



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

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Obtenção de filmes finos supercondutores do sistema
BSCCO dopados com prata”**

Guilherme Botega Torsoni

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Luiz Carvalho

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP

Junho/2008

FICHA CATALOGRÁFICA

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

Torsoni, Guilherme Botega

T698o Obtenção de filmes finos supercondutores do sistema BSCCO
dopados

com prata / Guilherme Botega Torsoni. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2008
77 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria
Condensada, 2008

Orientador: Cláudio Luiz Carvalho

Bibliografia: p.72-75

1. Supercondutores. 2. BSCCO. 3. Dopagem. 4. Filmes finos.



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO



TÍTULO: OBTENÇÃO DE FILMES FINOS SUPERCONDUTORES DO SISTEMA BSCCO DOPADOS COM PRATA

AUTOR: GUILHERME BOTEGA TORSONI
ORIENTADOR: Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. GUSTAVO ROCHA DE CASTRO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ALEXANDER POLASEK
Departamento de Tecnologias Especiais / Centro de Pesquisas Em Engenharia Elétrica - Cepel

Data da realização: 13 de junho de 2008.

Presidente da Comissão Examinadora
Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

Agradecimentos

A Deus por ter me ajudado nos momentos mais difíceis, dando paciências e sabedoria para realização deste trabalho.

Aos meus familiares, em especial aos meus pais Argemiro Torsoni e Carmen Botega Torsoni agradeço pela minha vida, educação e amor, e meus segundos pais Maria Helena Torsoni Alves e Waldir Candido Alves pelos momentos de paciência e conforto nos momentos de maior nervosismo. Aos meus irmãos Danilo Botega Torsoni, Juninho, Rafael e Ricardo pelo ombro amigo e companheiro durante a produção deste trabalho. Por todos eles estou aqui e por eles continuo minha jornada.

Aos meus Avós (*in memoriam*) que lá do céu tenho certeza que tenha olhado por mim durante minha caminhada.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Cláudio Luiz Carvalho pelos ensinamentos, apoio, amizade e paciência nos momentos mais difíceis; mesmo de tão longe conseguimos realizar um trabalho espetacular.

Aos Professores Gustavo, Marcos, Victor, Marcelo, Mal e Chico pela amizade, auxílio na realização de medidas e explicações de dúvidas que me ajudaram muito que vão valer por toda a vida.

Ao Doutor Alexander Polasek do Centro de Pesquisa de Energia Elétrica (CEPEL) do Rio de Janeiro, por ter aceito o convite de participar da comissão examinadora do trabalho.

Aos meus amigos que são considerados como uma família desde a graduação juntos, Ângelo Rodrigo Rossi Ladeia, Cícero Rafael Cena da Silva, Augusto Flávio dos Santos, Elton Carvalho de Lima, Gilberto de Campos Fuzari Júnior e Elen Poliani da Silva Arlindo; ao pessoal da Coca-cola nas tardezinhos de Ilha Solteira.

As agências de fomento CNPq pelo apoio financeiro e a Fapesp e ao Capes pelo apoio aos projetos financiados.

Resumo

Filmes de BiPbSrCaCuO vem sendo estudados a muito tempo por muitos pesquisadores, onde já foram caracterizados de várias formas, tanto estrutural como eletricamente. O presente trabalho trata de modificações estruturais do composto por meio da dopagem; onde filmes de BPSCCO foram dopados com Ag para assim tentar melhorar as características do material, como a largura da transição na temperatura crítica (T_c) e a densidade de corrente crítica (J_c). Trabalhos anteriores feitos com *bulks* mostraram que com o mesmo tipo de dopagem, obtiveram-se maiores densidades de correntes para determinados valores de porcentagem de dopante, porém obtendo uma dependência não linear da densidade de corrente pela porcentagem de dopante. No presente trabalho foi utilizado um processo químico na obtenção de filmes, devido à facilidade em se efetuar a mistura e a homogeneização dos compostos precursores. Assim desenvolveu-se uma metodologia baseada na mesma empregada por M. Pechini, onde foram produzidas amostras dopadas com 0, 5, 10, 15 e 20% em peso de Prata, obtendo-se filmes da ordem de μm . Para as caracterizações elétricas dos filmes foi utilizada a técnica de quatro pontas dc, obtendo-se o comportamento da resistência em função da temperatura e também da Tensão pela corrente elétrica aplicada, para caracterização da T_c e J_c , respectivamente. Os resultados das caracterizações elétricas mostraram que para todas as amostras houve transições supercondutoras, a amostra dopada com 5% de Ag obteve-se o mais alto valor de $T_c=93\text{K}$. Para as medidas de J_c , os gráficos também mostraram um pico na amostra com 5%, e para as outras amostras não houve nenhuma mudança significativa, indicando que pode existir certa relação com os resultados encontrados na literatura. Pelos resultados obtidos, pode-se considerar que a metodologia aplicada pode se tornar extremamente promissora na obtenção de filmes de alta qualidade e propícios para aplicações tecnológicas.

ABSTRACT

Films of BiPbSrCaCuO have been studied by many researchers during a long time, which have been characterized by different ways such as structural and electrically. In this work it has submitted to some structural modifications of the compound through doping. Films of BPSCCO were doped with Ag for an attempt to improve their characteristics such as the width of the transition in critical temperature (T_c) and the critical current density (J_c). Some previous works with bulks showed that, with the same type of doping, it has achieved higher values of current densities dependent of the percentage of doping, but obtaining a non-linear dependence of the current density with percentage of doping. In this work was a chemical process used to obtain superconductor films, because it is easy to do the mixture and the homogenization of precursor compounds, so it has developed a methodology based on the same employed by M. Pechini, where the films were doped with 0, 5, 10, 15 and 20% silver in weight, resulting in films with thickness around a few μm . In the electrical characterization of the films the four points DC technique was used, of resulting in the behavior of resistance depending on the temperature and voltage in function of the electrical applied current, to characterize the T_c and the J_c , respectively. The electrical characterization results showed that for all samples have superconducting transitions, but the sample doped with 5% of Ag presented the highest value of $T_c = 93\text{K}$. For J_c measurements, the graphs also showed a peak in the sample with 5% in agree with observed before, and for other samples were not observed significant change, indicating that there is some agreement with the results found in the literature. Based in the obtained results, may consider that the applied methodology can become extremely promising to obtain high quality films with the aim to conduce technological applications.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores.....	14
Figura 2:	(a) Gráfico da resistência pela temperatura do Mercúrio (b) esquema de como foi realizada a medida por Onnes.	16
Figura 3:	Efeito Meissner (a) temperatura maior que a temperatura crítica em seu estado normal, (b) temperatura menor que a temperatura crítica já no estado supercondutor.....	16
Figura 4:	Diferença entre um metal não supercondutor e um supercondutor.....	19
Figura 5:	Fatores que levam à quebra da Supercondutividade.....	21
Figura 6:	Formação dos pares de Cooper.(a) início da corrente,(b) formação do fônion e (c) formação do par de Cooper.	23
Figura 7:	Esquema dos portadores de carga atravessando uma seção transversal de um material submetido a uma diferença de potencial V.	23
Figura 8:	Densidade de corrente normalizada (77K) pela temperatura para tubo de BSCCO 2223.....	25
Figura 9:	Relação entre o campo elétrico e a densidade de corrente para um tubo supercondutor MCP BSCCO 2212 para quatro temperaturas distintas	26
Figura 10:	Câmara de evaporação resistiva.....	28
Figura 11:	Dopagem por implantação iônica.....	29
Figura 12:	Densidade de corrente crítica em função da porcentagem de Ag na dopagem do BPSCCO.....	30
Figura 13:	Gráfico da resistividade em função da temperatura para diferentes porcentagens de Ag em peso.	31
Figura 14:	Gráfico da porcentagem de fase de Bi 2223 e da Bi 2212 em relação à porcentagem de Ag ₂ O adicionado.	31
Figura 15:	Estrutura cristalina das fases 2212 e 2223 do (a) BSCCO (b) BPSCCO.....	32
Figura 16:	Esquema dos vários estágios que compõem o processo de <i>Dip coating</i>	33

Figura 17:	Sistema utilizado na caracterização das amostras por microscopia óptica.....	34
Figura 18:	Esquema de medição pelo método quatro pontas dc.	35
Figura 19:	Esquema do circuito utilizado para efetuar medidas de temperatura.....	36
Figura 20:	Painel de controle da caracterização elétrica do sistema automatizado de aquisição de dados.	36
Figura 21:	Esquema do equipamento utilizado para deposição por dip-coating.....	39
Figura 22:	Gráfico da tensão aplicada no motor pela velocidade do substrato.....	39
Figura 23:	Gráfico do tratamento térmico aplicado.....	40
Figura 24:	Esquema do porta amostra depois do processo de corrosão....	42
Figura 25:	Esquema de montagem da amostra no porta amostra.....	42
Figura 26:	Foto do porta amostra sendo fechado.....	42
Figura 27:	Esquema do sistema utilizado para determinar a dependência da resistência elétrica com a temperatura dos filmes obtidos.	43
Figura 28:	Redes de Bravais	44
Figura 29:	Esquema do aparelho usado para medir a viscosidade da solução.....	47
Figura 30:	Gráfico do pH medido na solução precursora pela porcentagem de dopante adicionado a solução.....	49
Figura 31:	Gráfico da viscosidade da solução precursora pela porcentagem de dopante	51
Figura 32:	Gráfico da espessura do filme pela porcentagem de dopante....	53
Figura 33:	Micrografias ópticas das amostras 3A (a), (b) e (c); 3B (d), (e) e (f); 3C (g), (h) e (i); 3D (j), (l) e (m) e 3E (n),(o) e (p) com aumentos de 3,2; 12,5 e 25 vezes, respectivamente.	54
Figura 34:	Gráfico da resistência normalizada em função da temperatura de todas as amostras.	55
Figura 35:	Gráfico de Tc em função da porcentagem de dopante	56
Figura 36:	Gráfico da corrente crítica pela porcentagem de dopante a 78K	57
Figura 37:	Gráfico da densidade de corrente em função da porcentagem de dopante a 78K.	57

Figura 38: Difratoograma de raios-X dos filmes 3A(A), 3B(B), 3C(C), 3D(D) e 3E(E) com respectiva indexação dos picos cristalográficos.....	59
Figura 39: Micrografias da amostra 3A usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.....	65
Figura 40: Micrografia da amostra 3B usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.....	66
Figura 41: Micrografia da amostra 3C usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.....	67
Figura 42: Micrografia da amostra 3D usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.....	68
Figura 43: Micrografia da amostra 3E usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1:	Valores da temperatura crítica para diferentes elementos puros e compostos.....	20
Tabela 2:	Parâmetros críticos de alguns materiais supercondutores à 77K.....	21
Tabela 3:	Medidas do pH das soluções precursoras com e sem dopante..	48
Tabela 4:	Densidade medida da solução precursora.....	50
Tabela 5:	Valores da viscosidade das soluções precursoras ($\pm 1,5$ %cP).	51
Tabela 6:	Medida de espessura dos filmes.....	52
Tabela 7:	Estequiometria calculada pela medida de EDS dos filmes.....	61
Tabela 8:	Cálculo do desvio padrão das medidas de EDS.	62
Tabela 9:	Massa de Ag calculada pela medida de EDS dos filmes.....	63

Sumário

1. Introdução	13
2. Objetivo	15
3. Revisão Bibliográfica	15
3.1 Histórico da supercondutividade.	15
3.2 A Supercondutividade	18
3.2.1 Efeito supercondutor	18
3.2.2 Pares de Cooper	21
3.2.3 Definição de corrente elétrica e densidade de corrente.	23
3.3 Dopagem.....	26
3.3.1 Tipos de Dopagem.....	27
3.3.2 Dopagens do BSCCO encontradas na literatura	29
3.4 Técnica de Dip coating.....	32
3.5 Técnicas de caracterização.....	34
3.5.1 Microscopia Óptica	34
3.5.2 Caracterização Elétrica	34
4. Materiais e Métodos	37
4.1 Cálculos Estequiométricos do material	37
4.2 Técnica de Dopagem Utilizada.....	37
4.3 Preparação do substrato	38
4.4 Deposição do Filme	38
4.5 Caracterizações	41
4.5.1 Caracterização do filme	41
4.5.1.1 Medida de espessura do filme	41
4.5.1.2 Caracterização Óptica	41
4.5.1.3 Caracterização elétrica	41
4.5.1.4 Difratomia de raios-X.....	43
4.5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura	45
4.5.1.6 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X	46
4.5.2 Caracterização da solução	46
5. Resultados e Discussões	48
6. Conclusão	70

7. Sugestões para trabalhos futuros.....	71
8. Referências	72

1. INTRODUÇÃO

Desde a descoberta da supercondutividade em 1911 por Heike Kammerlingh Onnes^[1,2], muitos pesquisadores vêm melhorando as propriedades dos materiais a cada década. Um bom exemplo disso ocorreu em 1986, Georg Bednorz e Alex Mueller, trabalhando na IBM, em Zurique na Suíça, foram experimentando uma classe particular de óxido metálico cerâmico chamado perovisquitas. Georg Bednorz e Alex Mueller analisaram centenas de diferentes compostos óxidos. Trabalhando com cerâmica de lantânio, bário, cobre, e oxigênio (LaBaCuO) eles encontraram indícios de supercondutividade em 35 K, um impressionante 12 K acima do velho recorde para um supercondutor^[3]. Como consequência da descoberta dos óxidos supercondutores, houve uma evolução abrupta nas temperaturas críticas, como pode ser visto na Figura 1; esta descoberta foi muito importante para os pesquisadores atuantes nesta área, uma vez que este fato fornecia uma possibilidade real de aplicação tecnológica, pois era o primeiro material supercondutor com temperatura crítica maior que a temperatura de ebulição do nitrogênio, representada pela linha tracejada na Figura1.

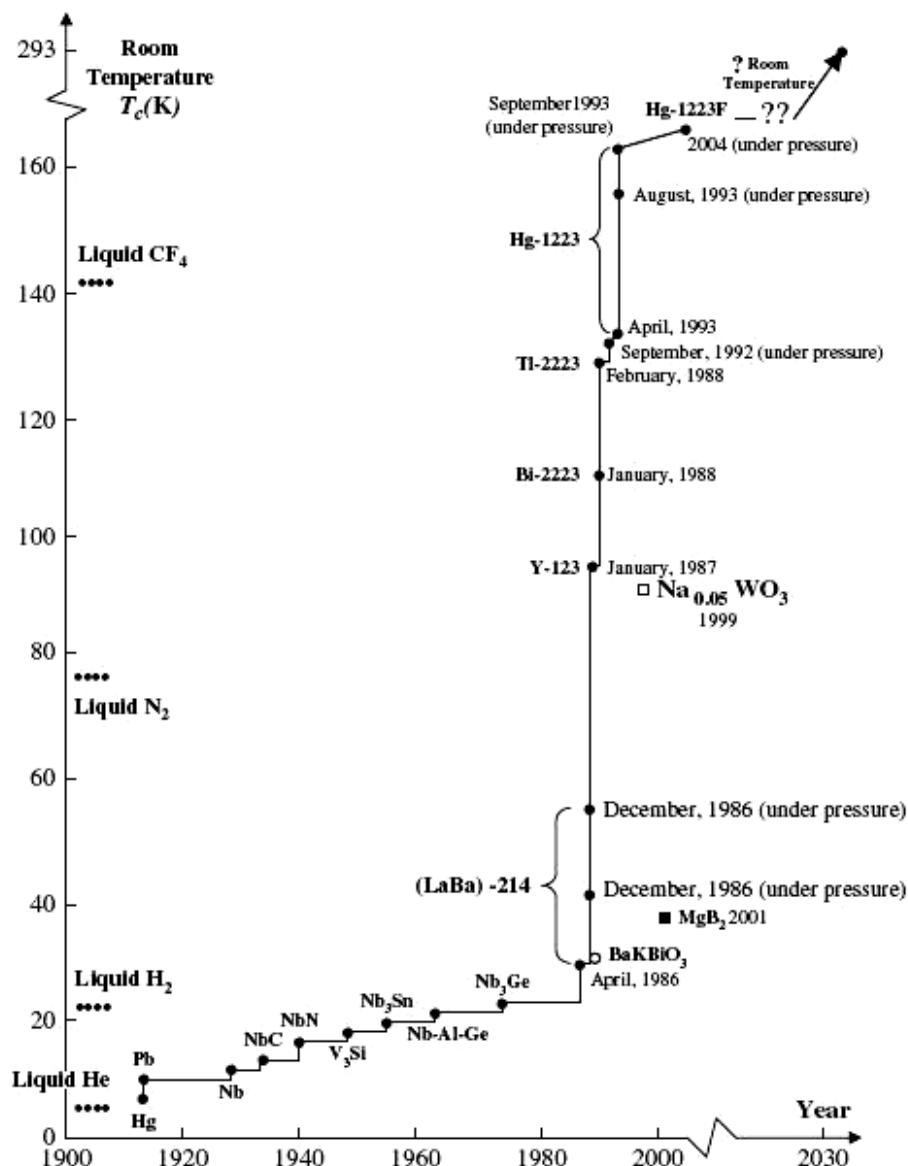


Figura 1: Evolução cronológica da temperatura crítica dos supercondutores^[4].

Um caminho adotado pelos pesquisadores para o aprimoramento dos óxidos supercondutores é a dopagem do supercondutor com outros elementos químicos; o mais utilizado atualmente é o adição de terras raras, para assim tentar mudar suas características aperfeiçoando o comportamento para determinadas características tais como, temperatura crítica (T_c), campo magnético crítico (H_c), corrente crítica (I_c) ou ainda, em sua dureza e formações de fases desejáveis. O método de dopagem está sendo utilizado cada vez mais e funcionando com grande eficiência para a maioria dos supercondutores, podendo assim haver uma grande evolução dos mesmos.

Os supercondutores poderão ser utilizados de diversas maneiras, tais como, em supercomputadores, cabos de transmissão de energia elétrica, transporte como trem MAGLEV, armazenadores de energia ou em SQUIDS (Superconductor Quantum Interference Device)^[5] sendo este último, basicamente, um magnetômetro que permite medir campos magnéticos extremamente fracos, da ordem de 10^{-15} T, sendo que tais magnetômetros possuem diversas aplicações na Medicina, dentre várias outras aplicações importantes.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi o de fazer a dopagem do material BPSCCO (BiPbSrCaCuO) com prata, com enfoque de melhorar a densidade de corrente de transporte do material em filmes finos, para assim, futuramente, poder ser utilizado de diversas maneiras no cotidiano. Foi elaborada uma metodologia de obtenção de soluções precursoras com o adicionamento de prata, padrões de tratamento térmico e análises elétricas e estruturais, para a produção de amostra de alta qualidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Histórico da supercondutividade.

A supercondutividade foi descoberta por Heike Kammerlingh Onnes em 1911, físico Holandês, que só foi possível depois da liquefação do Hélio em 1908, a descoberta ocorreu durante o estudo do comportamento da resistência do mercúrio a baixa temperatura, onde observou-se que a uma dada temperatura sua resistência ia à zero, e este fenômeno foi chamado de supercondutividade, um esquema do experimento pode ser observado na Figura 2^[1,2].

