sistemas supercondutores à base de bismuto e tálio, com temperaturas de transição consideravelmente acima das atingidas com YBaCuO. Tais compostos tem aproximadamente os mesmos parâmetros de rede *a* e *b* do Y e La, mas com dimensões de *c* muito maiores. Estes compostos são o $Bi_2Sr_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n}$ e o $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n+1}O_{6+2n,}$ com n=0, 1, 2 e 3, o qual está relacionado com a quantidade de planos formados pelo óxido de cobre. Estes planos são os responsáveis por fornecer os portadores de carga ao material (POOLE JR. et al., 2007).

O sistema de Tl foi descoberto por Sheng e Hermam, em 1988, que também apresentava T_c na faixa de 25K a 122K (Tl-1223). O sistema $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ (n=3, T_c= 133K) foi descoberto por Schilling, na década de 90 (POOLE JR. et al., 2007).

Em março de 2001 um novo composto supercondutor foi descoberto, o MgB_2, com T_c da ordem de 39 K (MARTINEZ, 2005). Esse novo supercondutor difere dos supercondutores a base de óxido de cobre, pois é um composto intermetálico.

Em 2008, foi descoberta supercondutividade em materiais a base de óxido de ferro com elementos de terras raras, os chamados pinictídeos. Estes possuem características supercondutoras muito interessantes (KAMIHARA et al., 2008). Na Figura 10 pode-se ver a evolução cronológica da T_c desde a descoberta da supercondutividade em 1911 (DIAS, 2011; POOLE JR. et al., 2007).

Figura 10. Evolução cronológica da Tc dos materiais supercondutores.



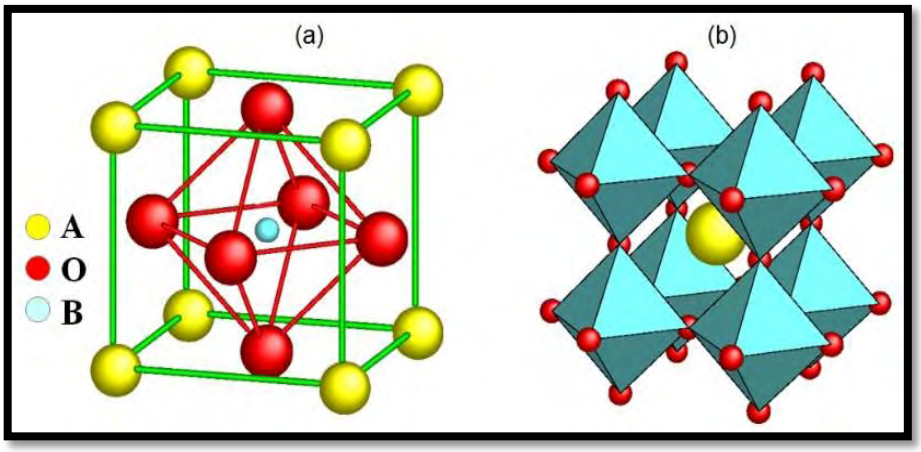
Fonte: Adaptado de Dias (2011).

2.8 SISTEMA SUPERCONDUTOR Bi-Sr-Ca-Cu-O

Assim como todos os óxidos supercondutores, o BSCCO é um supercondutor do Tipo II de alta temperatura crítica (HTS). Tal sistema foi o primeiro supercondutor de alta temperatura a não conter um elemento de terra rara (MAEDA et al., 1988) e possui estrutura perovskita. Os principais representantes dessa classe de óxidos supercondutores são o BSCCO e o YBCO (POOLE JR. et al., 2007).

A estrutura perovskita possui fórmula química dada por ABO_3, onde A e B são cátions metálicos e O são ânions não metálicos (GUARANY, 2008), como mostrado na Figura 11.

Figura 11. (a) Célula unitária de uma estrutura perovskita ABO_3 e (b) estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6.

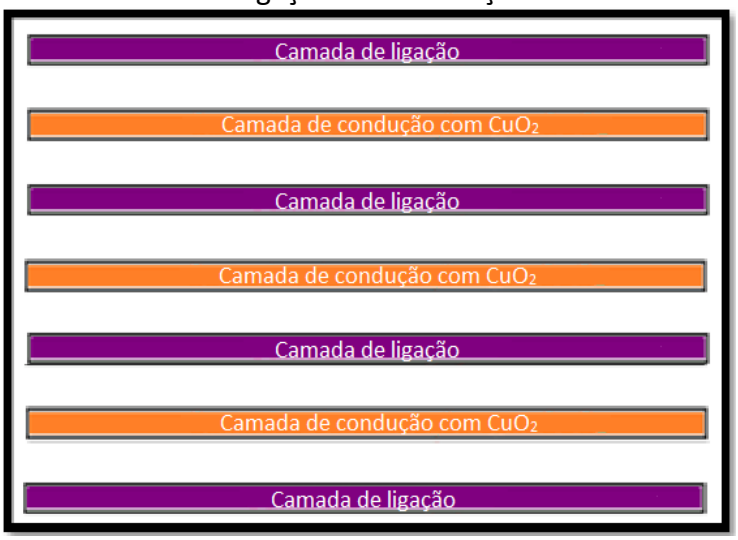


Fonte: Guarany (2008).

Bednorz e Müller (1986) em seu primeiro artigo sobre HTSs se referiram às suas amostras como "*metálica, deficiente em oxigênio... com compostos perovskita de valência mista de cobre*". Em trabalhos subsequentes foi confirmado que os novos supercondutores, de fato, possuíam essas características (BEDNORZ; MÜLLER, 1986; POOLE JR. et al., 2007).

Os cupratos supercondutores têm a estrutura de camada apresentada na Figura 12, com alternância entre as camadas de ligação e as camadas de condução, onde reside os planos de CuO_2 (POOLE JR. et al., 2007).

Figura 12. Esquema da estrutura dos cupratos supercondutores, constituídos por camadas de ligação e de condução.

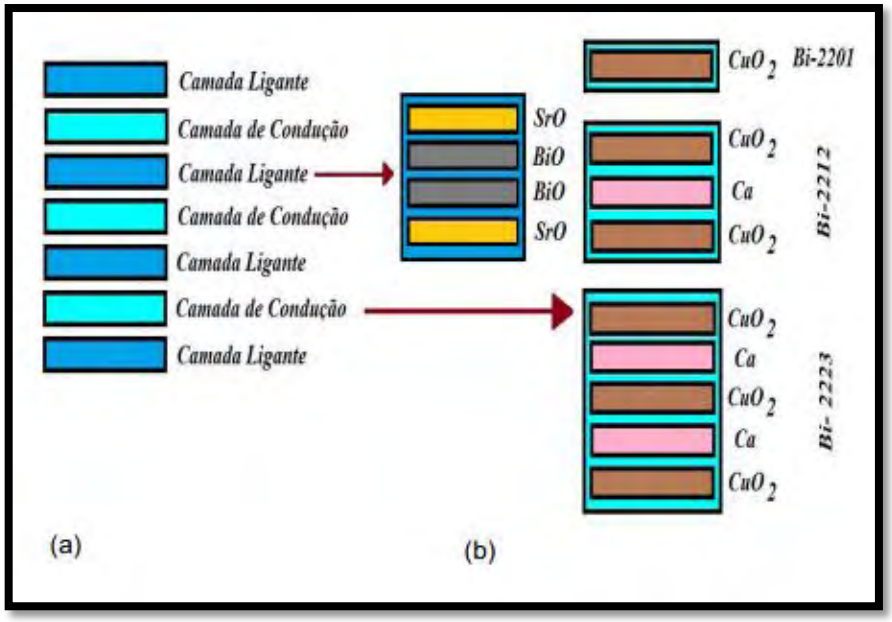


Fonte: Adaptado de Poole Jr. et al. (2007).

Na camada de condução, os planos de CuO_2 encontram-se muito próximos da geometria planar. Embora no estado normal estes materiais apresentam um comportamento de isolantes elétricos, a pequena condução que podem apresentar é devida aos elétrons liberados pelos átomos de Cu e que se movem pelos planos de CuO_2. No estado supercondutor, acredita-se que estes mesmos portadores de cargas sejam os responsáveis pela condução em tal estado (POOLE JR. et al., 2007).

O nosso estudo é focado no BSCCO. Este possui várias fases supercondutoras e as quais são definidas com relação ao número de camadas de CuO_2 e de Ca, como mostrado na Figura 13 (RODRIGUES, 2011).

Figura 13. (a) Esquema das camadas de condução e ligante no sistema supercondutor BSCCO, (b) as camadas de condução para as diferentes fases do sistema BSCCO.



Fonte: Rodrigues (2011).

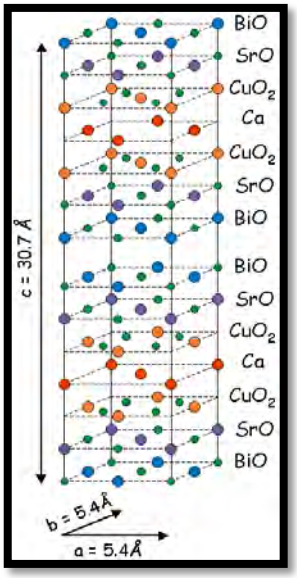
O composto BSCCO possui quatro fases: 2201, 2212, 2223 e 2234, onde os T_c's estão, respectivamente, em torno de 35K, 85K, 110K e 95K (POOLE JR. et al., 2007; RODRIGUES, 2011).

Cabe frisar que as camadas de ligação são também chamadas de camadas de reservatório de cargas, pois são elas que provêm as cargas para os portadores que se formam nos planos de óxido de cobre (POOLE JR. et al., 2007).

O composto BSCCO (2212) é muito estudado por sua anisotropia planar extremamente elevada. A anisotropia desses materiais é tão alta que, em monocristais,

onde os planos cristalográfico estão bem definidos, a resistividade na orientação perpendicular aos planos de CuO_2 (paralelo ao eixo c) chega a ser de três ordens de grandeza maior que na orientação paralela aos eixos a ou b. A estrutura cristalina dessa fase é apresentada na Figura 14 (HOFFMAN, 2010).

Figura 14. Estrutura cristalina da fase BSCCO 2212.



Fonte: Hoffman (2010).

Vários trabalhos relatam o uso do BSCCO fabricado na forma de monocristais, longas fitas, fios, filmes finos e *bulks* (KATSUI; OHTSUKA, 1988; IYER et al., 2000; SALAMATI; KAMEL; AKHAVAN, 2004).

2.8.1 Diagrama de Fase

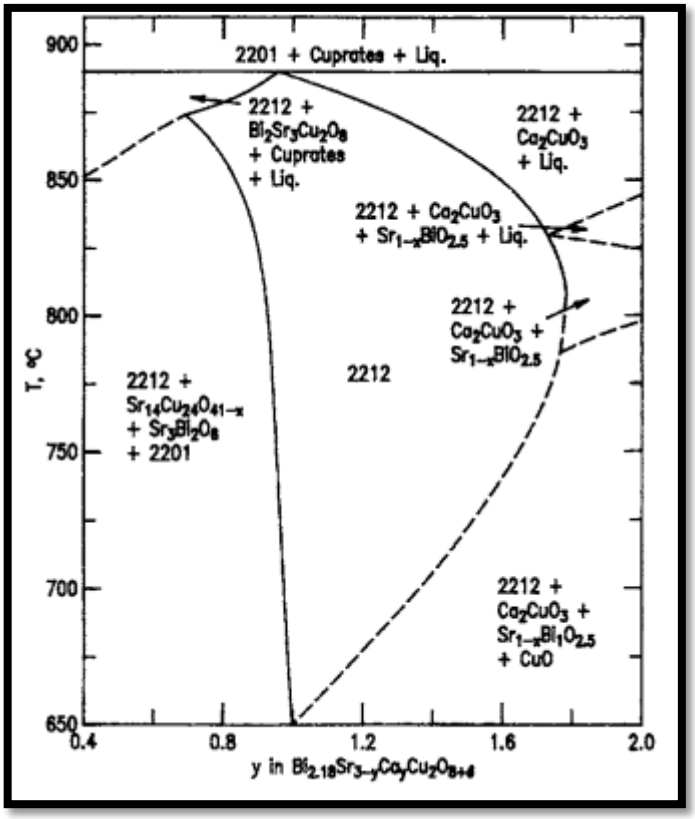
Diagramas de fase podem ser usados para se obter uma grande variedade de informações, tais como (1) a identificação dos compostos formados a partir dos elementos finalizados, (2) intervalo de estabilidade, composição e temperatura de uma fase específica, (3) as condições para síntese, (4) as impurezas que possam estar presentes com uma fase preparada sob condições específicas, (5) a região de homogeneidade das soluções sólidas, (6) o polimorfismo de uma fase (7), intervalo de temperatura e composição adequadas para a formação vítrea, (8) A temperatura de fusão de um composto, (9) a composição para cristalização de uma fase, (10) o efeito de mistura dos elementos no ponto de fusão ou

estabilidade de uma fase (11), efeitos da temperatura sobre o processamento, e (12) das propriedades dos produtos finais com base na fase de montagem (WONG-NG, 2000).

A Figura 15 mostra, para solução sólida, a dependência da estequiometria da composição $Bi_{2.18}Sr_{3-y}Ca_yCu_2O_{8+X}$ em função da temperatura. Nesta projeção, a fase 2212 apresenta uma região de fase única, variável com *Sr*, *Ca*, *Bi* e *O*. Esta região de fase única se aproxima de um formato de meia-lua, com a maior largura de y em cerca de 800°C. Com o aumento da temperatura a extensão da região monofásica é deslocado para as composições ricas em Sr. As regiões com quatro fases, fora da área de fase única, variam dependendo do valor de y na fórmula. A alta temperatura de recozimento apresentada pela fase 2212, rica em Ca, leva à precipitação de Ca_2CuO_3 e um líquido, enquanto que o recozimento da fase 2212, rica em Sr, conduz à formação de $Bi_2Sr_3Cu_2O_{88}$, cupratos e líquido. Em temperaturas acima de 870°C a fase 2212 rica em Sr se decompõe. A razão de Sr:Ca da composição crítica da fase 2212 foi determinada como sendo de cerca de 2:1 ($Bi_{2.18}Sr_2CaCu_2O_{8+d}$). Quando a temperatura é a máxima de fusão, a fase 2212 se funde para 2201+cupratos+Líquidos (WONG-NG, 2000).

A solução sólida de 2212 foi encontrada para estar em equilíbrio com 10 fases em 830°C (WONG-NG, 2000). As fases de equilíbrio foram 0*x*21 {[$(Ca,Sr)_2CuO_3$], *x* é usado para representar a concentração da solução sólida da componente menor}, 119x5 [$(Bi,Pb)_{2.2}Sr_{1.8-x}Ca_xCuO_z$], 2110 [$Bi_{16}(Sr,Ca)_{14}O_z$], 014x24 [$(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41}$], 2310 [$Bi_2(Sr,Ca)_4O_z$], 4805 [$Bi_4Sr_8Cu_5O_z$), 2201 [$(Bi, Pb)_2Sr_{2-x}Ca_xCuO_z$], (Ca,Sr)O, CuO, e 0x11 [$(Sr_{1-x}Cax)CuO_2$, rico em Ca]. Isto implica é que uma pequena variação da composição, ou a temperatura, podem levar a uma grande mudança no conjunto de equilíbrio das fases (WONG-NG, 2000).

Figura 15. Relação Fase temperatura-(Sr, Ca) estequiometria para fase 2212 com a composição $Bi_{2.18}Sr_{3-y}Ca_yCu_2O_{8+\delta}$.



Fonte: Wong-NG (2000).

Na temperatura eutética, ou seja, na temperatura mais baixa (em aproximadamente 825°C) à qual a fase 2212 se encontra em equilíbrio com a fase líquida, verifica-se a existência de um líquido perto da parte pobre em Sr do sistema de óxido Bi-Sr-Ca-Cu: 2110 + 119x5 + 2212 + CuO →L.

2.9 A SÍNTESE DO BSCCO

O principal intuito na produção de materiais supercondutores é a obtenção de um material capaz de transportar elevadas densidades de corrente elétrica à maior temperatura possível. Para alcançar tal objetivo com os supercondutores cerâmicos, deve haver uma alteração na microestrutura do material de modo a eliminar os dois maiores obstáculos ao fluxo de corrente: os "*Weak links"* entre os grãos supercondutores, ou seja, a ligação entre os grãos e a homogeneidade desses grãos (MOTTA, 2009; RAO; NAGARAJAN; VIJAYARAGHAVEN, 1994). Assim, estudam-se formas alternativas para melhorar as técnicas

de sínteses desses materiais. Compostos do tipo perovskitas, como os cupratos supercondutores, tem sido sintetizados por vários métodos. Métodos convencionais de reação de estado sólido podem apresentar problemas de contaminação e crescimento durante o processo de moagem e calcinação. Nos últimos anos, os métodos químicos úmidos como sol-gel, Pechini, métodos de precipitação e hidrotermalização vem sendo utilizados para superar as limitações do método de reação em estado sólido para síntese de perovskitas (RAO; NAGARAJAN; VIJAYARAGHAVEN, 1994; ZHANG et al., 2010).

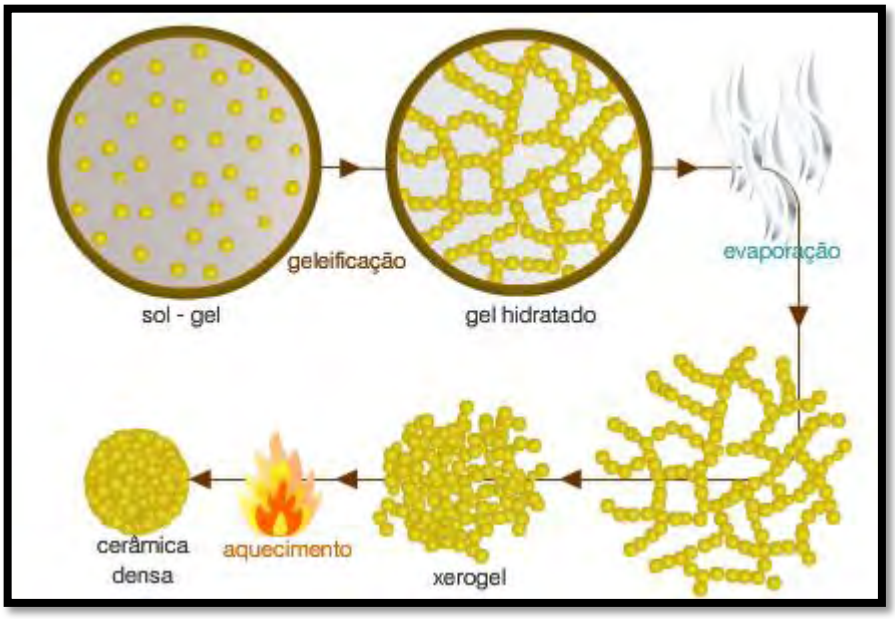
A reação de estado sólido é um método de síntese simples, mas fases secundárias não podem ser removidas, mesmo através de trituração repetida e tratamento térmico a temperaturas elevadas para alguns multicomponentes óxidos complexos. A fim de sintetizar pós com uma alta pureza de fase a baixa temperatura, métodos químicos foram investigados. A pureza das fases dos pós-cerâmicos pode ser aumentada com sua produção por vias de rotas químicas pelo fato de que, em tal processo, pode-se alcançar homogeneidade molecular e, então, obter pós-finos (RAO; NAGARAJAN; VIJAYARAGHAVEN, 1994; ZHANG et al., 2010).

