



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

VIVIAN DELMUTE RODRIGUES

**EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO NA OBTENÇÃO DA FASE
2223 EM AMOSTRAS DE BSCCO COM E SEM SUBSTITUIÇÃO**

Ilha Solteira

2015

VIVIAN DELMUTE RODRIGUES

EFEITOS DO TRATAMENTO TÉRMICO NA OBTENÇÃO DA
FASE 2223 EM AMOSTRAS DE BSCCO COM E SEM
SUBSTITUIÇÃO

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia – UNESP – Campus de Ilha Solteira, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais. Área de conhecimento: Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Zadorosny

Ilha Solteira

2015

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

- R696e Rodrigues, Vivian Delmute.
 Efeitos do tratamento térmico na obtenção da fase 2223 em amostras de
 BSCCO com e sem substituição / Vivian Delmute Rodrigues. -- Ilha Solteira:
 [s.n.], 2015
 194 f. : il.
- Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia
 de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2015
- Orientador: Rafael Zadorosny
 Inclui bibliografia
1. Física da matéria condensada. 2. Supercondutividade. 3. Tratamento
 térmico. 4. BSCCO.



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

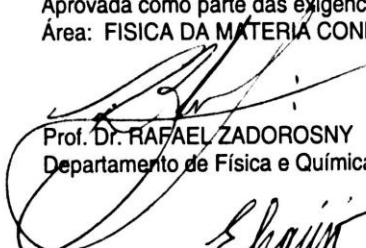
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Efeitos do tratamento térmico na obtenção da fase 2223 em amostras de BSCCO com e sem substituição

AUTORA: VIVIAN DELMUTE RODRIGUES

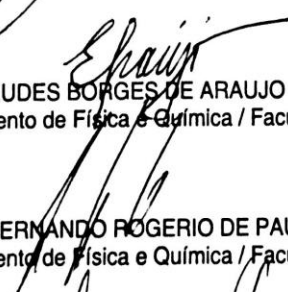
ORIENTADOR: Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY

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



Prof. Dr. RAFAEL ZADOROSNY

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

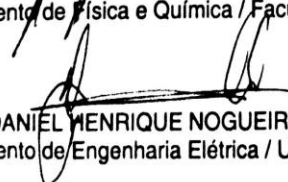


Prof. Dr. EUDES BORGES DE ARAUJO

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. DANIEL HENRIQUE NOGUEIRA DIAS

Departamento de Engenharia Elétrica / Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. RUBENS DE ANDRADE JUNIOR

Departamento de Engenharia Elétrica / Universidade Federal do Rio de Janeiro

Data da realização: 13 de abril de 2015.

Dedico este trabalho aos meus familiares e amigos.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer a Deus por ter me ajudado a não desistir nas horas em que o desânimo e as frustrações se fizeram presentes, além de ter me proporcionado a oportunidade de conhecer e conviver com pessoas que contribuíram e possibilitaram com o meu crescimento profissional e pessoal.

Aos meus pais, Jair Rodrigues e Aparecida de Fátima Delmute Rodrigues, e avó, Encarnação Roldan, pela dedicação, compreensão, amizade, carinho e empenho na minha educação.

Ao meu orientador Prof. Dr. Rafael Zadorosny, pela dedicação, compreensão, comprometimento e apoio durante todo o desenvolvimento do trabalho.

Ao meu irmão, Douglas Delmute Rodrigues, cunhada, Luana Rodrigues, e meus grandes amigos Fabiano Ribeiro, Gisele Marin Matos, Marcio Fernando Vieira de Almeida e Nilson Antônio Amadeu por todos esses anos de amizade, no qual mesmo longe sempre me apoiaram e deram bons conselhos, e sempre me incentivarem a correr atrás dos meus sonhos.

Às minhas amigas e companheiras de um longo tempo de convívio, minha irmãzona de coração Jeane Batista de Carvalho, Regiane Godoy de Lima e Jéssica Marta Nunes, onde tive o prazer de conhecê-las na faculdade e estabelecemos uma amizade que espero que perdure por toda a vida.

Agradecimento à minha grandíssima amiga, Gisele Aparecida de Souza, Elwis Carlos Sartorelli Duarte e João Borges da Silveira pela amizade e apoio. À todo o Grupo de Desenvolvimento e Aplicação de Materiais (GDAM): Alexsander Lourenço Pessoa, Maycon Rotta, Prof. Dr. Claudio Luíz Carvalho e Prof. Dr. Victor Solano Reynoso por toda a ajuda.

Meus agradecimentos aos meus amigos e colegas de trabalho, que utilizaram parte do seu tempo para a realização de medidas de DRX, DTA e TG, Ricardo Hidalgo Santin, Alex Otávio Sanches e Lincon Zadorosny.

Aos meus amigos Alexandre Borges, Atair Carvalho da Silva, Edvan Rodrigues Santos, Felipe Magalhães de Aguiar e à todo o Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais de Ilha Solteira.

Aos professores doutores Fernando Rogério de Paula e Márcia Regina de Moura Aouada pelas sugestões e contribuições dadas para este trabalho na defesa de qualificação.

Aos técnicos de laboratório Mário Pinto Carneiro Junior, Levi Jacinto Vieira Júnior, Gilberto Antônio de Brito e Élton José de Souza, por toda a colaboração.

Aos funcionários da Seção Técnica de Pós Graduação, Onilda Naves de Oliveira Akasaki, Rafael Sordi da Silva, Márcia Regina Nagamachi Chaves, Ailton dos Reis e Graciele Perez Viegas Nizo.

Aos professores doutores que fizeram parte de toda a minha formação acadêmica na graduação e pós-graduação, Darcy Hiroe Fuji Kanda, Éder Pires de Camargo, Edinilton Moraes Cavalcante, Eudes Borges de Araújo, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, João Carlos Silos de Moraes, João Manuel Marques Cordeiro, José Antônio Malmonge, Keizo Yukimitu, Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Luiz Francisco Malmonge, Marcelo Ornaghi Orlandi, Maria Angela de Moraes Cordeiro, Newton Luiz Dias Filho, Noemi Sutil, Victor Solano Reynoso, Walter Katsumi Sakamoto e Washigton L. P. Pacheco de Carvalho.

À CAPES e ao CNPq por todo apoio financeiro.

Tenho a impressão de ter sido uma criança
brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir
uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita
que as outras, enquanto o imenso oceano da
verdade continua misterioso diante de meus olhos”.
Isaac Newton

RESUMO

Um dos fatores ainda pouco tratados na literatura a respeito do sistema supercondutor BSCCO é o processo de dopagem e/ou substituição química da fase 2223. Isto se deve às dificuldades de síntese dessa fase. Neste íterim, no presente trabalho foram feitas análises da influência do tratamento térmico nas propriedades estruturais, elétricas e morfológicas de amostras sem substituição química (BPSCCO) e com substituições de La nos sítios de Sr e de Gd nos sítios de Sr e Ca. Estas foram preparadas de acordo com as composições nominais $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$, para $x=0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$ mol/g; $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$, para $x= 0,25$ e $0,50$ mol/g e $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00}\text{Ca}_{2,00-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$, para $x= 0,25$ e $0,50$ mol/g. Foram efetuadas, ainda, análises térmicas dos exemplares produzidos e a influência dos vários elementos substituintes na obtenção da fase 2223 foi investigada. Os resultados indicaram que as substituições realizadas provocam a degradação das propriedades de supercondução tais como a diminuição da T_c e J_c . Além disso verificou-se o favorecimento da formação da fase 2212 e de fases secundárias quando comparadas à 2223 nas amostras com substituição química. Por outro lado, entre tais amostras, as que apresentaram melhoras nas propriedades estruturais, elétricas e morfológicas (aumento de T_c e melhor conectividade entre os grãos) foram aquelas tratadas em maiores temperaturas. Isso indica que amostras com substituição química podem apresentar boas características supercondutoras se receberem tratamentos térmicos adequados.

Palavras-chaves: BSCCO. Substituição química. Tratamento térmico. Supercondução.