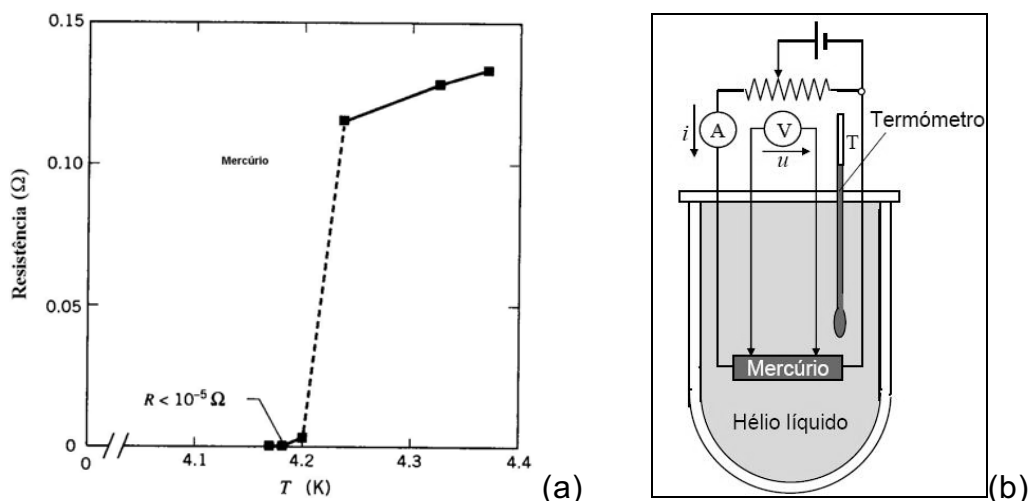


Figura 2: (a) Gráfico da resistência pela temperatura do Mercúrio (b) esquema de como foi realizada a medida por Onnes^[2].

Em 1933, Walter Meissner e Robert Ochsenfeld descobrem o efeito que consiste na exclusão do fluxo magnético de dentro do material supercondutor, nomeado posteriormente como efeito Meissner - Ochsenfeld. A supercondutividade passa então a ser encarada como um novo estado da matéria, um esquema representativo do efeito Meissner pode ser observado na Figura3^[1,2].

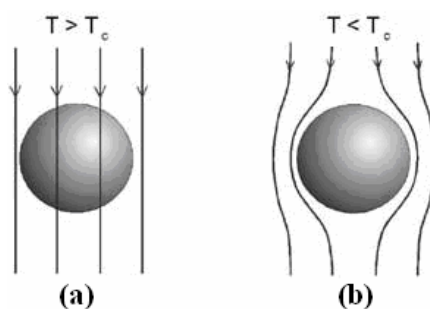


Figura 3: Efeito Meissner (a) temperatura maior que a temperatura crítica em seu estado normal, (b) temperatura menor que a temperatura crítica já no estado supercondutor^[6].

Já em 1934 F. London formula a teoria sobre as propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores. Seu modelo caracteriza dois tipos de fluidos (elétrons normais e superelétrons). A teoria descreve o fenômeno, mas não explica a ocorrência da supercondutividade^[1,2].

Em 1950 Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau desenvolvem a chamada Ginzburg-Landau caracterizada por ser uma teoria fenomenológica (as vezes chamada macroscópica)^[1,2].

Em 1957, a teoria microscópica da supercondutividade é formulada por John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer, que posteriormente nomeou-se de Teoria BCS em homenagem aos seus criadores, que em 1972 ganharam o Prêmio Nobel de Física. Essa teoria dá fundamento às teorias de Fritz London, Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau, mas suas explicações se limitam a uma temperatura crítica de aproximadamente 34K; há várias teorias, mas nenhuma dá conta de todos os fenômenos observados^[1,2].

Em 1962, o físico inglês Brian David Josephson prediz, baseado na teoria BCS, que dois materiais supercondutores em contato (junção, com isolante no meio) devem apresentar propriedades particulares^[1,2].

Em 1973 é descoberto o composto Nb_3Ge pelo físico norte americano B. T. Matthias, com uma temperatura crítica de 23 K^[1,2].

Em 1986 os físicos alemães Karl Alex Müller e Johannes Georg Bednorz demonstram que o material constituído por La-Ba-Cu-O se torna supercondutor a uma temperatura de aproximadamente 30 K. Em 1987, Müller e Bednorz ganham o prêmio Nobel, pois ultrapassam a “barreira teórica de 30-40K”^[1,2].

Já em 1987 os físicos Paul Chu e M. K. Wu, da Universidade de Huston, descobrem o sistema composto por Y-Ba-Cu-O com uma T_c de 92K, o primeiro com temperatura crítica maior que do nitrogênio líquido^[1,2].

No ano de 1988 é descoberto o composto supercondutor $BiSrCaCuO$ com T_c de 110K por H. Maeda no Tsukuba Laboratories, Japão^[7].

1993 A.O. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, e H.R. Ott em Zurich, Suíça, produzem um supercondutor de mercúrio, bário e cobre, $(HgBa_2Ca_2Cu_3O_8)$ com temperatura máxima da transição de 133K^[1,2].

O valor recorde conhecido até hoje é de 138K para a cerâmica $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Cu_3O_{8.33}$, composto este sintetizado em 1993. A T_c deste supercondutor cerâmico foi confirmada pelo Dr. Ron Goldfarb, no instituto nacional dos padrões em Tecnologia-Colorado, em fevereiro de 1994. Sob pressão extrema sua T_c pode ser mais elevada, aproximadamente 25 a 30 graus a mais, em uma pressão maior que 300.000 atmosferas^[8].

Em janeiro de 2001, a comunidade científica é sacudida novamente com a descoberta da supercondutividade no composto inter-metálico MgB_2 , a 39.2 K. Nada menos que 16K maior que qualquer composto metálico até então conhecido^[9].

3.2 A Supercondutividade

3.2.1 Efeito supercondutor

As características principais da supercondutividade é a queda abrupta da resistência a zero a uma dada temperatura, caracterizada como temperatura crítica T_c como ilustrado na Figura 4 e o diamagnetismo perfeito; este fenômeno não ocorre em todos os materiais, alguns metais como o ouro e o cobre não tem sua T_c determinada; então eles obedecem a equação 1 caracterizada como equação da resistividade.

Equação 1 ^[7]:
$$\rho_T = \rho_{0^\circ C} (1 + \alpha_T T)$$

Onde;

ρ_T é a resistividade à temperatura T,

$\rho_{0^\circ C}$ é a resistividade a uma temperatura de referência,

α_T é o coeficiente de Temperatura e

T é a temperatura do material.

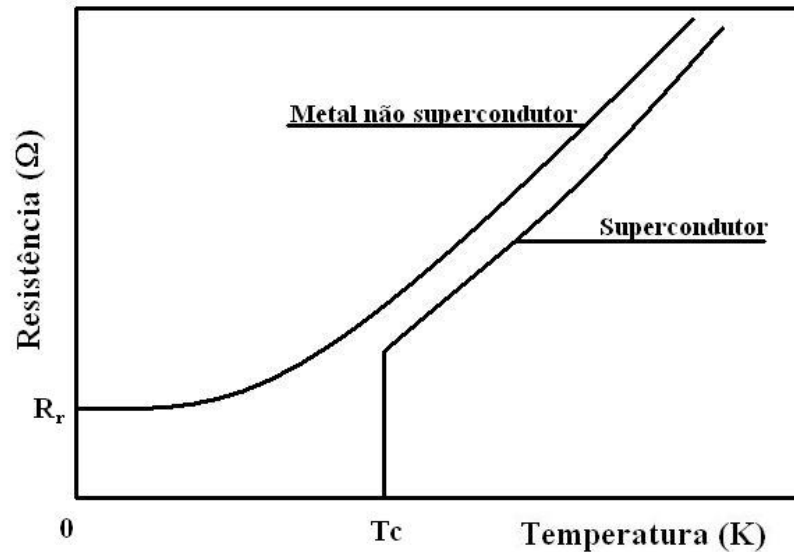


Figura 4: Diferença entre um metal não supercondutor e um supercondutor^[8].

Para supercondutores de baixa temperatura crítica (<34K) tem-se a seguinte equação provida da teoria BCS que prevê que o "gap" de energia controla o valor da temperatura crítica. Quanto maior o "gap", maior a temperatura de transição. A previsão da teoria, obtida de uma análise rigorosa da interação elétron-fônon, é que essa relação deve ser

Equação 2 ^[10]:

$$E_{GAP} = \frac{7}{2} K \times T_c$$

onde

K = Constante Boltzmann

E_{GAP} = Energia do gap

T_c = Temperatura crítica

Já para os supercondutores de alta T_c ($T_c > 34K$), não existe uma equação semelhante, sabe-se apenas que a uma temperatura abaixo de T_c os elétrons percorrerão o material sem perda de energia pelo efeito Joule provavelmente devido a formação dos pares de Cooper. No entanto não existe nenhuma teoria que explique a formação desses pares, sendo assim, para os supercondutores de alta T_c não é possível calcular sua temperatura crítica.

Quando é resfriado o material a uma temperatura abaixo de T_c tem-se o material em seu estado supercondutor, ou seja, alcançamos a resistividade zero do material, mas essa temperatura varia de material para material, como mostra a Tabela 01.

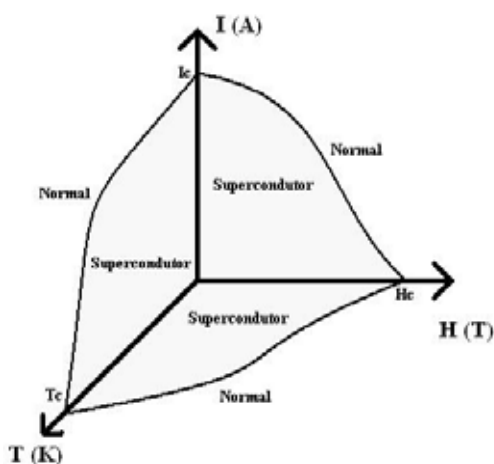
Tabela 1: Valores da temperatura crítica para diferentes elementos puros e compostos.

Material	Temperatura Crítica (K)
Zircônio	0,8
Zinco	0,88
Alumínio	1,19
Estanho	3,72
Mercúrio	4,15
Tântalo	4,5
Chumbo	7,2
Nióbio	9,3
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$	135

Pode-se perder as características supercondutoras de outras formas, como aplicação de um campo magnético elevado chamado de campo crítico (H_c) ou ainda à aplicação de uma corrente elevada caracterizada por I_c , como ilustrado na Figura 5. Nesses casos pode haver a quebra dos pares de Cooper, e perder assim as propriedades supercondutoras, e voltar ao seu estado normal como mostra a Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros críticos de alguns materiais supercondutores à 77K^[7].

Material	Temperatura Crítica (K)	Campo Magnético Crítico (Gauss)	Densidade de Corrente Crítica (A/cm ²)
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90	> 10 ⁶	10 ³ - 10 ⁶
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110	> 1.20.10 ⁶	10 ³ - 10 ⁵
Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125	> 1.30.10 ⁶	~ 10 ⁶

Figura 5: Fatores que levam à quebra da Supercondutividade^[7].

Atualmente sabe-se que existe dois tipos de supercondutores. Nos supercondutores do tipo I, o efeito Meissner é total, enquanto nos supercondutores do tipo II há uma pequena penetração das linhas de campo magnético para dentro do material. Supercondutores do tipo II costumam suportar correntes mais fortes que os primeiros. Logo, são mais promissores para possíveis aplicações.

3.2.2 Pares de Cooper

O movimento dos elétrons livres (a corrente elétrica) sofre oposição devido à presença de impurezas ou imperfeições na rede cristalina e a vibrações térmicas que deslocam os elétrons de suas posições de equilíbrio. Estes dois

efeitos que destroem a perfeita periodicidade da rede cristalina causam espalhamento dos elétrons de condução (livres) em outras direções diferentes daquela da corrente elétrica. Esta oposição a corrente elétrica é conhecida como resistividade elétrica. Quando ocorrem esses choques com a rede deverá conservar o momento, ou seja, a energia cinética perdida do elétron é transmitida para rede de uma interação chamada de elétron-rede, formando assim uma vibração na rede e com energia quantizada caracterizada de *fônon*. Um *fônon* pode ser considerado uma partícula resultante da quantização de uma onda sonora oriunda das vibrações de uma rede cristalina. Fröhlich em 1950 demonstrou que a interação elétron-fônon poderia ocasionar uma ligação entre dois elétrons onde posteriormente Bardeen desenvolve uma teoria relatando que o elétron muda seu comportamento em decorrência da sua interação com os fônons da rede cristalina ocasionando controvérsias na comunidade acadêmica, pois como poderia contradizer um dos conceitos fundamentais da eletrodinâmica onde duas cargas de sinais iguais devem se repelir. Os estudos de interação elétron-fônon relataram que tal interação pode resultar em uma ligação atrativa entre dois elétrons no interior de uma rede cristalina. Quando a rede cristalina de um material supercondutor é resfriado, obterá certa periodicidade em sua rede, diminuindo a vibração dos átomos e a energia térmica do sistema. Sendo uma rede cristalina com íons positivos e dois elétrons viajando (Figura 6a), onde pode ocorrer uma ligeira distorção da mesma (os íons se deslocam de sua posição de equilíbrio) provocada pela atração *coulombiana* entre os elétrons e os íons situados nas suas vizinhanças imediatas (Figura 6b). Sendo assim, a densidade das cargas positivas próximas aos elétrons torna-se maior do que a densidade das cargas positivas mais afastadas. Esta variação de densidade é instável e a rede cristalina deverá sofrer um processo de relaxação emitindo um fônon com uma frequência característica deste processo de relaxação. Caso outro elétron veja a rede distorcida antes do retorno dos íons a posição normal na rede (por serem partículas pesadas, os íons possuem uma inércia maior que os elétrons, demorando um certo tempo para retornar a posição original) onde eles serão atraídos por esse excesso de polarização de cargas positivas, esta atração poderá superar a repulsão *coulombiana* entre os elétrons, produzindo, portanto, uma atração efetiva entre eles formando assim os pares de Cooper (Figura 6c).

Quando tais forças dominam a cinética dos elétrons, o material é supercondutor^[1].

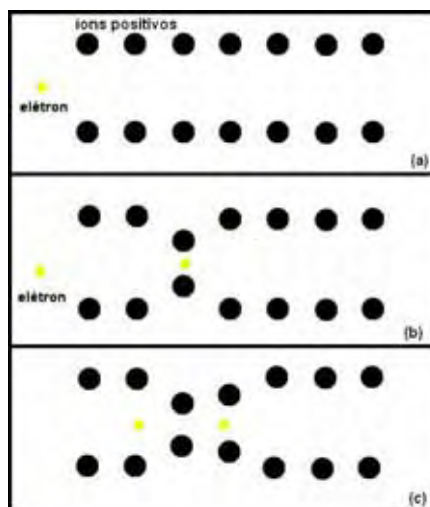


Figura 6: Formação dos pares de Cooper.(a) início da corrente,(b) formação do fônon e (c) formação do par de Cooper.

3.2.3 Definição de corrente elétrica e densidade de corrente.

Em um metal condutor, supondo que pudesse observar microscopicamente em seu interior, os elétrons estariam todos em movimento aleatório devido à agitação térmica; apesar desse movimento desordenado, quando aplicamos uma diferença de potencial em suas extremidades, começa a observar o fluxo ordenado de partículas portadoras de carga elétrica (elétrons), tal fenômeno é denominado por corrente elétrica e encontra-se ilustrado na Figura 7.

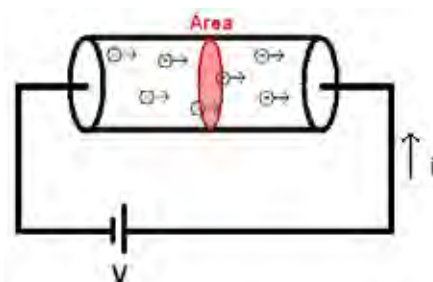


Figura 7: Esquema dos portadores de carga atravessando uma seção transversal de um material submetido a uma diferença de potencial V .

O símbolo convencional para representar a intensidade de corrente elétrica (ou seja, a quantidade de carga, Q , que flui por unidade de tempo, t) é o I , originada do alemão *Intensität*, onde tem-se a equação 3.

Equação 3 [11]:

$$I = \frac{dQ}{dt}$$

O fluxo de cargas através de uma seção transversal em um ponto particular do condutor é chamado de densidade de corrente do condutor, J . A densidade de corrente é igual à corrente por unidade de área A (ver Figura 7) e é dada por,

Equação 4 [11]:

$$J = \frac{I}{A}$$

Pode-se ainda relacionar a densidade de corrente com a resistividade e o campo elétrico onde é demonstrado na equação 5,

Equação 5 [11]:

$$J = \frac{E}{\rho}$$

Para supercondutores têm-se algumas modificações na equação da densidade de corrente crítica, ou seja, o limite de corrente elétrica que uma determinada seção transversal de uma amostra supercondutora consegue transportar, antes de voltar as suas propriedades ao estado normal, pode ser variada com a temperatura da amostra e sua temperatura crítica, como é mostrada na equação 6.

Equação 6 [12,13]:

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

Quanto menor a temperatura do supercondutor, maior será a densidade de corrente, como mostra a Figura 8, sendo assim, necessário realizar medidas com temperaturas bem menores que T_c para não haver interferência.

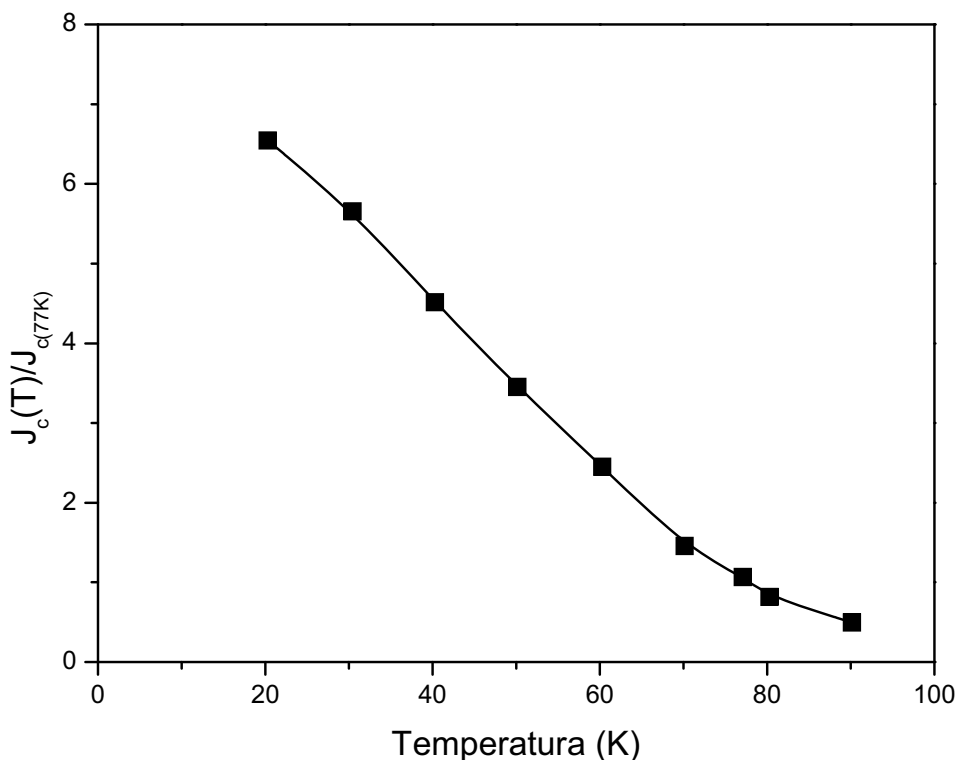


Figura 8: Densidade de corrente normalizada (77K) pela temperatura para tubo de BSCCO 2223(imagem digitalizada)^[14].

O modelo de Anderson-Kim, que consiste na descrição da dependência entre a corrente e o campo elétrico, é baseada na dependência logarítmica entre a energia de ativação e a densidade de corrente que percorre o supercondutor, como mostra a equação 7.

Equação 7 ^[15]:

$$U_j = U_c \left(\frac{J_c}{J} \right)^n$$

onde

U_j = Campo elétrico aplicado

U_c = Campo elétrico crítico

J_c = Densidade de corrente crítica

J = Densidade de corrente aplicada

n = prediz o comportamento dos fluxóides

Portanto, têm-se a relação entre o campo elétrico medido com a densidade de corrente no material supercondutor. Na Figura 9, pode-se observar o crescimento exponencial do campo elétrico medido em função da densidade de corrente.