2.9.1 Método Sol-Gel

O processo Sol-Gel consiste na produção de uma solução e sua transformação em gel. Um sol é, portanto, uma dispersão de coloides e o gel é definido como um coloide ou um sólido polimérico, com um dos seus componentes na fase líquida, ambos dispostos de forma dispersa. Um sol concentrado dos óxidos ou hidróxidos dos reagentes é convertido em um gel semirrígido por remoção do solvente. O gel seco é aquecido a uma temperatura adequada para se obter o produto (BRINKER; SCHERER, 1989; MOTTA, 2009; RAO; NAGARAJAN; VIJAYARAGHAVEN, 1994; ZHANG et al., 2010), como apresentado na Figura 16 (CARDOSO, 2012). O processo sol-gel é empregado a fim de obter uma mistura homogênea de cátions. A maioria das reações desse processo ocorre através de hidrólise e policondensação. As propriedades de microestrutura, pureza e físicas dos produtos são controladas através dos reagentes precursores, pH, solvente e tratamento térmico (MOTTA, 2009; BRINKER; SCHERER, 1989). Para o caso do método de sol-gel, aglomerações rígidas são

formadas através de ligações de hidrogênio no gel. A desvantagem deste método é a pureza na fase, que ainda necessita ser melhorada (ZHANG et al., 2010).

Figura 16. Diagrama esquemático do processo e da formação do Sol-Gel.



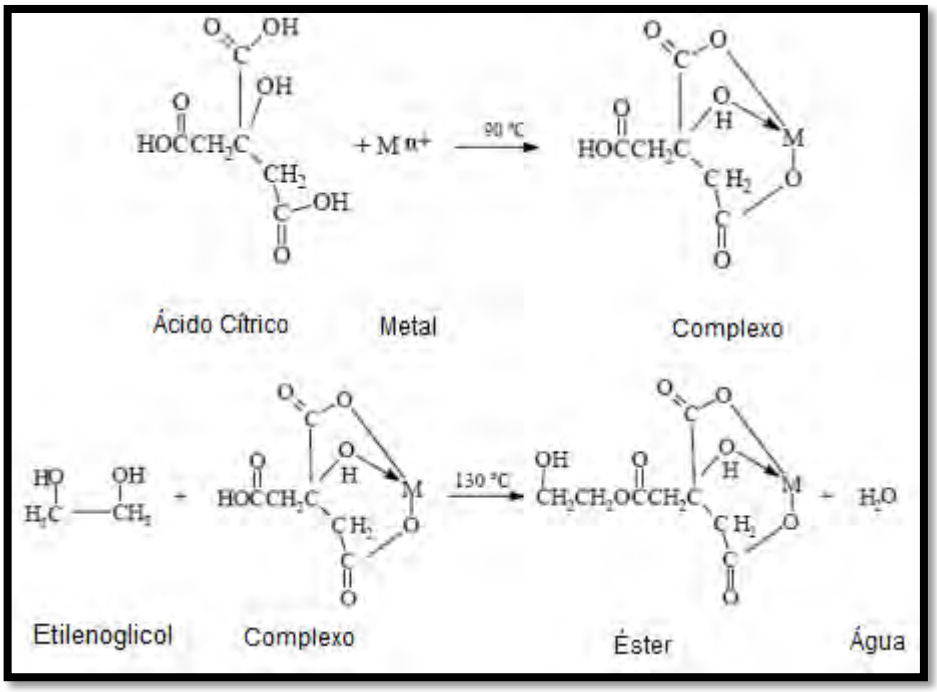
Fonte: Adaptado de Cardoso (2012).

2.9.2 Método Pechini

O Método Pechini conhecido também como Método dos Precursores Poliméricos foi patenteado por Magio Pechini em 1967. Em tal trabalho é demonstrado a preparação de titanatos e niobatos envolvendo a capacidade que alguns ácidos α-hidroxicarboxílicos (ácido cítrico) tem de formar quelatos com a maioria dos cátions metálicos adicionando poliálcool (etilenoglicol). É indispensável, também, o aquecimento da solução a uma temperatura moderada para que não ocorra a ignição da mesma, que é em torno de 90°C. Assim, ocorre a reação de poliesterificação onde é formada uma resina polimérica em que estão incorporados os cátions metálicos distribuídos homogeneamente na cadeia polimérica (PECHINI, 1967) representado na Figura 17. A imobilização dos complexos de metal na rede rígida de polímeros orgânicos reduz a segregação de íons metálicos específicos, aumentando, assim, a homogeneidade da composição (RAO; NAGARAJAN; VIJAYARAGHAVEN, 1994; MOTTA, 2009; PECHINI, 1967). Para a eliminação da água e da parte orgânica é necessário um tratamento térmico adequado a partir de 300°C, na qual

acontece a quebra da cadeia polimérica ou ligações das ligações do polímero (BRINKER; SCHERER, 1989; KAKIHANA, 1996). A relação ácido cítrico/etilenoglicol, que inicia a geleificação, é dada pela razão em massa de 40/60. Esta razão difere da usada na Patente de Pechini AG/EG = 20/80. A razão 40/60 é mais utilizada, pois o etilenoglicol, em excesso, desempenha um papel como solvente para aumentar a solubilidade inicial dos sais de metais. A evaporação do etilenoglicol deve, então, ser feita para se obter um gel polimérico, segundo descrito por Kakihana em 1996. A relação ácido cítrico/metal de 3:1 é muito importante (CHU; DUNN, 1987), pois define a quantidade mínima de ácido cítrico para coordenar todos os íons metálicos.

Figura 17. Diagrama esquemático do Método Pechini.



Fonte: Adaptado de Pechini (1967).

O método Pechini é introduzido devido à necessidade de sintetizar materiais com pureza de fase elevada. Materiais supercondutores como o BSCCO (2212) são difíceis de se obter por possuírem muitas fases e elementos, o que causa o aparecimento de impurezas, diminuindo, então, a temperatura crítica do material (ZHANG et al., 2010).

2.9.2 Hidrotermalização assistida por micro-ondas

A técnica hidrotérmica vem sendo muito utilizada na síntese de materiais cerâmicos devido a vantagens no processamento de materiais nanoestruturados e, com isso, tem um maior apelo nas aplicações tecnológicas (BYRAPA; ADSCHIRI, 2007). Byrapa e Yoshimura em 2001, definem como hidrotérmico qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente (aquoso ou não aquoso) acima da temperatura ambiente e a uma pressão maior que 1 atm em um sistema fechado.

O processo de hidrotermalização possui muitas vantagens tais como obtenção de materiais de alta pureza, estequiometria controlada, alta homogeneidade e cristalinidade, distribuição estreita de tamanho de partículas e uma menor temperatura de sinterização, em torno de 240°C (BYRAPA; YOSHIMURA, 2001; BYRAPA; ADSCHIRI, 2007). Neste método de processamento, são usados equipamentos simples com menor consumo de energia elétrica. Contudo, os tempos de síntese podem chegar a uma semana (MOREIRA, 2010).

As micro-ondas foram introduzidas ao método de hidrotermalização convencional como fonte de calor para se obter uma redução no tempo de síntese e um rápido aumento da temperatura. Esse processo passou a ser conhecido como hidrotermalização assistida por micro-ondas. Komarneni e colaboradores, em 1992, foram os primeiros na inserção da síntese de cerâmicas utilizando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas com frequência de 2,45 GHz, a mesma utilizada em fornos de micro-ondas doméstico (MOREIRA, 2010; KOMARNENI; ROY; LI, 1992).

A energia eletromagnética das micro-ondas atua na faixa de frequência de 0,3 a 300 GHz (correspondentes comprimentos de onda de 1 mm a 1 m). O comprimento de onda comum de operação para os fornos micro-ondas domésticos é de 12,2 cm o qual corresponde à frequência de 2,45 GHz (MOREIRA, 2010; ZHU; HANG, 2012). No processo de hidrotermalização assistida por micro-ondas, as micro-ondas interagem com a solução, e parte da energia eletromagnética é convertida em energia térmica, que gera o aquecimento do material. Por isso, o calor gerado no interior da reação torna-se homogêneo devido à cinética de cristalização extremamente rápida (MOREIRA, 2010; ZHU; HANG, 2012). O calor é gerado a partir do interior do material, em contraste com o aquecimento convencional, onde o calor é transferido do exterior para o interior através da condução de calor.

Comparando com a maneira convencional de aquecimento, existem várias vantagens, tais como taxas de aquecimento rápido, redução no tempo de processamento, eficiência energética e tudo isso proporciona microestruturas mais homogêneas levando a uma melhor qualidade do produto final (ZHU; HANG, 2012).

No aquecimento por micro-ondas, as ondas eletromagnéticas são produzidas em um magnetron e transmitidas através de um tubo metálico oco (guia de ondas) para uma cavidade de ressonância onde os materiais estão para ser processados. Os materiais são aquecidos, devido às suas fricções moleculares causadas por polarização (dipolo) alternada de moléculas, que envolve dois processos principais: a polarização dipolar e condução iônica. A radiação eletromagnética é constituída por campos oscilantes e sua interação com os dipolos do material fazem com que estes também oscilem (AL-HARAHSHEH; KINGMAN, 2004; ZHU; HANG, 2012). Assim as diferentes quantidades de calor são produzidas por meio da fricção molecular e perda dielétrica. Como as frequências de rotação de muitas moléculas polares no líquido provocam um atraso em relação à frequência de oscilação do campo elétrico, um aquecimento resistivo começa a ser produzido dentro do meio. Isto é denominado como perda dielétrica, que é a parte da energia de um campo elétrico alternado num meio dielétrico convertida em calor e dissipada na amostra. No caso da condução iônica, as partículas carregadas dissolvidas oscilam sob a influência da radiação de micro-ondas, colidem, então, com as moléculas vizinhas, gerando calor (AL-HARAHSHEH; KINGMAN, 2004; ZHU; HANG, 2012).

Vários óxidos inorgânicos, incluindo o CuO, absorvem a radiação de 2450 MHz. Baghurst e colaboradores em 1988 foram os pioneiros a utilizar forno de micro-ondas para sintetizar misturas de óxidos metálicos com propriedades supercondutoras. O aquecimento se dá no interior dos óxidos de cobre, e dele é transferido para as vizinhanças permitindo que a temperatura de cristalização seja atingida rapidamente e, consequentemente, acarretando em um menor tempo de sintetização e um elevando grau de pureza do material (BAGHURST; CHIPPINDALE; MINGOS, 1988; VOLANTI et al., 2007).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Neste trabalho foram preparados compostos de Bi:Sr:Ca:Cu:O com a estequiometria $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, ou seja, a fase Bi-2212, a qual foi escolhida pela estabilidade química e ausência de elementos tóxicos. Os compostos para a produção das amostras também foram variados, ou seja, foi feito uso de Carbonatos e de Nitratos. Todos os reagentes utilizados estão na Tabela 1.

Tabela 1. Características dos reagentes utilizados na síntese dos compostos.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante	Pureza (%)
Carbonato de Bismuto	$(BiO_2)CO_3$	Vetec	81
Carbonato de Estrôncio	$SrCO_3$	Vetec	97
Carbonato de Cálcio	$CaCO_3$	Vetec	98
Carbonato de Cobre	$CuCO_3(OH)_2$	Vetec	56
Nitrato de Bismuto	$Bi_5H_9N_4O_{22}$	Vetec	79
Nitrato de Estrôncio	$Sr(NO_3)_2$	Vetec	99
Nitrato de Cálcio	$Ca(NO_3)_2$	Vetec	99
Nitrato de Cobre	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	Dinâmica	98
Ácido Cítrico	$C_6H_8O_7$	Dinâmica	99,5
Ácido Nítrico	HNO_3	Dinâmica	65
Etilenodiamina	$C_2H_8N_2$	Vetec	98
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Vetec	98

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

As amostras foram, então, sintetizadas seguindo o método de Pechini (MP) e também uma associação entre o método de Pechini e o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (Microwave Assisted Hydrothermal ou MAH). Foi utilizada a razão molar ácido cítrico/metal de 3/1 e a razão em massas ácido cítrico/etilenoglicol de 40/60.

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Preparação dos precursores

As estequiometrias das amostras foram calculadas de forma a obter 5 g de material. Para isso, as massas dos compostos foram medidas em balança analítica; o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) foi diluído em 32 mL água destilada utilizando um agitador magnético e, posteriormente, foram adicionados na solução o $SrCO_3$ e o $CaCO_3$. Separadamente diluiu-se o $(BiO_2)CO_3$ e o $CuCO_3(OH)_2$ em uma mistura de 5 mL de HNO_3 com 5 mL de água destilada. Após a diluição destes componentes, foi adicionado na solução de $C_6H_8O_7$ o $SrCO_3$ e $CaCO_3$ permanecendo em agitação por 5 minutos.

Finalizado esta etapa, mediu-se o pH em pHmetro mPA 210 da MsTecnopon, o qual apontou um valor de pH ≈ 1. Foi adicionado, então, etilenodiamina ($C_2H_8N_2$) vagarosamente até atingir o pH em 8,251, cujo valor deve estar entre 8 e 9. O total de $C_2H_8N_2$ utilizado foi de 23 mL e o produto final apresentou uma coloração roxa escura.

Na sequência, para a formação do polímero, foi adicionado 35,65 mL de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$). A solução permaneceu, então, sob agitação e aquecida a uma temperatura de 90°C por um período de 20 dias. Transcorrido tal intervalo de tempo, a solução apresentou uma textura grossa devido à evaporação de líquido e o material apresentou uma coloração marrom escura.

3.2.2 Síntese de hidrotermalização assistida por micro-ondas

Na preparação das amostras a partir do MAH, a solução precursora foi preparada da mesma forma anteriormente descrita. Contudo, após a formação do polímero, a solução foi manipulada dentro de uma autoclave de Teflon® e então fixada e selada na câmara de reação. O equipamento utilizado foi um forno de micro-ondas convencional adaptado para tal uso e pertencente ao grupo do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia dos Materiais em Nanotecnologia na UNESP/FCT, mostrado na Figura 18.

A síntese foi realizada com uma taxa de aquecimento de 2°C/min e mantida a 140°C por 60 minutos. Durante o processo de aquecimento a pressão registrada foi de 3 bar. A solução foi deixada em repouso por 24 horas e o processo foi repetido mais uma vez. A solução contida na célula reacional foi resfriada naturalmente até alcançar a temperatura ambiente. A solução resultante foi um material sobrenadante e um precipitado viscoso de coloração marrom escuro, o qual foi separado e secado em estufa a 70°C por 5 dias.

Figura 18. Forno de micro-ondas doméstico adaptado para sínteses de materiais cerâmicos.

Fonte: Elaboração da própria autora.

As amostras feitas com os regentes de Nitratos foram preparadas da mesma maneira que os carbonatos, ou seja, com estequiometria adequada para obter 5 g de material; o $C_6H_8O_7$ foi diluído em 32 mL de água destilada usando um agitador magnético, a qual, foi adicionado $Sr(NO_3)_2$ e $Ca(NO_3)_2$. Foi diluído, separadamente, o $Bi_5H_9N_4O_{22}$ e o $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ em 5 mL de água destilada mais 5 mL de HNO_3 e, posteriormente, esta mistura foi adicionada à solução anterior e o sistema foi mantido em agitação por 5 minutos. O pH desta solução foi aproximadamente 1. Em seguida, foi adicionando etilenodiamina ($C_2H_8N_2$) até atingir um pH = 8,16. Para isso, foram necessários 26 mL de $C_2H_8N_2$ e o produto final apresentou uma coloração roxa escura.

Para a formação do polímero foi adicionado 35,65 mL de etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) à solução e transferida para o frasco de Teflon®, devidamente selado e fixado na célula reacional. A síntese foi realizada com a mesma taxa de aquecimento utilizada para a amostra

de carbonatos e a pressão registrada no sistema também foi de 3 bar. A solução foi deixada em repouso por 24 horas e o processo repetido mais uma vez. O resultado foi um sobrenadante e um precipitado de coloração marrom escura que foi separado e deixado em estufa por 5 dias a 70°C.

As amostras foram nomeadas pelas diferenças de suas sínteses, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Nomenclatura das amostras.

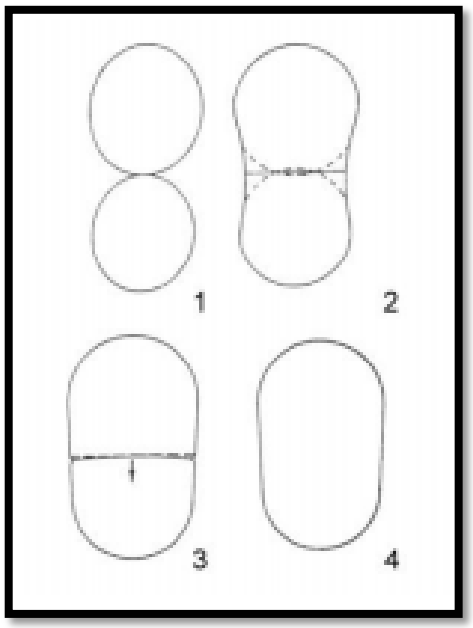
Amostras	Sínteses
Ref	Amostra de referência, MP com reagentes de carbonatos.
CaMAH	MP acoplado ao MAH com reagentes de Carbonatos.
NiMAH	MP acoplado ao MAH com reagentes de Nitratos.

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

3.2.3 Tratamento térmico

O tratamento térmico adequado é importante para a formação da fase supercondutora do material. Para a eliminação da parte orgânica, submete-se a solução a um tratamento de até 400°C, assim, acima desta temperatura ocorre a eliminação do carbono CO_2, e formam-se os óxidos (PENG et al., 1998). Para a formação da fase é necessário o tratamento de sinterização que, para o Bi-2212, ocorre acima de 800°C (PENG et al., 1998). Durante o estágio de sinterização, as partículas se fundem como exemplificado na Figura 19.1 e, ao longo das regiões de contato entre estas, há uma deformação e o aparecimento de um contorno de grão, mostrado na Figura 19.2. Neste processo, cada interstício entre partículas se torna um poro, Figura 19.3. À medida que o processo de sinterização progride, os poros de tornam menores e adquirem formas esféricas, havendo, então, o crescimento dos grãos (CALLISTER JUNIOR, 2008). O processo descrito está esquematizado na Figura 19.4.

Figura 19. Mecanismo de crescimento dos grãos a partir da sinterização.



Fonte: Adaptado de Motta (2009).

Em todas as amostras foram aplicados os tratamentos térmicos apropriados utilizando mufla EDG, modelo EDGCON 3P; para eliminação da parte orgânica e água. A calcinação foi feita a 200°C/1h e 400°C/2h e, no processo de sinterização, os pós obtidos foram submetidos a tratamentos térmicos de 835°C alterando o tempo de tratamento entre 2h e 6h, com taxa de aquecimento de 2°C/min. Esses pós foram, então, caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Para medir as propriedades de transporte, foram preparadas pastilhas com 1,2 g de pó, usando uma prensa hidráulica uniaxial marca Bovenau, modelo P15ST em 10 toneladas. As pastilhas foram, na sequência, tratadas termicamente a 845°C/24h, usando forno tubular EDG série FT HV. Após este tratamento foram feitas as caracterizações de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva de raios X(EDS), medidas elétricas e medidas magnéticas.

Para verificar a influência do tratamento térmico nas amostras e diminuir as fases segregadas ainda existentes foi feito um novo tratamento a 845°C/72h, usando o forno tubular. Após este tratamento foram feitas novamente as caracterizações de difração de raios X (DRX), espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas elétricas.