ABSTRACT

One of the issues that is not well studied in the literature is the doping process and/or the chemical substitution in BSCCO-2223. The reasons for that is related to the difficulties to synthesize such phase. Thus, in the present study we carried out analysis of the influence of the heat treatment in samples with and without (BPSCCO) chemical substitutions. The elements used in the substitutions were La in Sr sites and Gd in Sr and Ca sites. The analyzes were focused on the structural, electrical and morphological properties of the materials. The samples were prepared according to the nominal composition $\text{Bi}_{1.60}\text{Pb}_{0.40}\text{Sr}_{2.00-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2.00}\text{Cu}_{3.00}\text{O}_{10+\delta}$, with $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1.00 mol/g, $\text{Bi}_{1.60}\text{Pb}_{0.40}\text{Sr}_{2.00-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{2.00}\text{Cu}_{3.00}\text{O}_{10+\delta}$ with $x = 0.25$ and 0.50 mol/g and $\text{Bi}_{1.60}\text{Pb}_{0.40}\text{Sr}_{2.00}\text{Ca}_{2.00-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{3.00}\text{O}_{10+\delta}$, with $x = 0.25$ and 0.50 mol/g. We also carried out thermal analyzes of the samples, for which the influence of the various substitutions in the obtainment of the 2223 phase were studied. The results indicated that the substitutions allow the deterioration of the superconducting properties, such as a decrease in the T_c and J_c , as well as the formation of 2212 and secondary phases when compared to the 2223 phase. On the other hand, processes with different heat treatments lead to improvements in the structural, electrical and morphological properties (increase of T_c and better connectivity between the grains). This indicates that samples with chemical substitution can have good superconducting characteristics if they receive the adequate heat treatment.

Keywords: BSCCO. Chemical substitution. Heat treatment. Superconducting.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Resistividade em função da temperatura do Hg obtida por Kamerlingh Onnes. _____ 27
- Figura 2:** Elementos da tabela periódica que apresentam estado supercondutor. Em negrito estão os elementos que apresentam estado supercondutor sob alta pressão. _____ 28
- Figura 3:** Primeira observação da resistência elétrica de duas amostras de supercondutor orgânico $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ sob pressão de 12 kbar. _____ 29
- Figura 4:** Evolução da T_c dos principais supercondutores até início da década de 90. _____ 31
- Figura 5:** Resistividade normalizada em função da temperatura do $\text{Ho}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)\text{B}_2\text{C}$ com reaparecimento do estado normal-supercondutor abaixo de T_c . _____ 32
- Figura 6:** Alguns dos Pnictídeos descobertos em 2008. _____ 33
- Figura 7:** Três hipóteses para o comportamento da resistência elétrica em função da temperatura (1) Heinrich Friedrich Ludwig Matthissen, (2) William Thomson e (3) James Dewar. _____ 35
- Figura 8:** Representação da T_{conset} , T_{coffset} , $T_{\text{cmidpoint}}$ e ΔT_c . _____ 37
- Figura 9:** Representação das curvas $R(T)$ de amostras puras e com impurezas. _____ 38
- Figura 10:** Parâmetros que determinam a perda da supercondutividade, I_c , H_c e T_c (Superfície Crítica). _____ 38
- Figura 11:** Representação do processo ZFC e FC em supercondutores (SC) e condutores perfeitos. Embora ambos os processos pode levar a resultados semelhantes, eles não são equivalentes, isto pode ser verificado ao analisar o caso de um supercondutor cilíndrico com buraco central e um condutor perfeito. _____ 40
- Figura 12:** Efeito Meissner em supercondutores do tipo I e tipo II. _____ 41
- Figura 13:** Representação dos vórtices nos supercondutores do tipo II, estruturas tubulares em que na região superficial observa-se a presença de corrente elétrica de blindagem (supercorrentes) e na região interna, região no estado normal, por onde ocorre a penetração do campo magnético externo. _____ 42

Figura 14: Exemplo de (a) Topologia aberta (aspecto laminar) (b) Topologia fechada (aspecto de tubos) do estado intermediário de Pb puro, na saída e entrada de fluxo magnético, respectivamente. _____	42
Figura 15: Descontinuidade do Calor específico do alumínio (Al). _____	43
Figura 16: Decaimento exponencial de um campo magnético aplicado constante $B_z(x)$. _____	46
Figura 17: Representação do mecanismo de formação dos pares de Cooper, propostos por Barden, Cooper e Schrieffer.. _____	47
Figura 18: (a) Célula unitária de uma estrutura perovskita ABO_3 , (b) estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 [PEROVSKITA: estruturas ferroelétricas. [S.l.: s.n., 2008]. _____	52
Figura 19: Estrutura cristalina da fase: (a) Bi-2201, (b) 2221 e (c) 2223; e (d) camadas de condução e de ligação do sistema supercondutor BSCCO. _____	54
Figura 20: Posições atômicas das camadas do BSCCO. _____	55
Figura 21: Representação da reação do estado sólido entre dois reagentes com a formação de material e a presença de reagentes não reagidos durante o processo de calcinação. _____	59
Figura 22: Diagrama de fase do sistema BSCCO. Abreviaturas: {1} (2201), {2} (2212), {3} (2223), {2:1} $(Sr_xCa_{1-x})_2CuO_3$, {1:2} $(Sr_xCa_{1-x})_2Cu_2O_3$ e {14:24} $(Sr_xCa_{1-x})_{24}CuO_y$. _____	62
Figura 23: Diagrama de fase esquemático da fase Bi-2223 de acordo com a concentração nominal de Pb. _____	65
Figura 24: Formação de fase Bi-2223 em função do tempo e da temperatura de sinterização de amostras produzidas pelo método da matriz polimérica com composição nominal $Bi_{1,85}Pb_{0,35}Sr_2Ca_2Cu_{3,1}O_{10+\delta}$. _____	66
Figura 25: Representação do Método Pechini. _____	70
Figura 26: Desenho esquemático do método de quatro pontas DC. _____	72
Figura 27: Curva $V(I)$: (a) característica ideal, (b) contatos na amostra tem tensão, (c) amostra inadequada, danificada ou altamente heterogênea, (d) fuga ou avalanche térmica por aquecimento da amostra e perda das suas propriedades supercondutoras e (e) mal contato entre amostras e os terminais (EKIN, 2011). _____	73
Figura 28: Determinação do valor de I_c na curva $V(I)$ (EKIN, 2011). _____	74

Figura 29: Exemplo de Curvas de TG e DTG.	80
Figura 30: Diagrama esquemático da preparação das amostras.	85
Figura 31: Fluxograma do tratamento térmico das amostras.	87
Figura 32: Difratoograma da amostra La(0) tratada em 810°C/68h.	89
Figura 33: Comparação entre os difratogramas das amostras obtidas com tratamento térmico a 810°C/68h.	90
Figura 34: Deslocamento dos picos associados à direção (a) L(002), (b) L(0010)/H(0012) e (c) L(020)/H(200) para o tratamento térmico em 810°C/68h.	92
Figura 35: Gráficos de barras da porcentagem de fase 2223 e 2212 estimada para as amostras tratadas em 810°C/68h.	95
Figura 36: Parâmetro de rede da fase 2212 das amostras levadas ao tratamento térmico em 810°C/68h.	97
Figura 37: Parâmetro de rede da fase 2223 das amostras levadas ao tratamento térmico em 810°C/68h.	98
Figura 38: Difratoogramas das amostras levadas ao tratamento térmico em 845°C/68h.	103
Figura 39: Deslocamento dos picos associados à direção (a) L(002), (b) L(020)/H(200) e (c) L(0010)/H(0012) para o tratamento térmico em 845°C/68h.	105
Figura 40: Gráficos de barras da porcentagem de fase 2223 e 2212 estimada para as amostras tratadas em 845°C/68h.	106
Figura 41: Parâmetro de rede da fase 2212 das amostras levadas ao tratamento térmico em 845°C/68h.	107
Figura 42: Parâmetro de rede da fase 2223 das amostras levadas ao tratamento térmico em 845°C/68h.	108
Figura 43: Comparação entre os difratogramas das amostras obtidas no tratamento térmico de 855°C/100h.	111
Figura 44: Deslocamento dos picos associados à direção (a) L(002), (b) L(020)/H(200) e (c) L(0010)/H(0012) para o tratamento térmico em 855°C/100h.	113
Figura 45: Pico L(002) para o tratamento térmico em 855°C/100h da amostra Gd(0,25)_Ca.	113