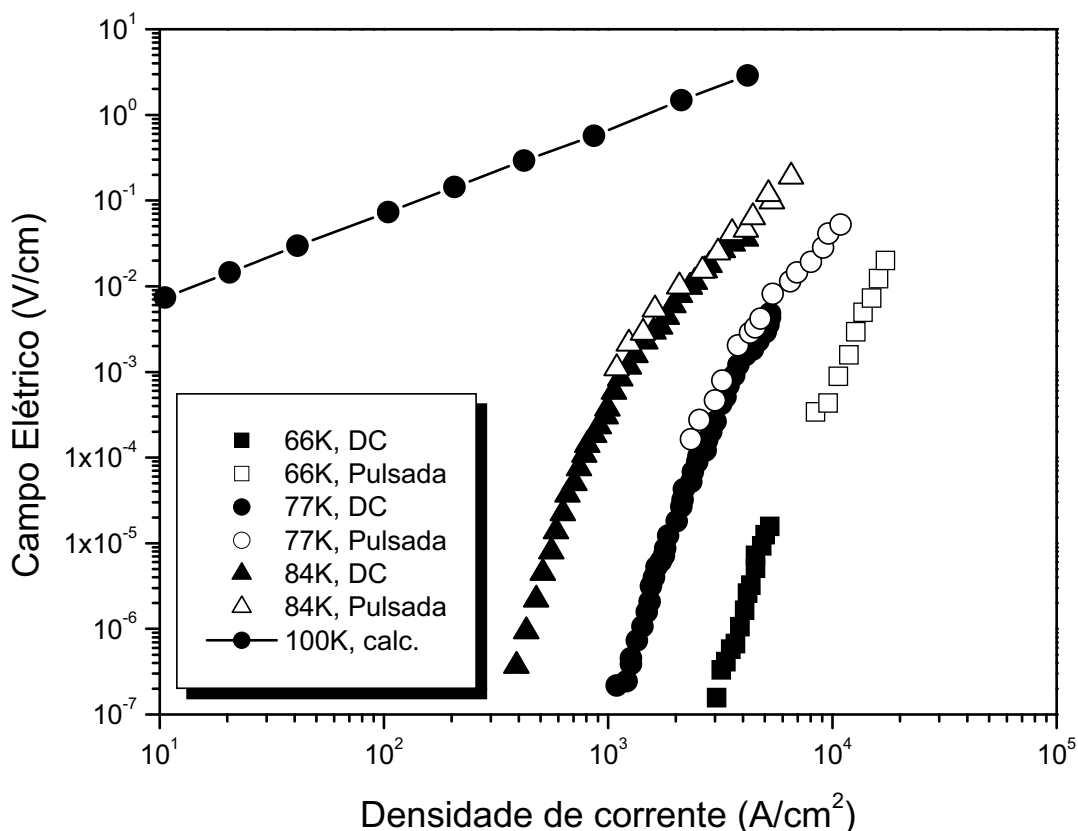


Figura 9: Relação entre o campo elétrico e a densidade de corrente para um tubo supercondutor MCP BSCCO 2212 para quatro temperaturas distintas (imagem digitalizada)^[16].

3.3 Dopagem

A dopagem, de forma geral, se trata como sendo a adição de pequenas quantidades de impurezas ao material, ou seja, adição de elemento químico na composição de um material. Tal procedimento já vem sendo usado há muito tempo, para alterar as diferentes propriedades intrínsecas como maleabilidade, características elétricas e estruturais entre outras.

Todas as características dependem diretamente da ligação química feita entre o dopante e material, quando são formadas ligações metálicas obtém-se

uma melhor condução elétrica, aumentando a condutividade do material, inversamente ocorre com a ligação covalente, onde o material se torna mais rígido e isolante, sendo assim, pode-se controlar as requeridas características do material final escolhendo o dopante a ser utilizado.

3.3.1 Tipos de Dopagem

Atualmente, existem inúmeras formas de dopagem que dependem do material a ser dopado e do dopante como também da forma final da amostra requerida. A dopagem num material supercondutor pode ser feita de várias formas, conforme algumas discriminadas a seguir:

- **Dopagem por mistura**^[17]: onde consiste na mistura do pó do material com o pó do dopante, posteriormente é feito o tratamento térmico para que seja feita a fusão conjuntamente do material com o dopante, formando-se assim uma liga. Após essa formação e esfriamento, os dois materiais estão agregados entre si.
- **No crescimento do cristal**^[17]: o material de base sofre um aquecimento até se transformar em massa cristalina fundente, estado em que se efetua o adicionamento do material de dopagem; durante esse processo térmico, o cristal vai crescendo posicionando os átomos da dopagem na própria cadeia cristalina que se forma.
- **Evaporação resistiva**^[18]: essa técnica só foi possível nos últimos 35, anos depois que os aparelhos de vácuo progrediram. Essa técnica consiste em colocar o material e o dopante em uma câmara de vácuo, como ilustra na Figura 10. Onde também é posto o substrato, depois os materiais são aquecidos de tal forma que a sua pressão de vapor seja suficientemente alta, de forma que suas partículas difundam da fonte para o substrato e, depois é condensado com o material no substrato.

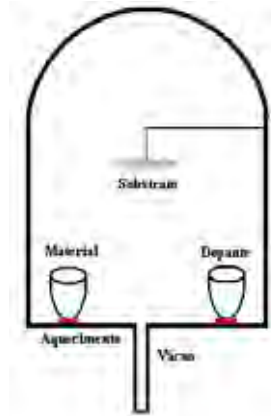


Figura 10: Câmara de evaporação resistiva.

- **Dopagem por difusão:** Uma mistura de gás inerte com o gás dopante é injetada em um forno de quartzo onde residem lâminas aquecidas. O dopante difunde-se da região de maior concentração (superfície) para o interior da lâmina. Como o coeficiente de difusão é fortemente influenciado pela temperatura, esta deve ser uniforme em todo o forno, com diferenças de um ou dois graus no máximo. A agitação térmica da rede cristalina permite a necessária troca de posição dos átomos para acomodar o material que foi adicionado. Durante o resfriamento o cristal se recompõe a medida que cada átomo volta a ocupar posições de mínima energia em uma grade tridimensional. A dopagem por difusão é um método simples, rápido e de grande escala, mas apresenta alguns inconvenientes, como a imprecisão na área efetivamente dopada e uma maior concentração do dopante junto à superfície.
- **Dopagem por implantação iônica:** Na implantação iônica, íons de dopante são formados em uma câmara de vácuo e acelerados por um campo elétrico. A seguir estes íons passam por um analisador magnético que descarta os íons de outros materiais. Os íons selecionados colidem então com a lâmina, e devido a sua energia cinética, penetram até uma profundidade definida por sua massa, pela tensão de aceleração aplicada, pelo ângulo entre eles e o plano de cristalização, como pode ser observado na Figura 11. Este processo é mais complexo que o processo por difusão e as lâminas são processadas uma por vez, consumindo tempo e recursos. No entanto, este processo apresenta, as vantagens de precisão na área dopada e controle do perfil de distribuição dos portadores ao longo da profundidade.

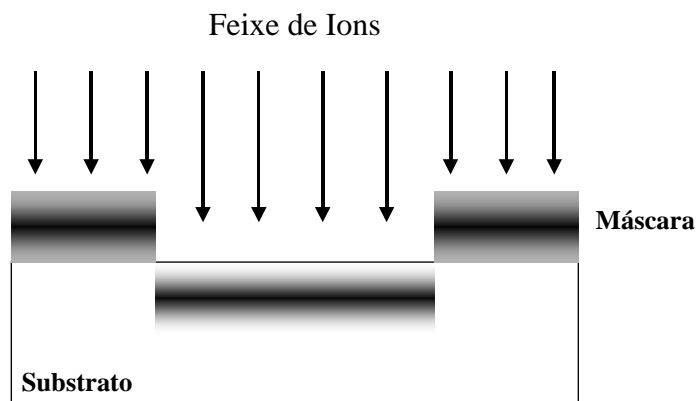


Figura 11: Dopagem por implantação iônica.

O bombardeamento iônico causa desalinhamentos e defeitos na estrutura cristalina que perde então suas características, pois os dopantes para serem efetivos devem ocupar posições dentro de uma grade tridimensional. Para realinhar os átomos é aplicado um tratamento térmico de recozimento, tal como acontece naturalmente na dopagem por difusão. Os átomos da rede ficam mais soltos com a energia calorífica e passam a ocupar posições de mínima energia. Durante o resfriamento da lâmina, acontece o realinhamento, recompondo a estrutura cristalina.

3.3.2 Dopagens do BSCCO encontradas na literatura

A literatura encontrada sobre dopagem do BPSCCO (2223) com $\text{Ag}^{[19]}$, onde foi utilizada mistura de pó para a formação de pastilhas supercondutoras, relatou maiores densidades de correntes para determinados valores de porcentagem de dopante, porém obtendo uma dependência não linear da densidade de corrente pela porcentagem de dopante, como pode ser observado na Figura 12.

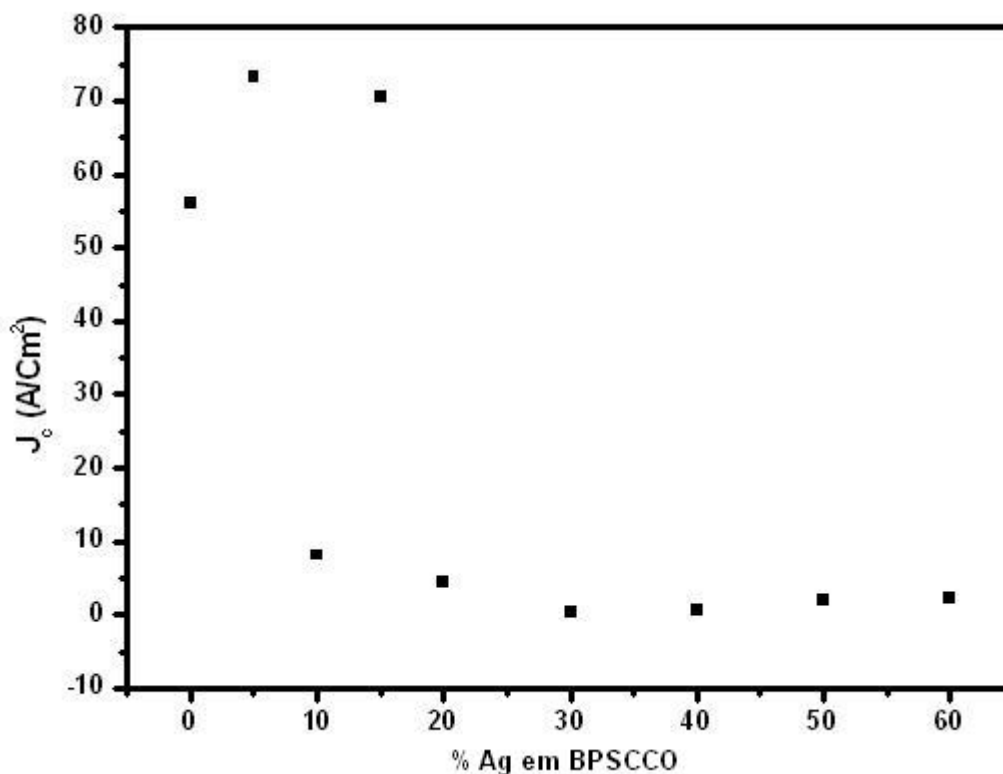


Figura 12: Densidade de corrente crítica em função da porcentagem de Ag na dopagem do BPSCCO^[19].

O gráfico mostra um aumento de 30,39% em J_c na dopagem com 5% de prata em peso de BPSCCO, posteriormente sofre um decréscimo na J_c para 10% de dopante e depois novamente um aumento de 21,57% em J_c a 15% de Ag em relação à amostra pura (sem dopagem). Este aumento da densidade de corrente é explicada pelo autor da seguinte forma: a prata forma uma fase líquida entre os grãos de BPSCCO, auxiliando assim a passagem de corrente de um grão para o outro, fazendo com que não ocorra perdas dos pares de Cooper na transição entre os grãos do material. Para a comprovação o artigo ainda descreve um aumento da T_c com o aumento da porcentagem de Ag ao material, como pode ser observado na Figura 13. Nota-se também que a largura de transição aumenta para concentrações maiores de Ag, onde tem-se um *sharp* melhor para a amostra não dopada.

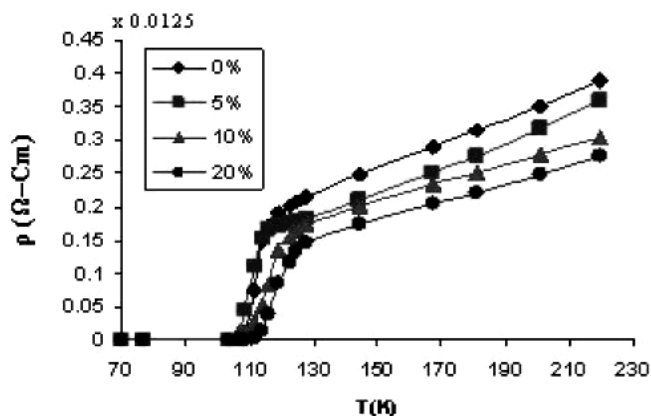


Figura 13: Gráfico da resistividade em função da temperatura para diferentes porcentagens de Ag em peso^[19].

Outra mudança que pode ocorrer do BPSCCO dopado com Ag, relatada por artigos, é o aumento da fração de volume da fase BPSCCO 2223, com o aumento da porcentagem de dopante como pode ser visto na Figura 14.

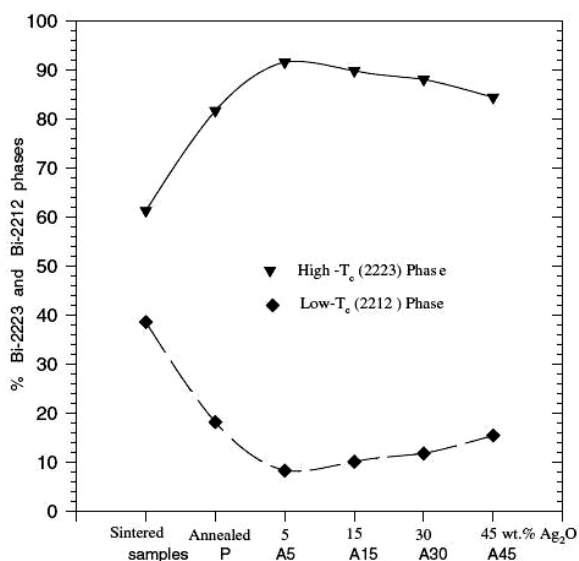


Figura 14: Gráfico da porcentagem de fase de Bi 2223 e da Bi 2212 em relação à porcentagem de Ag₂O adicionado^[20].

Analisando o gráfico, pode-se perceber uma maior porcentagem de formação da fase Bi 2223 (92%) com a dopagem de 5% de prata, onde que para maiores porcentagem de dopante tem-se uma diminuição mínima da fase de alta T_c, então o autor conclui que a inclusão da Ag aumenta a formação da fase 2223.

Outra dopagem muito utilizada do BSCCO é a inclusão do Pb, onde se obtém uma maior fração e estabilização da fase 2223^[21]. Quando a amostra é dopada

com Pb, o mesmo entra no plano do Bi, facilitando e estabilizando a formação de um novo plano de Cu e Ca como mostra a Figura 15.

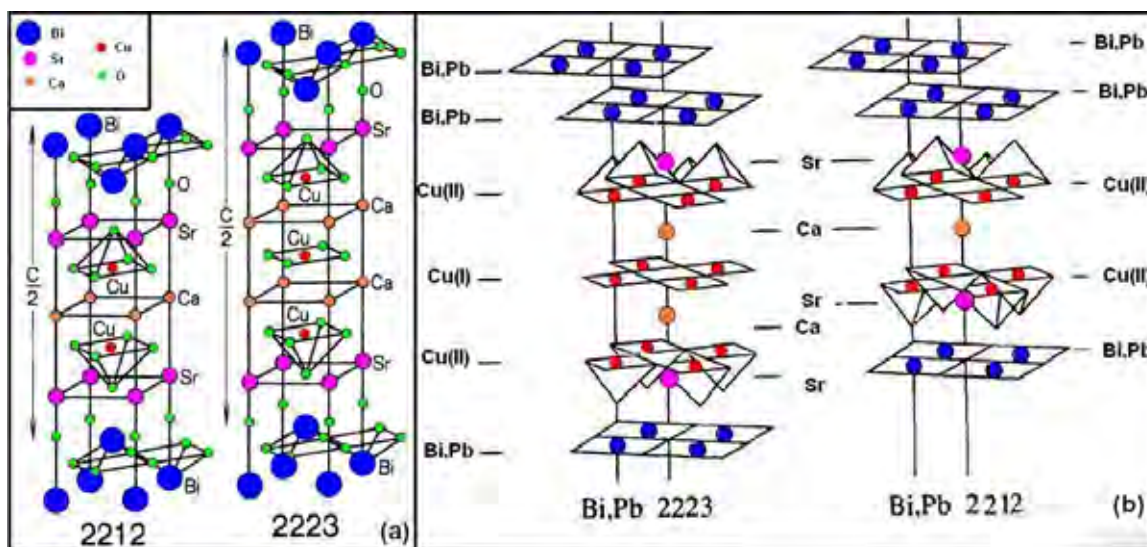


Figura 15: Estrutura cristalina das fases 2212 e 2223 do (a) BSCCO^[22] (b) BPSCCO^[23].

3.4 Técnica de *Dip coating*

A técnica mais difundida e utilizada para o crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é a técnica de *dip-coating*, cujo princípio de funcionamento consiste em se mergulhar perpendicularmente o substrato dentro da solução precursora e depois retirá-lo da mesma formando uma fina camada da solução no substrato como ilustrado na Figura 16. O processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante, sem nenhum tipo de vibração ou interferência externa e com o substrato bem limpo de modo a garantir a deposição do filme de forma uniforme.

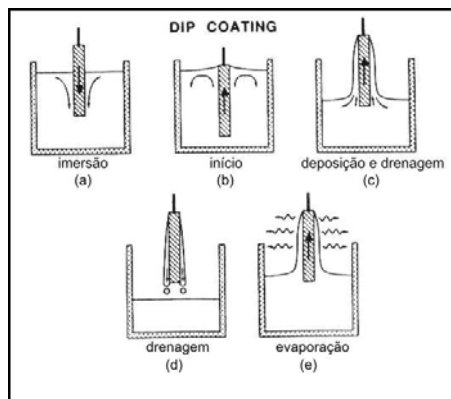


Figura 16: Esquema dos vários estágios que compõem o processo de *Dip coating*^[7].

A espessura do filme é definida principalmente pela força da gravidade, gradiente de tensão superficial, força inercial da camada vizinha de líquido chegando da região de deposição, a pressão de conexão e desconexão, força resultante da tensão superficial no menisco e arraste viscoso do líquido para cima pelo movimento do substrato. Se a velocidade de retirada for escolhida de tal forma que se mantenha completamente no sistema de regime Newtoniano, a espessura do filme antes do tratamento térmico pode ser calculada pela equação do Landau-Levich.

Equação 8 ^[7] :

$$h = 0,94 \times \frac{(\eta \times v)^{2/3}}{\lambda_{LV}^{1/6} (\rho \times g)^{1/2}}$$

Onde:

h= espessura do filme

η = viscosidade

λ_{LV} = tensão superficial

ρ = densidade

g= gravidade

v= velocidade

0,94 = constante devido aos fluidos Newtonianos.

3.5 Técnicas de caracterização

No presente trabalho foi utilizada várias técnicas para caracterização dos filmes, tais como, elétrica, química, morfológica e estrutural. As técnicas elétricas foram as mais importantes e para tal, utilizou-se o método das quatro pontas DC. Outras técnicas complementares foram: a Espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Óptica (MO) e Difractometria de Raios-X (XRD).