3.2.4 Caracterizações

3.2.4.1 Difração de Raios X (DRX)

As fases cristalinas das amostras foram analisadas pela técnica de difração de raios X, DRX, utilizando um difratômetro da Shimatzu XRD-6000 do Grupo de Polímeros do DFQ da UNESP/FEIS. As medidas foram feitas com velocidade de 1°/min, em um intervalo de leitura de 0,02° e varredura 2θ entre 4° e 60°, utilizando um comprimento de onda λ = 1,542Å com um filtro de radiação CuKα.

A técnica de DRX é usada para determinar a estrutura cristalina. Nela, um feixe de raios X é direcionado sobre um material cristalino e pode sofrer difração. Os raios são difratados de forma a gerar padrões de interferência construtiva e destrutiva. Como resultado das interferências construtivas temos um padrão de picos que estão relacionados ao espaçamento entre os planos da rede cristalina do material e a mesma ordem de grandeza de onda dos raios X é obtido de acordo com a lei de Bragg (CALLISTER JUNIOR, 2008).

$$n\lambda = 2d\ sen\theta \tag{16}$$

onde *n* é um inteiro, *λ* é o comprimento de onda da radiação incidente, *d* é a distância entre planos atômico e θ é o ângulo de incidência com relação ao plano cristalino.

Os difratogramas foram analisados usando-se o programa X'Pert HighScore, da Philips Analytical B.V., 2001, e também a base de dados "*Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)".*

3.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises da morfologia e microestrutura foram efetuadas em um microscópio eletrônico de varredura, ZEISS modelo EVO LS15. Este aparelho emite um feixe focalizado de elétrons na superfície da amostra que é refletido e coletado, e, então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem capturada apresenta as características da superfície das amostras. A superfície deve ser condutora para que haja

escoamento dos elétrons incidentes na amostra, caso a amostra não o seja, deve ser depositado um revestimento metálico sobre sua superfície (CALLISTER JUNIOR, 2008). São possíveis ampliações que variam entre 10 e mais de 50000 diâmetros.

O preparo das amostras em pó submetidas ao MEV consistiu na sua dissolução em álcool isopropílico (C_3H_8O) e o conjunto levado ao ultrassom (Ultrasonic Cleanear T-14, Odontobrás) por 5 minutos. A solução com as partículas da amostra foi gotejada sobre um porta amostras, secado e, então, levado ao MEV.

As amostras em forma de pastilhas foram quebradas e fixadas nos porta amostras com a face avariada voltada para cima. Para a fixação usou-se tinta prata. Assim, a face foi analisada e as imagens foram obtidas com um aumento de 5000 vezes.

Foi feito também imagens usando o detector de elétrons retroespalhados ("backscattering electron"- BSE). O registro da imagem usa um segundo tubo de raios catódicos de alta resolução e um sistema de câmera convencional acoplada (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A imagem gerada por esses elétrons fornece distintas informações em relação ao contraste que apresentam: imagem topográfica (contraste em função do relevo) e também uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra através de tons de cinza) (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). As imagens foram obtidas com um amento de 1000 vezes.

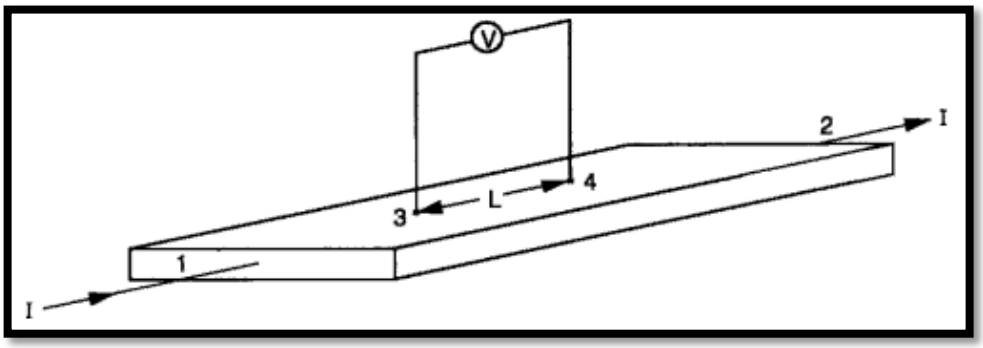
3.2.4.3 Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Para a análise de espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) foi utilizado o mesmo equipamento do MEV, no qual há um detector de raios X. Esta técnica consiste em medir os raios X característicos emitidos em uma determinada região da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X característicos são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). As análises foram feitas em diferentes regiões.

3.2.4.4 Medidas elétricas

As medidas elétricas foram feitas pelo método de quatro pontas-DC, como apresentado no esquema na Figura 20. Esta técnica fornece informações sobre a temperatura crítica, $T_{c,}$ do material, o que permite identificar as fases supercondutoras presentes e parâmetros para obtenção da densidade de corrente crítica, J_c, (POOLE JR. et al., 2007).

Figura 20. Esquema de medição pelo método quatro pontas dc.



Fonte: Poole Jr. et al. (2007).

Dois fios transportam uma corrente conhecida para dentro e para fora das extremidades da amostra e outros dois condutores, separados por uma distância *L*, mede a queda de tensão em pontos mais próximos do centro, onde a corrente se aproxima do fluxo de estado estacionário. A resistência *R* é medida entre os pontos 3 e 4, como mostrados na Figura 20, e a resistividade é obtida utilizando-se a lei de Ohm (POOLE JR. et al., 2007).

$$R = \rho \frac{L}{A} \tag{17}$$

onde *A* é a área da secção transversal.

Das medidas elétricas, obtivemos a resistência elétrica em função da temperatura usando uma fonte de corrente da Keithley 228A; um multímetro Keithley 2000, um nanovoltímetro Keithley 2182 e um “Dewar” onde foi colocado o líquido criogênico, isto é, Nitrogênio líquido, cuja temperatura é de 77 K. As medidas foram realizadas com taxa de variação da temperatura de 1K/min e uma corrente elétrica de 1 mA.

Nestas medidas foram usadas pastilhas cortadas e fixadas nos porta amostras, feitos de placa de circuito impresso e, então, foram feitos os contatos elétricos.

3.2.4.5 Medidas magnéticas

A caracterização magnética das amostras foi realizada utilizando as técnicas de magnetometria DC e AC.

Assim, foram feitas medidas de magnetização em função da temperatura, MxT, seguindo os processos de *ZFC* e *FC,* os quais foram descritos na Seção 2.6. Destas medidas, obtém-se a T_c e a temperatura de irreversibilidade $T_{ir,}$ associada à fusão da rede de vórtices no material. As medidas foram realizadas em um magnetômetro da Quantum Design, um PPMS modelo 6000 do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da Universidade Federal de São Carlos, UFSCar. Tal sistema trabalha com hélio líquido entre 1,8 K e 350 K. Particularmente, as curvas MxT foram obtidas para os campos aplicados de 10 e 100 Oe.

Nas medidas de susceptibilidade AC, um campo magnético alternado foi aplicado sobre a amostra. Em tal sistema, a resposta da amostra à tal excitação é detectada por um par de bobinas que formam um gradiômetro de segunda ordem. As medidas foram realizadas utilizando uma frequência de 1 kHz e amplitudes de 0,01 e 1,00 Oe.

A susceptibilidade AC é dada por uma componente real (χ') e uma imaginária (χ').

$$\chi = \chi' + i\chi'' \qquad (18).$$

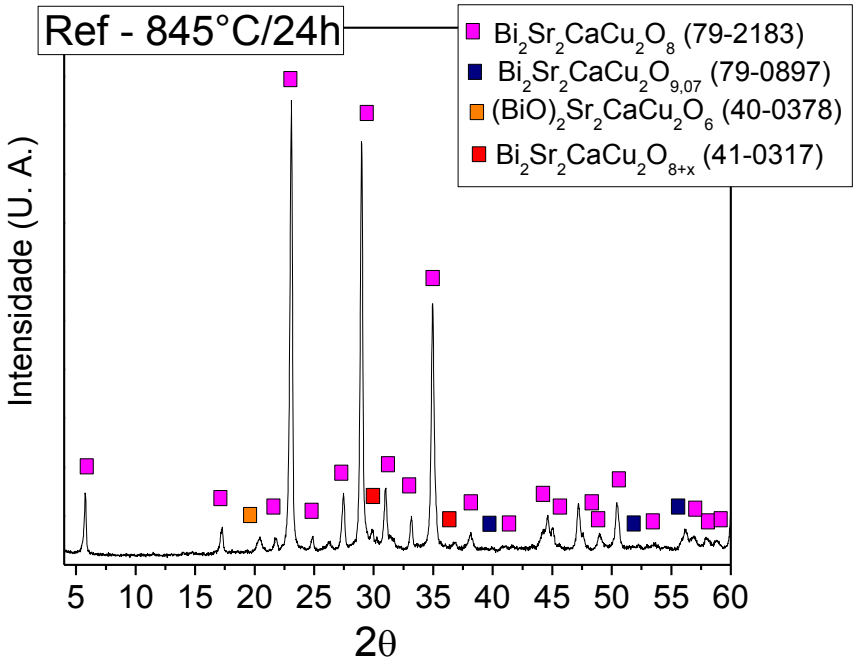
A componente real descreve as correntes de blindagem na amostra e a componente imaginária está associada a processos dissipativos nos materiais (CARDOSO, 2001).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 IDENTIFICAÇÃO ESTRUTURAL DAS FASES

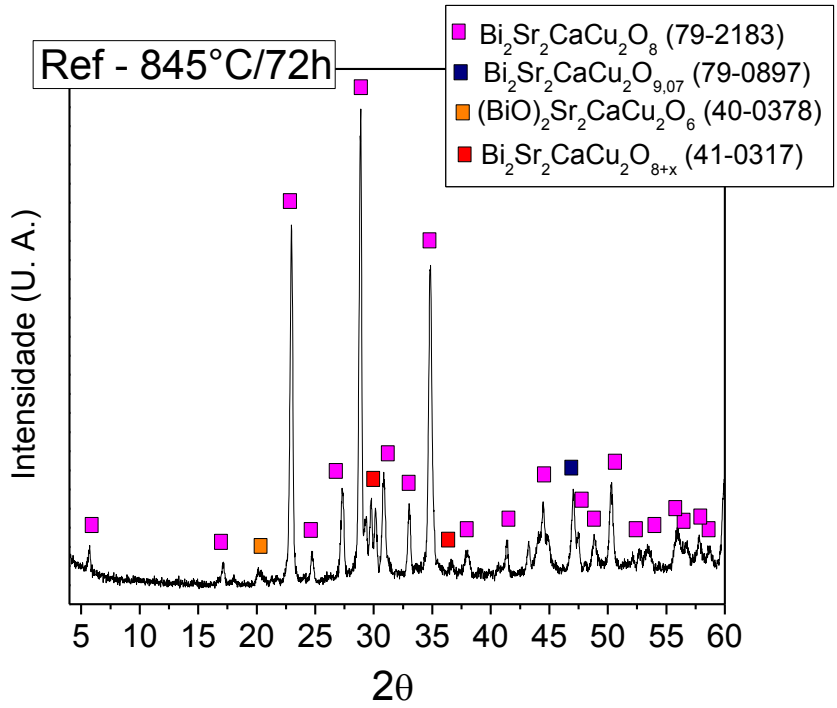
Pelo DRX da amostra Ref pastilhada e tratada termicamente a 845°C por 24 horas, ao comparar com as cartas de referência do programa X'Pert HighScore, nota-se que que houve a formação da fase 2212 como mostrado na Figura 21. Foram utilizadas várias cartas da mesma fase, pois, como no processo de síntese não há controle do oxigênio, este pode variar. No difratograma da amostra Ref submetida a um tratamento térmico em 845°C por 72h, mostrado na Figura 22, observa-se que, mesmo com o aumento no tempo de tratamento térmico, não houve grande alteração e a fase predominante continuou sendo a 2212. A comparação de todos os tratamentos desde o primeiro tratamento para formação do pó até o último tratamento da amostra pastilhada é mostrada na Figura 23. Note que a fase 2212 é encontrada desde o primeiro tratamento, ententanto, com o aumento do tempo de tratamento, alguns picos de material segregado não estão mais presentes nas amostras pastilhadas.

Figura 21. Difratograma da amostra Ref com tratamento térmico a 845°C/24h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS.



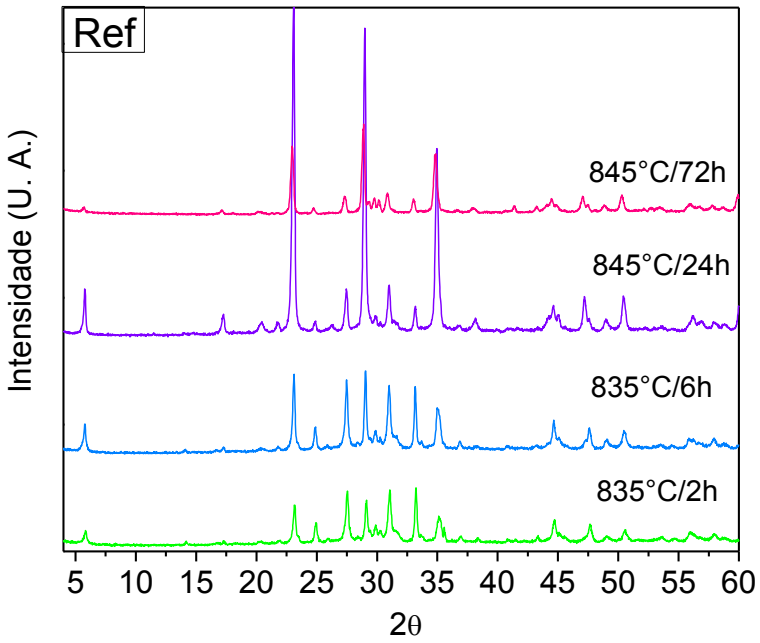
Fonte: Elaboração da própria autora.

Figura 22. Difratograma da amostra Ref com tratamento térmico a 845°C/72h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS.



Fonte: Elaboração da própria autora.

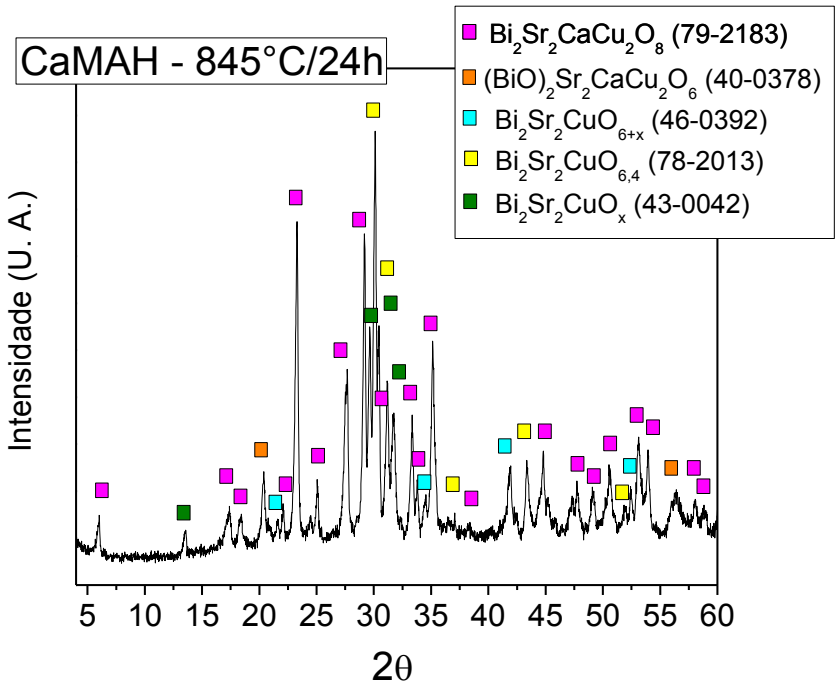
Figura 23. Difratograma da amostra Ref com todos os tratamentos térmicos utilizados.



Fonte: Elaboração da própria autora.

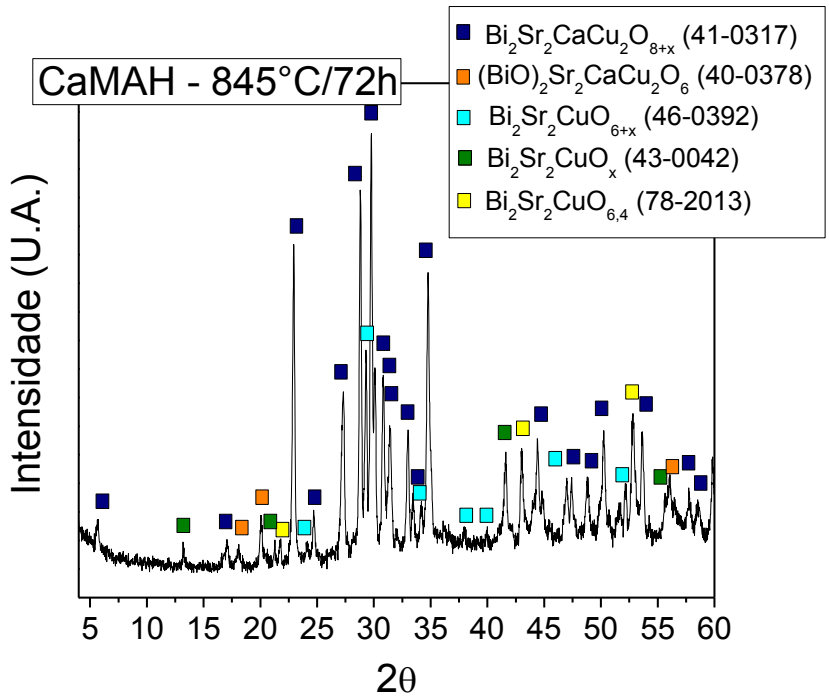
Para amostra CaMAH tratada termicamente a 845°C/24h o difratograma apresenta a predominância da fase 2212 mas também alguns picos que indicam a fase 2201 como mostrado na Figura 24. Quando a amostra é tratada novamente a 845°C/72h, podemos observar na Figura 25, que a quantidade da fase 2201 apresenta uma pequena diminuição e os picos da fase 2212 ficam maiores. Na Figura 26 é apresentada uma comparação entre todos os tratamentos térmicos. Podemos verificar que há uma diminuição significante de fases segregadas.

Figura 24. Difratograma da amostra CaMAH com tratamento térmico a 845°C/24h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS.



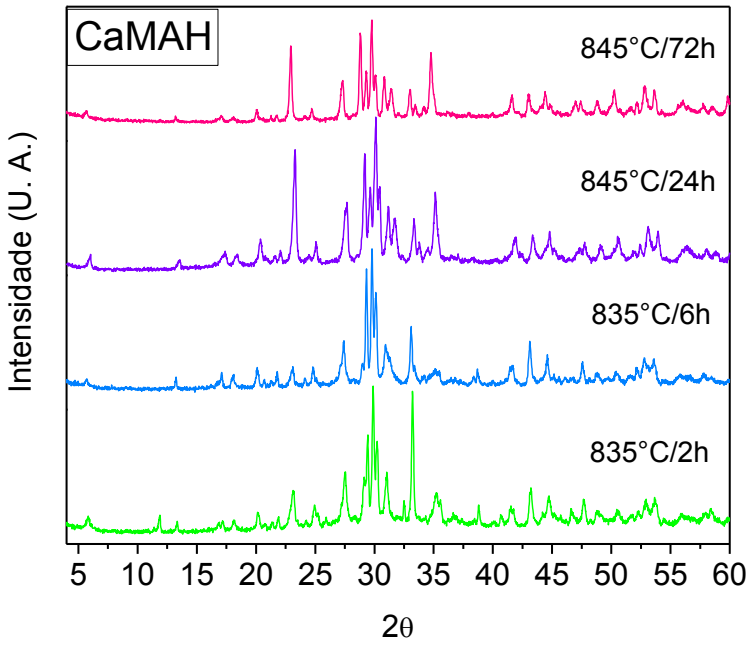
Fonte: Elaboração da própria autora.