Figura 46: Gráficos de barras da porcentagem de fase 2223 e 2212 estimada para as amostras tratadas em 855°C/100h. _____	115
Figura 47: Parâmetros de rede da fase 2212 presentes nas amostras tratadas em 855°C/100h. _____	116
Figura 48: Parâmetros de rede da fase 2223 presentes nas amostras tratadas em 855°C/100h. _____	117
Figura 49: Comparação entre os difratogramas das amostras La(0). _____	119
Figura 50: Comparação entre os difratogramas das amostras (a) La(0,25), (b) La(0,50), (c) La(0,75) e (d) La(1,00). _____	120
Figura 51: Comparação entre os difratogramas das amostras (a) Gd(0,25)_Sr, (b) Gd(0,50)_Sr, (c) Gd(0,25)_Ca e (d) Gd(0,50)_Ca. _____	120
Figura 52: Sistema de medida elétrica do método de quatro pontas DC presente no grupo de desenvolvimento e aplicação de materiais (GDAM) e desenho esquemático do sistema. _____	126
Figura 53: (a) Gráfico da resistência normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras La(0), (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das <i>Tconset</i> , <i>Tcmidpoint</i> e <i>Tcoffset</i> e ΔT_c . _____	127
Figura 54: (a) Gráfico da resistência elétrica normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras La(0,25). (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das <i>Tconset</i> , <i>Tcmidpoint</i> , <i>Tcoffset</i> e ΔT_c . _____	129
Figura 55: (a) Gráfico da resistência elétrica normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras La(0,50). (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das <i>Tconset</i> , <i>Tcmidpoint</i> , <i>Tcoffset</i> e ΔT_c . _____	132
Figura 56: Gráfico da resistência elétrica normalizada em 77K em função da temperatura para as amostras La(0,75). _____	134
Figura 57: Gráfico da resistência elétrica normalizada em 77K em função da temperatura para as amostras La(1,00). _____	134
Figura 58: (a) Gráfico da resistência elétrica normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras Gd(0,25)_Sr. (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das <i>Tconset</i> , <i>Tcmidpoint</i> , <i>Tcoffset</i> e ΔT_c . _____	135
Figura 59: Gráfico da resistência elétrica normalizada em 77K em função da temperatura para as amostras Gd(0,50)_Sr. _____	137

Figura 60: (a) Gráfico da resistência elétrica normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras Gd(0,25)_Ca. (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das T_{conset} , $T_{cmidpoint}$, $T_{coffset}$ e ΔT_c .	138
Figura 61: Gráfico da resistência normalizada em $\approx 80K$ em função da temperatura para as amostras Gd(0,50)_Ca.	141
Figura 62: Gráfico de $V(I)$ para a amostra La(0) levadas ao tratamento térmico em (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	145
Figura 63: Gráfico de $V(I)$ para a amostra La(0,25) levadas ao tratamento térmico em (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	147
Figura 64: Gráfico de $V(I)$ para a amostra La(0,50) levadas ao tratamento térmico em (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	148
Figura 65: Gráfico de $V(I)$ para a amostra Gd(0,25)_Sr levadas ao tratamento térmico em (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	150
Figura 66: Gráfico de $V(I)$ para a amostra Gd(0,25)_Ca levadas ao tratamento térmico em (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	151
Figura 67: Micrografias de MEV para as amostras La(0) levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	153
Figura 68: Micrografias de MEV para as amostras La(0,25) levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	154
Figura 69: Micrografias de MEV para as amostras La(0,50) levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	155
Figura 70: Micrografias de MEV para as amostras La(0,75) levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	157
Figura 71: Micrografias de MEV para as amostras La(1,00) levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	158
Figura 72: Micrografias de MEV para as amostras Gd(0,25)_Sr levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	159
Figura 73: Micrografias de MEV para as amostras Gd(0,50)_Sr levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	160
Figura 74: Micrografias de MEV para as amostras Gd(0,25)_Ca levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	161
Figura 75: Micrografias de MEV para as amostras Gd(0,50)_Ca levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.	162

Figura 76: Gráfico de TG da amostra La(0) e as amostras com substituição com La em sítios de Sr. _____	168
Figura 77: Gráfico de DTG da amostra La(0) e as amostras com substituição com La em sítios de Sr. _____	168
Figura 78: (a) Gráfico da DTA da amostra La(0) e as amostras com substituição com La em sítios de Sr. _____	170
Figura 79: Gráfico da derivada da DTA da amostra La(0) e as amostras com substituição com La em sítios de Sr. _____	171
Figura 80: Gráfico de TG da amostra La(0) e as amostras com substituição de Gd em sítios de Sr e Ca. _____	173
Figura 81: Gráfico de DTG da amostra La(0) e as amostras com substituição com Gd em sítios de Sr e Ca. _____	174
Figura 82: (a) Gráfico da DTA da amostra La(0) e as amostras com substituição com Gd em sítios de Sr e Ca. _____	175
Figura 83: Gráfico da derivada da curva de DTA da amostra La(0) e as amostras com substituição com Gd em sítios de Sr e Ca. _____	176

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1:** Estimativa da fração volumétrica das fases 2201, 2212 e 2223 para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 810°C/68h. _____ 94
- Tabela 2:** Estimativa da fração volumétrica das fases 2212 e 2223 para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 845°C/68h. _____ 106
- Tabela 3:** Estimativa da fração volumétrica das fases 2212 e 2223 para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 855°C/100h. _____ 115
- Tabela 4:** Estimativa da fração volumétrica das fases 2212 e 2223 para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 810°C/68h, 845°C/68h e 855°C/100h. _____ 124
- Tabela 5:** Concentração de portadores de carga (p) por íon de Cu nas amostras supercondutoras nos diferentes tratamentos térmicos. Os valores em negrito correspondem aos valores atribuídos à fase 2223. _____ 142
- Tabela 6:** Dimensões das amostras. Onde: L = distância entre os terminais da tensão e A = área da seção transversal da amostra. _____ 144

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Principais fases do sistema supercondutor BSCCO.....	51
Quadro 1: Exemplos de aplicações dos HTSC.....	68
Quadro 1: Algumas reações que podem ser observados na técnica de DTA.....	81
Quadro 1: Reagentes utilizados para a preparação das amostras.....	83
Quadro 5: Quantidade de etilenodiamina, etilenoglicol, pH das soluções precursoras e a nomenclatura das amostras.....	86
Quadro 6: Tamanho médio dos cristalitos (τ) para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 810°C/68h. Onde, para facilitar as análises foi calculada a média de τ (τ_M).....	100
Quadro 7: Tamanho médio dos cristalitos (τ) para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 845°C/68h. Onde, para facilitar as análises foi calculada a média de τ (τ_M).....	110
Quadro 8: Tamanho médio dos cristalitos (τ) para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 855°C/100h. Onde, para facilitar as análises foi calculada a média de τ (τ_M).....	118
Quadro 9: A média do tamanho médio dos cristalitos (τ_M) para as amostras submetidas aos diferentes tratamento térmico.....	125
Quadro 10: Valores da T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c para as amostras La(0) nos diferentes tratamentos térmicos.....	128
Quadro 11: Valores da T_c^{offset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{onset} e ΔT_c para as amostras La(0,25) nos diferentes tratamentos térmicos.....	131
Quadro 12: Valores da T_c^{offset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{onset} e ΔT_c para as amostras La(0,50) nos diferentes tratamentos térmicos.....	133
Quadro 13: Valores da T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c para as amostras Gd(0,25)_Sr nos diferentes tratamentos térmicos.....	136
Quadro 14: Valores da T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c para as amostras Gd(0,25)_Ca nos diferentes tratamentos térmicos.....	140
Quadro 15: Composição nominal medida de todas as amostras nos diferentes tratamentos térmicos efetuados.....	164

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BSCCO – HTSC composto de Bi, Sr, Ca, Cu e O.

BCS – Bardeen, Cooper e Schrieffer.

DC – corrente contínua

DRX – Difractometria de Raios-X

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTA – Análise Térmica Diferencial

DTG – Termogravimetria Derivada

EDX – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

FWHM - Full Width at Half Maximum – Largura a meia altura

HBCCO - $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ - HTSC composto de Hg, Ba, Ca, Cu e O.

HTSC – Supercondutores de alta temperatura crítica

LBCO - $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_4$ - HTSC composto de La, Ba, Cu e O.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PWD – Planar Weight Disparity (Disparidade de Peso Planar)

TBCCO - $\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ - HTSC composto de Tl, Ba, Ca, Cu e O.

TG - Termogravimetria

YBCO - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - HTSC composto de Y, Ba, Cu e O.