3.5.1 Microscopia Óptica

Utilizou-se a microscopia óptica para averiguação de possíveis falhas nas amostras, tais como trincas, bolhas ou buracos. Neste caso, foi utilizado um microscópio Carl Zeiss Jena, modelo: JenaVal ilustrado na Figura 17, com uma adaptação de uma webcam da Creative, modelo: Nx Pro com resolução de 300Kpixel e 480Mpixel interpolados, que correspondem a uma imagem de 640x480 e 800x600 pixels respectivamente.



Figura 17: Sistema utilizado na caracterização das amostras por microscopia óptica.

3.5.2 Caracterização Elétrica

A medida elétrica é a mais importante de todas as caracterizações, é nela que se distingue a supercondutividade ou não da amostra, a densidade de corrente crítica e temperatura crítica.

Nas medidas, empregou-se a técnica das quatro pontas com corrente contínua (DC), a qual consiste em aplicar uma corrente controlada (I) nas

pontas (eletrodos) externas e é feita a medida da tensão (V) nas pontas internas^[24], como se pode ser observado na Figura 18.

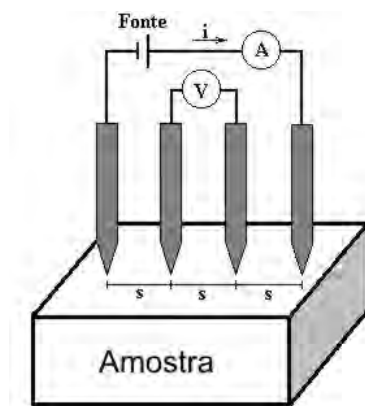


Figura 18: Esquema de medição pelo método quatro pontas dc^[24].

O cálculo da resistência do material é feito utilizando-se a lei de Ohm, como segue

Equação 9 :

$$R_T = \frac{V}{i}$$

Onde:

R_T = resistência total medida em Ohms (Ω)

V = tensão medida em Volts (V)

i = corrente aplicada em ampères (A)

A aplicação da corrente foi feita por uma fonte da Keithley modelo 236, com uma corrente controlada, a leitura da tensão foi realizado por um nanovôltemetro também da Keithley modelo 2182A. A medida de temperatura foi efetuada através de um circuito específico, como ilustra a Figura 19, que utiliza o diodo dts470 da Lakeshore.

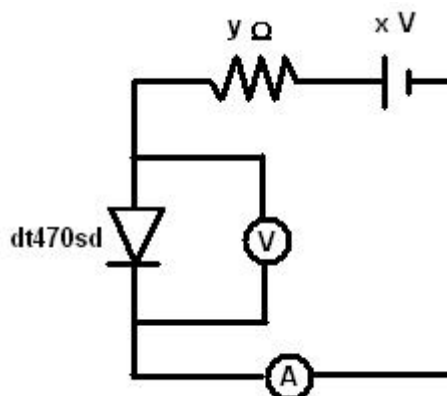


Figura 19: Esquema do circuito utilizado para efetuar medidas de temperatura.

Por fim, com a utilização de um microcomputador para o qual são enviados e armazenados todos os dados e, onde foram obtidos os gráficos da resistência em função da temperatura em tempo real e ainda da corrente aplicada pela tensão. O programa proporciona ainda o controle da corrente aplicada pela fonte, o intervalo de cada leitura (*step*) e a temperatura final da medida. Na Figura 20 pode-se ver o painel gerado na tela do computador contendo o gráfico de interesse, sendo neste caso o da Resistência em função da Temperatura.

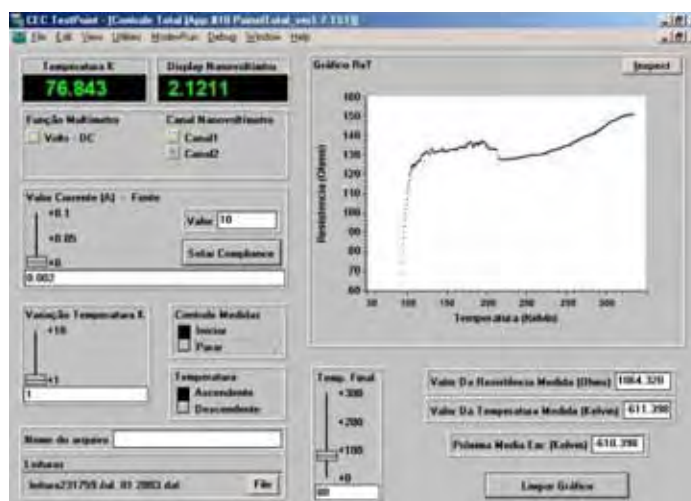


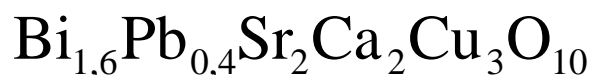
Figura 20: Painel de controle da caracterização elétrica do sistema automatizado de aquisição de dados.

Para o resfriamento da amostra utilizou-se uma técnica produzida por Carvalho^[7], onde usando um motor de passo controlado pelo microcomputador, fez-se a submersão do porta amostra em um *dewar*, com velocidade controlada, obtendo assim um decréscimo controlado da temperatura da amostra.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Cálculos Estequiométricos do material

Segundo a literatura, temos que, a fase de mais alta T_c para o sistema do BiPbSrCaCuO é a 2223, onde tem-se que sua temperatura crítica é de 110K, para isso tem-se que fazer os cálculos estequiométricos para seguinte composição,



sendo que, o Pb é adicionado nessa proporção para uma melhor estabilização da fase 2223^[21].

Como tem-se os reagentes na forma de carbonatos foi feito os cálculos estequiométricos, para a obtenção de dois gramas do material.

4.2 Técnica de Dopagem Utilizada.

No trabalho foi utilizado um processo químico para efetuar a dopagem, que está associado a uma metodologia desenvolvida por M. Pechini, aqui modificada. Desta maneira, foi dissolvido os carbonatos (Bi_2CO_3 , PbCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 , CuCH_2O_5) e o óxido (Ag_2O) em solução de ácido α -hidroxicarboxílico (ácido cítrico – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), formando quelatos polibásicos com os íons metálicos. Esses quelatos sofrem uma poliesterificação quando aquecido com um álcool polihidroxílico (etileno glicol – $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ HOCH₂CH₂OH) ^[7] formando assim a solução polimérica precursora.

4.3 Preparação do substrato

No trabalho, utilizou-se substrato cristalino de Aluminato de Lantânio (LaAlO_3), sendo que esse material tem uma resistividade alta, de $52 \Omega \cdot \text{cm}$. O aluminato possui características estruturais semelhantes ao material supercondutor em questão, pelo fato da estrutura cristalina desse tipo de cristal poder favorecer o crescimento orientado da fase 2223 supercondutora (001), ou seja, obter um crescimento epitaxial (técnica de deposição de fina camada, seguindo a mesma estrutura e orientação do substrato), proporcionando assim filmes com espessuras finas e de fase desejável.

O substrato de Aluminato de Lantânio é importado e vem na forma de *wafer* com 5 cm de diâmetro, 1 mm de espessura e com polimento óptico. O substrato foi cortado com uma caneta de ponta de diamante, em quadrados de 9X9 mm.

A limpeza foi feita da seguinte maneira: os substratos foram colocados em um béquer com acetona pura e levados ao ultra-som modelo Ultrasonic Cleaner T14 da Odontobrás, aplicando uma frequência de 40Khz por 5min, posteriormente, o substrato foi colocado em outro béquer com álcool Isopropílico por mais 5 minutos no ultra-som para a eliminação dos resíduos no substrato. O passo final da limpeza foi feito com o vaporizador da marca EDG modelo Vaporjet 2001, que proporciona um jato fino através de um bocal de 2mm de diâmetro a uma temperatura média de 127°C . A secagem é rápida devido à elevada temperatura do jato lançado e logo depois de seco é feita à deposição.

4.4 Deposição do Filme

Para a deposição utilizou-se a técnica de *dip coating*, como mostrado anteriormente, utilizando um equipamento confeccionado em nosso grupo de pesquisa, como ilustrado na Figura 21.

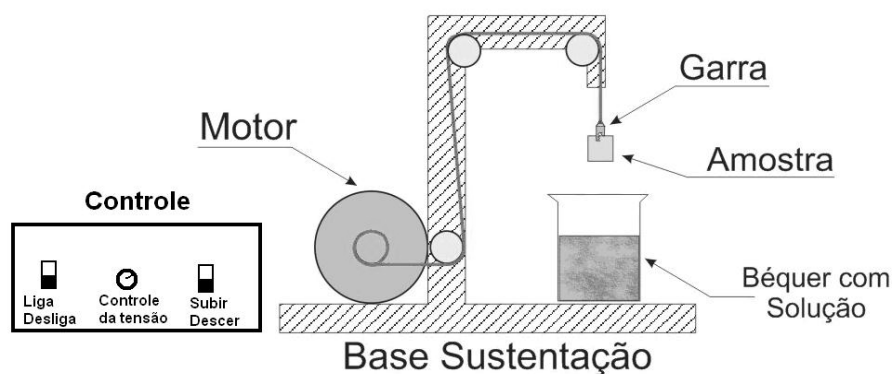


Figura 21: Esquema do equipamento utilizado para deposição por dip-coating.

Basicamente, o equipamento é composto por um motor dc e uma fonte de tensão dc regulável, onde pode-se regular a velocidade, com a variação da tensão aplicada no motor^[29].

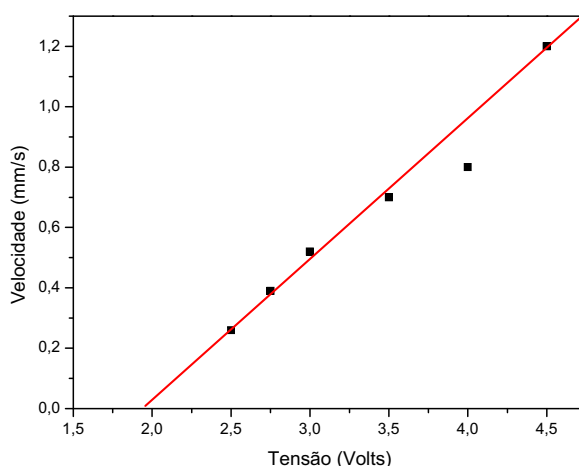


Figura 22: Gráfico da tensão aplicada no motor pela velocidade do substrato.

Na Figura 22, tem-se o gráfico da velocidade de subida do substrato em função da tensão aplicada ao motor. Neste gráfico, pode-se ver que existe uma dependência linear entre a velocidade e a tensão elétrica, e que o sistema só começa a funcionar a partir de uma tensão em torno de 1,9 Volts. Na preparação dos filmes procurou-se trabalhar com uma tensão em torno de 2,5 Volts, o que implica em uma velocidade de 0,26 mm/s

O substrato é preso por uma garra, onde é feito o mergulho e a retirada lentamente da solução precursora com velocidade constante, como ilustra a Figura 21. Após a deposição, o conjunto filme-substrato é colocado em uma cerâmica e levado a uma estufa com temperatura em torno de 100°C para uma

pré-secagem por 20 minutos. Posteriormente, o filme é colocado num forno tipo túnel da EDG série FT HV, pré-aquecido a 100°C e, submetido ao tratamento térmico de calcinação para a eliminação dos compostos orgânicos, aquecendo-o a uma taxa de 2°C/min até a temperatura de 400°C por 60 minutos e resfriando-o de acordo com a inércia do forno; novas deposições são efetuadas repetindo-se os passos anteriores. A espessura do filme é controlada através do número de repetições do processo de deposição.

Ao final de todas as deposições foi feita ainda uma calcinação, e dada seqüência no tratamento térmico para união, crescimento de grão e obter a fase supercondutora desejada. A sinterização foi feita através da aplicação de uma rampa de aquecimento de 2°C/min até 830 °C e mantido num patamar durante 30 minutos, depois disso o sistema foi resfriado a uma taxa de 1°C/min de 830°C a 820 °C e mantido nessa temperatura por 40 minutos. Finalmente a amostra é resfriada usando-se a inércia do forno até a temperatura ambiente, como mostra a Figura 23.

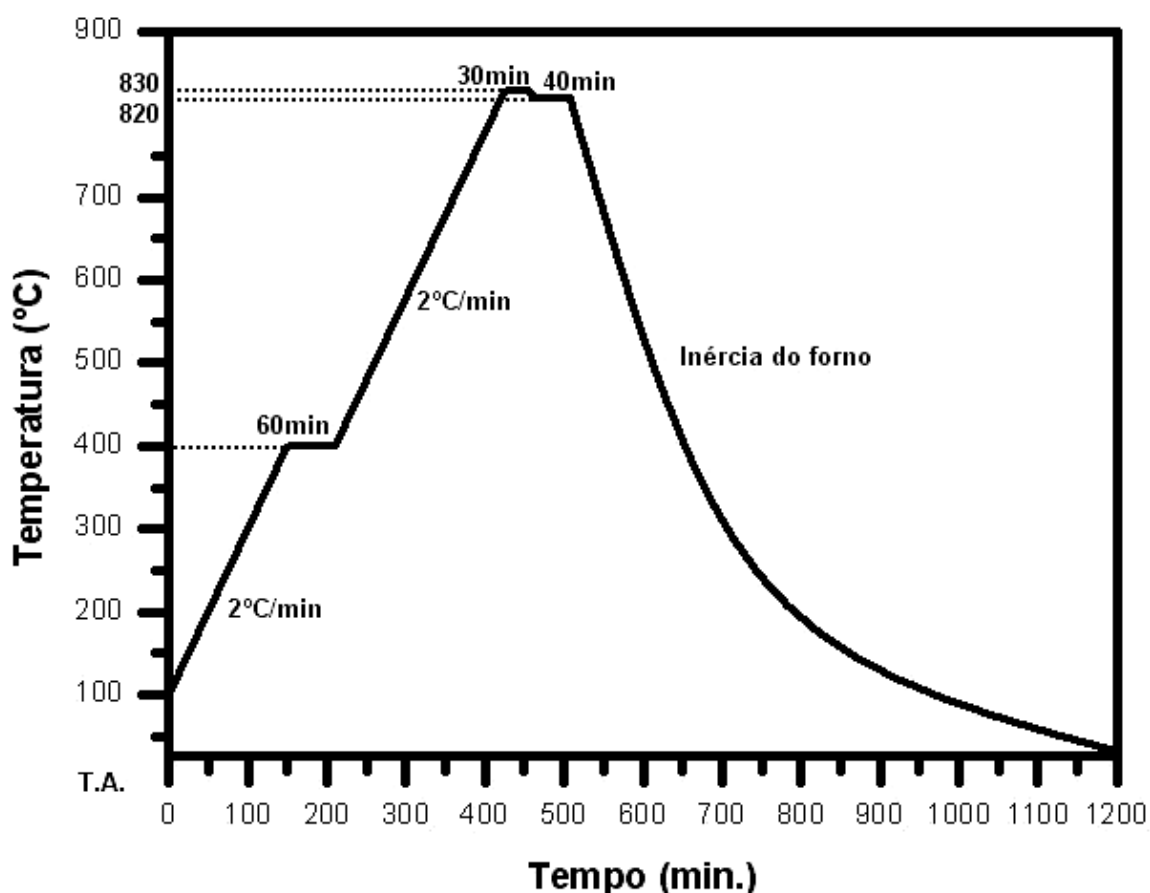


Figura 23: Gráfico do tratamento térmico aplicado.

4.5 Caracterizações

Depois de terminada a sinterização, foram realizadas nos filmes medições de espessura, microscopia óptica, medições de caracterização elétrica, difração de Raio-X e MEV. Na solução precursora foram feitas medidas de pH, viscosidade e densidade.

4.5.1 Caracterização do filme

4.5.1.1 Medida de espessura do filme

A medição de espessura do filme foi feita usando-se o medidor de espessura da Mitutoyo, modelo Litematic VL-50A, precisão de $\pm 10\text{nm}$. Num primeiro momento foi feita a medição somente do substrato executando o “zero” no equipamento (para que se obtenha somente a espessura do filme), e depois foram efetuadas várias medições em diferentes pontos do filme, sendo que por fim, calculou-se a espessura média do filme estudado.

4.5.1.2 Caracterização Óptica

As imagens de microscopia óptica foram feitas utilizando uma fonte de luz por reflexão, onde as amostras foram colocadas sobre uma lâmina de vidro, foram feitas 10 imagens de 1024X768 pixels para cada aumento e salvo no microcomputador em formato JPEG.

4.5.1.3 Caracterização elétrica

4.5.1.3.1 Preparação da amostra

Para realizar a conexão entre a amostra e a ponta de prova, confeccionou-se um porta amostra e com uma placa de circuito impresso foi feita a corrosão do

mesmo com Percloroeto de Ferro, obtendo contatos elétricos com as medidas de 1,5X6mm. Posteriormente a placa foi cortada em porta amostra com as medidas de 25X10mm onde obteve-se 4 contatos para cada porta amostra como mostra a Figura 24

As caracterizações elétricas dos filmes foram feitas usando-se amostras dos mesmos com dimensões de 1x9 mm.



Figura 24: Esquema do porta amostra depois do processo de corrosão.

Os filmes foram cortados com as dimensões de 1X9mm e colados sobre a base do porta amostra como mostra a Figura 25. A amostra foi conectada a um fio de cobre com a utilização de tinta de prata, na outra ponta do fio é realizado o contato com as trilhas de cobre e o porta amostra juntamente com os fios dos equipamentos como mostra a Figura 25.



Figura 25: Esquema de montagem da amostra no porta amostra^[29].

4.5.1.3.2 Realização da medida elétrica

Com o porta amostra já conectado aos equipamentos foi feito o fechamento da cápsula como mostrado na Figura 26.

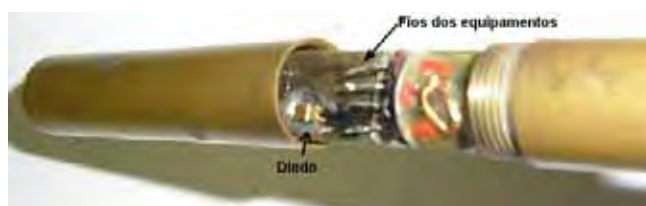


Figura 26: Foto do porta amostra sendo fechado.

Por fim começa a submersão da amostra dentro de um *dewar* com nitrogênio líquido (Ver Figura 27) onde começa a medida de resistência em função da temperatura aplicando uma corrente de $(1\pm 0,1) \mu\text{A}$ na amostra, e a ponta de prova abaixa à temperatura numa velocidade de $0,01^\circ\text{C}/\text{seg}$.

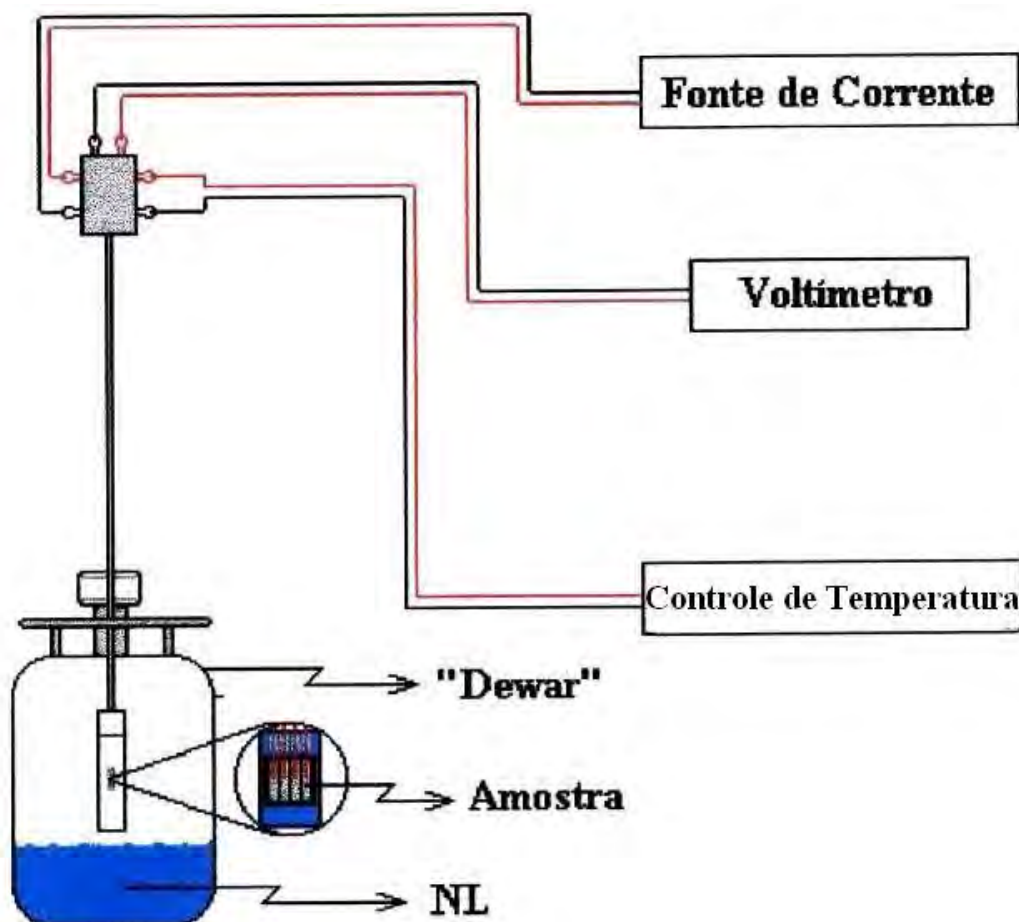


Figura 27: Esquema do sistema utilizado para determinar a dependência da resistência elétrica com a temperatura dos filmes obtidos^[7].