Figura 25. Difratograma da amostra CaMAH com tratamento térmico a 845°C/72h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Figura 26. Difratograma da amostra CaMAH com todos os tratamentos térmicos utilizados.

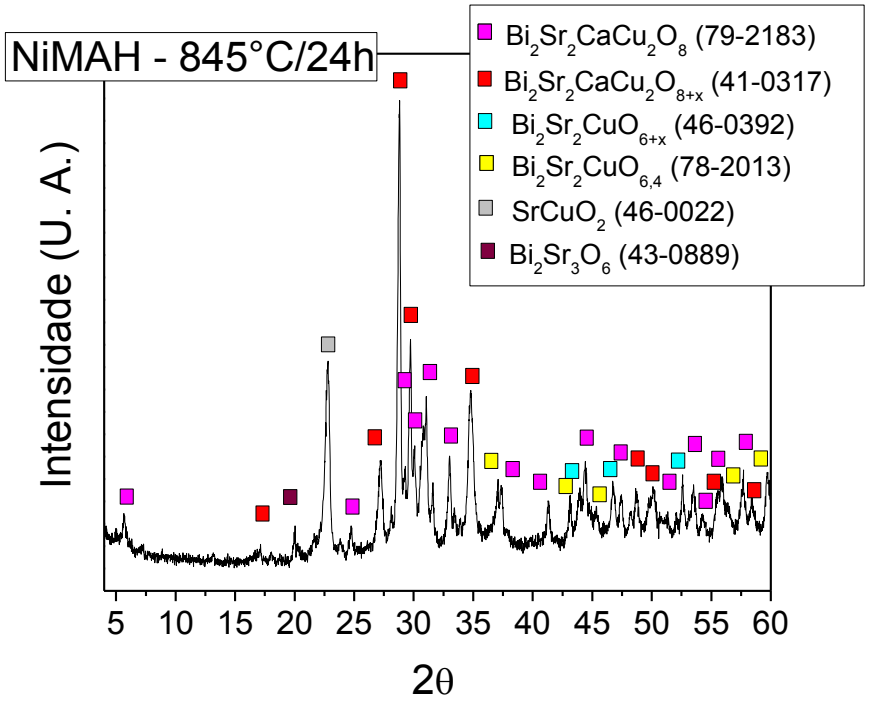


Fonte: Elaboração da própria autora.

Para a amostra NiMAH tratada termicamente a 845°C/24h pode-se observar pelo difratograma da Figura 27 que, analogamente às outras amostras, a fase predominante é a 2212, porém, esta também contém fase 2201. No difratograma nota-se, ainda, a presença de um pico do composto de $SrCuO_2$ e outro referente a o composto $Bi_2Sr_3O_6$. Dessa forma, conclui-se que há a formação de outros compostos não esperados.

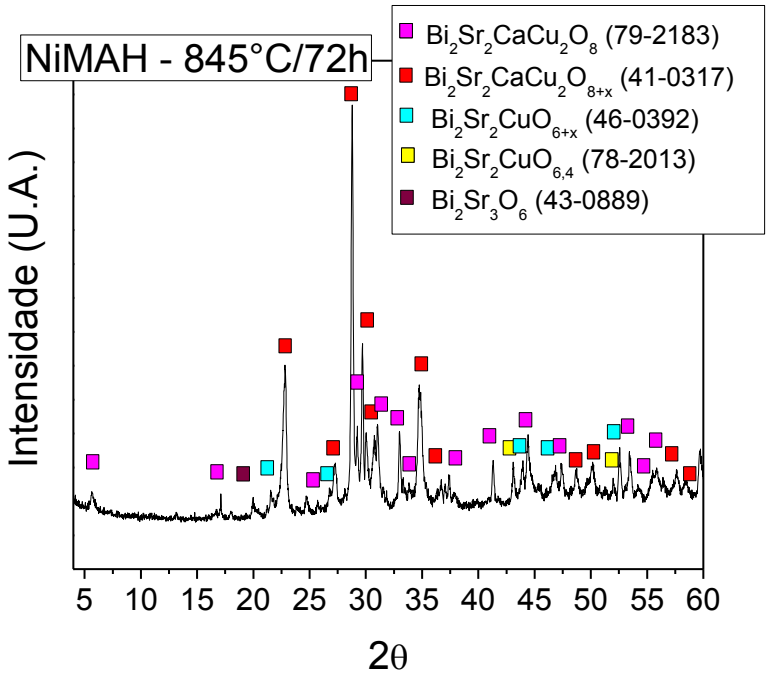
A Figura 28 mostra o difratograma da amostra NiMAH com tratamento de 845°C/72h. Note que, com o aumento do tempo de tratamento térmico, os picos relacionados com a fase 2212 aumentaram e a fase segregada do composto $SrCuO_2$ foi eliminada. Nos difratogramas da Figura 29, podemos observar que, com o aumento do tempo de tratamento térmico, as fases segregadas diminuem.

Figura 27. Difratograma da amostra NiMAH com tratamento térmico a 845°C/24h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS.



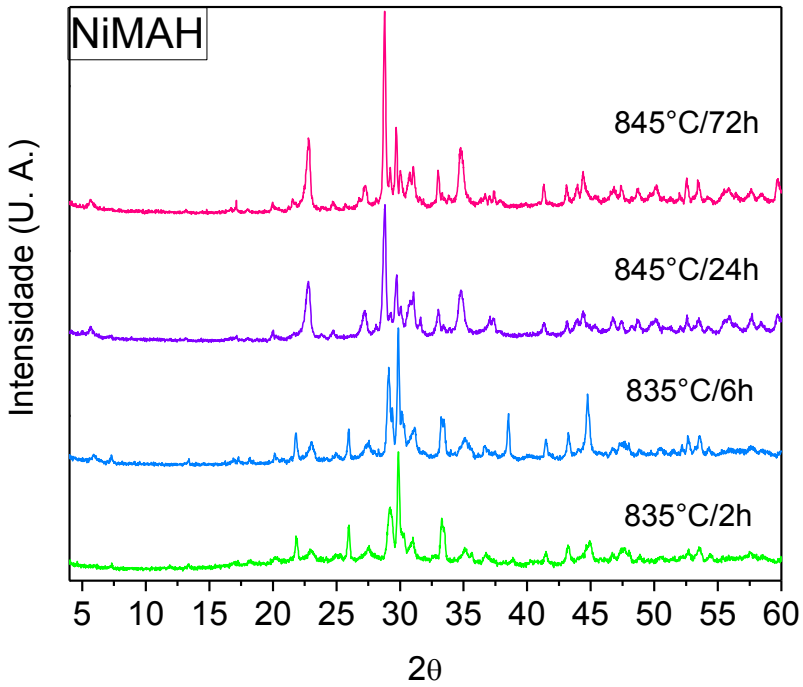
Fonte: Elaboração da própria autora.

Figura 28. Difratograma da amostra NiMAH com tratamento térmico a 845°C/72h. Na legenda, o número entre parêntesis refere-se à ficha no ICDD-JCPDS.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Figura 29. Difratograma da amostra NiMAH com todos os tratamentos térmicos utilizados.

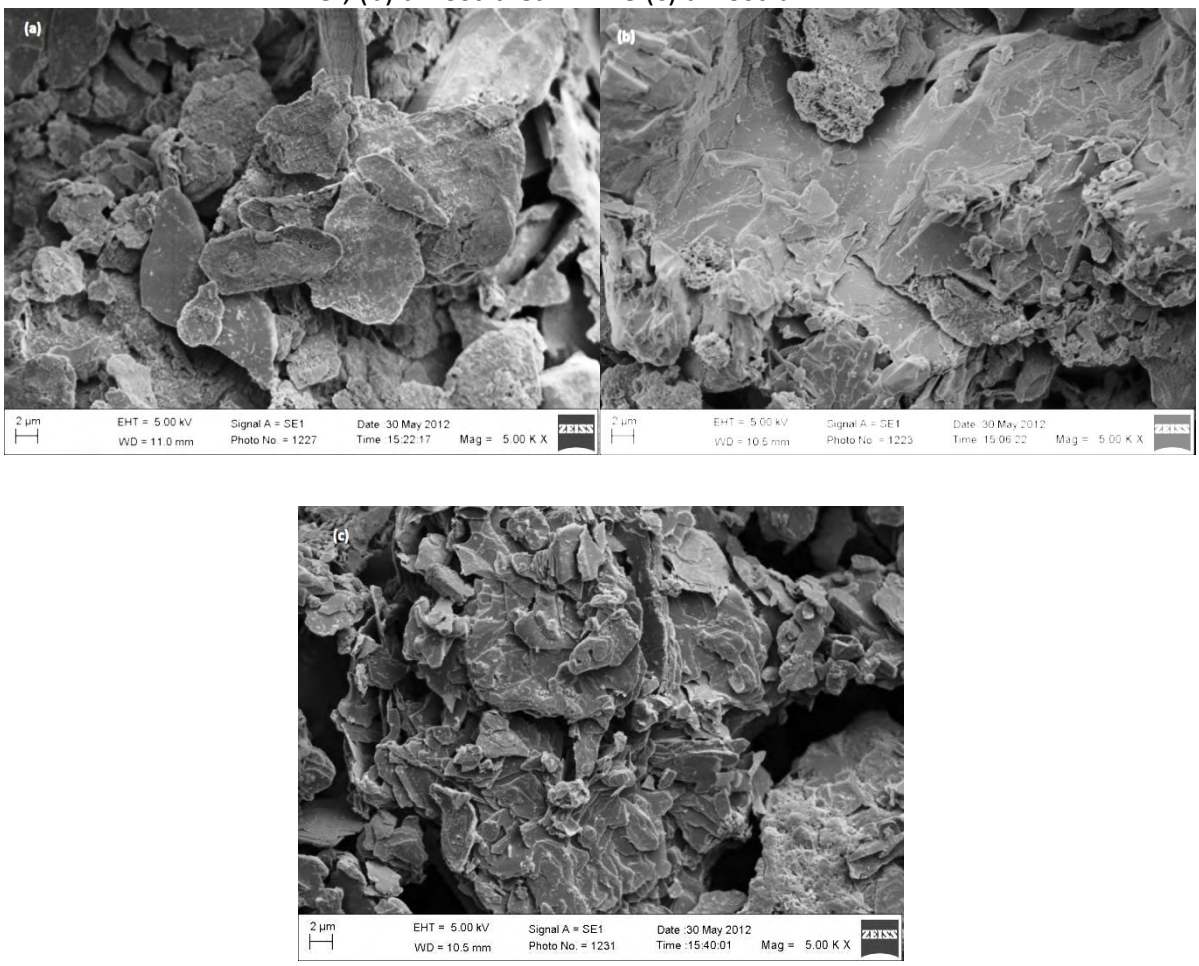


Fonte: Elaboração da própria autora.

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Através de imagens de microscopia eletrônica de varredura foi possível observar a morfologia das amostras. Na Figura 30 são mostradas as imagens de MEV das amostras (a) Ref, (b) CaMAH e (c) NiMAH, em pó, tratadas termicamente a 835°C/6h. São observados grãos em formas de placas, que são características do BSCCO (MAJEWSKI, 2000). Nota-se que a amostra Ref (Figura 30(a)), mesmo em pó, já apresenta placas de grandes dimensões. Na amostra CaMAH, Figura 30(b), observa-se placas sobrepostas de vários tamanhos bem próximas com a presença de diversos grãos pequenos. Na Figura 30(c), amostra NiMAH, nota-se a presença de placas com pequenas dimensões.

Figura 30. Micrografia dos pós das amostras tratadas termicamente a 835°C/6h. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH.

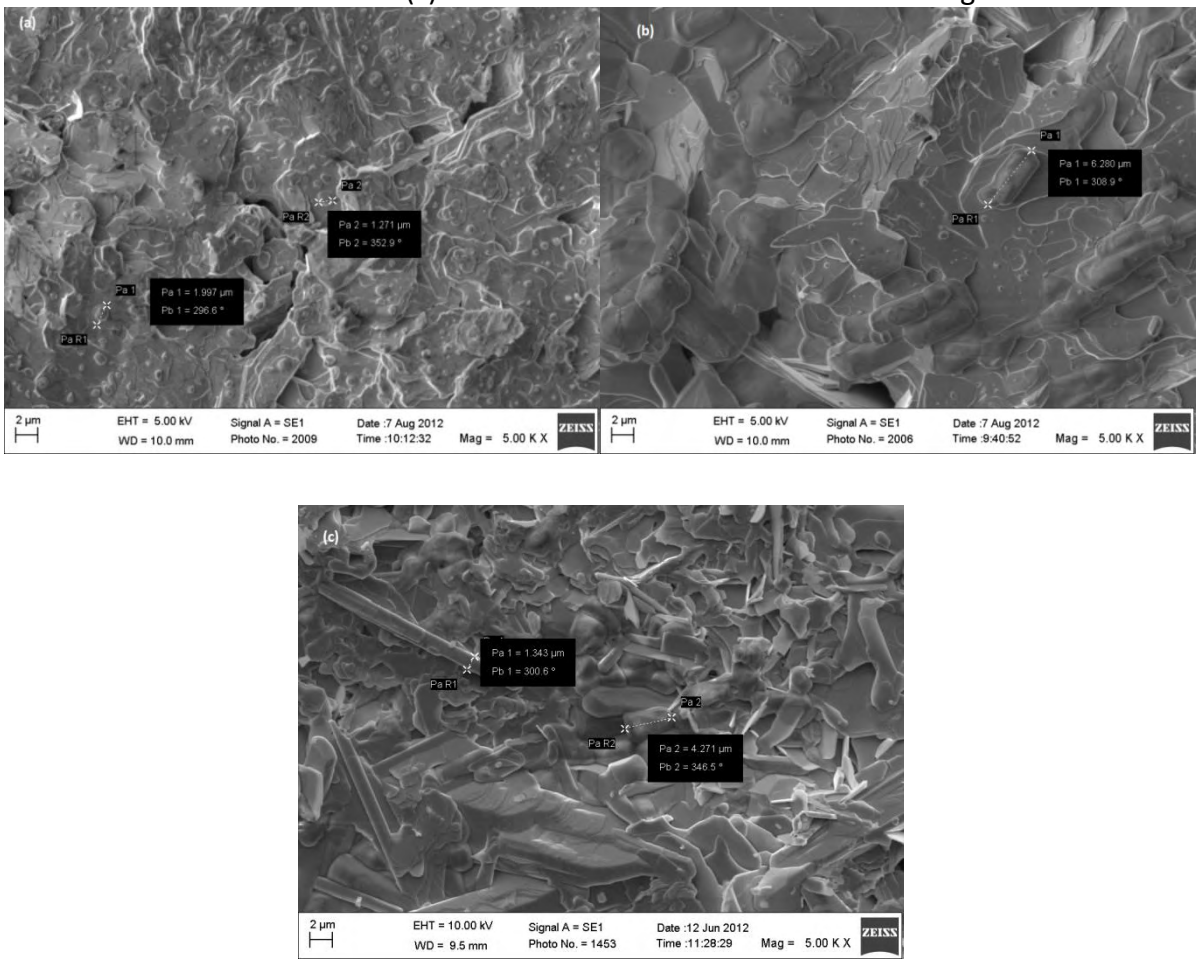


Fonte: Elaboração da própria autora.

Foram, também, obtidas imagens de MEV para as amostras pastilhadas e tratadas termicamente a 845°C/24h as quais estão apresentadas na Figura 31. Pode-se observar que, além das placas, as amostras apresentaram grãos de dimensões distintas. Na Figura 31(a) é possível notar que a amostra Ref possui as placas e pequenos grãos cujas dimensões são, em média, de 1 µm. Na Figura 31(b) e (c), nota-se a formação de placas e grãos maiores. Isso ocorre devido à utilização do MAH, cuja morfologia observada, pode estar associada à forma como o calor é transferido ao material, causando um aumento na cinética de cristalização e crescimento dos grãos. Para a amostra CaMAH os grãos possuem tamanhos de aproximadamente 6 µm e para a NiMAH, de aproximadamente 4 µm. Como nota, neste trabalho serão apresentadas duas nomenclaturas para distinguir os grãos das amostras quanto ao seu formato, ou seja, os grãos no formato de placas serão denominados, simplesmente, por *placas* e os de formato esférico serão denominados por *grãos*.

É importante ressaltar que as propriedades supercondutoras desses materiais apresentam grande dependência com o tamanho e homogeneidade dos grãos, além da conectividade entre eles (MOTTA, 2009; POOLE JR. et al., 2007).

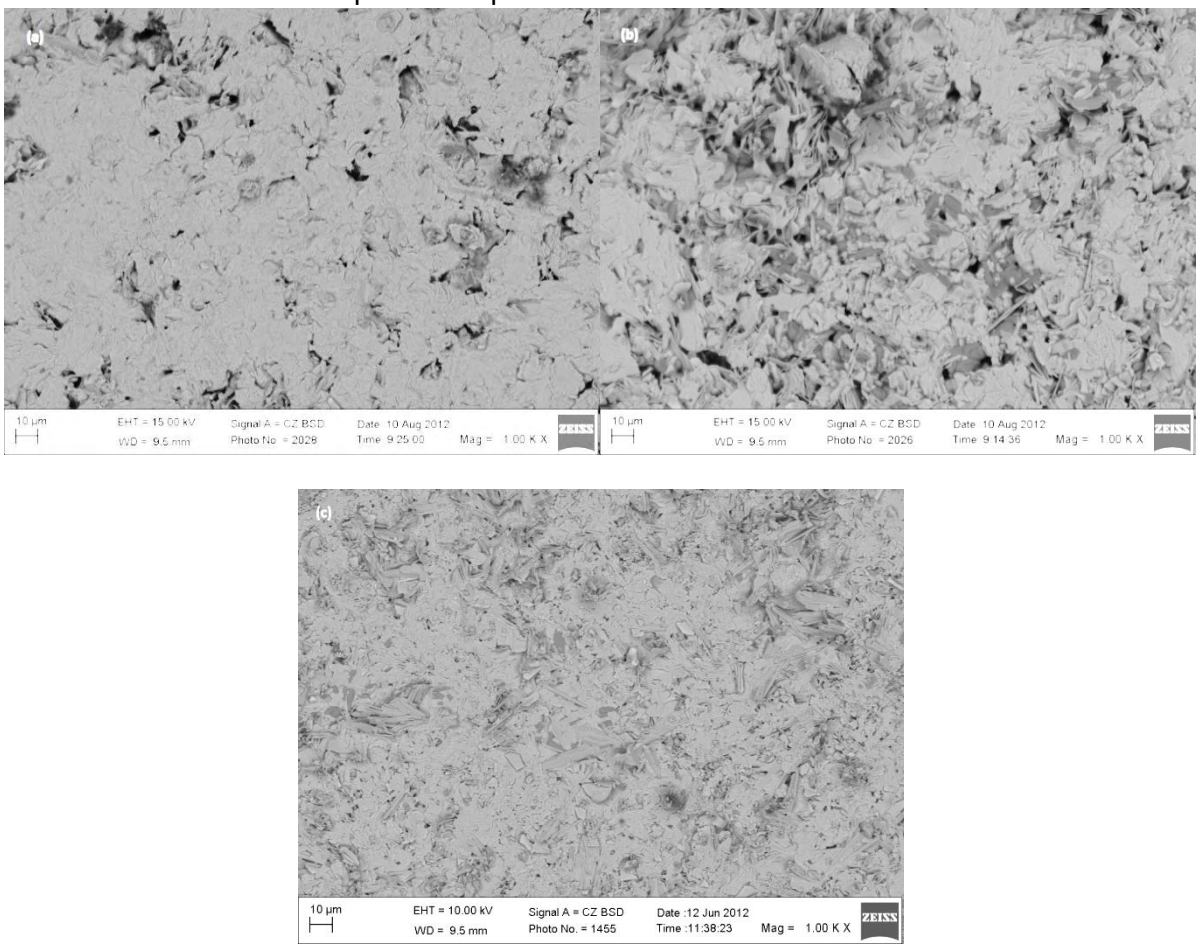
Figura 31. Amostras pastilhadas tratadas termicamente a 845°C/24h. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH com as dimensões dos grãos.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Foram feitas, também, imagens usando o detector de elétrons retroespalhados (BSE). A Figura 32 apresenta as imagens das amostras Ref, CaMAH e NiMAH tratadas a 845°C/24h. Na Figura 32(a), observa-se que a tonalidade de cinza é homogênea, apresentando pequenas regiões mais escuras, as quais são indicativas da presença de poros. Nas Figuras 32(b) e (c) observa-se regiões com diversos tons de cinza (cinza mais escuro), indicando que o número atômico dos elementos do material são diferentes.