2201 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta}$

2212 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$

2223 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$

2234 – $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{8+\delta}$

{1:2} $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Cu}_2\text{O}_3$

{2:1} $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{CuO}_3$,

{14:24} $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{24}\text{CuO}_y$

LISTA DE SÍMBOLOS

T_c – Temperatura crítica

T – Temperatura

K – Kelvin, unidade de medida de temperatura.

T_c – Temperatura crítica

ρ – resistividade elétrica

R – Resistência elétrica

ρ_0 – resistividade elétrica residual

ρ_f – resistividade elétrica pelas contribuições dos fônons

T_c^{max} – valor padrão de T_c para determinada fase do HTSC estudado

T_c^{onset} - Temperatura crítica onset

$T_c^{midpoint}$ - Temperatura crítica de midpoint

T_c^{offset} - Temperatura crítica offset

H_c – Campo magnético crítico

H_{c1} – Campo magnético crítico inferior

H_{c2} – Campo magnético crítico superior

N – fator de desmagnetização

C_e – Calor específico

T – Tesla

I_c – Corrente elétrica crítica

J_c – Densidade de corrente crítica

Θ_D – Temperatura de Debye

A – constante

k_B - constante de Boltzman

γ - constante de Sommerfeld

B – campo magnético externo

μ_0 - permeabilidade magnética no vácuo

j_s - densidade de corrente supercondutora

E - vetor campo elétrico

Ψ - parâmetro de ordem

n_s - densidade de superelétrons

g_n – energia livre de Gibbs no estado normal

g_s – energia livre de Gibbs no estado supercondutor

$\hbar$ - constante quântica

m^* - massa do elétron

e^* - carga elétrica

$\mathbf{A}$ o potencial vetor

$\mathbf{B}$ - fluxo magnético

ξ – comprimento de coerência

λ_L - profundidade de penetração de London

κ – relação entre λ e ξ

n - ordem de reflexão sendo um número inteiro (na Lei de Bragg)

d - espaçamento interplanar (Lei de Bragg)

λ - comprimento de onda

θ - ângulo de difração entre o plano atômico e a radiação incidente (Lei de Bragg)

a – parâmetro de rede

b – parâmetro de rede

c – parâmetro de rede

(hkl) – índices de Miller

τ - tamanho do cristalito (Equação de Scherrer)

B – (FWHM) largura do pico a meia altura(Equação de Scherrer)

K - constante que depende do formato do cristalito (Equação de Scherrer)

E - campo elétrico crítico

V - Voltagem

L - distância entre os terminais da voltagem.

I – Corrente elétrica

A – Área da seção transversal da amostra

p - concentração de portadores de carga por íon de Cu

t - tempo

Kbars – Quilobars, unidade de pressão. Sendo 1bar o equivalente a 10^5 Pa.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
1.1.1	Supercondutividade	26
1.2	PROPRIEDADES DOS SUPERCONDUTORES	34
1.2.1	Resistência Elétrica Nula	34
1.2.2	Temperatura Crítica	36
1.2.3	Diamagnetismo Perfeito	39
1.2.4	Calor Específico	43
1.3	TEORIAS DA SUPERCONDUTIVIDADE	44
1.3.1	Teoria dos Dois Fluidos	44
1.3.2	Teoria dos Irmãos London	45
1.3.3	Teoria BCS	46
1.3.4	Teoria de Ginzburg-Landau	48
2	SISTEMA SUPERCONDUTOR BSCCO	51
2.1	DOPAGEM OU SUBSTITUIÇÃO QUÍMICA	56
2.2	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO BSCCO	58
2.2.1	Método de Reação do Estado Sólido	59
2.2.2	Método de Coprecipitação	59
2.2.3	Método Sol-Gel	60
2.2.4	Método de Fusão (Melting) e Vitrocerâmico	61
2.3	DIAGRAMA DE FASE E PRODUÇÃO DA FASE DE ALTA T_c	62
2.4	APLICAÇÕES DOS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA	67
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DAS TÉCNICAS	69
3.1	MÉTODO DE PECHINI	69
3.2	MÉTODO DE QUATRO PONTAS DC	71
3.3	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	75
3.4	MICROCOSPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	78
3.5	ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X	78
3.6	ANÁLISES TÉRMICAS	79
3.6.1	Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	79
3.6.2	Análise Térmica Diferencial (DTA)	80
4	MATERIAIS E MÉTODOS	83
4.1	PREPARAÇÃO DA RESINA PRECURSORA	83

4.2	PROCESSO DE CALCINAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	86
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	88
5.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	88
5.1.1	Tratamento Térmico de 810°C/68h.....	88
5.1.2	Tratamento Térmico de 845°C/68h.....	101
5.1.3	Tratamento Térmico de 855°C/100h.....	110
5.1.4	Sobre os Tratamentos Térmicos	118
5.2	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	125
5.2.1	Medidas de R(T).....	127
5.2.2	Medidas de V(I)	143
5.3	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	152
5.4	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA.....	163
5.5	A ANÁLISE TÉRMICA	167
6	CONCLUSÃO	178
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	181
	REFERÊNCIAS	182

1 INTRODUÇÃO

O sistema BSCCO é um dos óxidos cerâmicos supercondutores de alta temperatura crítica mais estudado. Tal material é um dos mais empregados na produção de fitas (FIGUEIRA et al., 2014; NAKAMURA et al., 2008; YAMASHITA et al., 2000), bobinas (SATO et al., 2011), fios (SATO et al., 2011) e cabos supercondutores (ZHU et al., 2014; SUN, et al., 2014), por oferecerem algumas vantagens com relação aos demais supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC) tais como alta T_c e H_c . Além disso, o sistema BSCCO oferece menores riscos de toxicidade ao ser preparado e/ou manipulado, além de não requerer o uso de ambientes especiais e equipamentos de custos elevados (MARCONI et al., 2013). Os sistemas compostos por tálio (Tl) e mercúrio (Hg) são bons exemplos de compostos que apresentam alta toxicidade e elementos altamente voláteis que dificultam a sua produção (MARCONI et al., 2013).

Apesar de o BSCCO apresentar altos valores de temperatura crítica (T_c) $\approx 107K$ (BUCKEL; KLEINER, 2004); densidades de corrente crítica (J_c); e suportar altíssimos campos magnéticos (altos valores de H_{c2}), maiores que 250 T (BUCKEL; KLEINER, 2004), a sua preparação com relação à obtenção de pós com alta pureza da fase 2223, ainda é um fator limitante na produção e industrialização deste material (MARCONI et al., 2013; TAMPIERI et al., 1998). Embora amplamente estudado, ainda apresenta questões em aberto com relação à produção e a dopagem da fase 2223.

A limitação no estudo da dopagem ou substituição química visando tal fase recai na sua dificuldade de síntese (MARCONI et al., 2013). Desta forma, para que se possa aplicar esses materiais, trabalhos focados na produção da fase 2223 ainda são necessários. Assim, estudos visando a dopagem e/ou substituição química de amostras com boas características são desejáveis, já que sabe-se que, em determinadas quantidades de dopantes ou substituintes em sítios específicos, muitos materiais podem oferecer melhoras significativas em várias propriedades dos respectivos sistemas. Um dos exemplos mais bem sucedidos nesta área é a conhecida estabilidade de formação de fase 2223 adquirida ao substituir parcialmente o Bi por Pb.

Desta forma, neste trabalho foi realizado um estudo referente à substituição química e ao tratamento térmico, nos quais as amostras com composição nominal

$\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$, para $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$ mol/g; $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$ para $x = 0,25$ e $0,50$ mol/g e $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00}\text{Ca}_{2,00-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$ para $x = 0,25$ e $0,50$ mol/g foram submetidas, analisando, inclusive, a obtenção de outras fases com melhores propriedades (tais como maiores T_c 's e J_c 's, boa conectividade entre os grãos, homogeneidade da amostra, etc), como no caso a fase 2212.

Esta análise é importante, pois permite definir rotas de tratamentos térmicos viáveis, ou não, especialmente para a produção de amostras com substituição química. Tal processo é de suma importância já que, na literatura, há uma grande quantidade de trabalhos a respeito da influência do tratamento térmico em amostras sem substituições químicas, porém, poucos trabalhos são encontrados a respeito do efeito do tratamento térmico em amostras com substituintes (VINU et al., 2009; GRITZNER; BERNHARD, 1991), sendo praticamente escassos, quando com diferentes substituintes, e em diferentes composições nominais. Sabe-se que estas amostras, quando tratadas nas mesmas condições de seus exemplares puros, isto é, sem substituições, apresentam degradação de suas propriedades, tais como a diminuição da T_c e de J_c , porém não se analisa diferentes processos de tratamento térmico, tais como variações na temperatura e no tempo de sinterização.