As medidas de corrente pela tensão foram efetuadas com a amostra em temperatura constante (isoterma), aplicando diferentes valores de corrente na amostra e registrando a tensão por meio de um microcomputador.

4.5.1.4 Difratometria de raios-X

Outra análise de grande importância é a difratometria de raios-X; com essa medição é possível verificar as fases cristalográficas presentes na amostra através dos picos cristalográficos característicos (é possível também descobrir a

composição de materiais através da difração de raios-x ^[25]). As medidas foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu modelo XRD-6000, as medidas foram efetuadas usando o filtro de $\text{CuK}\alpha_1$ (1,542 Å), um *step* de 0.01° , uma velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$ e dentro de um intervalo de 2θ de $3^\circ - 70^\circ$, que é a região onde as fases supercondutoras desejadas apresentam seus principais picos cristalográficos. Além disso, existe a possibilidade de se identificar a presença das fases 2201, 2212, 2223, assim como os picos da Ag e do substrato.

A cristalinidade do material também pode ser obtida através dessa técnica, em uma definição simples: cristais são as repetições da célula unitária. Existem sete tipos de simetria, a cúbica, tetragonal, ortorrômbica, romboédrica (ou trigonal), hexagonal, monoclínica e triclínica. São seis parâmetros de rede que definem a célula unitária: a , b e c indicam o comprimento dos três eixos, enquanto α , β e γ são os três ângulos existentes em um vértice da célula ^[26] (ver Figura 28).

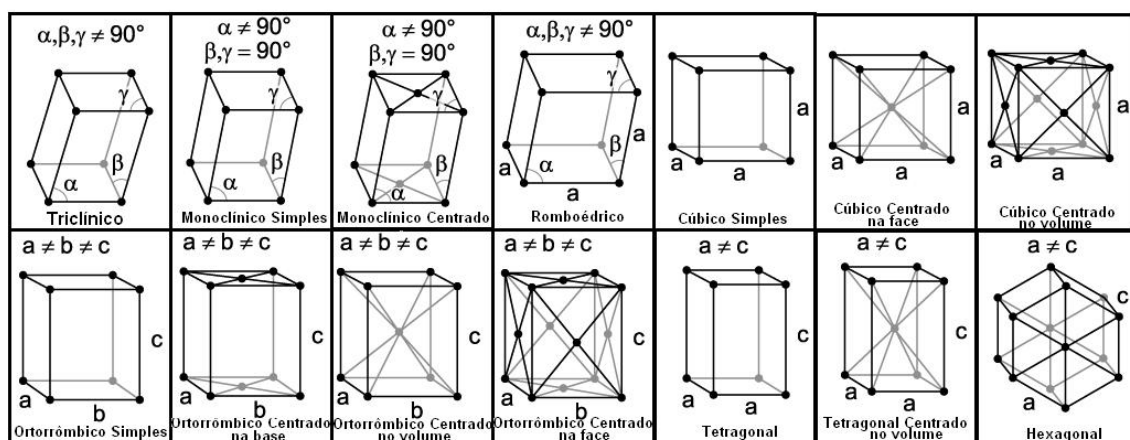


Figura 28: Redes de Bravais

O grau de cristalinidade pode ser estudado através da Equação de Scherrer que permite calcular o tamanho dos cristais isolados, sendo que os cristais são da ordem de μm , uma relação pode ser estabelecida entre L e a largura à meia altura de um determinado pico.

Equação 10 ^[27,28]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde :

L = dimensão do cristalito

K = é um coeficiente que depende da forma do cristalito

λ = comprimento de onda do raio-X

β = largura a meia altura do pico de difração

θ = ângulo de incidência

Como o tamanho do cristalito está relacionado com a extensão do grau de cristalinidade, quanto maior o tamanho do cristalito, maior o número de planos cristalográficos nas direções hkl, portanto maior o grau de cristalinidade. De acordo com a equação de Scherrer (Equação 10), a largura à meia altura e o grau de cristalinidade são grandezas inversamente proporcionais, portanto quanto mais estreito o pico, maior a cristalinidade nas direções hkl do mesmo.

4.5.1.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura o MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura), é uma técnica muito importante, pois permite alcançar aumentos superiores ao da microscopia óptica, ficando visíveis algumas informações estruturais. Um feixe fino de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra onde ocorre uma interação, parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem de ERE (imagem de elétrons retroespalhados).

A finalidade da utilização do MEV no trabalho foi de analisar a microestrutura do material, podendo investigar, como o material está se comportando com o adicionamento do dopante, e como esse dopante está influenciando na característica estrutural do material. Assim, a análise dos resultados, possibilitou a realização de estudo de aprimoramento da técnica de dopagem em nosso material.

4.5.1.6 Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios-X

Para a espectroscopia por energia dispersiva de raios-X foi utilizado o mesmo equipamento do MEV, bastando apenas a conexão de um detector de raios-X; estes que são emitidos pela amostra quando as mesmas são bombardeadas com o feixe de elétrons usado para realizar as medidas de MEV. Essa medida é de grande importância, pois com ela, não temos a perda da amostra (técnica não destrutiva), pode-se ainda identificar a quantidade de cada elemento químico no material (semi-quantitativo). Com os resultados dessa medida foi possível efetuar as mudanças necessárias na composição da solução precursora para obter a amostra final com a estequiometria requerida^[29,25,26].

4.5.2 Caracterização da solução

Depois da solução pronta foi feita a medição de pH usando um pHmetro da Tecnopon modelo MPA210, posteriormente foi feito o cálculo da densidade da mesma usando a equação 11, sendo que para isso, mediu-se o volume com uma proveta de (10,0±0,1) mL e a massa com uma balança Shimadzu modelo AY220 com precisão de ±0,0001g.

Equação 11 :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

onde

ρ = densidade

m = massa de material

V = volume de material

A medida de viscosidade foi realizada com um aparelho DV-II + PRO Digital Viscometer da Brookfield, onde a medida foi feita com a rotação de um eixo

metálico dentro da solução. Nesse eixo é aplicado um torque de valor conhecido, com isso tem-se uma força contrária a esse torque que é a de arrasto do líquido que tende a parar o eixo, dessa força retiramos o valor da viscosidade do líquido como mostrado na Figura 29^[29].

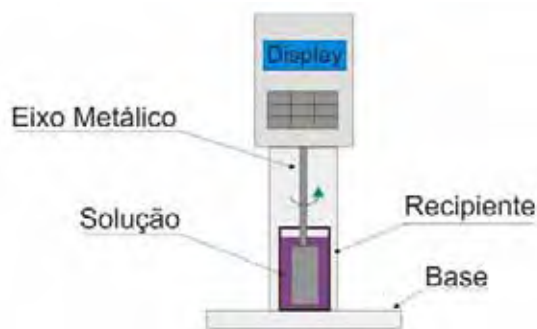


Figura 29: Esquema do aparelho usado para medir a viscosidade da solução^[29].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Medidas de pH

Foram produzidas cinco soluções, sendo uma a padrão, ou seja, sem dopagem, e as outras quatro soluções dopadas com 5, 10, 15 e 20% de Ag, as quais foram nomeadas como 3A a 3E, respectivamente. Depois da síntese da solução precursora, foram feitas as medidas de pH, e os resultados encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3: Medidas do pH das soluções precursoras com e sem dopante.

Amostra	% Ag	pH ($\pm 0,05$)	Temperatura ($\pm 0,2^{\circ}\text{C}$)
3A	0	9,22	32,4
3B	5	9,28	28,3
3C	10	9,33	29,2
3D	15	9,34	29,0
3E	20	9,40	30,3

As medidas foram realizadas próximas à temperatura ambiente. Nota-se que todas as amostras estão a um pH básico, pois a solução fica em um equilíbrio maior a essa faixa de pH. O pH variou em torno de $(9,3 \pm 0,1)$, mantendo-se assim a estabilidade de modo a conseguir efetuar todas as deposições.

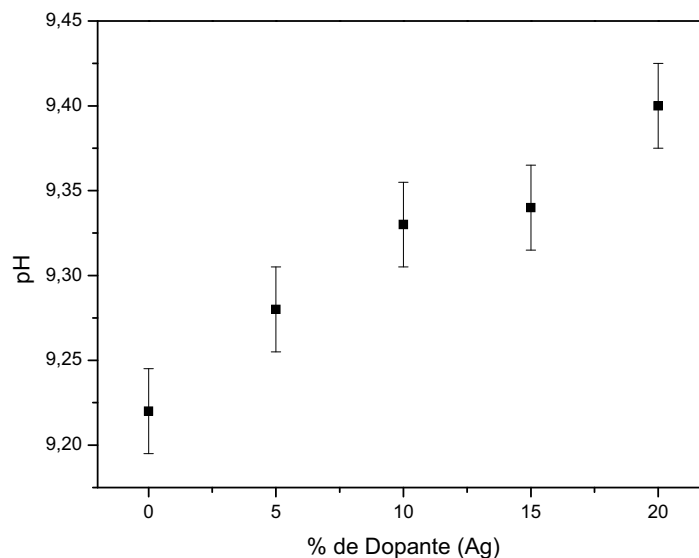


Figura 30: Gráfico do pH medido na solução precursora pela porcentagem de dopante adicionado a solução.

Pela Figura 30 nota-se que, com o aumento da porcentagem de dopante, a solução precursora teve um aumento do pH desenvolvendo uma equação do tipo $pH = 9 - 0,35e^{\left(\frac{-\%D}{30,81}\right)}$, mostrando que a partir de uma certa porcentagem de dopante os valores de pH das amostras irão estabilizar. Essas variações podem ser devidas a maior quantidade de hidróxido de amônia acrescido a solução para a dissolução do cianeto de Ag, pois quanto maior a quantidade de Ag ocorre a formação de mais cianeto, conseqüentemente foi utilizado um maior volume de hidróxido de amônia que é básico.

5.2 Medidas de Densidade

Na Tabela 4, pode-se observar o comportamento da densidade em função da porcentagem de dopante utilizado na solução precursora.

Tabela 4: Densidade medida da solução precursora

Amostra	Densidade ($\pm 0,1$ g/ml)
3A	1,3
3B	1,2
3C	1,2
3D	1,2
3E	1,3

Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, e é fácil notar que todas as soluções apresentaram densidades aproximadamente iguais proporcionando assim um alto grau de reprodutibilidade das mesmas, pois todas as medidas, tanto de peso quanto volumétrica foram feitas com precisão. Esperava-se que a densidade da solução precursora aumentasse com a quantidade de Ag adicionada, mas não ocorreu, provavelmente devido aos equipamentos utilizados para a medição não serem tão precisos para medir pequenas quantidades.

5.3 Medida de Viscosidade

Foram realizadas as medidas de viscosidade na solução precursora, onde os resultados obtidos são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores da viscosidade das soluções precursoras ($\pm 1,5$ %cP).

Amostra 3A (27,2 \pm 0,1) $^{\circ}$ C		Amostra 3B (25,8 \pm 0,1) $^{\circ}$ C		Amostra 3C (24,5 \pm 0,1) $^{\circ}$ C		Amostra 3D (25,6 \pm 0,1) $^{\circ}$ C		Amostra 3E (25,6 \pm 0,1) $^{\circ}$ C	
RPM	CP	RPM	CP	RPM	CP	RPM	CP	RPM	CP
12	370	20	151	20	250	20	270	12	325
20	380	30	144	30	260	30	280	20	300
30	378	60	142	50	255	50	284	30	327
50	380	100	141	60	267	60	277	50	309
Média	377	---	145	---	258	---	278	---	315
Desvio Padrão	8		8		13		10		22

As medidas de viscosidade foram efetuadas a diferentes velocidades de rotação, pois para cada faixa de viscosidade temos uma rotação em que se obtêm resultados mais coerentes, a partir disso calculou-se a média dos valores, excluindo-se os valores de viscosidade que desviavam muito da média. As viscosidades variaram pouco de solução para solução, notando-se que para as amostras dopadas houve um aumento da viscosidade com o aumento da massa de Ag. Observou também que a amostra que mais variou sua viscosidade durante as medidas foi a amostra 3E, pois demonstrou o maior desvio padrão entre as amostras.

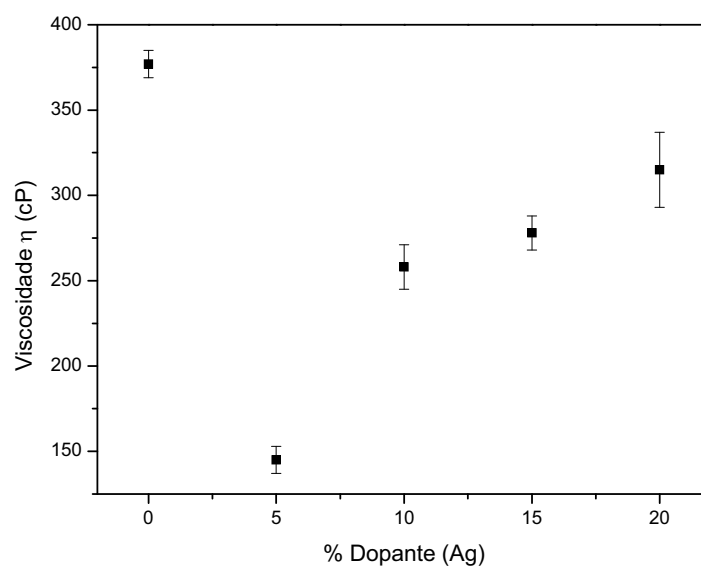


Figura 31: Gráfico da viscosidade da solução precursora pela porcentagem de dopante

Pela Figura 31 nota-se que a amostra sem dopagem apresentou a maior viscosidade e para a amostra dopada com 5% ocorreu uma queda acentuada da mesma, passando por um mínimo, mas as viscosidades aumentaram com a porcentagem de Ag adicionada, apresentando uma equação do tipo $Vis = 317,37 - 441,12.e^{\left(-\%D/5,28\right)}$, para soluções menos viscosa propicia filmes mais finos e com menores trincas como mostrado pelas medias a frente.

5.4 Medidas de Espessura

Foram efetuadas as medidas de espessura dos filmes, aonde se obteve os resultados mostrados na tabela 6.

Tabela 6: Medida de espessura dos filmes

	Amostra				
	3A (±0,005)µm	3B (±0,005)µm	3C (±0,005)µm	3D (±0,005)µm	3E (±0,005)µm
Ponto 1	6,360	9,070	9,150	11,800	8,320
Ponto 2	7,510	10,410	7,910	26,950	4,540
Ponto 3	6,770	19,950	10,090	17,890	6,620
Ponto 4	9,530	9,860	10,100	21,870	6,280
Ponto 5	9,440	2,030	10,180	12,610	4,510
Ponto 6	6,140	7,770	11,090	16,380	6,460
Ponto 7	6,840	12,040	11,830	17,870	4,650
Ponto 8	7,050	11,240	9,550	12,020	5,300
Ponto 9	6,830	7,650	8,150	19,840	14,560
Ponto 10	9,990	10,110	9,750	11,910	6,230
Média	7,646	9,213	9,780	16,314	5,747
Desvio Padrão	4,317	8,854	3,589	11,901	3,769

Nota-se que as amostras apresentaram espessuras entre 5,747µm(3E) e 16,314µm(3D) em média. Porém, a amostra 3D apresentou o maior desvio da média, ocasionado, possivelmente, pela velocidade de deposição, onde acarretou na amostra uma menor uniformidade seguida pela 3B. A amostra 3C se mostrou a mais homogênea com desvio padrão menor comparada com as outras amostras.

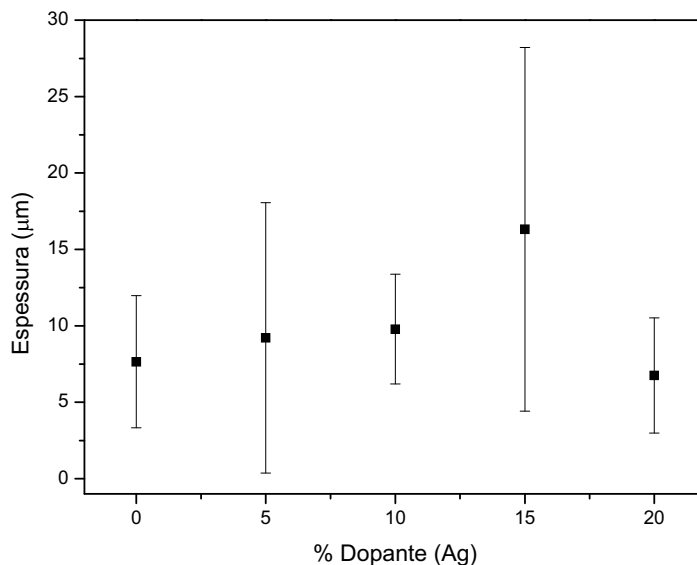


Figura 32: Gráfico da espessura do filme pela porcentagem de dopante

Nota-se na Figura 32 que, a espessura dos filmes aumenta com maior quantidade de Ag até 10%, depois se tem um pico em 15% e logo um decréscimo para a amostra com 20%, mas no geral temos uma equação do tipo $Exp = 7,61 + 0,46.(%D) - 0,02(%D)^2$. Nota-se que o comportamento do gráfico a espessura deveria aumentar, pois a viscosidade aumentou com a porcentagem de Ag; não temos esse comportamento nas medidas devido ao tamanho das trincas e provavelmente as medidas foram feitas sobre as mesmas, dando diferenças enormes entre um ponto e outro obtendo desvios padrões gigantescos.

5.5 Medidas de microscopia óptica

Na Figura 33 pode-se observar algumas micrografias por microscopia óptica de amostras dos filmes com diferentes porcentagens de dopante.