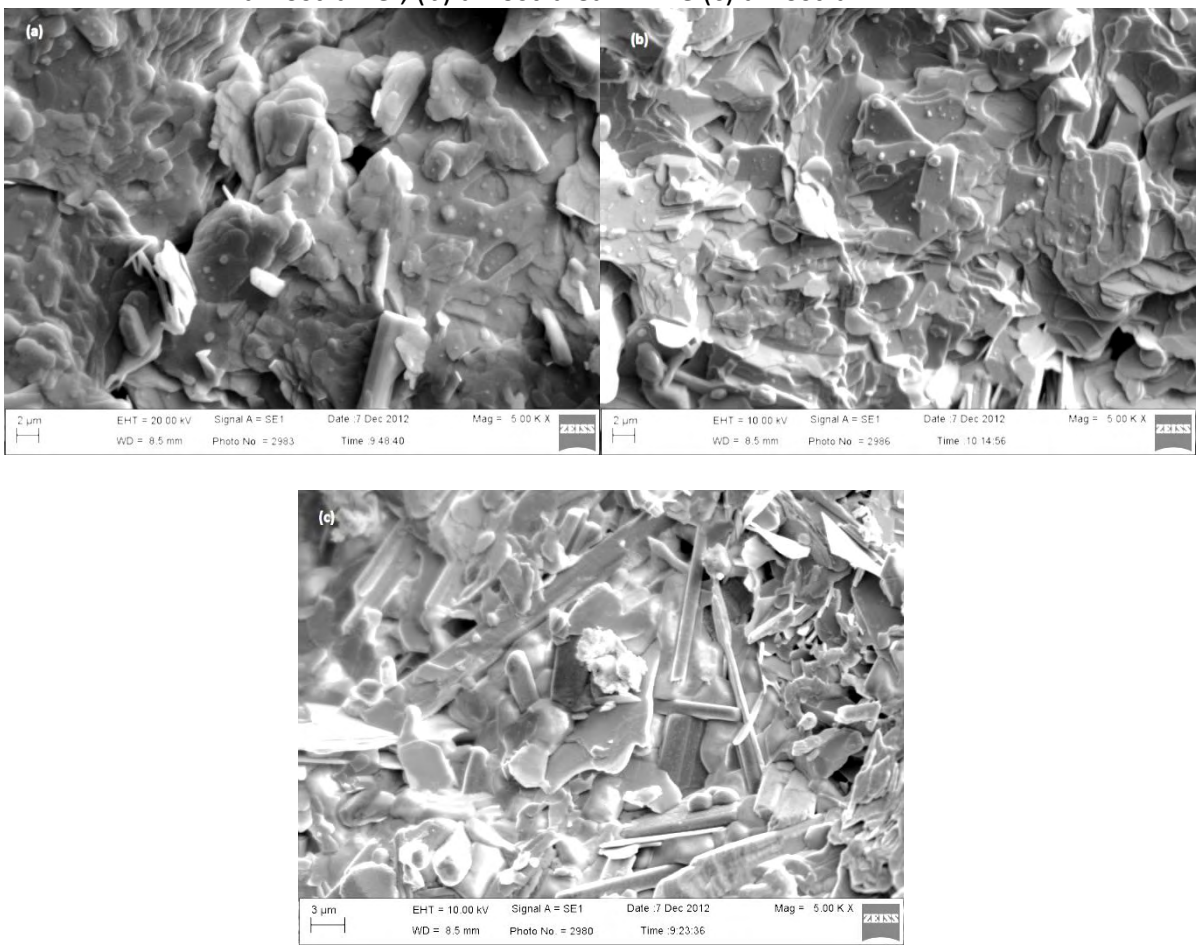
Figura 32. Micrografias das amostras pastilhadas tratadas termicamente a 845°C/24h usando-se o detector BSE. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH. As regiões escuras são devidas à presença de poros e as regiões com contraste nos tons de cinza indicam que estas apresentam um número atômico diferente.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Depois das amostras tratadas termicamente a 845°C/72h, para a eliminação de fases segregadas, foi feita, novamente, a análise de MEV. As imagens obtidas estão apresentadas na Figura 36. Para amostra Ref, mostrada na Figura 33(a), observa-se que a quantidade de grãos pequenos diminuiu e a de placas aumentou. Para as amostras CaMAH e NiMAH, mostradas na Figura 33(b) e (c), observa-se um aumento no tamanho das placas, mas ainda apresentam bastante grãos que não foram fundidos no processo de tratamento térmico. Na amostra NiMAH observa-se, também, a uma alteração na morfologia de algumas placas que se apresentam em forma de bastonetes.

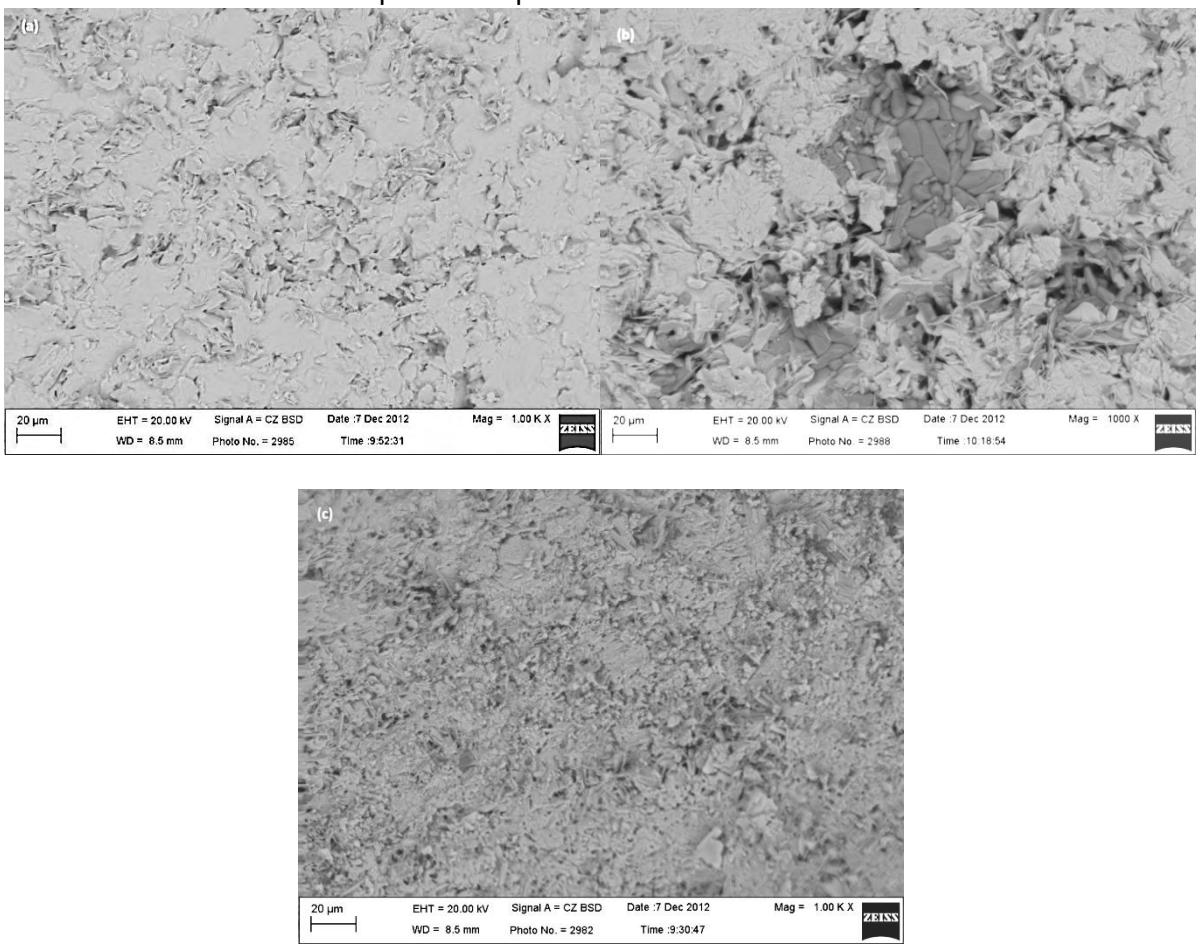
Figura 33. Micrografia das amostras pastilhadas tratadas termicamente a 845°C/72h. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH.



Fonte: Elaboração da própria autora.

As imagens referentes às amostras da Figura 34, porém, obtidas por BSE, são apresentadas na Figura 34. Na Figura 34(a), referente à amostra Ref, observa-se que não houve alteração na tonalidade de cinza, ou seja, há uma homogeneidade na coloração e, consequentemente, no número atômico dos elementos do material. Na Figura 34(b), referente à amostra CaMAH, foi verificado que, onde há a presença de grãos a tonalidade de cinza é mais escura, contudo, em regiões com a presença de placas, as cores estão mais claras. Houve, ainda, uma pequena diminuição e aglomeração. Na Figura 34(c), referente à amostra NiMAH, nota-se que houve uma diminuição na quantidade de grãos devido ao menor contraste apresentado na imagem.

Figura 34. Micrografias das amostras pastilhadas tratadas termicamente a 845°C/72h usando se o detector BSE. (a) amostra Ref, (b) amostra CaMAH e (c) amostra NiMAH. As regiões escuras são devidas à presença de poros e as regiões com contraste nos tons de cinza indicam que estas apresentam número atômico diferente.



Fonte: Elaboração da própria autora.

É possível fazer associação entre os picos de DRX e a evolução morfológica das amostras, apresentada pelo MEV.

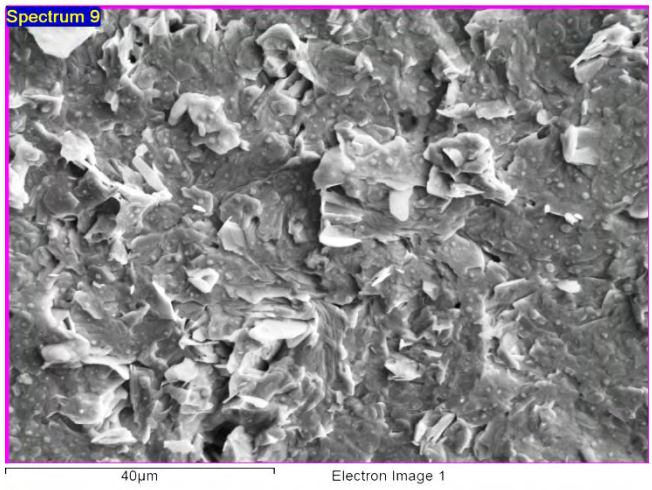
Pode-se observar que, quando as placas aumentam, os picos de difração diminuem para as amostras Ref e CaMAH (com o aumento do tempo de tratamento). Para a amostra NiMAH, diminui a presença de placas, aumentam os bastonetes dos picos de difração aumenta. Portanto a diminuição da intensidade picos de DRX está associada ao crescimento de grãos para as amostras Ref e CaMAH para a fase 2212. E o aumento das intensidades dos picos de DRX da amostra NiMAH pode estar associado à diminuição no tamanho dos grãos e/ou morfologia (bastonetes).

4.3 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)

As análises de EDS foram feitas em todas as amostras e em três regiões diferentes, como mostrado nas imagens de MEV das Figuras 35 a 52 nas quais foi usado o detector BSE. Observa-se diferentes tonalidades de cinza que diferem as regiões de grãos e de placas. Assim, as análises foram feitas em três regiões distintas, uma focando os grãos, outra focando as placas e uma terceira abrangendo uma grande área da amostra no intuito de se obter a composição média das amostras. Foi utilizada a estequiometria $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$, para normalização, neste caso não é adicionado oxigênio por não ter controle no durante todo o processo.

Nas Tabelas 3, 4 e 5 estão contidas as composições da amostra Ref com tratamento de 845°C/24h. A Figura 35 mostra a maior região utilizada na análise de EDS para a referida amostra. Na Tabela 3 é apresentada a composição referente à Figura 35, i.e., $Bi_{2,16}Sr_{1,93}Ca_{0,93}Cu_{2,03}O_x$. Na Figura 36, é mostrada a região dos grãos indicada por uma seta e a composição desta, que está na Tabela 4, é $Bi_{2,19}Sr_{1,93}Ca_{0,95}Cu_{1,92}O_x$. Na Figura 37, é apresentada a região de placas cujos dados estão contidos na Tabela 5, onde nota-se que a composição é $Bi_{2,09}Sr_{1,88}Ca_{0,93}Cu_{2,09}O_x$. Com isso, como podem ser observado, todas as regiões analisadas apresentam estequiometrias similares as quais estão muito próximas da estequiometria desejada, i.e., $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$.

Figura 35. Imagem da uma área maior analisada pelo EDS para amostra Ref - 845°C/24h.



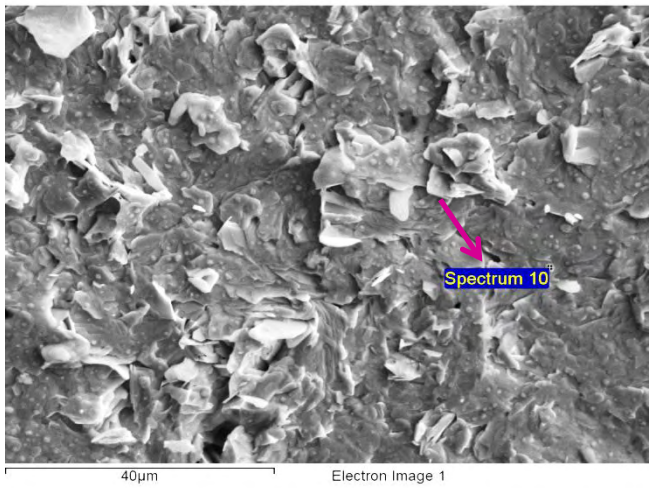
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 3. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/24h na região de área total com grãos e placas.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	30,90	2	2,16
Sr	27,66	2	1,93
Ca	13,35	1	0,93
Cu	28,08	2	2,03

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 36. Imagem da região de uma área grãos indicada com uma seta, feita à análise de EDS para amostra Ref - 845°C/24h.



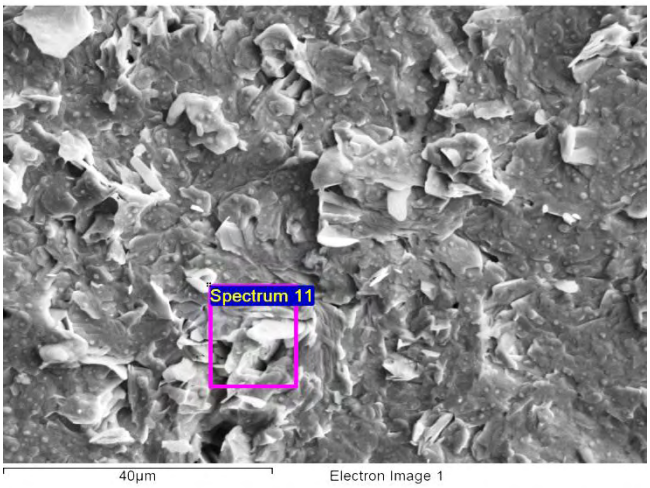
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 4. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/24h na região de grãos.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	31,26	2	2,19
Sr	27,64	2	1,93
Ca	13,60	1	0,95
Cu	27,64	2	1,92

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 37. Imagem da região que foi analisada as placas feita à análise de EDS para amostra Ref - 845°C/24h.



Fonte: Elaboração da própria autora.

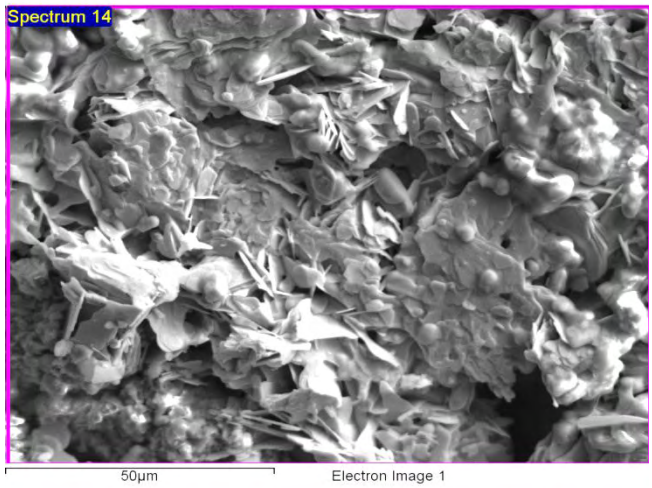
Tabela 5. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/24h na região que contém placas.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	29,90	2	2,09
Sr	26,93	2	1,88
Ca	13,21	1	0,92
Cu	29,95	2	2,09

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Nas Tabelas 6, 7 e 8 estão contidas as composições da amostra CaMAH com tratamento térmico de 845°C/24h, na Figura 38 mostra a maior região utilizada na análise de EDS, os dados obtidos estão na Tabela 6, os quais são $Bi_{1,93}Sr_{2,05}Ca_{0,94}Cu_{2,08}O_x$. Na Figura 39 é apresentada região de grãos indicada por uma seta, cujos dados contidos na Tabela 7 são $Bi_{2,99}Sr_{2,41}Ca_{1,10}Cu_{0,48}O_x$ e na Figura 40 é apresentado a região onde contém placas, cujos dados estão na Tabela 8 é $Bi_{2,10}Sr_{1,91}Ca_{0,90}Cu_{2,08}O_x$. Estes resultados comprovam o que foi observado no MEV com o detector BSE onde todas as regiões de grãos apresentam as estequiometrias diferentes da região de placas. Observada toda a região, se obtém aproximadamente a estequiometria pretendida. Sabendo que o EDS é uma análise qualitativa.

Figura 38. Imagem da região de uma área maior com grãos e placas feita à análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/24h.