Este trabalho está dividido em oito capítulos. No presente capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica, onde é feita uma pequena abordagem sobre o fenômeno da supercondutividade e as propriedades de um material supercondutor; descreve-se, também, sobre os principais supercondutores descobertos até então, e as principais teorias que surgiram para explicar o fenômeno da supercondutividade.

O capítulo 2 é dedicado ao sistema supercondutor BSCCO. Serão abordadas as suas principais características estruturais; o processo de dopagem e/ou substituição química e os métodos de síntese mais usados para a sua produção. Será também descrito o diagrama de fases que rege a produção deste material.

No capítulo 3 serão apresentadas as principais técnicas de análise empregadas para a obtenção dos dados. No capítulo 4, são apresentados os reagentes e os métodos de síntese usados na preparação das amostras. No capítulo 5, são apresentados os resultados das principais análises realizadas, e a discussão sobre dos mesmos.

Nos capítulos 6 e 7, apresentamos uma breve conclusão dos resultados obtidos e sugestões para trabalhos futuros, respectivamente. Por fim, no capítulo 8 são apresentadas as referências bibliográficas que foram usadas como suporte teórico para o trabalho.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

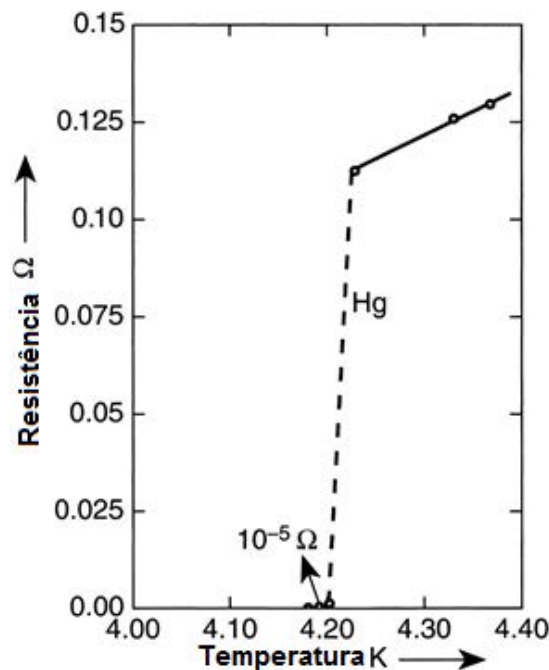
1.1.1 Supercondutividade

Com a liquefação do hélio em 1908, Heike Kamerlingh Onnes iniciou o estudo das propriedades elétricas de metais em baixíssimas temperaturas, ou seja, da ordem de 4K. Esta descoberta lhe rendeu o Prêmio Nobel em Física em 1913 (BUCKEL; KLEINER, 2004), e possibilitou que, em 1911, ele descobrisse o fenômeno da supercondutividade.

Onnes iniciou seus estudos submetendo vários metais a baixíssimas temperaturas com o objetivo de estudar suas propriedades elétricas. Ao estudar amostras de platina (Pt) e de ouro (Au) de alta pureza, ele observou que a resistência elétrica desses materiais caía continuamente e alcançava um valor limite, chamado de *resistência elétrica residual*, a qual apresentava forte dependência com a pureza da amostra (POOLE et al., 2007; BUCKEL; KLEINER, 2004).

Onnes acreditava que em metais extremamente puros, a resistência elétrica residual poderia desaparecer completamente. A fim de verificar tal hipótese passou, então, a estudar o comportamento elétrico do mercúrio (Hg) de altíssima pureza em função da temperatura (BUCKEL; KLEINER, 2004). Para a surpresa de Onnes, a resistividade elétrica do mercúrio em função da temperatura caía abruptamente a zero abaixo de 4,2K. A Figura 1 mostra este fenômeno, que ficou conhecido como *supercondutividade* e a temperatura associada à transição do estado normal para o estado supercondutor, é a temperatura crítica (T_c) (MARTINEZ, 2005).

Figura 1 - Resistividade em função da temperatura do Hg obtida por Kamerlingh Onnes.



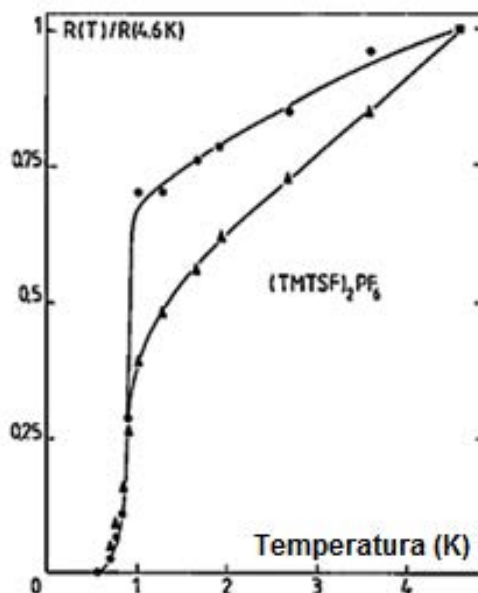
Fonte: (BUCKEL; KLEINER, 2004)

Com a descoberta da supercondutividade, iniciou-se a busca por novos materiais supercondutores. Em 1912, Onnes e colaboradores ao estudarem os elementos metálicos chumbo (Pb) e estanho (Sn), verificaram que estes também apresentavam transição para o estado supercondutor com T_c 's próximas de 7,2 K e 3,8K, respectivamente (MARTINEZ, 2005). No mesmo ano, Walther Meissner e colaboradores descobriram que a maioria dos elementos de transição dos grupos IV e V também apresentavam comportamento supercondutor (MARTINEZ, 2005).

Durante anos, o estudo da supercondutividade ficou restrito aos vários elementos metálicos da tabela periódica, como podemos observar na Figura 2. Boa parte dos elementos químicos apresenta o fenômeno da supercondutividade, embora os bons condutores elétricos não. Isto se deve à fraca interação dos elétrons livres com a rede de íons positivos deste material, onde a repulsão natural entre os elétrons impede a produção dos pares de Cooper (BOORSE, 1958). Em 1929, cientistas descobriram que o composto CuS tornava-se supercondutor com $T_c = 1,1K$, ampliando, com isso, a gama de materiais supercondutores para além dos elementos metálicos (MARTINEZ, 2005).

temperaturas, tornando-se supercondutor em $T_c = 0,9K$, como podemos observar na Figura 3 (JÉROME, 2008; BUCKEL; KLEINER, 2004).

Figura 3: Primeira observação da resistência elétrica de duas amostras de supercondutor orgânico $(TMTSF)_2PF_6$ sob pressão de 12 kbar.



Fonte: (JÉROME, 2008)

No mesmo ano da descoberta do $[(TMTSF)_2PF_6]-(TMTSF)$, uma nova família de supercondutores orgânicos surgiram, a família do (BEDT-TTF), que dopado com o sal ReO_4 tornava-se supercondutor sob pressão (JÉROME, 2008). Atualmente, a T_c mais alta registrada para os supercondutores orgânicos são desta família, sendo $T_c = 11,2K$ para o $(BEDT-TTF)_2Cu[N(CN)_2]Br$ e $T_c = 10,4K$ para o $(BEDT-TTF)_2Cu(NCS)_2$ (JÉROME, 2008; BUCKEL; KLEINER, 2004). Sabe-se atualmente que estes compostos são supercondutores do tipo II, com propriedades altamente anisotrópicas, além de apresentarem estruturas de camadas de supercondução e formação de vórtices magnéticos (JÉROME, 2008; BUCKEL; KLEINER, 2004).

Em 1986, K. Alexander Müller e George Bednorz ampliaram ainda mais a gama de materiais supercondutores, ao sintetizarem um óxido à base de La, Ba, Cu e O, o $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ ou LBCO, para uma determinada concentração ($x = 0,2$) apresentava $T_c \approx 35K$, superior à T_c prevista pela teoria BCS, $T_c = 32K$ (POOLE et al., 2007; BUCKEL; KLEINER, 2004). Teoria esta que descrevia de forma satisfatória a supercondutividade nos materiais conhecidos até então (MARTINEZ, 2005;

KHARE, 2003; POOLE et al., 2007). A importância da descoberta de Müller e Berdnorz lhes rendeu o Prêmio Nobel em Física em 1987, dando início à era dos Supercondutores de Alta Temperatura Crítica (HTSC) (TAVARES, 2009; MARTINEZ, 2005; OWENS e POOLE, 1996). Outros grupos estudando o mesmo óxido obtiveram T_c s próximas a 40K em pressão ambiente, alcançando 57K quando aplicada uma pressão hidrostática externa de aproximadamente 12kbars (MARTINEZ, 2005; KHARE, 2003; MAEDA, 1996).