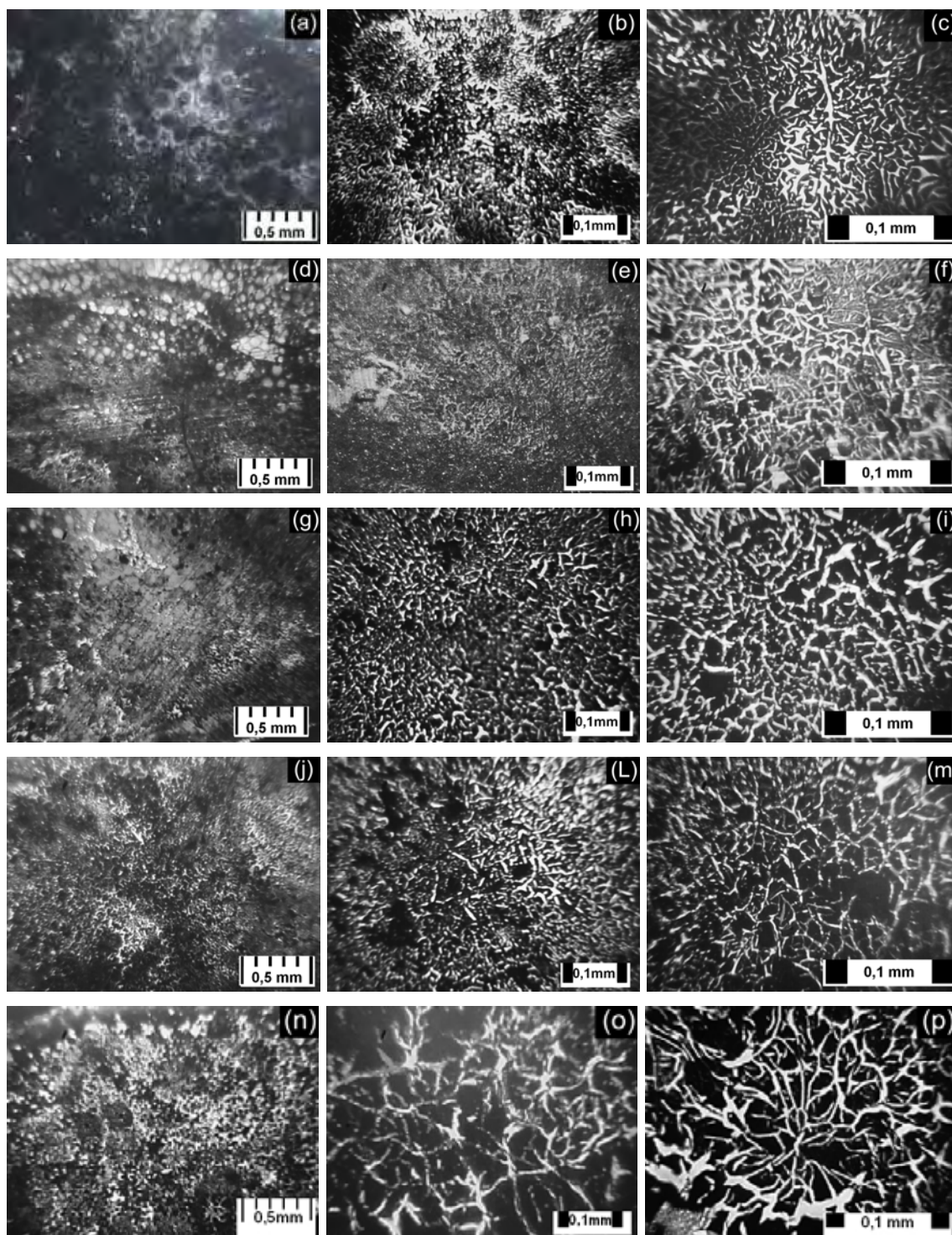


Figura 33: Micrografias ópticas das amostras 3A (a), (b) e (c); 3B (d), (e) e (f); 3C (g), (h) e (i); 3D (j), (l) e (m) e 3E (n),(o) e (p) com aumentos de 3,2; 12,5 e 25 vezes, respectivamente.

As medidas de M.O. foram feitas com diferentes aumentos, ou seja, X3,2, X12,5 e X25. Para os aumentos de X3,2 analisou-se uma área de $3,76\text{mm}^2$ ilustrado nas figuras (a), (d), (g), (j) e (n), já para um aumento de X12,5 foi analisada uma área de $0,24\text{mm}^2$, como ilustrado nas Figuras (b), (e), (h), (L) e

(o), por fim, usando um aumento de X25 analisou-se uma área de $0,065\text{mm}^2$, como ilustrado nas figuras (c), (f), (i), (m) e (p). Para aumentos de X3,2, nota-se que a solução não ficou distribuída uniformemente no substrato para todas as amostras, possivelmente devido a limpeza do substrato ou velocidade de deposição. Analisando as Figuras com aumento de X12,5 percebe-se uma grande quantidade de trincas no material como pode ser melhor observado com aumento de X25. Comparando-se as imagens, pode-se sugerir que com o aumento de Ag as amostras têm menos trincas, mas de tamanho maior. No entanto, nas amostras com menor porcentagem de prata têm-se maior quantidade de trincas, porém de menor tamanho. Outra possível explicação para as trincas pode estar associada à troca do Etileno Diamina pelo Hidróxido de Amônia, pois em trabalhos anteriores onde foi utilizado Etileno Diamina, não foi observado o aparecimento de trincas nas amostras^[29].

5.6 Medidas Elétricas

Os resultados obtidos nas medidas da Resistência Normalizada (130 K) em função da Temperatura das amostras 3A, 3B, 3C, 3D e 3E, estão apresentados na Figura 34.

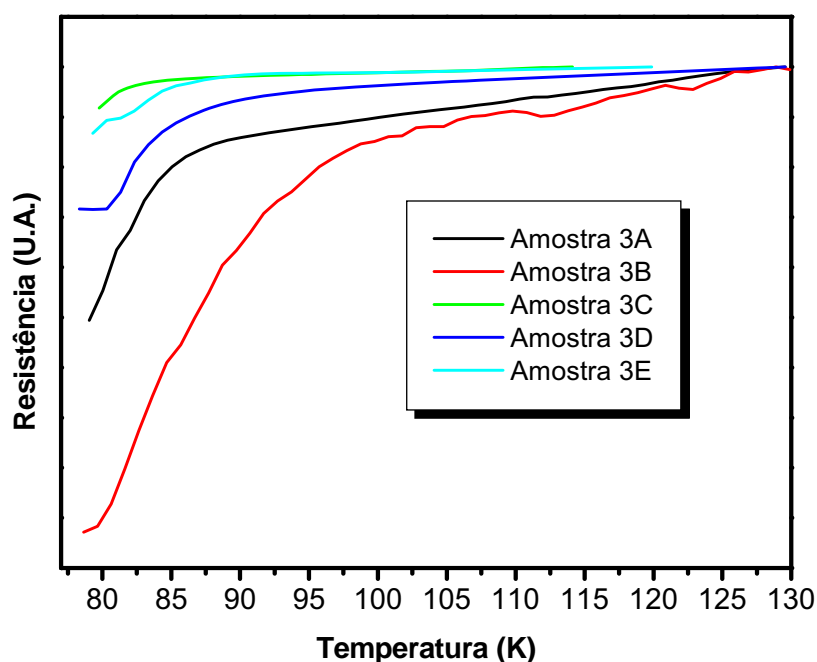


Figura 34: Gráfico da resistência normalizada em função da temperatura de todas as amostras.

De maneira geral, o gráfico caracteriza o comportamento de um supercondutor para todas as amostras tendo sua T_c em torno de $(80\pm 1)K$ indicando um predomínio da fase 2212 (80K), pois não foi observada nenhuma queda apreciável em 110K que é característico da fase 2223. As amostras têm um comportamento ôhmico entre 250K e 130K, e suas resistências à temperatura ambiente ficam em torno de 5000Ω .

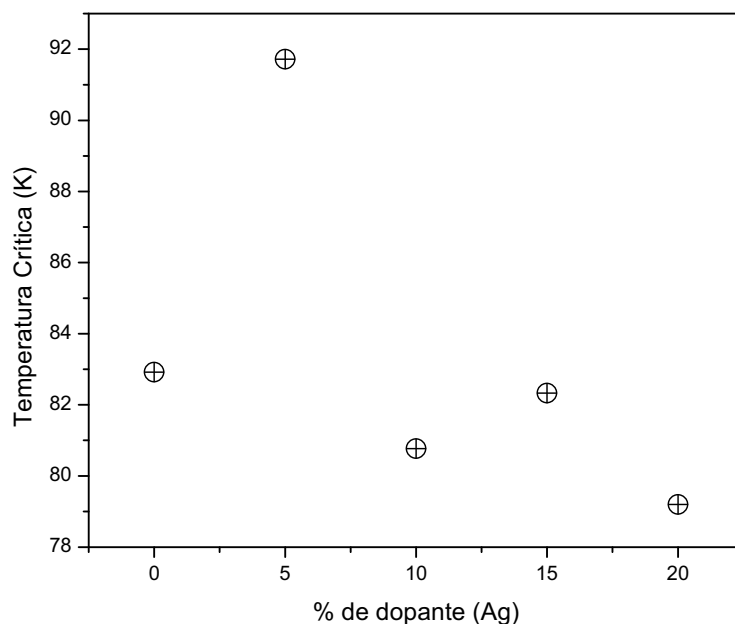


Figura 35: Gráfico de T_c em função da porcentagem de dopante

Analisando a Figura 35 pode-se perceber que a amostra 3B apresentou a maior temperatura crítica – $T_c=92K$ para o estado supercondutor, em comparação com outras amostras, seguida pelas amostras 3A e 3D – $T_c=82K$ e por fim a mais baixa temperatura as amostras 3C e 3E – $T_c=80K$, onde os valores da temperatura crítica foram obtidos pelo método da derivada^[29](Ver apêndice).

Para determinar a densidade de corrente crítica, primeiro foram feitas as medidas da corrente crítica (I_c), aplicando uma corrente elétrica na amostra e lida a tensão na temperatura de 78K, onde se procurou observar um aumento exponencial da tensão. O método utilizado para calcular a corrente crítica a partir do gráfico da tensão medida pela corrente aplicada, foi realizada da seguinte maneira: o gráfico tem um comportamento exponencial, então

extrapolamos a reta de decaimento até a linha da corrente, e foi observado o ponto de corte, assim apontando a corrente crítica característica do material, os resultados são mostrados na Figura 36.

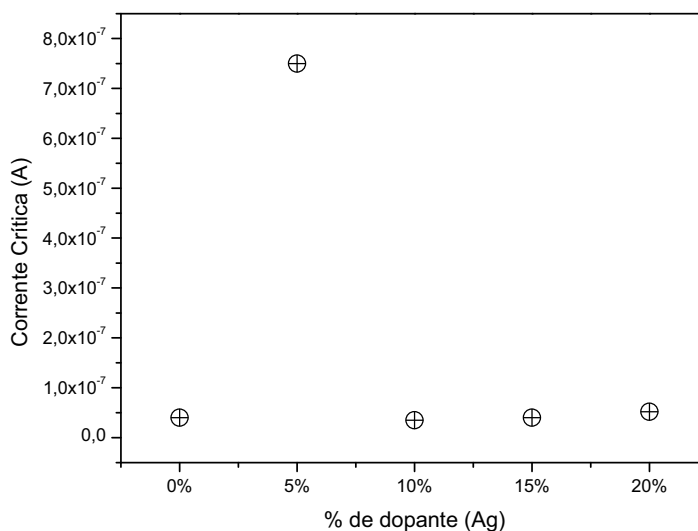


Figura 36: Gráfico da corrente crítica pela porcentagem de dopante a 78K

Para a determinação da densidade de corrente crítica, foram medidas a espessura e largura do filme, onde se obteve a secção transversal, com isso chegamos aos resultados apresentados na Figura 37.

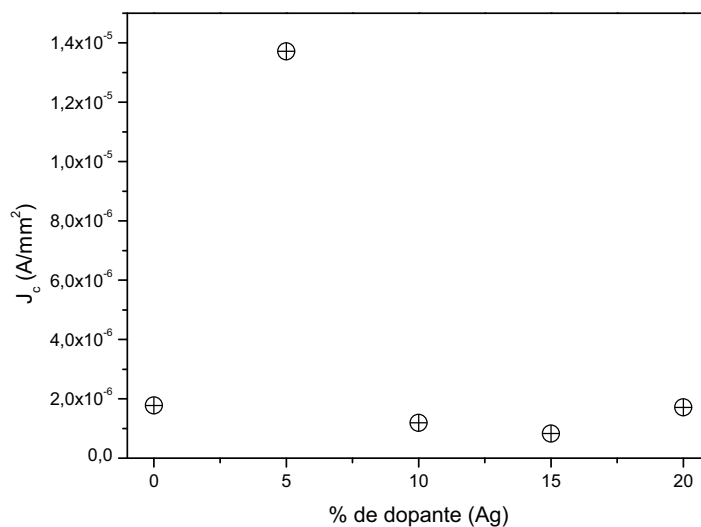


Figura 37: Gráfico da densidade de corrente em função da porcentagem de dopante a 78K.

As medidas de densidade de corrente crítica também mostraram um pico para amostra com 5% de Ag, e para as outras amostras não houve nenhuma mudança significativa, indicando uma certa relação com os resultados encontrados na literatura, onde os mesmos explicam que a prata forma uma fase líquida entre os grãos de BPSCCO, facilitando assim conectividade entre os grãos, possibilitando menores perdas dos pares de Cooper durante a passagem de um grão para outro. Mas à medida que se aumenta a quantidade de prata obtém-se um volume muito grande da mesma; como a Ag não assume o estado supercondutor em nenhuma temperatura, tem-se que ao invés de ajudar a condução a prata não influencia na condução em filmes finos.

5.7 Análise de Difractometria de raios-X

Depois dos filmes serem caracterizados como supercondutores foram feitas as medidas de Difractometria de raios-X nos filmes e, tais resultados podem ser observa-se na Figura 38.

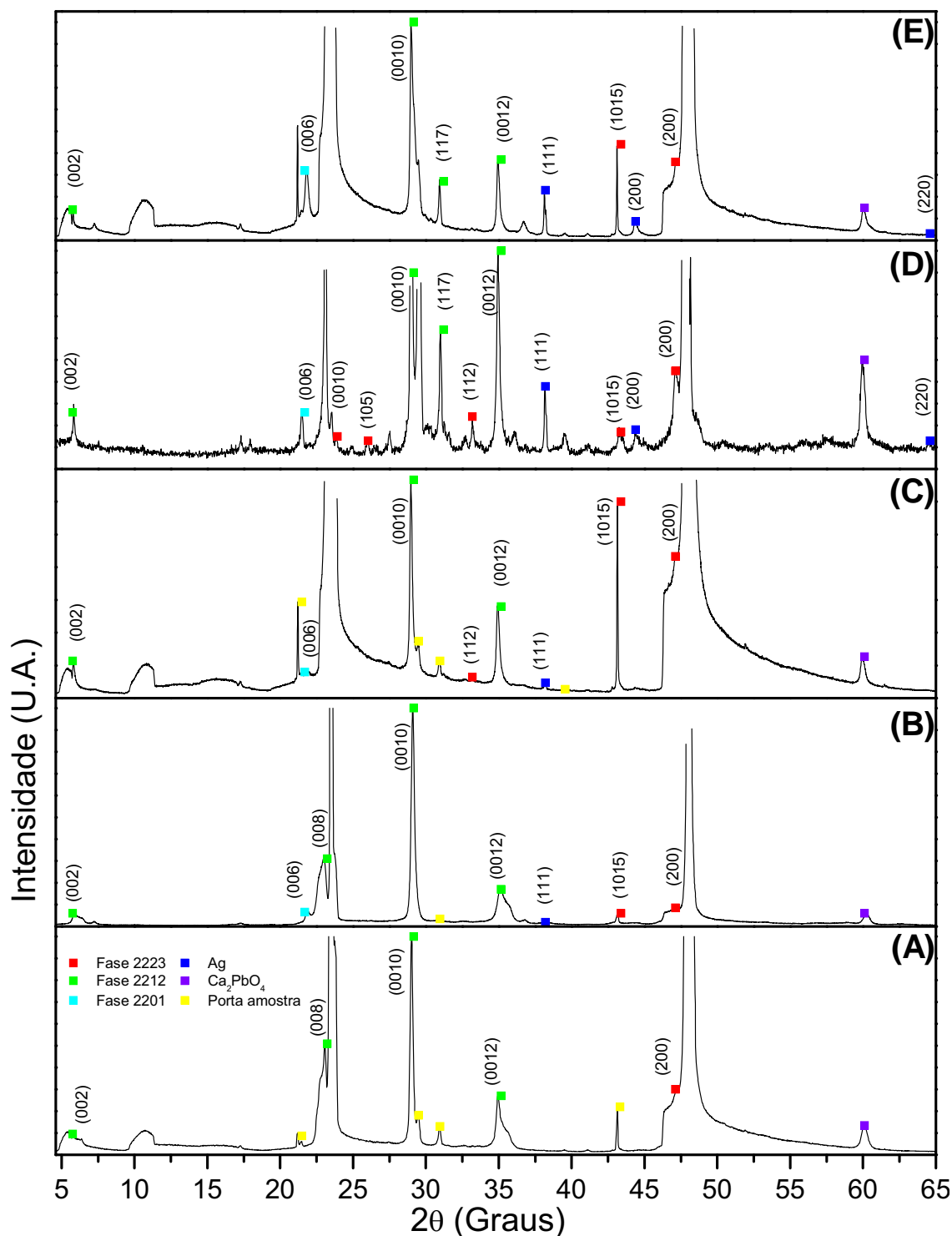


Figura 38: Difratoograma de raios-X dos filmes 3A(A), 3B(B), 3C(C), 3D(D) e 3E(E) com respectiva indexação dos picos cristalográficos.

Os difratogramas foram normalizados pelo pico de $29,16^\circ$ que está associado aos planos (0010) da fase 2212. Pode-se perceber que a maior parte dos picos do difratograma corresponde a fase 2212, mas também encontra-se alguns picos de outras fases, tais como, 2223 e 2201, mas em menor intensidade e

quantidade. Também se têm os picos da prata nos difratogramas da amostra 3B, 3C, 3D e 3E, confirmando a presença da prata nas amostras e o aumento nas intensidades dos picos das amostras com aumento das respectivas dopagens. Existe, porém, uma exceção no caso da amostra 3D, provavelmente pelo fato do filme da amostra 3D ser mais espesso em relação aos outros, como relatado nas medidas de espessura. Convém salientar que, temos também um grande número de planos cristalográficos com relação a direção (001) da fase 2212, e (200) da 2223, predominando assim um elevado grau de cristalização na direção (001) para a fase 2212. Nota-se que as amostras dopadas apresentaram fases 2201, enquanto a amostra com 0% de Ag não apresentou nenhum pico, mostrando assim que quando a amostra é dopada propicia a formação da fase 2201. Provavelmente tem-se a formação da fase 2212 devido a adição da prata que possui a temperatura de fusão maior que o tratamento térmico dos filmes podendo aumentar a formação da fase 2223.

5.8 Medida de EDS

Foram realizadas medidas de EDS em quatro pontos distintos de cada amostra, indicando que os filmes apresentam uma grande homogeneidade entre os pontos medidos, como pode ser visto na Tabela 7.