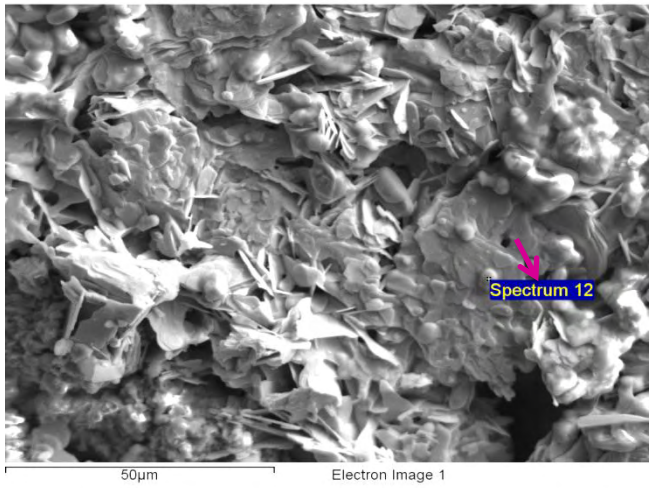
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 6. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/24h na região de área maior que contém grãos e placas.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	37,61	2	1,93
Sr	29,21	2	2,05
Ca	13,43	1	0,94
Cu	29,74	2	2,08

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 39. Imagem da região de grãos indicada pela seta, feita à análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/24h.



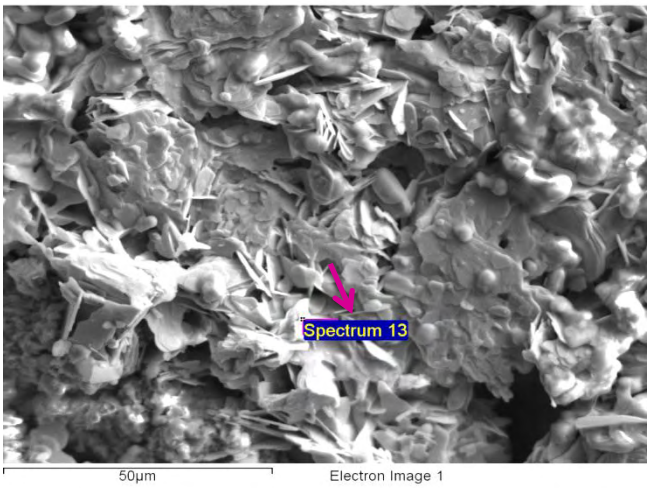
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 7. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/24h na região de área que contém grãos.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	42,74	2	2,99
Sr	34,47	2	2,41
Ca	15,79	1	1,10
Cu	6,98	2	0,48

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 40. Imagem da região de que apresenta placas, indicada por uma seta, feita à análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/24h.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 8. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/24h na região de placas.

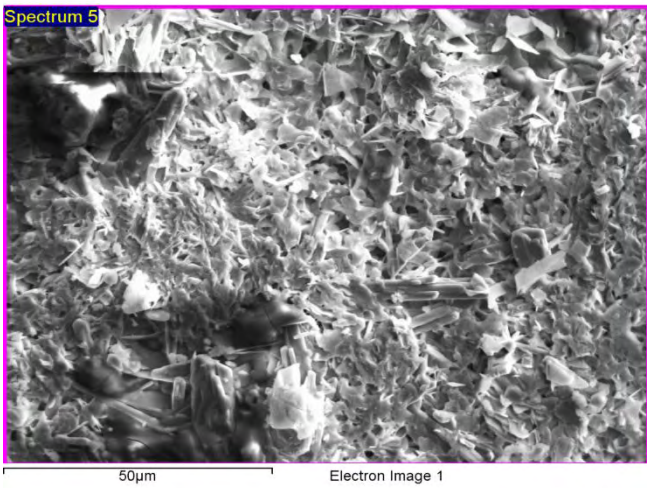
Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	30,09	2	2,10
Sr	29,73	2	1,91
Ca	12,82	1	0,90
Cu	29,63	2	2,08

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Nas Tabelas 9, 10 e 11 estão contidas as composições da amostra NiMAH com tratamento térmico de 845°C/24h. Para a Figura 41, foi analisada a região da área maior utilizada na análise de EDS. Assim como as outras amostras, os dados obtidos pelo EDS estão contidos na Tabela 9, mostrando, portanto, o composto $Bi_{2,18}Sr_{2,32}Ca_{0,66}Cu_{1,83}O_x$. Na Figura 42 é apresenta a região de grãos indicada pela seta, cujos dados mostrados na Tabela 10 são da fase $Bi_{0,88}Sr_{3,41}Ca_{1,04}Cu_{2,00}O_x$ e na Figura 43 é apresentado região de placas, indicada pela seta, cujos dados apresentados estão na Tabela 11 correspondem ao composto

$Bi_{2,07}Sr_{2,84}Ca_{0,44}Cu_{1,61}O_x$. Novamente comprovando o que foi observado no MEV com o detector BSE todas as regiões de grãos possuem as estequiometrias diferentes da desejada, as placas possuem estequiometria próximas da esperada quantitativamente, mas observada a região em todo se obtém aproximadamente a estequiometria pretendida.

Figura 41. Imagem da região de uma área feita à análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/24h.



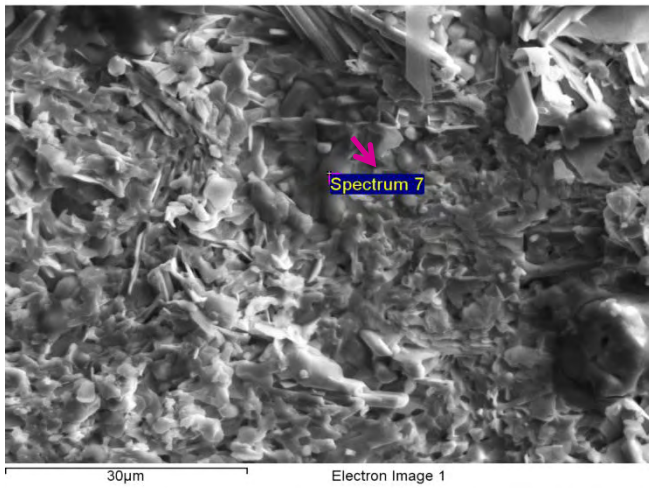
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 9. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/24h na região de área maior que contém placas e grãos.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	31,19	2	2,18
Sr	33,18	2	2,32
Ca	9,45	1	0,66
Cu	26,16	2	1,83

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 42. Imagem da região de uma área de grãos feita à análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/24h.



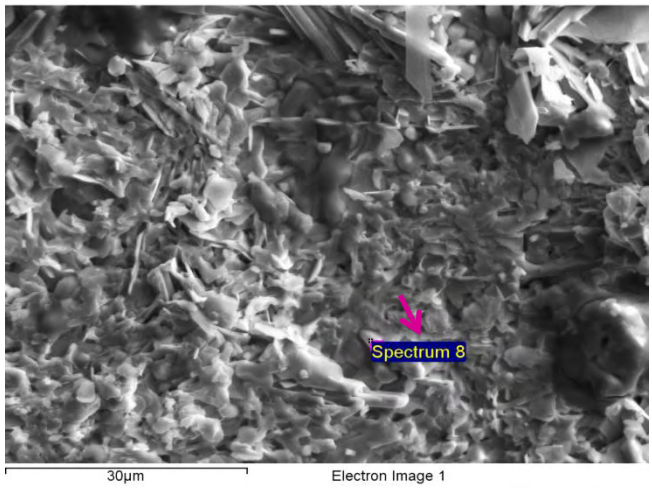
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 10. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/24h na região de área de grãos.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	11,79	2	0,82
Sr	48,79	2	3,41
Ca	14,94	1	1,04
Cu	24,46	2	2,00

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 43. Imagem da região de uma área de placas feita à análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/24h.



Fonte: Elaboração da própria autora.

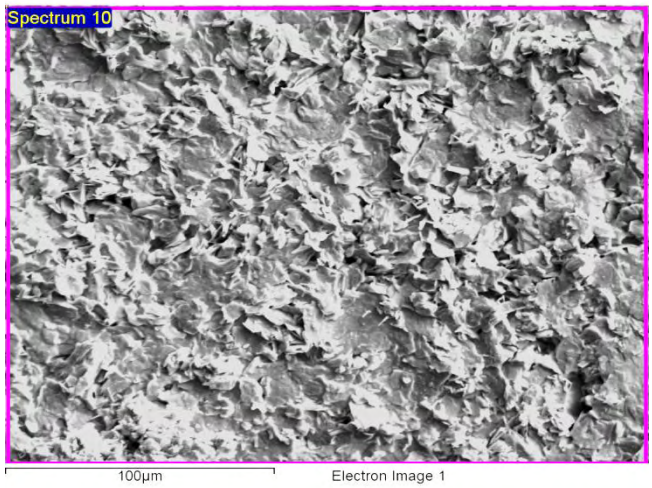
Tabela 11. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/24h na região de área de placas.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	29,61	2	2,07
Sr	40,66	2	2,84
Ca	6,33	1	0,44
Cu	23,06	2	1,61

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Foram feitas também, as análises para amostras com tratamento térmico a 845°C/72h, para amostra Ref. Estes dados estão nas Tabelas 12, 13 e 14. Para comparação de resultados, as regiões escolhidas foram às mesmas descritas para as amostras anteriores: uma área maior com grãos e placas, regiões de grãos indicado por seta e placas. As regiões são representadas pelas Figuras 44, 45 e 46 respectivamente, cujos dados obtidos estão contidos nas Tabelas 12, 13 e 14, respectivamente, correspondendo aos compostos $Bi_{2,18}Sr_{2,00}Ca_{0,95}Cu_{1,87}O_x$ (total), $Bi_{2,29}Sr_{2,00}Ca_{0,95}Cu_{1,76}O_x$ (grãos)e $Bi_{2,10}Sr_{1,93}Ca_{0,88}Cu_{2,08}O_x$ (placas). Novamente podemos comprovar o observado no MEV com o detector BSE e verificar que a estequiometria desejada foi obtida quantitativamente.

Figura 44. Imagem da região de uma área grande de contendo grãos e placas da análise de EDS para amostra Ref - 845°C/72h.



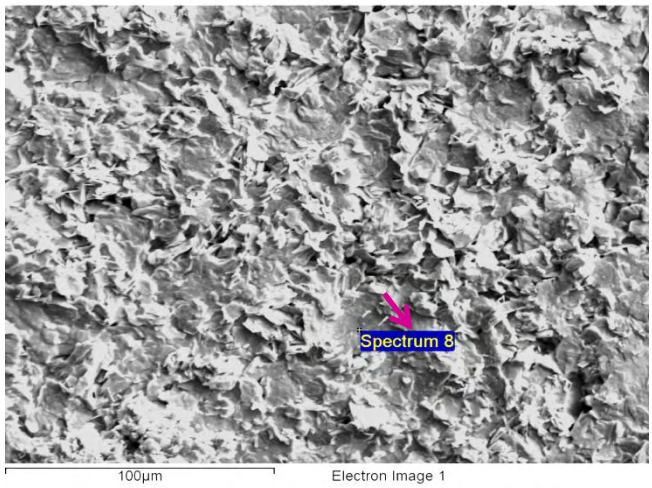
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 12. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/72h na região de área contendo grãos e placas

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	31,12	2	2,18
Sr	28,58	2	2,00
Ca	13,58	1	0,95
Cu	26,76	2	1,87

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 45. Imagem da região de grãos indicada pela seta, a qual foi feita à análise de EDS para amostra Ref - 845°C/72h.



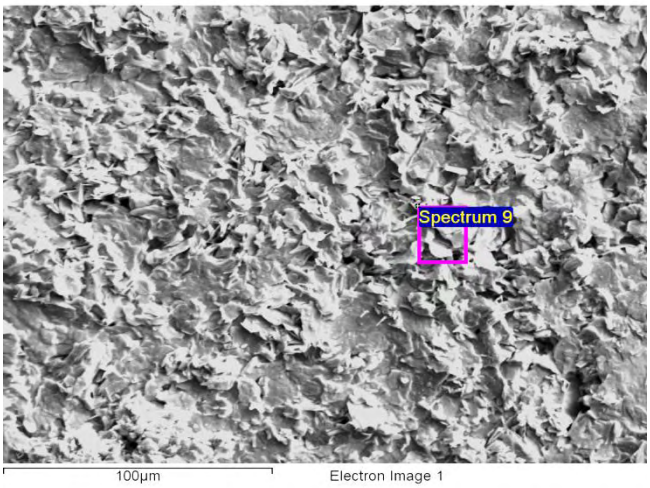
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 13. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/72h na região de grãos.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	32,73	2	2,29
Sr	28,61	2	2,00
Ca	13,53	1	0,95
Cu	25,13	2	1,76

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 46. Imagem da região de placas analisada por EDS para amostra Ref - 845°C/72h.



Fonte: Elaboração da própria autora.

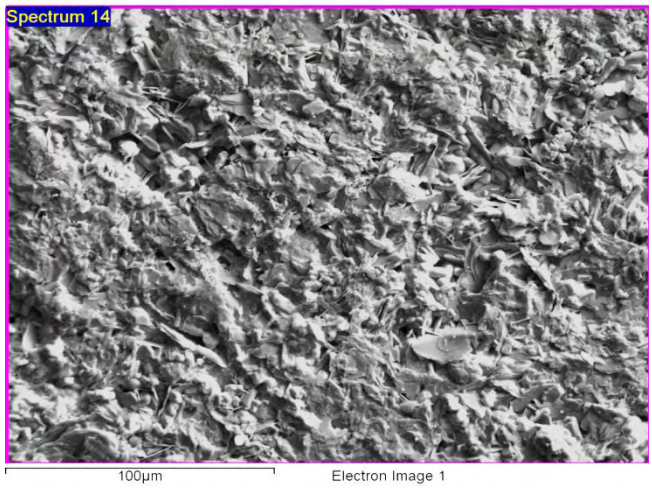
Tabela 14. Resultados do EDS para a amostra Ref - 845°C/72h na região de placas.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	30,03	2	2,10
Sr	27,55	2	1,93
Ca	12,54	1	0,88
Cu	29,68	2	2,08

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Novamente, foi feito uma comparação entre os resultadas das análises de EDS para amostras CaMAH com tratamento 845°C/72h. Estes dados estão nas Tabelas 15, 16 e 17, das regiões de uma área maior que contém grãos e placas, de grãos e de placas, são ilustradas nas Figuras 47, 48 e 49 respectivamente. Os dados estão contidos nas Tabelas para uma área de maior é $Bi_{2,05}Sr_{2,19}Ca_{1,05}Cu_{1,70}O_x$, análise nos grãos é $Sr_{1,60}Ca_{0,85}Cu_{4,85}O_x$ e placas é $Bi_{2,19}Sr_{1,96}Ca_{0,87}Cu_{1,96}O_x$. Para as regiões analisadas de maior área e placas, pode-se observar que as estequiometrias são próximas da desejada e em regiões de grãos como já previsto no MEV com detector BSE a estequiometria é diferente. Este resultado também condiz com a literatura (BAGHURST; CHIPPINDALE; MINGOS, 1988) que nos diz que para micro-ondas o aquecimento se dá no interior dos óxidos de cobre, e dele é transferido para as vizinhanças.

Figura 47. Imagem da região de uma área maior com grãos e placas da análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/72h.



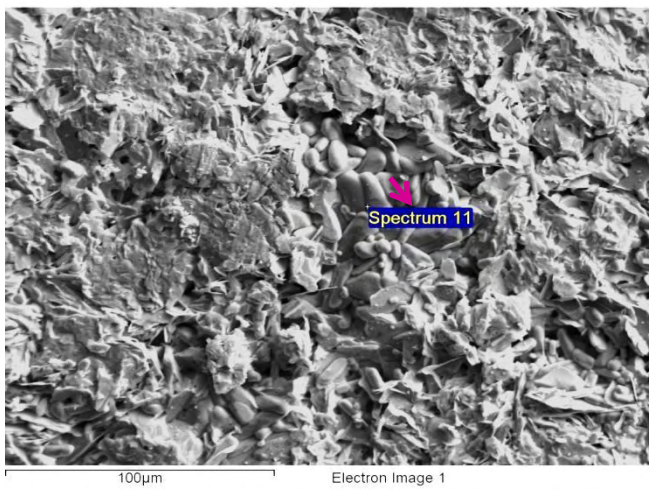
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 15. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/72h na região de área maior contendo grão e placas.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	29,28	2	2,05
Sr	31,38	2	2,19
Ca	15,51	1	1,05
Cu	24,33	2	1,70

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 48. Imagem da região de grãos indicada por setas da análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/72h**.**



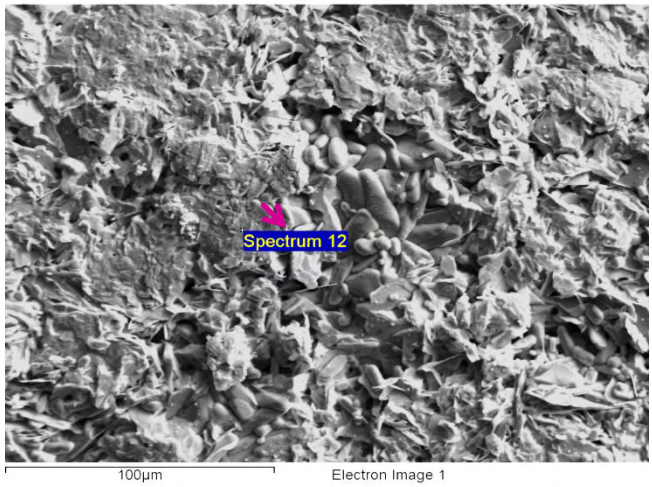
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 16. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/72h na região de grãos.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	-	2	-
Sr	31,38	2	1,60
Ca	11,72	1	0,82
Cu	65,39	2	4,58

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 49. Imagem da região de placas, indicada pela seta, feita à análise de EDS para amostra CaMAH - 845°C/72h.



Fonte: Elaboração da própria autora.

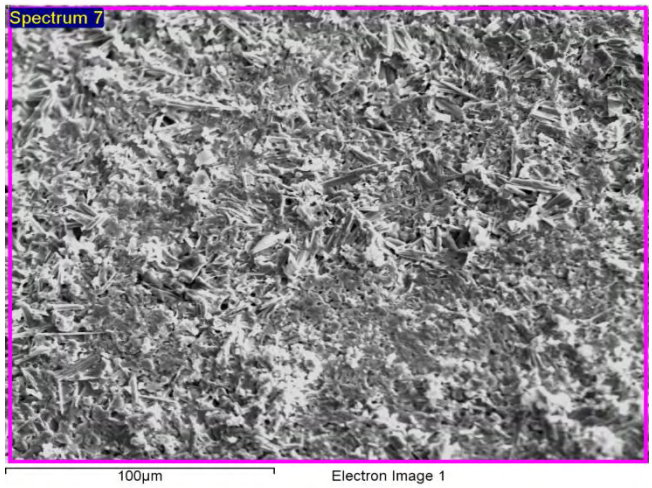
Tabela 17. Resultados do EDS para a amostra CaMAH - 845°C/72h na região de placas.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	31,26	2	2,19
Sr	28,05	2	1,96
Ca	12,67	1	0,87
Cu	28,03	2	1,96

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Os resultadas das análises de EDS para amostras NiMAH com tratamento térmico de 845°C/72h, são mostrados nas Tabelas 18, 19 e 20. Novamente, as regiões de área grande contendo grãos e placas, de grãos e placas, são mostradas na Figuras 50, 51 e 52 respectivamente, cujos dados estão apresentados nas Tabelas. Para uma área maior é obtida a fase $Bi_{2,25}Sr_{1,96}Ca_{0,62}Cu_{1,96}O_x$, para a região de grãos, obtém-se $Bi_{2,13}Sr_{2,13}Ca_{0,47}Cu_{1,63}O_x$, e para a região de placas, é obtido o composto $Bi_{2,29}Sr_{2,37}Ca_{0,73}Cu_{1,60}O_x$. Pode-se observar que houve melhora da estequiometria com o tratamento térmico.