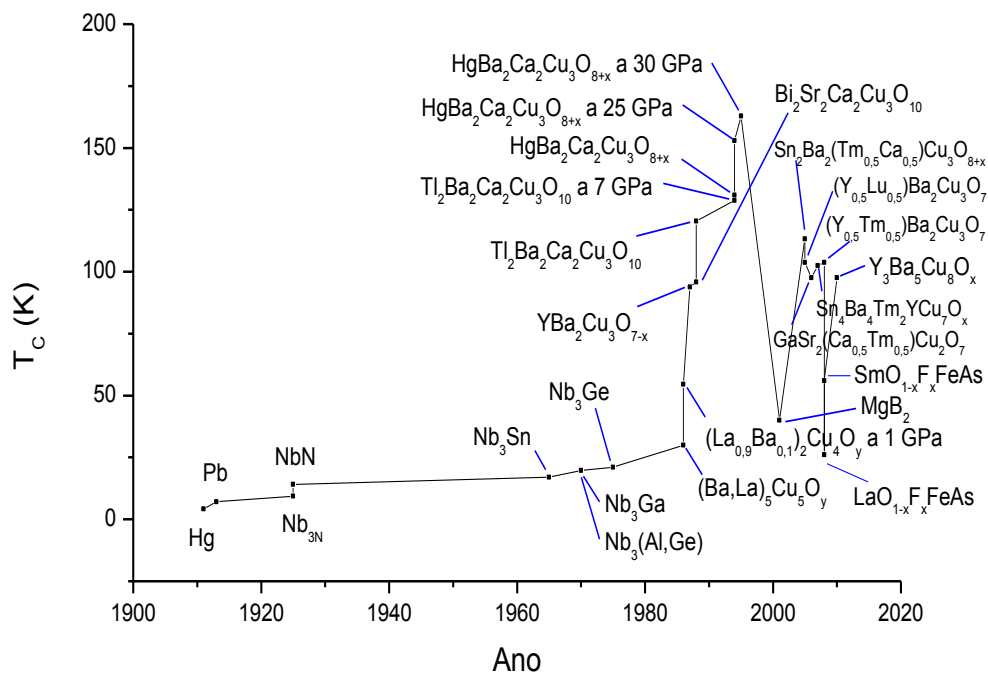
Em 1987, Paul Chu e Mawkuen Wu obtiveram o óxido supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) com $T_c = 92\text{K}$. Chu observou que poderia aumentar o valor da T_c se aumentasse a pressão interna do composto $\text{La}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_4$, por meio da diminuição do tamanho dos átomos dos elementos substitucionais, o La^{3+} pelo Y^{3+} (BUCKEL; POOLE et al., 2007; MARTINEZ, 2005; KLEINER, 2004; OWENS; POOLE, 1996). Este valor de T_c foi um avanço importante para o estudo da supercondutividade de alta temperatura, pois possibilitou o emprego do nitrogênio líquido como refrigerante, que, por sua vez, além da facilidade, apresenta baixo custo de obtenção, ao contrário do hélio líquido usado até então (OWENS; POOLE, 1996). Michel e colaboradores, em 1987, descobriram o sistema Bi-Sr-Cu-O com T_c entre 7K e 22K (BUCKEL; KLEINER, 2004; OWENS; POOLE, 1996; MATHEIS; SNYDER, 1990).

Em 1988, Maeda e Tarascon incluíram simultaneamente, o Sr e o Ca no sistema Bi-Sr-Cu-O. Verificaram que este novo material apresentava com $T_c \approx 110\text{K}$. Maeda verificou mais tarde, que este material era formado por diferentes fases supercondutoras que se diferenciavam pelo número de planos de CuO_2 em sua estrutura cristalina (BUCKEL; KLEINER, 2004; OWENS; POOLE, 1996; MATHEIS; SNYDER, 1990).

Estes HTSC (LBCO, YBCO e BSCCO) foram os precursores para o desenvolvimento de materiais com estruturas cristalinas similares. Assim, por meio da substituição de diferentes elementos químicos na estrutura cristalina de vários sistemas supercondutores, diversos HTSC foram produzidos, tais como: $\text{Ti}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, sintetizado por Allen Hermann e Z. Z. Sheng em 1988, com T_c entre 25K e 122K; o mercurocuprato $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, em 1992, descoberto por Putillin e colaboradores, que obtiveram a fase $\text{HgBa}_2\text{CuO}_x$ com $T_c = 94\text{K}$ (MARTINEZ, 2005; KHARE, 2003; OWENS; POOLE, 1996). Em 1993, Schilling e

colaboradores relataram a supercondutividade do $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ com T_c de 133K podendo alcançar cerca de 160K quando submetido a alta pressão externa (MARTINEZ, 2005; KHARE, 2003; OWENS; POOLE, 1996). A Figura 4 apresenta um gráfico da T_c dos diversos supercondutores em função do ano em que foram descobertos.

Figura 4: Evolução da T_c dos principais supercondutores até início da década de 90.



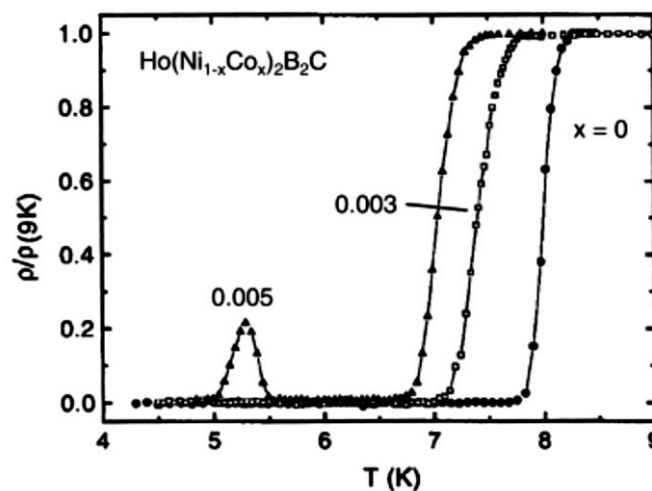
Fonte: (RODRIGUES, 2011)

Em 1991, A. F. Hebard e colaboradores, nos Laboratórios da Bell Telefonía, descobriram que cristais de fullereno (C_{60}) dopados com potássio (K) (o K_3C_{60}) apresentavam $T_c = 18\text{K}$. Dessa forma, uma nova classe de supercondutores orgânicos surgiu. Por meio da substituição com outros átomos alcalinos, eles obtiveram uma $T_c = 33\text{K}$ para o $\text{Cs}_2\text{RbC}_{60}$ (JÉROME in LEBED, 2008; OWENS e POOLE, 1996), e sob pressão, $T_c = 40\text{K}$ para o Cs_3C_{60} (BUCKEL; KLEINER, 2004). Sabe-se, atualmente, que estes materiais são supercondutores do tipo II e apresentam altíssimos campos críticos superiores sendo estes acima de 50T (BUCKEL; KLEINER, 2004).

Em 1993, Bob Cava e pesquisadores dos Laboratórios Bell descobriram outro sistema supercondutor conhecido como borocarbetos. Estes materiais ainda são muito pouco compreendidos (SUPERCONDUCTORS, 2013). Eles são

supercondutores convencionais, onde há a coexistência dos estados supercondutor e antiferromagnético (BUCKEL; KLEINER, 2004). Alguns destes sistemas apresentam um comportamento atípico ao esperado, pois, dentro do estado supercondutor, isto é, com resistividade elétrica nula, abaixo de T_c , há uma segunda temperatura de transição na qual o sistema vai novamente para o estado normal e volta, na sequência para o estado supercondutor, como podemos observar na Figura 5. Alguns exemplos de borocarbeto são o $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ com $T_c = 23\text{K}$, $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com $T_c = 16,6\text{K}$ e o $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ com $T_c = 7,5\text{K}$ (SUPERCONDUCTORS, 2013).