Tabela 7: Estequiometria calculada pela medida de EDS dos filmes

Amostra 3A					Amostra 3D				
Bi_{2,8}	Pb_{0,2}	Sr_{1,8}	Ca_{1,9}	Cu_{3,4} O_x	Bi_{2,8}	Pb_{0,3}	Sr_{1,9}	Ca_{1,9}	Cu_{2,3} O_x
Bi_{2,8}	Pb_{0,2}	Sr_{1,8}	Ca_{1,9}	Cu_{3,3} O_x	Bi_{2,9}	Pb_{0,2}	Sr_{1,7}	Ca_{1,8}	Cu_{2,6} O_x
Bi_{2,8}	Pb_{0,2}	Sr_{1,8}	Ca₂	Cu_{3,4} O_x	Bi_{2,7}	Pb_{0,2}	Sr_{1,6}	Ca_{1,7}	Cu_{2,7} O_x
Bi_{2,7}	Pb_{0,2}	Sr_{1,8}	Ca₂	Cu_{3,3} O_x	Bi_{2,7}	Pb_{0,3}	Sr_{1,8}	Ca_{1,9}	Cu_{2,6} O_x
Média					Média				
Bi_{2,8}	Pb_{0,2}	Sr_{1,8}	Ca₂	Cu_{3,3} O_x	Bi_{2,8}	Pb_{0,2}	Sr_{1,8}	Ca_{1,8}	Cu_{2,6} O_x
Amostra 3B					Amostra 3E				
Bi₃	Pb_{0,1}	Sr_{2,1}	Ca₂	Cu_{2,8} O_x	Bi_{2,9}	Pb_{0,1}	Sr_{1,4}	Ca_{1,5}	Cu_{2,4} O_x
Bi_{3,2}	Pb_{0,2}	Sr_{1,7}	Ca_{1,7}	Cu_{3,2} O_x	Bi_{2,8}	Pb_{0,1}	Sr_{1,5}	Ca_{1,7}	Cu_{2,2} O_x
Bi₃	Pb_{0,2}	Sr_{2,1}	Ca₂	Cu_{2,9} O_x	Bi_{2,9}	Pb_{0,1}	Sr_{1,4}	Ca_{1,4}	Cu_{2,4} O_x
Bi_{2,9}	Pb_{0,1}	Sr_{2,6}	Ca_{1,7}	Cu_{2,7} O_x	Bi_{2,7}	Pb_{0,1}	Sr_{1,5}	Ca_{1,7}	Cu_{2,2} O_x
Média					Média				
Bi₃	Pb_{0,1}	Sr_{2,1}	Ca_{1,8}	Cu_{2,9} O_x	Bi_{2,8}	Pb_{0,1}	Sr_{1,4}	Ca_{1,6}	Cu_{2,3} O_x
Amostra 3C									
Bi_{2,8}	Pb_{0,3}	Sr_{1,9}	Ca₂	Cu_{2,6} O_x					
Bi_{2,8}	Pb_{0,3}	Sr_{1,8}	Ca_{1,9}	Cu_{2,7} O_x					
Bi_{2,9}	Pb_{0,3}	Sr₂	Ca₂	Cu_{2,5} O_x					
Bi_{2,9}	Pb_{0,3}	Sr_{2,1}	Ca₂	Cu_{2,4} O_x					
Média									
Bi_{2,8}	Pb_{0,3}	Sr₂	Ca₂	Cu_{2,6} O_x					

Na tabela 7, pode-se observar que as amostras apresentaram uma estequiometria próxima a da fase 2223, com um pequeno aumento do Bi. O Pb teve decréscimo em sua estequiometria, provavelmente ocasionado pela temperatura de fusão (327,5°C) estar bem abaixo do tratamento térmico (830°C)

podendo conduzir a evaporação de parte do material. As amostras 3C e 3D apresentaram valores mais próximos da estequiometria esperada, mas já nas outras amostras tem-se uma defasagem muito grande principalmente na amostra 3E. As quantias de Sr e do Ca permaneceram constantes em todas as amostras dentro da estequiometria desejada. No caso do Cu, existe uma defasagem significativa na quantidade esperada para a amostra 3E, enquanto que nas outras amostras os resultados obtidos estão dentro do esperado. Outra provável explicação para o aumento do Bi e perda de Pb, pode estar relacionado a proximidade dos pesos atômicos dos mesmos, interferindo assim um no outro durante as medidas, visto que as medidas foram feitas considerando o mesmo nível energético para ambos, ou seja, a linha "M" cujas energias são de 12,4KeV para o bismuto e 12,3KeV para o chumbo, podendo assim a análise ser errônea com relação a esses dois elementos, fazendo com que parte da composição de Pb fosse transferida para o Bi.

Tabela 8: Cálculo do desvio padrão das medidas de EDS.

	Amostra				
	3A	3B	3C	3D	3E
Bi M	0,5	2,8	0,9	1,5	1,9
Pb M	0,2	0,5	0,5	1,0	0,2
Sr L	0,1	6,3	1,7	2,5	1,1
Ca K	0,3	2,6	0,7	1,4	2,5
Cu K	0,6	3,3	2,2	2,9	1,9
Ag L		0,2	1,3	2,1	1,3

Na Tabela 8, é apresentado os resultados dos cálculos do desvio padrão, notando um alto grau de homogeneidade dos filmes, onde se tem o maior desvio para o Sr na amostra 3B, ainda assim caracterizado muito pequeno.

A partir das medidas de EDS, foram feitos os cálculos para se saber quanto de Ag constava na solução precursora, aonde se chega aos resultados apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Massa de Ag calculada pela medida de EDS dos filmes.

Amostra 3B	
	Massa de Ag (g)
1º ponto	0,00
2º ponto	0,00
3º ponto	0,00
4º ponto	0,00
Média	0,00

Amostra 3C	
	Massa de Ag (g)
1º ponto	0,06
2º ponto	0,09
3º ponto	0,06
4º ponto	0,07
Média± δ	0,07±0,01

Amostra 3D	
	Massa de Ag (g)
1º ponto	0,18
2º ponto	0,19
3º ponto	0,23
4º ponto	0,17
Média± δ	0,20±0,02

Amostra 3E	
	Massa de Ag (g)
1º ponto	0,39
2º ponto	0,40
3º ponto	0,40
4º ponto	0,43
Média± δ	0,41±0,01

Para a amostra 3B foi adicionado 5% de Ag em peso de amostra BPSCCO, como foram produzidos 2,00g de BPSCCO, foram adicionados 0,10g de Ag. Os resultados das medidas indicaram 0,00g de massa de prata. Provavelmente, os pontos que foram analisados não continham Ag, demonstrando distribuição heterogênea da prata nos filmes. Na amostra 3C, onde foram adicionados 0,20g, a medida foi de 0,07g em média tendo uma defasagem de 0,13g, na amostra 3D foram acrescentados 0,30g e nas medidas obteve-se 0,20g, apresentando uma diferença de 0,10g e finalmente na amostra 3E foram acrescentados 0,40g e a resposta das medidas foi de 0,41g, apresentando assim uma diferença desprezível entre a massa adicionada e a medida. Essa defasagem de prata pode ter sido acarretada pela quantidade de Ag adicionada ser muito pequena não estar se espalhando sobre toda a amostra homogeneamente, ou seja, quando é adicionado 5% de Ag tem-se que a quantidade é muito pequena para suprir toda a amostra ficando assim pontos com ausência da mesma, certamente onde foram realizadas as medidas, e já para a amostra com 20% tem-se uma melhor distribuição por toda a amostra, pois a quantidade de Ag adicionada é grande, sendo deste modo presente em todos os pontos medidos.

5.9 Medidas de MEV.

As medidas de MEV foram realizadas com um microscópio da marca Zeiss modelo DMS 960, aplicando uma voltagem de 20 KV, corrente de 74 μ A e uma distância de trabalho de 25 mm.

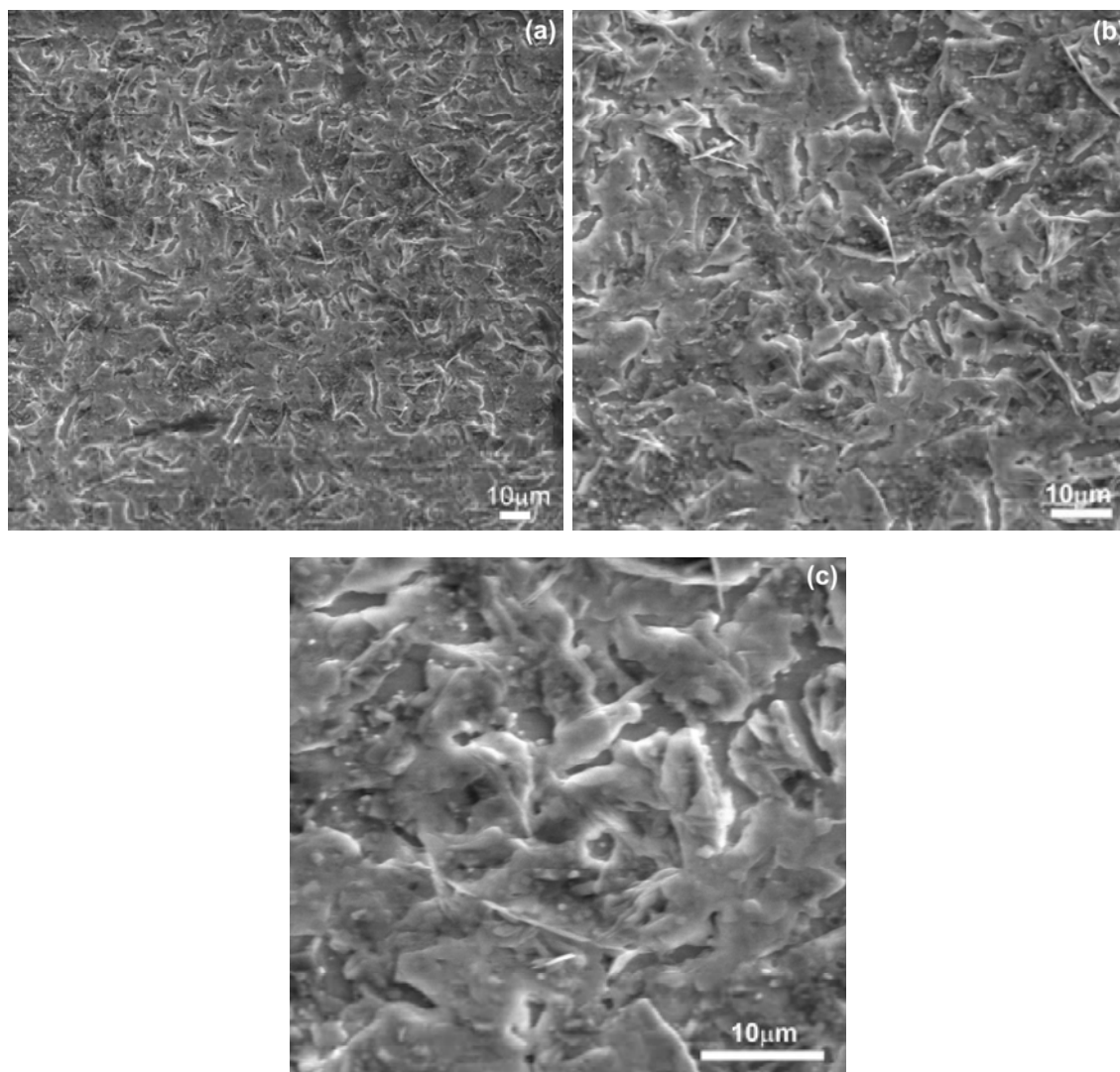


Figura 39: Micrografias da amostra 3A usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.

As micrografias da amostra 3A é ilustrada na Figura 39, nota-se que os grãos de BPSCCO estão bem uniformes e unidos em toda a amostra, facilitando o contato elétrico entre um grão e outro da amostra, proporcionando assim a condução elétrica no estado supercondutor.

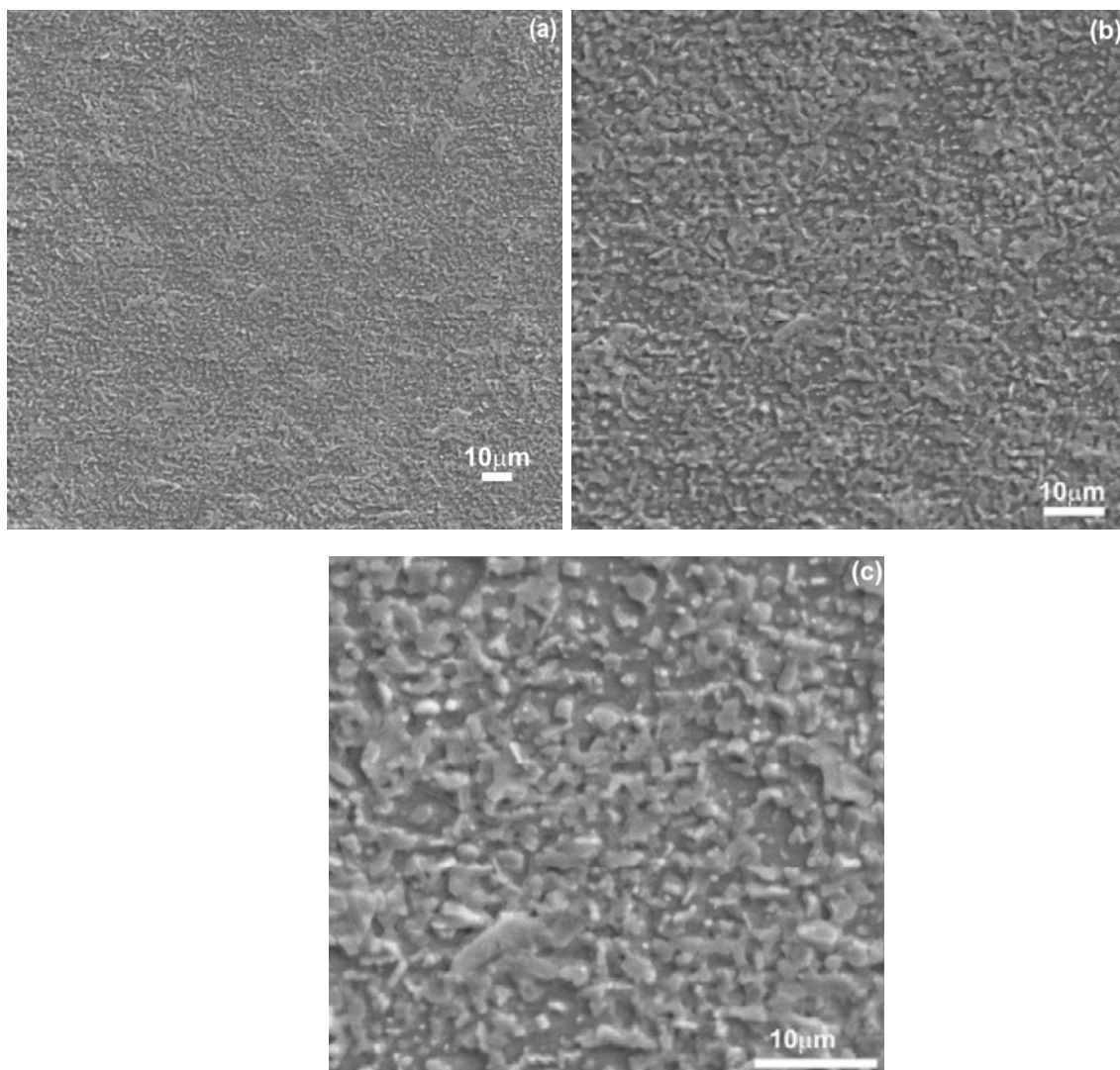


Figura 40: Micrografia da amostra 3B usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.

As micrografias da amostra 3B é ilustrada na Figura 40, pode-se ver grãos de menor tamanho quando comparados à amostra 3A, bem conectados e com homogeneidade dos grãos havendo poucas falhas e bolhas em toda a amostra. Nota-se também que o tamanho dos grãos mudou em relação a amostra 3A, que pode ser devido à adição de prata, onde se obteve os melhores resultados na transição supercondutora e densidade de corrente crítica.

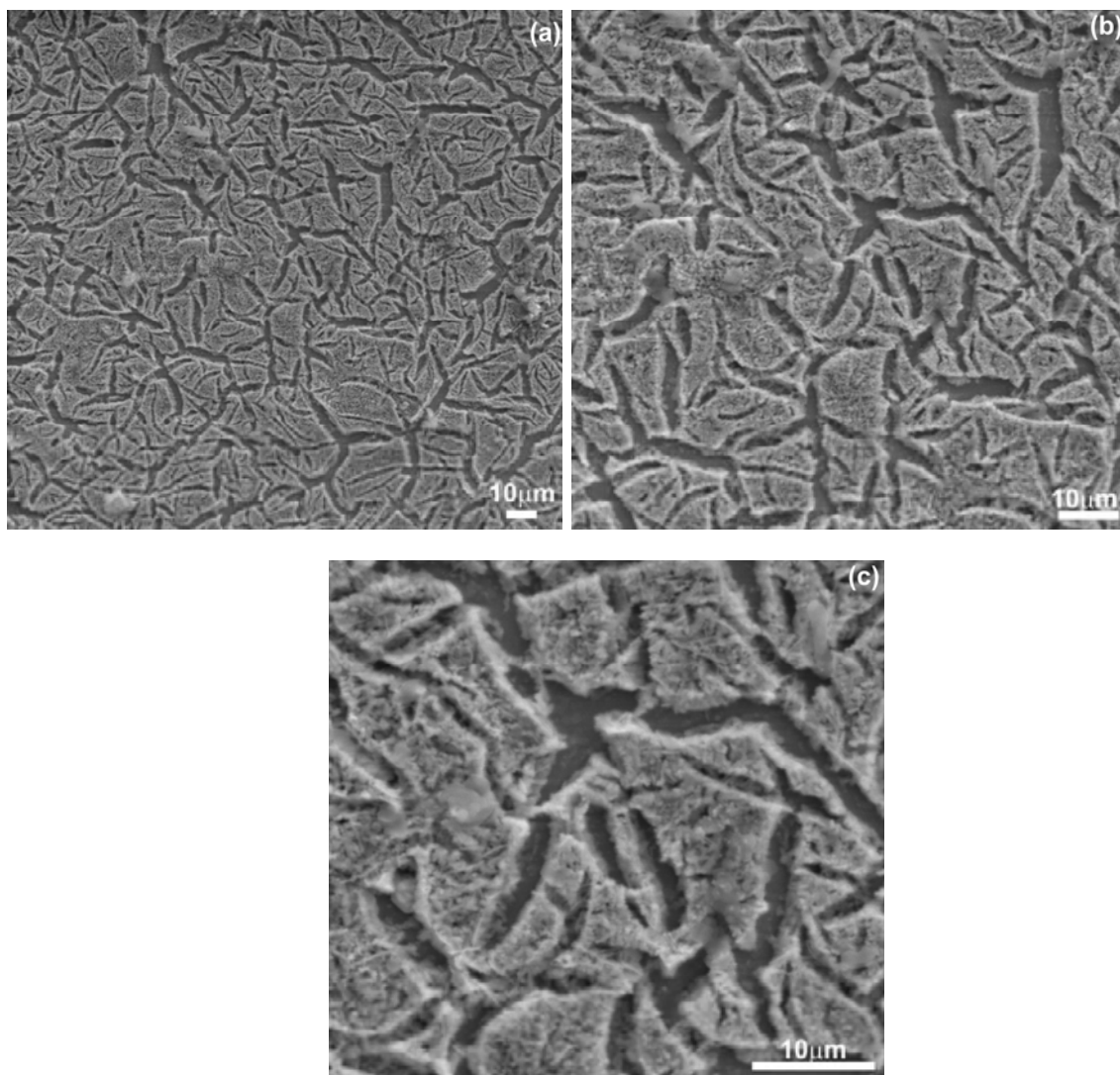


Figura 41: Micrografia da amostra 3C usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.

As micrografias da amostra 3C é ilustrada na Figura 41, mostra que à medida que foi aumentada a porcentagem de Ag para 10% teve uma maior distância entre os grãos do material diminuindo assim o contato elétrico entre os mesmos, conseqüentemente dificultando assim a condução elétrica como observado nas medidas elétricas.