Figura 50. Imagem da região de uma área contendo placas e grãos para análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/72h.



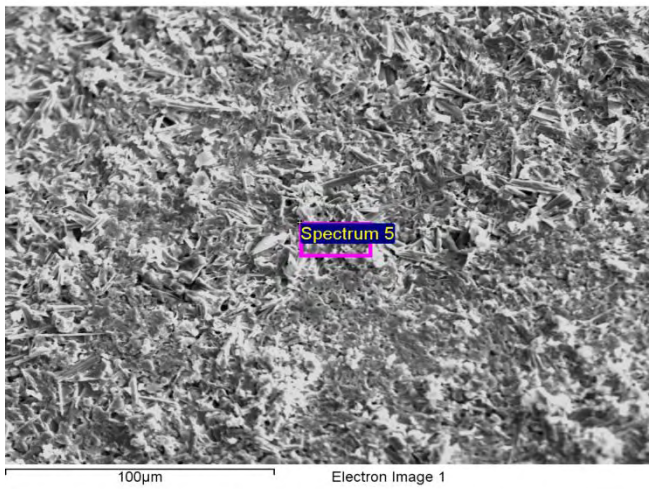
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 18. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/72h na região de área contendo placas e grãos.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	32,18	2	2,25
Sr	28,05	2	1,96
Ca	9,01	1	0,62
Cu	28,03	2	1,96

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 51. Imagem da região de grãos para análise de EDS para amostra NiMAH - 845°C/72h.



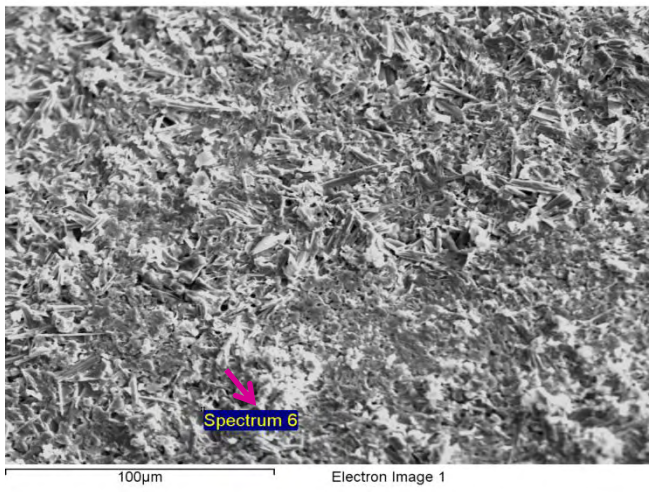
Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 19. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/72h na região de grãos.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	30,50	2	2,13
Sr	39,49	2	2,76
Ca	6,69	1	0,47
Cu	23,32	2	1,63

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Figura 52. Imagem da região de placas feita à análise de EDS indicado o local por uma seta para amostra NiMAH - 845°C/72h.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Tabela 20. Resultados do EDS para a amostra NiMAH - 845°C/72h na região de área de placas.

Elemento	% Atômica	Nominal	EDS
Bi	32,74	2	2,29
Sr	33,89	2	2,37
Ca	10,47	1	0,73
Cu	22,90	2	1,60

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Para facilitar a visualização uma comparação geral com as amostras, relacionando a região e temperatura.

Os resultados das Tabelas 21, 22 e 23 apresentam a comparação das amostras com os tratamentos térmicos para região ampla, de grãos e placas respectivamente.

Tabela 21. Resultados do EDS para a amostra Ref, CaMAH e NiMAH – comparando os tratamentos de 844°C/24h e 845°C/72h na região ampla.

Amostra	845°C/24h	845°C/72h
Ref	$Bi_{2,16}Sr_{1,93}Ca_{0,93}Cu_{2,03}O_x$	$Bi_{2,18}Sr_{2,00}Ca_{0,95}Cu_{1,83}O_x$
CaMAH	$Bi_{1,93}Sr_{2,05}Ca_{0,94}Cu_{2,08}O_x$	$Bi_{2,05}Sr_{2,19}Ca_{1,05}Cu_{1,70}O_x$
NiMAH	$Bi_{2,18}Sr_{2,32}Ca_{0,66}Cu_{1,83}O_x$	$Bi_{2,25}Sr_{1,96}Ca_{0,62}Cu_{1,96}O_x$

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Tabela 22. Resultados do EDS para a amostra Ref, CaMAH e NiMAH – comparando os tratamentos de 844°C/24h e 845°C/72h na região de grãos.

Amostra	845°C/24h	845°C/72h
Ref	$Bi_{2,19}Sr_{1,93}Ca_{0,95}Cu_{1,92}O_x$	$Bi_{2,29}Sr_{2,00}Ca_{0,95}Cu_{1,73}O_x$
CaMAH	$Bi_{2,99}Sr_{2,41}Ca_{1,10}Cu_{0,48}O_x$	$Sr_{1,60}Ca_{0,85}Cu_{4,25}O_x$
NiMAH	$Bi_{0,88}Sr_{3,41}Ca_{1,04}Cu_{2,00}O_x$	$Bi_{2,13}Sr_{2,13}Ca_{0,47}Cu_{1,63}O_x$

Fonte: Dados da pesquisa da autora.

Tabela 23. Resultados do EDS para a amostra Ref, CaMAH e NiMAH – comparando os tratamentos de 844°C/24h e 845°C/72h na região de placas.

Amostra	845°C/24h	845°C/72h
Ref	$Bi_{2,09}Sr_{1,88}Ca_{0,93}Cu_{2,09}O_x$	$Bi_{2,10}Sr_{1,93}Ca_{0,88}Cu_{2,00}O_x$
CaMAH	$Bi_{2,10}Sr_{1,91}Ca_{0,90}Cu_{2,08}O_x$	$Bi_{2,19}Sr_{1,96}Ca_{0,87}Cu_{1,96}O_x$
NiMAH	$Bi_{2,07}Sr_{2,84}Ca_{0,44}Cu_{1,61}O_x$	$Bi_{2,29}Sr_{2,37}Ca_{0,73}Cu_{1,60}O_x$

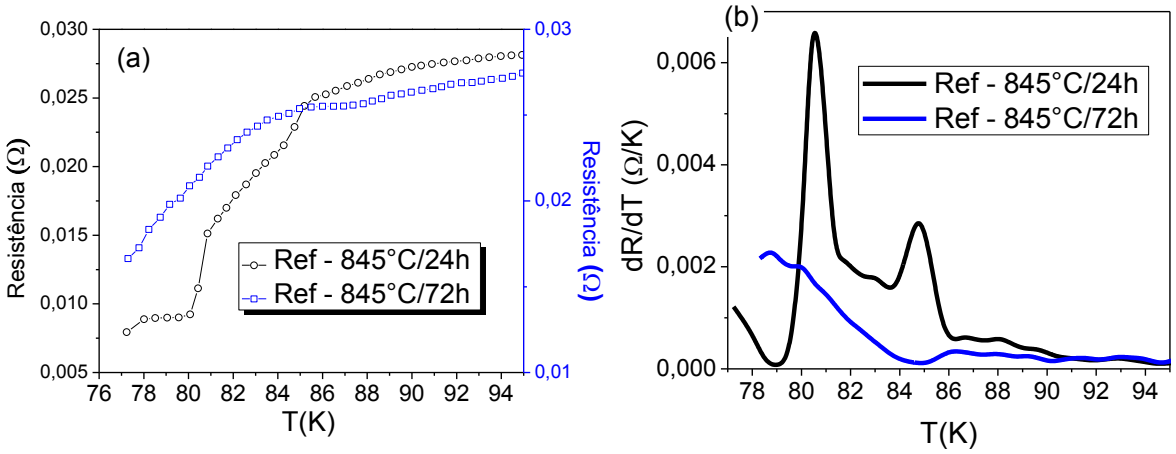
Fonte: Dados da pesquisa da autora.

As análises de EDS são semi-quantitativas. Portanto, não se pode usá-lo somente para determinar a estequiometria, seriam necessárias mais técnicas de quantização.

4.4 MEDIDAS ELÉTRICAS (RxT)

As medidas elétricas foram efetuadas pelo método de quatro pontas DC. Na Figura 53 são mostradas curvas de resistência em função da temperatura (RxT) e também a derivada da resistência em função da temperatura (dR/dTxT) para a amostra Ref. Em geral, as T_c's das amostras foram obtidas pelo método "*onset*" (POOLE JR. et al., 2007). Para a amostra Ref – 845°C/24h observam-se duas transições, uma em (86 ± 1)K e outra em (81 ± 1) K. Já para a amostra Ref – 845°C/72h, tem-se um T_c em (85 ± 1)K e uma segunda transição em (79 ± 1)K, ou seja, em todas as amostras há a predominância da fase 2212, o que confirma os dados obtidos pelo DRX e EDS.

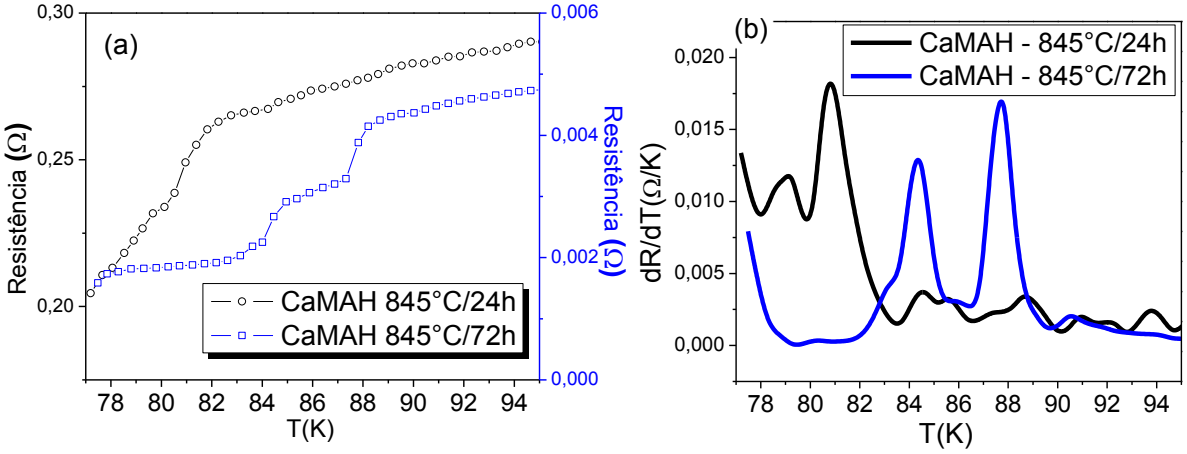
Figura 53. (a) Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura e (b) da derivada dR/dTxT para as amostras Ref – 845°C/24h e Ref - 845°C/72h.



Fonte: Elaboração da própria autora.

A Figura 54 apresenta as curvas de RxT e dR/dTxT para a amostra CaMAH. Nota-se que a T_c da amostra tratada a 845°C/24h é de (84 ± 1)K e a temperatura da segunda transição é de (80 ± 1)K. Podemos observar na Figura 57(b) curvas mais ruidosas, mesmo assim, é possível observar a transição. Para a CaMAH-845°C/72h, observa-se um aumento da T_c a qual apresenta o valor de (89 ± 1)K e uma segunda transição em (85 ± 1)K.

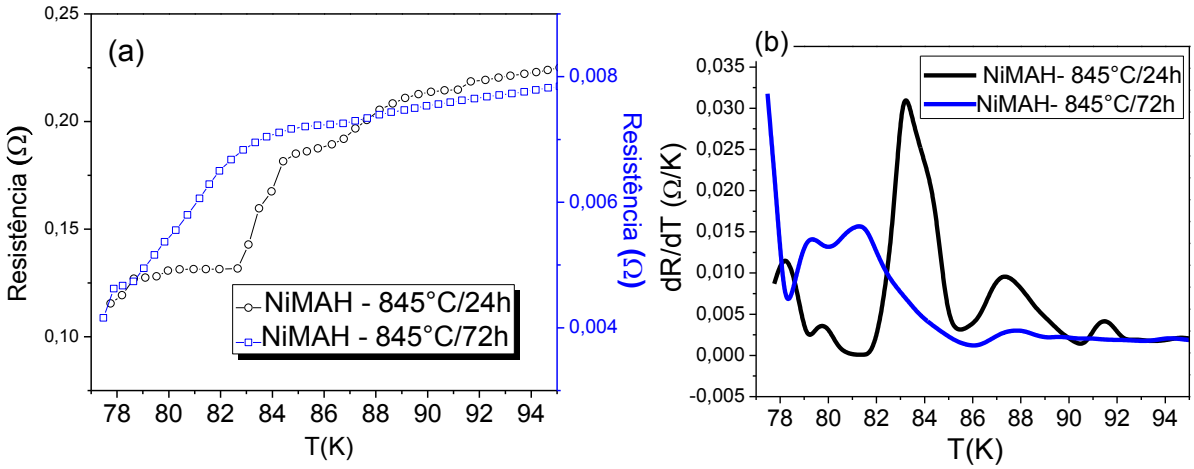
Figura 54. (a) Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura e (b) da derivada dR/dTxT para amostras CaMAH – 845°C/24h e CaMAH - 845°C/72h.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Para a amostra NiMAH as curvas de RxT e dR/dTxT são mostradas na Figura 55. A NiMAH-845°C/24h apresentou uma T_c em (92 ± 1)K, e outras transições em (90 ± 1)K, (85 ± 1)K e em (80 ± 1)K. Já a amostra NiMAH-845°C/72h tem T_c de (89 ± 1)K, com transições em (85 ± 1)K e (77 ± 1) K.

Figura 55. (a) Gráfico da resistência elétrica em função da temperatura e (b) da derivada dR/dTxT para amostras NiMAH – 845°C/24h e NiMAH- 845°C/72h.



Fonte: Elaboração da própria autora.

Como pode-se observar nas Figuras 53, 54 e 55, todas as amostras apresentam mais de uma transição. Este comportamento pode estar associado a alguns fatores ligados à distribuição não homogênea dos grãos do material tais como o surgimento e/ou o desaparecimento de correntes intergranulares em alguns grãos; outras fases supercondutoras presentes na amostra e que possuam T_c's diferentes da matriz principal ou, ainda, a mesma fase, porém, com estequiometria de oxigênio inapropriada, fato este responsável por uma piora das propriedades supercondutoras do material (POOLE JR. et al., 2007).

A notável diferença entre as respostas das amostras CaMAH e NiMAH pode indicar que o tipo de reagente, ou seja, nitrato e/ou óxido, pode influenciar na obtenção da amostra final ao se utilizar o processo de hidrotermalização assistido por micro-ondas.

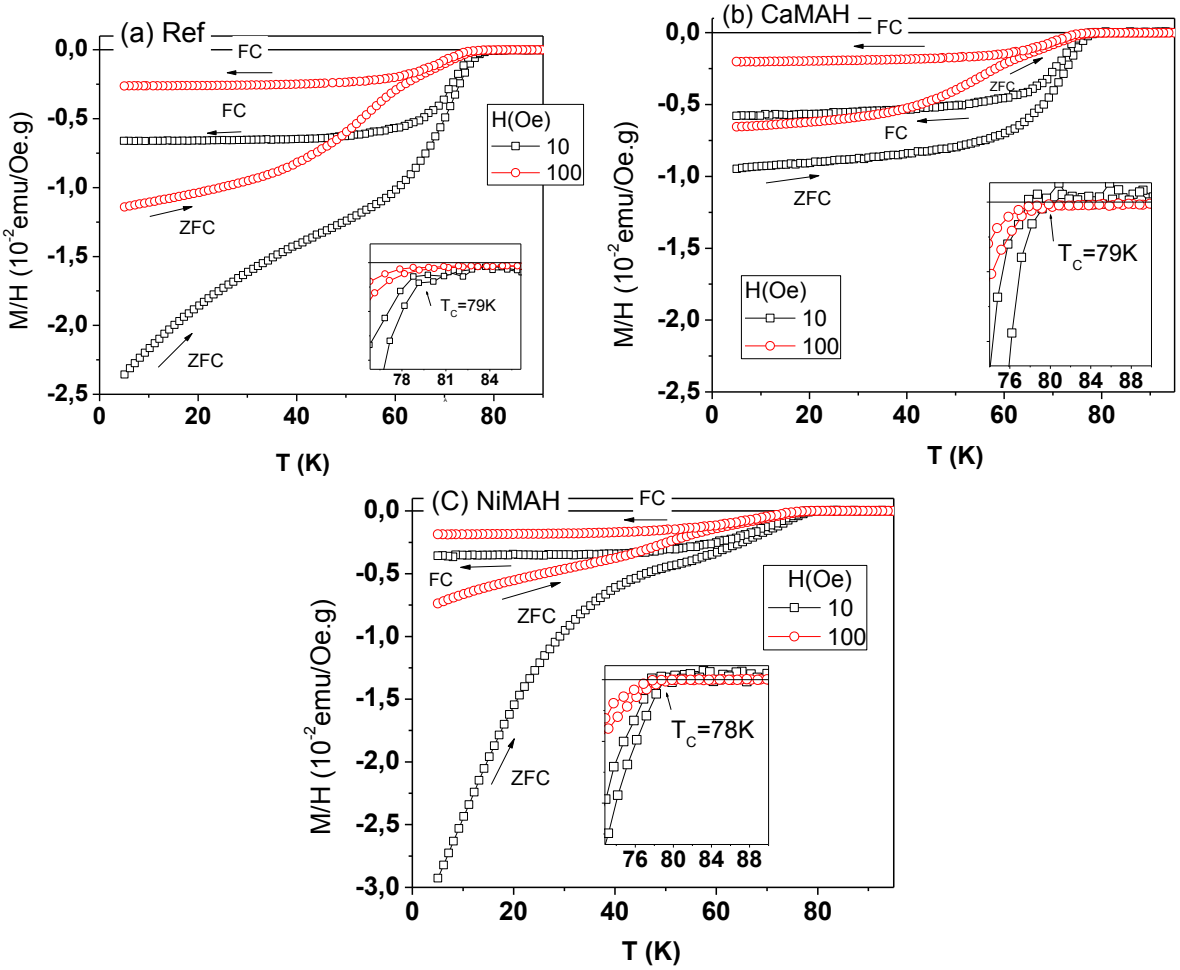
4.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS

4.5.1 Magnetização X Temperatura (MxT)

As curvas de MxT da Figura 56 confirmam, também, que as amostras possuem, majoritariamente, a fase 2212, pois as T_c's estão em torno de 79 K. Outra característica que pode ser observada na Figura 56 (a) e (b) é que as curvas FC das duas amostras são

semelhantes. Contudo, a curva ZFC para a amostra Ref, apresenta uma resposta diamagnética, em módulo, maior do que a amostra CaMAH. Isso é um indicativo de que os grãos da amostra CaMAH possuem elos fracos (weak-links) (MOTTA, 2009; POOLE JR. et al., 2007) menos efetivos, ou seja, é mais difícil para as correntes intergranulares tunelarem entre os grãos da amostra. Para a amostra NiMAH podemos observar que, com o aumento do campo magnético de 10 Oe para 100 Oe, a sua reposta é menos diamagnética e houve uma perda maior na supercondutividade quando comparado com as amostras Ref e CaMAH. Não foram feitas medidas magnéticas para amostras com tratamento térmico a 845°C/72h, pois não houve tempo hábil para tal.