Figura 5: Resistividade normalizada em função da temperatura do $\text{Ho}(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{B}_2\text{C}$ com reaparecimento do estado normal-supercondutor abaixo de T_c .

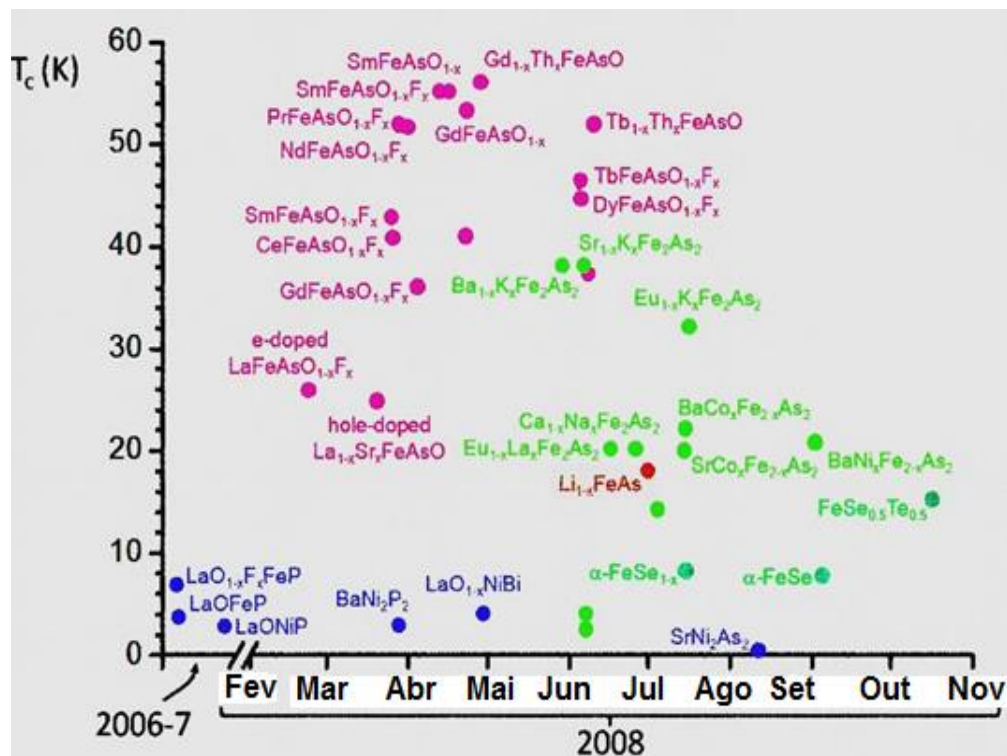


Fonte: (BUCKEL; KLEINER, 2004)

Em 2001, Jun Akimitsu e colaboradores, descobriram que a liga intermetálica já há algum tempo conhecida por diboreto de magnésio (MgB_2), era supercondutor com $T_c = 39\text{K}$ (POOLE et al., 2007). Esta descoberta deu esperanças aos cientistas na busca da supercondutividade de alta T_c em materiais com estruturas cristalinas mais simples do que os óxidos cupratos (FREITAS, 2005).

Em 2008, uma nova classe de HTSC foi descoberta pelo grupo de Hideo Hosono (SOUZA, 2011). Estes ficaram conhecidos como pnictídeos, devido à presença de ferro (Fe) e arsênio (As) em sua estrutura cristalina. A maior parte dos pnictídeos conhecidos apresenta, além do Fe e do As, um elemento terra rara e o oxigênio (O) em sua composição. A T_c destes materiais está na faixa de 26K a 56K. Na Figura 6 são apresentados os principais pnictídeos descobertos em 2008.

Figura 6: Alguns dos Pnictídeos descobertos em 2008.



Fonte: Adaptado de Hoffman Lab (2013)

Com certa frequência há anúncios de descobertas de novos supercondutores, porém, nos últimos anos, as pesquisas na área da supercondutividade estão focadas principalmente na questão de como empregar de forma prática a nova geração HTSC (tais como os compostos de Tl, Hg, os borocarbeto, entre outros), assim como o estudo de técnicas de fabricação inovadoras, visando o emprego e desenvolvimento de novos supercondutores. Atualmente, os supercondutores com PWD (Disparidade de Peso Planar) mostram-se os mais promissores, com altíssimas T_c (SUPERCONDUCTORS, 2015). Além disso, o processo de dopagem e/ou substituição química tem sido empregado na tentativa de melhorar tanto a compreensão dos mecanismos da supercondutividade quanto às propriedades dos materiais conhecidos ou, ainda, a descoberta de novos materiais.

1.2 PROPRIEDADES DOS SUPERCONDUTORES

Os materiais supercondutores exibem três propriedades características: resistividade elétrica nula, diamagnetismo perfeito e descontinuidade do calor específico na ausência de campo magnético externo (POOLE *et al.*, 2007).

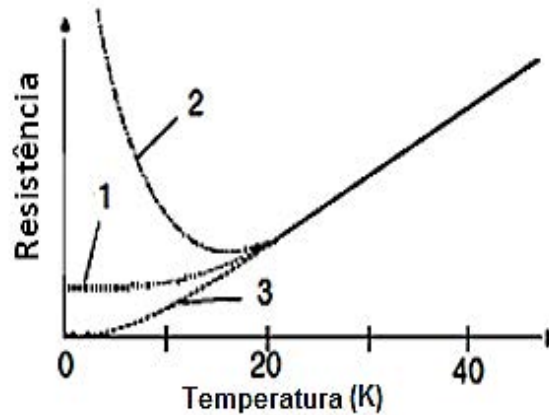
1.2.1 Resistência Elétrica Nula

No início do século XX, sabia-se que a condução elétrica estava associada ao transporte de elétrons pelo material e a resistência elétrica estava fortemente relacionada à temperatura na qual era submetido (BUCKEL; KLEINER, 2004; POOLE *et al.*, 2007).

Antes da liquefação do hélio (He) por Kamerlingh Onnes em 1908, o estudo das propriedades elétricas em baixas temperaturas não era possível. Desta forma, algumas hipóteses propostas, que tentavam explicar o comportamento da resistência elétrica em baixas temperaturas, não podiam ser verificadas.

A primeira hipótese existente que tentava explicar o comportamento da resistência elétrica em função da temperatura, à baixíssima temperatura, foi proposta por Heinrich Friedrich Ludwig Matthissen em 1864. Ele propôs que a resistência elétrica dos materiais se aproximava de um valor limite e finito (conhecida atualmente como resistência elétrica residual) o qual estaria associado a contribuições de impurezas presentes no material (BUCKEL e KLEINER, 2004). A segunda hipótese foi proposta por William Thomson, Lorde Kelvin, em 1902, a qual sugeria que a resistência elétrica poderia alcançar um valor limite e ir ao infinito em temperaturas muito baixas (BUCKEL; KLEINER, 2004). A terceira hipótese foi proposta por James Dewar, em 1904, na qual a resistência elétrica poderia se aproximar de zero com a diminuição da temperatura (BUCKEL; KLEINER, 2004). O comportamento da resistência elétrica em função da temperatura que descreve estas 3 hipóteses é mostrado na Figura 7.

Figura 7: Três hipóteses para o comportamento da resistência elétrica em função da temperatura (1) Heinrich Friedrich Ludwig Matthissen, (2) William Thomson e (3) James Dewar.



Fonte: Adaptado de Buckel e Kleiner (2004)

Com a liquefação do hélio em 1908, tornou-se então possível a verificação destas hipóteses. Quando Kammerling Onnes iniciou o estudo das propriedades elétricas do mercúrio, ele esperava que a resistência elétrica deste metal apresentasse um comportamento que estivesse relacionado à hipótese proposta por Matthissen, matematicamente expressa pela Equação 1 (POOLE et al., 2007). Esta, relaciona a resistividade elétrica residual (ρ_0) devida à contribuição de impurezas presentes na amostra e à contribuição dada pelos fônons (ρ_f) (CALLISTER, 2008; OWEN; POOLE, 1996).

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_f(T) \quad (1)$$

Onde ρ_f é dada pela Lei de Bloch proporcional a T^5 , expressa para baixas temperaturas como na Equação 2 (CALLISTER, 2008; POOLE et al., 2007).

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^5 \quad (2)$$

Onde A é uma constante e T a temperatura do material, válido para a condição de $T \ll \theta_D$, sendo θ_D a temperatura de Debye. Em altas temperaturas, a resistividade elétrica (ρ) de um condutor comum é linearmente dependente da temperatura (POOLE et al., 2007).