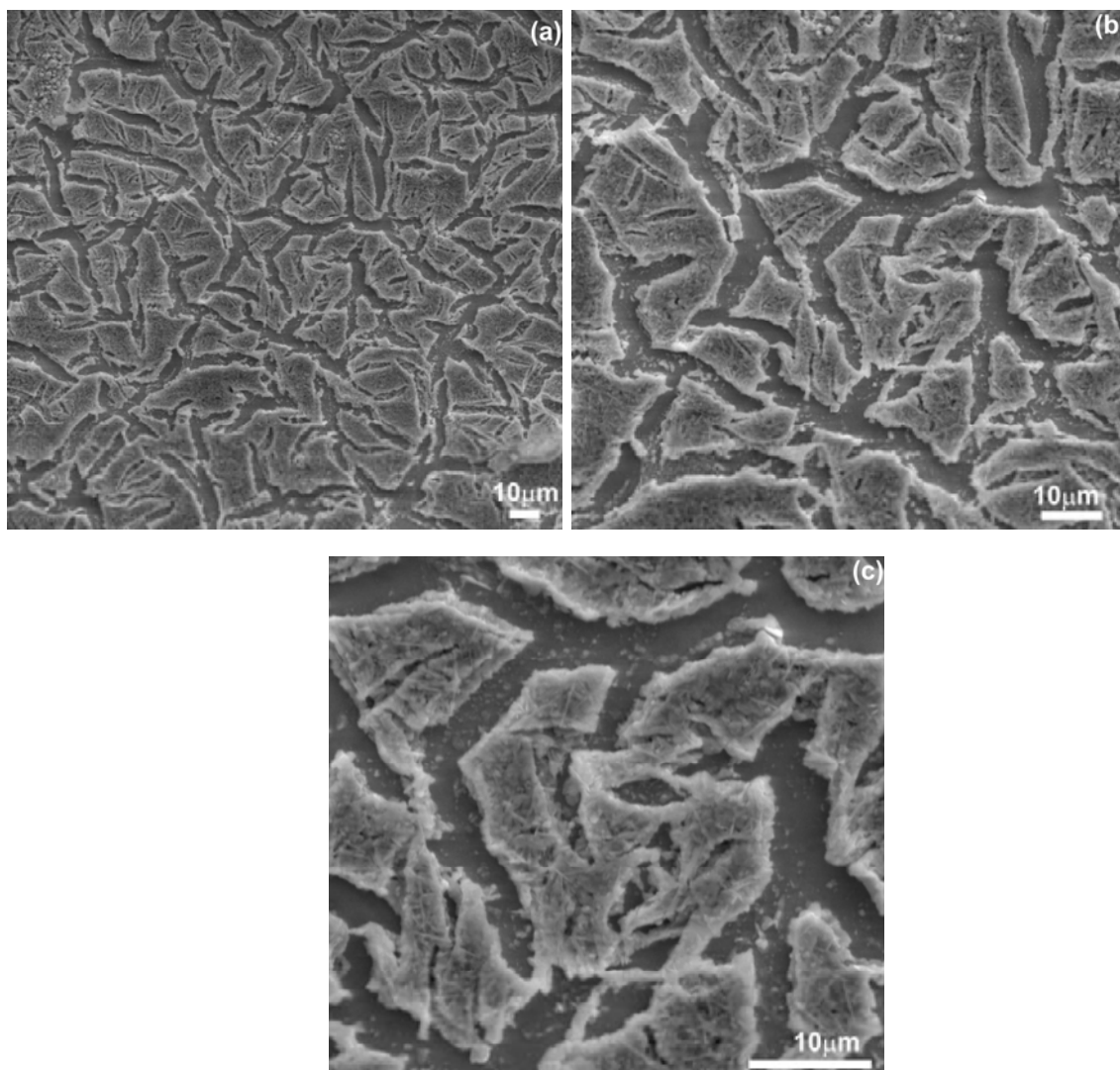


Figura 42: Micrografia da amostra 3D usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.

As micrografias da amostra 3D é ilustrada na Figura 42, nota-se que houve um maior espaçamento entre os grãos do que aquele observado na amostra 3C, dificultando ainda mais os contatos elétricos entre os grãos de BPSCCO e a percolação da corrente elétrica.

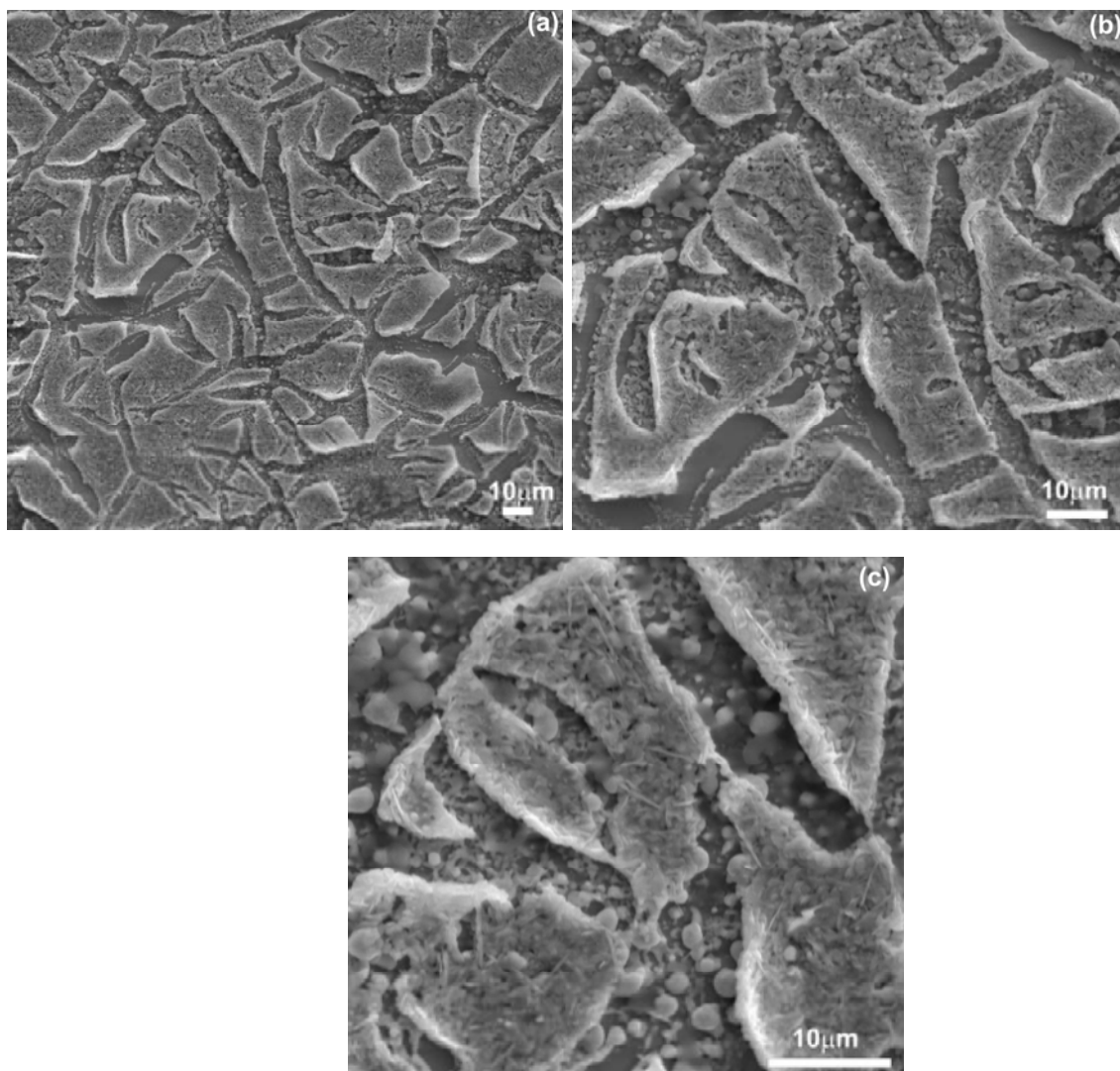


Figura 43: Micrografia da amostra 3E usando diferentes aumentos (a)x500, (b)x1000 e (c)x2000.

As micrografias da amostra 3E é ilustrada na Figura 43, pode-se ver um grande espaçamento entre os grãos, fechando assim a análise, ou seja, à medida que aumenta-se a porcentagem de Ag na composição da solução precursora têm-se espaçamentos maiores entre os grãos que compõem os filmes. Além disso, na amostra 3E nota-se a presença de material entre os grãos, provavelmente pela distancia ser muito grande e promover assim a entrada de material (não identificado durante a análise) entre os grãos.

6. CONCLUSÃO

O trabalho demonstrou-se inovador, pois foi criada uma metodologia de preparo da solução precursora, a caracterização de filmes finos dopados e da dopagem do BPSCCO com prata ainda não observada na literatura até o momento, podendo assim ser de grande impacto e abrir novos horizontes para as pesquisas nessa linha.

As medidas de pH, densidade e viscosidade da solução, demonstraram resultados favoráveis para a deposição pelo método de *dip-coating*, onde se obteve soluções estáveis e homogêneas.

As medidas de espessura dos filmes depositados mostraram que a viscosidade das soluções foram adequadas para obtenção de filmes da ordem de μm .

A Microscopia Óptica evidenciou que com o aumento de Ag nas amostras obteve-se um menor número de trincas, mas de maior tamanho.

Caracterizações elétricas comprovaram que com a dopagem de 5% de Ag obteve-se maior temperatura crítica e densidade de corrente crítica, comparáveis com as medidas relatadas pela literatura.

Difratometria de raios-X indicou que a fase 2212 foi a predominante nos filmes e que existe uma alta cristalinidade do plano (001).

As medidas de EDS indicaram quantidades ideais de materiais para a obtenção da fase 2223, mas não foi observada essa formação pelas medidas de raios-x e elétricas, provavelmente pela metodologia de tratamento térmico não serem ideais para essa obtenção. Por fim, as medidas comprovaram a presença de Ag, mas com defasagem, demonstrando filmes heterogêneos em relação à Ag.

Micrografias de MEV indicaram que, com aumento de dopante nos filmes, obteve-se trincas de maior tamanho nas amostras, com exceção da amostra com 5% de dopante, onde obteve-se grãos menores e bem conectados concordando assim com as medidas de M.O. e elétricas também.

O presente trabalho é de grande importância, pois desenvolveu-se uma metodologia para obtenção de filmes com grande capacidade de transporte de corrente elétrica e com baixo custo de produção comparada com outros processos, podendo assim ser utilizada para produção de vários equipamentos

e dispositivos que devem ocupar espaços muito pequenos como em supercomputadores, na medicina, em SQUIDs e outras aplicações.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros pode ser feito:

- a diminuição das trincas nos filmes
- aprimoramento do tratamento térmico para a obtenção da fase 2223
- caracterização do material que se acumulou entre os grãos da amostra 3E
- estudo de cinética química para a produção da solução precursora
- realizar medidas de Espectroscopia de Absorção Atômica para a caracterização de quantidades de materiais da solução.
- estudar os efeitos para a dopagem acima de 20% de Ag
- executar o mapeamento dos filmes
- medidas de campo magnético crítico
- estudar o comportamento elétrico a mais baixas temperaturas
- fazer circuitos supercondutores com amostras BPSCCO dopados com Ag, realizar os estudos do comportamento desse material em circuitos

8. REFERÊNCIAS

- 1 OSTERMANN, F.; FERREIRA, L. M.; CAVALCANTI, C. J. HOLANDA. Tópicos de física contemporânea no ensino médio: um texto para professores sobre condutividade. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Porto Alegre, v. 20, n. 3, p.270-288, set. 1998.
- 2 CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to superconductivity and high-Tc materials**. Grenoble: World Scientific, 1992. 249 p.
- 3 SCHRIEFFER, J. R.; BROOKS, J. S. **Handbook of high-temperature superconductivity: theory and experiment**. New York: Springer, 2006. 615 p.
- 4 PARINOV, I. A. **Microstructure and properties of high-temperature superconductors**. Berlin: Springer, 2007.
- 5 COSTA, C. M.; SANTOS, W. M. S.; LUIZ, A. M. Supercondutores: aplicações das junções Josephson na eletrônica. In: ENCONTRO DE PESQUISA EM ENSINO DE FÍSICA, n. 9, 2004, Jaboticatubas. **Física, comunicação e cultura**. Jaboticatubas: SBF, 2004. p.1-14.
- 6 TINKHAM, M. et al. **Introduction to superconductivity**. Harvard: Mcgraw-hill Book Company, 1975. 296 p.
- 7 CARVALHO, C. L. **Preparação e caracterização de supercondutores BSCCO em forma de filmes e cerâmicas obtidos por precursores poliméricos**. 1999. 113 f. Tese (Doutorado) - Departamento de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.
- 8 ECK, J. Superconductors. (s.l.:s.n., 2000?). Disponível em: <<http://superconductors.org/>>. Acessado em: 14 ago. 2007.

9 BRANÍCIO, P. S. Introdução à supercondutividade, suas aplicações e a mini-revolução provocada pela redescoberta do MgB₂: uma abordagem didática. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Carlos, v. 23, n. 4, p.381-390, 29 out. 2001.

10 FREIRE C. Seara da ciência. (s.l.:s.n., 2000?). Disponível em: <<http://www.seara.ufc.br/>>. Acessado em: 14 ago. 2007.

11 HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of physics**. 7. ed. Danvers: Wiley, 2005. 1050 p.

12 LIN, P. A.; CHI, C. C.; ROSENSTEIN, B. Critical current of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-δ}. **IEEE Transactions On Applied Superconductivity**, Tallahassee, v. 17, n. 2, p.3564-3568, jun. 2007.

13 CLEM, J. R.; BUMBLE, B.; RAIDER, S. I. Ambegaokar-Baratoff-Ginzburg-Landau, crossover effects on the critical current density of granular superconductors. **Physical Review B**, New York, v. 35, n. 13, p.6637-6642, 01 maio 1987.

14 CAN superconductors. (s.l.:s.n., 2000?). Disponível em: <<http://www.can-superconductors.com/products/current-leads/>>. Acessado em: 14 ago. 2007.

15 MOTTA, E. S. **Simulação termo-eletromagnética de tubo supercondutor para um limitador de corrente**. 2007. 103 f. Dissertação (Mestre) – Departamento de Engenharia Elétrica - Coppe, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

16 ELSCHNER, S.; BREUER, F.; WOLF, A. Characterization of BSCCO 2212 bulk material for resistive current limiters. **IEEE Transactions On Applied Superconductivity**, Tallahassee, v. 11, n. 1, p.2507-2510, 01 mar. 2001.

17 TUDE, E. Técnicas de dopagem. (s.l.: s.n., 2000?). Disponível em: <http://www.teleco.com.br/tutoriais/tutorialsemicon/pagina_4.asp>.

Acessado em: 14 ago. 2007.

18 LEGNANI, C. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos supramoleculares.** 2006. 213 f. Tese (Doutor) - Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

19 SHOUSHARI, M. Z.; BAHRAMI, A.; FARBOD, M. The effect of silver doping on the critical current density of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic superconductor. **Journal Of Physics C: Solid State Physics**, Ahvaz, v. 3, n. 9, p.2994-2998, 28 jul. 2006

20 KARACA, I; ÇELEBI, S; A VARILCI. Effect of Ag₂O addition on the intergranular properties of the superconducting Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system. **Superconductor Science And Technology**, Nigde, v. 16, n. , p.100-104, 10 dez. 2002.

21 TAKANO, M.; TAKADA, J.; ODA, K. High-T_c phase promoted and stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O system. **The Japan Society Of Applied Physics**, Okayama, v. 27, n. , p.L1041-L1043, 24 mar. 1988.

22 KANAI, T; KAMO, T; MATSUDA, S. Dopant effects on the superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Japanese Journal Of Applied Physics**, Tokyo, v. 28, n. 4, p.L551-L554, 01 abr. 1989.

23 OWENS, F. J.; IQBAL, Z.; ZAKHIDOV, A. A. Paramagnetic resonance of Cu²⁺ defects in mixed n = 2 and n = 3 phase Bi_{1.5}Pb_{0.5}Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} superconductor. **Physica C: superconductivity and its applications**, New York, v. 174, n. 4-6, p.309-315, mar. 1991.

24 GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p.639-647, 01 ago. 2002.

25 BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000. 20 p.

26 MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1997. 97 p.

27 CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. Massachusetts: Addison-wesley Publishing Company, 1967. 514 p.

28 KLUG, H.; ALEXANDER, L. **X-Ray powder procedures**. 2. ed. New York: Wiley, 1954. 923 p.

29 PERUZZI, R. O. **Preparação e caracterização de filmes supercondutores do sistema BSCCO**. 2006. 94 f. Dissertação (Mestre) - Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.

29 POOLE, C. P.; DATTA, T.; FARACH, H. A. **Copper oxide superconductors**. New York: Wiley, 1988. 289 p.

APÊNDICE

Tem-se várias técnicas para determinar T_c a partir das medidas de quatro pontas e por esse motivo, torna-se necessário esclarecer o método adotado.

Obtido o gráfico da resistência pela temperatura foi feita sua derivada utilizando programa computacional como mostrado na Figura 44.

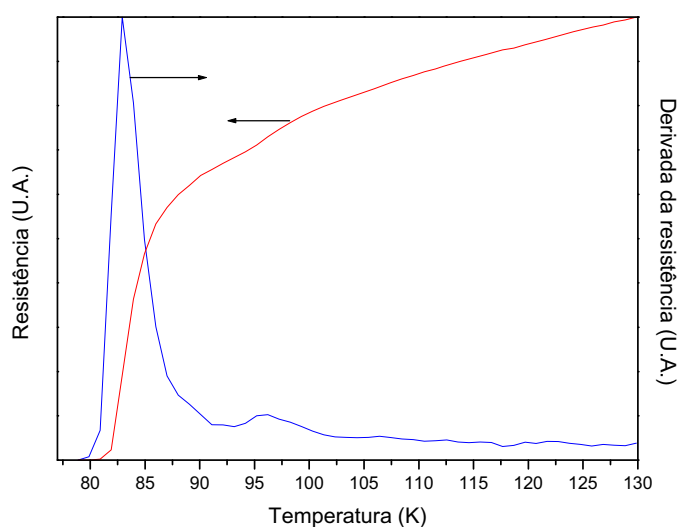


Figura 44: Gráfico da resistência e a derivada da resistência pela temperatura para a amostra 3A.

De posse dos gráficos que apresentam a derivada da resistência elétrica em função da temperatura, como ilustra a Figura 45, três pontos diferentes são definidos T_c^{on} (onset), T_c^{mid} (midpoint) e T_c^{off} (offset), aos quais podemos associar a transição supercondutora^[29].

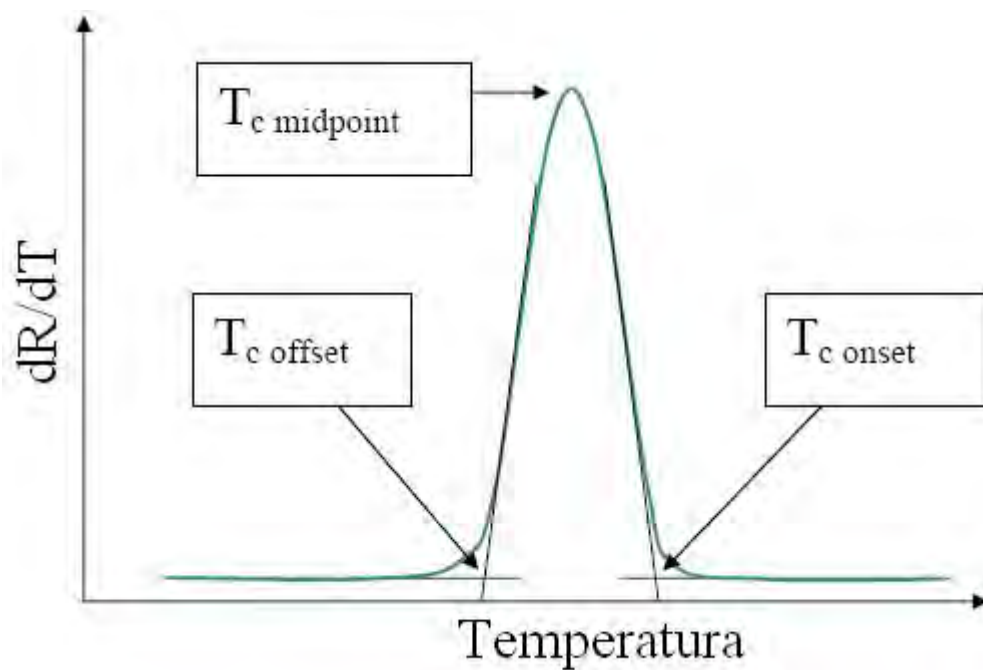


Figura 45: Ilustração do método utilizado para caracterização da temperatura crítica

A partir da figura 45 vemos que mediante ajuste na curva representada pela derivada da resistência pode-se determinar T_c^{on} e T_c^{off} , sendo que o ponto máximo é definido pelo T_c^{mid} onde foi adotado como a T_c característica.