Figura 56. Medidas de MxT para as amostras (a) Ref, (b) CaMAH e (c) NiMAH, mostrando as curvas ZFC e FC para 10 e 100 Oe, e as temperaturas críticas de cada amostra.



Fonte: Elaboração da própria autora.

4.5.2 Medidas de suscetibilidade AC

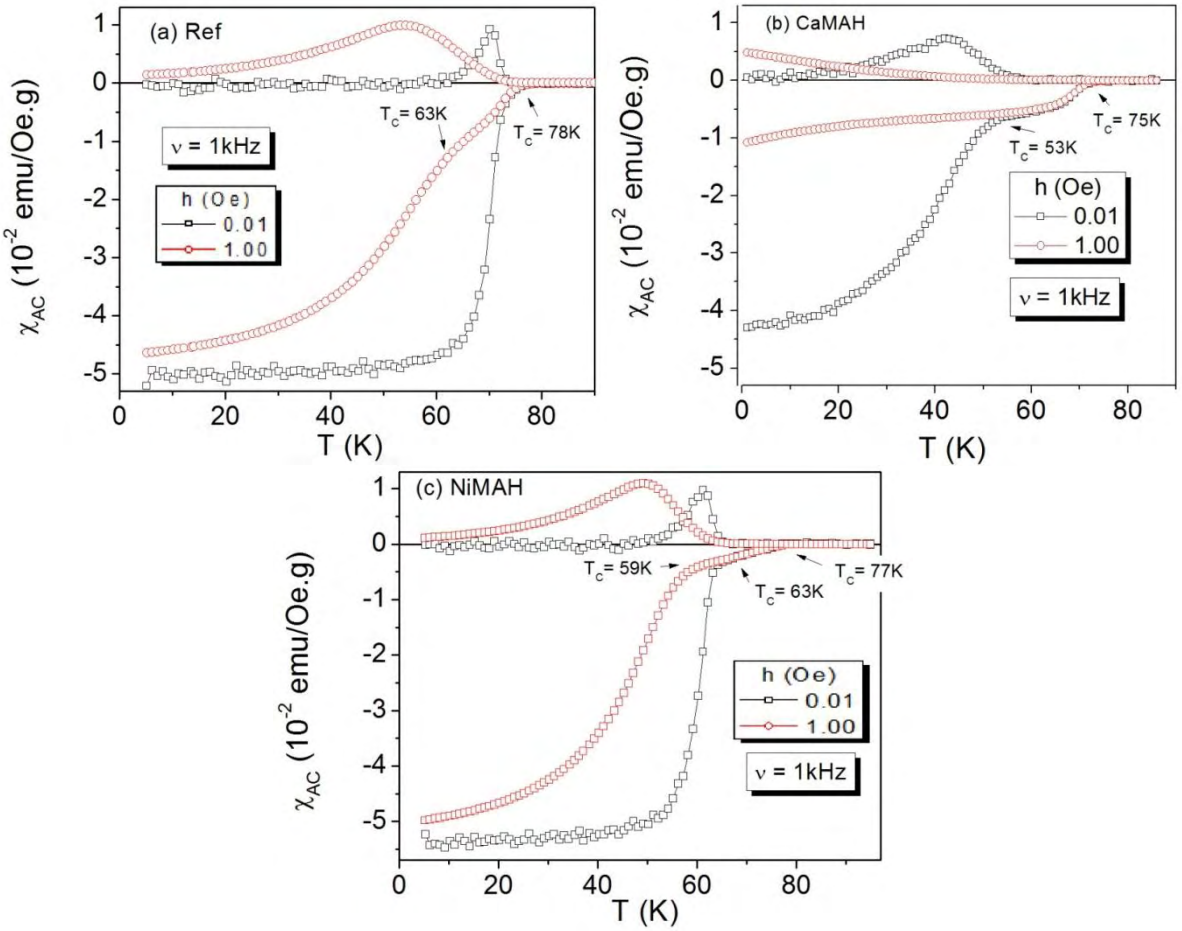
As medidas de suscetibilidade AC visam obter mais informações sobre o comportamento magnético das amostras e trata-se de uma poderosa ferramenta para se analisar a resposta das correntes inter e intragranulares. Estas últimas são aquelas que circundam cada grão, blindando-os do campo externo. Ainda pode-se obter informações da presença ou não de outras fases supercondutoras (POOLE JR. et al., 2007). Em tais medidas foram utilizados dois campos com amplitudes com uma ordem de grandeza de diferença.

Na Figura 57 pode-se observar as diferenças entre as amostras Ref, CaMAH e NiMAH. A amostra CaMAH apresenta uma segunda transição em 53 K, esta, presente apenas na medida realizada com campo de excitação de h=0,01 Oe. Isto significa que, para tal intensidade de campo, acima de 53K as correntes intergranulares deixam de existir. Contudo, para ambos os campos, a transição da amostra se dá em T_c = 78K. A susceptibilidade imaginária, χ" (curva positiva), indica a energia dissipada no material pela entrada e saída de fluxo de seu interior devido à aplicação de um campo oscilante. Assim, quanto mais largo for o pico dessa componente, maior será a distribuição de correntes intergranulares e, com isso, mais sensível a amostra se torna com a aplicação de um campo AC.

Para a amostra Ref verifica-se que T_c = 78 K e uma segunda transição, mais suave, ocorre em 63 K para h=1,0 Oe. A T_c indica uma predominância da fase 2212, podendo, ainda, a segunda transição estar relacionada às correntes intergranulares. Pela resposta de χ", que apresenta um pico mais estreito, pode-se verificar que as propriedades supercondutoras de tal amostra são melhores comparadas às outras amostras estudadas, ou, pelo menos, há uma maior homogeneidade dos weak-links. A amostra NiMAH apresenta uma segunda transição em torno de 63 K para h=0,01 Oe e cerca de 59 K para h=1,0 Oe. A dependência com a temperatura dessa segunda transição é um forte indício de que se refere às correntes intergranulares, pois, caso se referisse a uma outra fase supercondutora, esta transição seria referente ao grão supercondutor e, portanto, assim como a T_c, ocorreria na mesma temperatura, independente do campo h. Como pode ser observado, então, a T_c da NiMAH é de 77 K e independe do campo de excitação. A resposta de χ" sugere que tal amostra

apresenta propriedades intergranulares melhores que a amostra CaMAH e muito próxima àquela da amostra Ref.

Figura 57. Medida de χ_{ac} vs. T. para as amostras (a) Ref,(b) CaMAH e (c) NiMAH utilizando uma frequência de 1 kHz e amplitudes de 0,01 e 1,00 Oe.



Fonte: Elaboração da própria autora.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintesizadas três amostras seguindo métodos e reagentes distintos, i.e., foi produzida uma amostra de referência, Ref, pelo método Pechini na qual foram utilizados como reagentes os óxidos dos componentes necessários para a obtenção do Bi-Sr-Ca-Cu-O. Uma segunda amostra, nomeada CaMAH, foi, também, sintetizada utilizando óxidos, porém, ao método Pechini foi associado o método de hidrotermalização assistida por micro-ondas, MAH. A terceira amostra, nomeada NiMAH, foi sintetizada seguindo os mesmos procedimentos das CaMAH, contudo, foram utilizados os nitratos dos componentes do BSCCO. Pelas caracterizações por DRX, EDS, elétricas e magnéticas pode-se verificar que a fase desejada, ou seja, a 2212, foi formada com predominância em todas as mostras. É importante frisar que, no caso deste trabalho, o método de hidrotermalização assistida por micro-ondas exige um menor tempo de sintetização, quando comparado com o método que Pechini que usualmente é utilizado na preparação de amostras cerâmicas como o BSCCO. Este procedimento usual leva-se cerca de 20 dias enquanto que, usando o método hidrotérmico assistido por micro-ondas, o tempo de preparação da solução foi de apenas 2 horas.

Embora as análises de DRX tenham mostrado a predominância da fase 2212 em todas as amostras, tanto a MAH quanto a NiMAH apresentaram fases segregadas.

Pelas imagens feitas por MEV verificou-se a presença de grãos de formatos esféricos juntamente com os de formatos de placas nas amostras produzidas pelo método MAH. Como esperado, ao se usar o detector de elétrons retro-espalhados, as placas, que são características do BSCCO, apresentam uma homogeneidade de coloração que é diferente da coloração dos grãos esféricos. Isto é um forte indício de que tais formações tem composição diferente da apresentada pela matriz podendo, inclusive, não ser de material supercondutor. É possível que este resultado esteja associado tanto à interação das micro-ondas com o material, particularmente com o óxido de cobre, quanto com a rápida transferência de calor que estas produzem no material.

As análises de EDS confirmaram alguns resultados dos DRX e MEV, i.e., as amostras possuem estequiometrias da fase 2212, e pôde-se confirmar que, na região de placas, a estequiometria também era da fase supercondutora 2212. Já as amostras produzidas com a

associação do método MAH, apresentaram grãos em formato esférico com estequiometria diferente da fase 2212, ou seja, tais grãos eram de outras fases, e, consequentemente, influenciaram nas propriedades supercondutoras desses materiais.

As medidas elétricas das amostras também confirmaram a fase 2212, porém, estas apresentam várias transições que, possivelmente, são devidas às heterogeneidades do material e às formações de outras fases supercondutoras. As amostras de NiMAH, em seus diferentes tratamentos térmicos, foram as que apresentaram as maiores T_c's.

Uma outra rodada de tratamento térmico, em maior tempo, evidenciou que este teve influências nas amostras. No caso da amostra Ref, diminuiu as fases segregadas, porém a resposta elétrica piorou. Para a amostra CaMAH, o tratamento térmico melhorou tanto as propriedades elétricas quanto as morfológicas da amostra. Para a amostra NiMAH houve uma melhora morfológica observado pelo DRX, EDS e MEV, porém, a temperatura crítica diminui. A diminuição da T_c pode estar associada à perda de oxigênio durante o novo tratamento térmico já que este não foi feito com fluxo de tal gás.

Os resultados de caracterização magnética mostraram que a amostra Ref apresenta uma magnetização, em módulo, mais intensa do que as amostras CaMAH e a NiMAH e também uma distribuição de correntes críticas mais estreita. Esta última caracterizada por um pico estreito em χ". As causas de tais respostas podem estar associadas à formação dos grãos e dos weak-links do material, ou seja, no processo de síntese da Ref foram produzidos menos fases segregadas, o que permite uma melhor homogeneidade e, consequentemente, conectividade entre os grãos. Pode-se concluir, então, que a amostra produzida pelo método Pechini apresentou melhores resultado do que as produzidas com MAH. Entretanto, ao comparar as amostras sintetizadas usando o método MAH, o espécime produzido a partir de precursores de nitratos, apresentou melhores resultados. A este resultado, pode-se associar o fato de que a dissolução dos nitratos é mais fácil de ser obtida, apresentando, consequentemente, amostras mais puras.

Como é conhecido, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas apresenta uma cinética de cristalização extremamente rápida (ZHU; HANG, 2007), o que pode influenciar na formação da fase desejada. Contudo, o óxido de cobre é um bom absorvedor de micro-ondas e isto também pode influenciar na formação da fase final. Dessa forma, estudos mais

aprofundados sobre a influência do método MAH na fabricação de supercondutores cerâmicos são necessários.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

Estudar melhor o tempo de permanência e a taxa de aquecimento do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Obter a fase 2223 com a adição de chumbo na estequiometria, pois como o método hidrotérmico sendo um sistema fechado, dificultaria o elemento chumbo volatizar e assim podendo obter a fase.

Utilizar o método hidrotérmico assistido por micro-ondas com outro tipo de síntese associado, diferentemente do método Pechini.

Aumentar o tempo do tratamento térmico em todas as fases do processo.

Estudar o comportamento da densidade crítica, Jc, a partir da histerese magnética (M-H).

Estudar as fases e parâmetros de rede do material através do refinamento de estrutura pelo método de Rietveld.

REFERÊNCIAS

AL-HARAHSHEH, M.; KINGMAN, S. W. Microwave-assisted leaching: a review. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 73, n. 3, p. 189-203, jun. 2004.

BAGHURST, D. R.; CHIPPINDALE, A. M.; MINGOS, D. M. P. Microwave syntheses for superconduting ceramics. **Nature**, Oxford, v. 332, p. 311, 1988.

BALSEIRO, C.; CRUZ, F. Supercondutividade. **Ciência Hoje**, São Paulo, v. 9, n. 49, p. 27-35, dez. 1988.

BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible High-TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Zeitschrift Für Physik B-Condensed Matter**, Zwitzerland, v. 64, n. 2, p. 189-193, 1986.

BRINKER, J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel science**: the physics and chemistry of Sol-Gel processing. Boston: Academic Press, 1989.

BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity:** fundamentals and applications. 6. ed. Weinheim: VCH, 2004.

BYRAPA, K.; ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, Kidlington, v. 53, p. 117-166, 2007. doi:10.1016/j.pcrysgrow.2007.04.001

BYRAPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology.** New Jersey: Noyes, 2001.

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais:** uma introdução. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

CARDOSO, A. V. **Ciência dos materiais multimídia**. Belo Horizonte: CETEC/LMDM, 2012. Disponível em: <http://www.cienciadosmateriais.org>. Acesso em: 20 ago. 2012.

CARDOSO, C. A. **A técnica de susceptibilidade AC aplicada ao estudo de supercondutores do tipo II.** 2001. 143 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual Campinas, Campinas, 2001.

CHU, C. T.; DUNN, B. Preparation of high-tc superconducting oxides by the amorphous citrate process. **Journal of the American Ceramic Society,** Ann Arbor, v. 70, n. 12, p. C-375–C-377, 1987.

CYROT, M. Ginzburg-Landau theory for superconductors**. Reports Progress Physics**, Bristol, v. 36, p. 103-158, 1973.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura:** aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAS, L. G. **Supercondutores de alta temperatura crítica**: 25 anos. São Paulo: Blog Física, futebol e falácias: um pouco de cada, 25 jul. 2011. Disponível em: <http://fisicafutebolfalacias.blogspot.com.br/2011/07/supercondutores-de-alta-temperatura.html>. Acesso em: 30 abr. 2012.

GUARANY, C. A. **Estruturas ferroelétricas**. [S.l.]: Ferroelétricos.com, dez. 2008. Disponível em: <http://ferroeletricos.com/perovskita.html>. Acesso em: 1 maio 2012.

HOFFMAN, J. **Cuprate supeconductors**. Cambridge: Hoffman Lab, 2010. Disponível em: <http://hoffman.physics.harvard.edu/materials/Cuprates.php>. Acesso em: 1 maio 2012.

HOFFMAN, J. **Scanning tunneling microscopy**. Cambridge: Hoffman Lab, 2012. Disponível em: <http://hoffman.physics.harvard.edu/research/STMresearch.php>. Acesso em: 30 abr. 2012.

IYER, A. N.; LU, W.; MIRONOVA, M.; VIPULANANDAN, C.; BALACHANDRAN, U.; SALAMA, K. Current transport and microstructural development in BSCCO tapes and joints fabricated by groove rolling. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 13, n. 2, p. 187-194, 2000.

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.

KAMIHARA, Y.; WATANABE, T.; HIRANO, M.; HOSONO, H. Iron-based layer superconductor $La[O_{1-X}F_X]FeAs$ (x = 0.05-0.12) with T_c = 26 K. **Journal of the American Ceramic Society,** Ann Arbor, v. 130, n. 11, p. 3296-3297, 2008.

KATSUI, A.; OHTSUKA, H. Solution growth of Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds using alkali chlorides. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 91, n. 3, p. 261-263, 1988.

KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A. Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico. **Cerâmica,** São Paulo, v. 52, n. 321, p. 50-56, 2006.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido.** 8. ed. Rio de janeiro: LTC, 2005.

KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, Kidlington, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, 1992.

MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTUMI, M.; ASANO, T. A new high Tc Superconductor without a rare earth element. **Journal of Applied Physics,** College Park, v. 27, n 2, p. L209-L210, 1988.

MAJEWSKI, P. Materials aspects of the high-temperature superconductors in the system Bi2O3-SrO-CaO-CuO. **Journal of Materials Research**, New York, v. 15, n. 4, p. 854-870, 2000.

MARTINEZ, L. G. **Estudo da estrutura cristalina do composto supercondutor $Hg_{1-x}Re_xBa_2C_{a2}Cu_3O_{8+\delta}$ - Hg, Re-1223**. 2005. 139 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

MOREIRA, M. L. **Titanatos de alcalinos terrosos:** a ordem associada à desordem. 2010. 113 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

MOTTA, M**. Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica.** 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

OSTERMANN, F.; PUREUR, P. **Supercondutividade**. São Paulo: Livraria da Física: Sociedade Brasileira de Física, 2005.

PECHINI, M. P. **Method of preparing alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US Patent n. 3.330.697, 7 nov. 1967.

PENG, Z. S.; HUA, Z. Q.; LI, Y. N.; DI, J.; MA, J.; CHU, Y. M.; ZHEN, W. N.; YANG, Y. L.; WANG, H. J.; ZHAO, Z. X. Synthesis and properties of the bi-based superconducting powder prepared by the pechini process. **Journal of Superconductivity**, New York, v. 11, n. 6, p. 749-754, 1998.

POOLE JR., C. P. et al. **Superconductivity**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2007.

RAO, C. N. R.; NAGARAJAN, R.; VIJAYARAGHAVEN, R. Synthesis of cuprate superconductors. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 6, n. 1, 22 p., 1994.

RODRIGUES, V. D. **Efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema supercondutor BSCCO com elemento terra rara.** 2011. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.

SALAMATI, H.; KAMEL, P.; AKHAVAN, M. Fabrication of BSCCO thin films using sputtering technique. **Physica Status Solidi (C)**, Weinheim, v. 1, n. 7, p. 1895-1898, 2004.

TARASCON, J. M.; LE PAGE, Y.; BARBOUX, P.; BAGLEY, B. G.; GREENE, L. H.; MCKINNON, W. R.; HULL, G. W.; GIROUD, M.; HWANG, D. M. Crystal substructure and physical properties of the superconducting phase $Bi_4(Sr, Ca)_6Cu_4 O_{16+x}$. **Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)**, College Park, v. 37, n. 16, p. 9382-9389, 1988.

VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R. C.; MOURA, A. P.; MOREIRAR, M. L.; MACARIO, L. R.; GODINHO, M. Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistido por microondas**. Metalurgia & Materiais**, São Paulo, v. 63, p. 351-357, jul. 2007.

WONG-NG, W. Phase diagrams. In: HANDBOOK of superconductivity. San Diego: Academy Press, 2000. p. 625-685.

ZHANG, Y.; YANG, H.; LI, M.; SUN, B.; QI, Y. Improvement of multiple oxide properties: effect of gel processes on the quality of Bi2Sr2CaCu2O8+δ superconducting powders. **CrystEngComm**, Cambridge, v. 12, n. 11, p. 3046–3051, 2010.

ZHU, X. H.; HANG, Q. M. Microscopically and physical characterization of microwave and microwave-hydrothermal synthesis products. **Micron**, Kidlington, v. 44, p. 21-24, Jan. 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968432812001795>. Acesso em: 15 fev. 2013.