No entanto, Onnes esperava que em materiais extremamente puros a resistividade elétrica residual poderia desaparecer completamente em baixíssimas temperaturas e para sua surpresa, observou que a resistividade elétrica do mercúrio caía abruptamente a zero na temperatura de 4,2K (BUCKEL; KLEINER, 2004; POOLE et al., 2007). Mais tarde, estudando outros materiais, ele observou que este fenômeno acontecia em muitos elementos metálicos. Desta forma, a primeira propriedade conhecida dos materiais supercondutores foi a resistividade elétrica nula ou resistência elétrica nula.

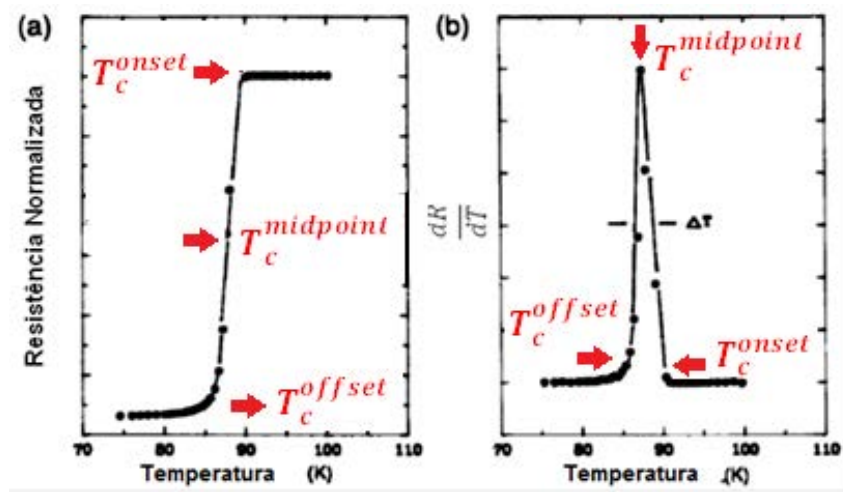
Esta propriedade despertou o interesse pelo fenômeno da supercondutividade, pois este tipo de material poderia transportar corrente elétrica sem perda significativa de energia por Efeito Joule, que é uma consequência natural da resistência à passagem de corrente elétrica nos materiais convencionais (MACHADO, 2005; CALLISTER, 2008).

1.2.2 Temperatura Crítica

A temperatura crítica (T_c) pode ser definida como a temperatura na qual o material passa do estado normal para o estado supercondutor. Existe uma busca incessante para a produção de materiais com T_c cada vez maiores. Experimentalmente, uma das formas de mensurar a T_c é por meio de medidas de resistência (ou resistividade) elétrica em função da temperatura, $R(T)$.

Existem algumas formas de se escolher o valor de T_c , as quais variam de acordo com os pesquisadores (POOLE et al., 2007). Alguns usam como T_c os valores conhecidos por T_c^{onset} , T_c^{offset} e $T_c^{midpoint}$. Há, ainda, a possibilidade de se determinar a largura de transição crítica ΔT_c , que está relacionada com a qualidade do material supercondutor (POOLE et al., 2007). A T_c^{onset} é definida como a temperatura onde se inicia o decaimento da resistência (ou resistividade) elétrica, ou seja, onde a curva de $R(T)$ se desvia da linearidade; a T_c^{offset} é definida como a temperatura em torno de 90% do decaimento da curva $R(T)$, e a $T_c^{midpoint}$ é a temperatura no ponto médio da curva $R(T)$, ou pode ser obtida mais facilmente pela derivada da curva $R(T)$, como pode ser observado na Figura 8(a) e (b).

Figura 8: Representação da T_c^{onset} , T_c^{offset} , $T_c^{midpoint}$ e ΔT_c .



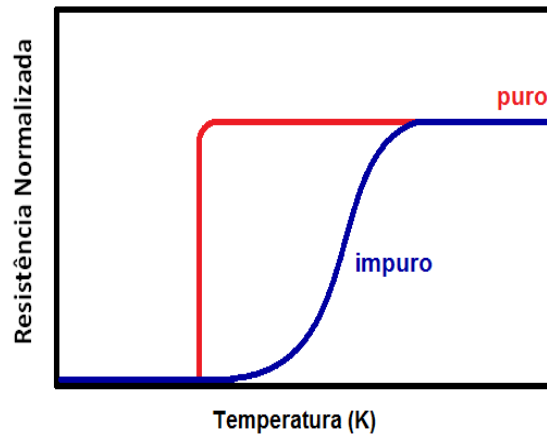
Fonte: Adaptado de Poole et al. (2007)

Já a largura de transição crítica ΔT_c pode ser definida como a largura à meia altura da derivada de $R(T)$ (POOLE et al., 2007), Figura 8(b), ou ainda pela Equação 3.

$$\Delta T_c = T_c^{onset} - T_c^{offset} \quad (3)$$

A largura de transição (ΔT_c) pode nos indicar, de forma qualitativa, o quão puro é o material (POOLE et al., 2007), ou seja, uma transição estreita indica a boa formação do material, com predominância de uma fase, por exemplo. Contudo, uma transição larga pode estar associada a diversos fatores como: inomogeneidade dos grãos; má conectividade entre os grãos, heterogeneidade de fases formadas, por exemplo, regiões da amostra com variação da estequiometria de oxigênio, presença de algumas fases com T_c s diferentes, etc (IQBAL et al., 2009). A Figura 9 exemplifica o comportamento elétrico descrito por amostras idealmente puras e amostras com a presença de impurezas em materiais supercondutores.

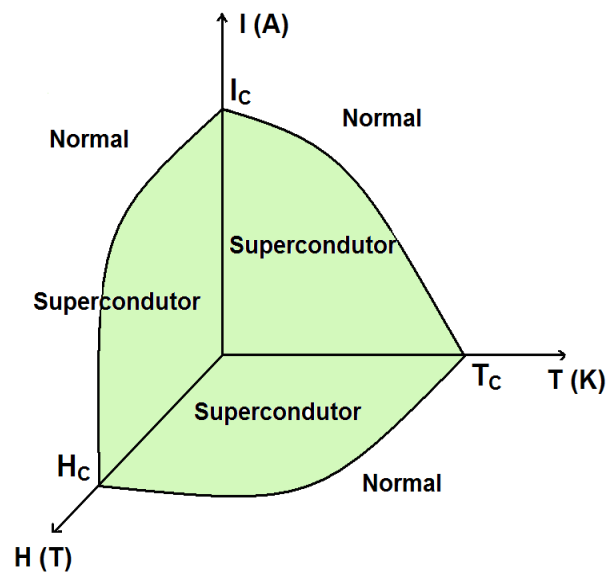
Figura 9: Representação das curvas $R(T)$ de amostras puras e com impurezas.



Fonte: Adaptado de Poole et al. (2007)

Vale ressaltar que a T_c não é a única responsável por delimitar a região onde um material se torna supercondutor. Quando aplica-se uma corrente elétrica ou mesmo campos magnéticos externos, há um limite (valores críticos, I_c ou H_c) acima dos quais os materiais perdem suas propriedades supercondutoras e retornam ao seu estado normal (POOLE et al., 2007; KITTEL, 2006). A Figura 10 mostra a superfície crítica destes materiais.

Figura 10: Parâmetros que determinam a perda da supercondutividade, I_c , H_c e T_c (Superfície Crítica).



Fonte: Adaptado de Kittel (2006)

1.2.3 Diamagnetismo Perfeito

Outra propriedade muito importante dos materiais supercondutores foi descoberta em 1933 pelos cientistas alemães Karl W. Meissner (1891-1959) e Robert Ochsenfeld (1901-1993). Eles descobriram que os materiais supercondutores se comportavam como diamagnetos perfeitos ($\chi = -1$). Assim, quando estão na presença de um campo magnético externo inferior à H_c (e abaixo de T_c), as linhas de indução magnética são expulsas do interior do material devido a correntes induzidas que surgem na superfície do mesmo, o que faz com que o campo magnético externo seja expulso do seu interior (POOLE et al., 2007; MACHADO, 2005; BUCKEL; KLEINER, 2004). Este fenômeno ficou conhecido como Efeito Meissner. O procedimento adotado de aplicar um campo magnético externo e resfriar a amostra na presença deste campo é conhecido como processo *Field Cooling*, ou simplesmente processo *FC* (POOLE et al., 2007).

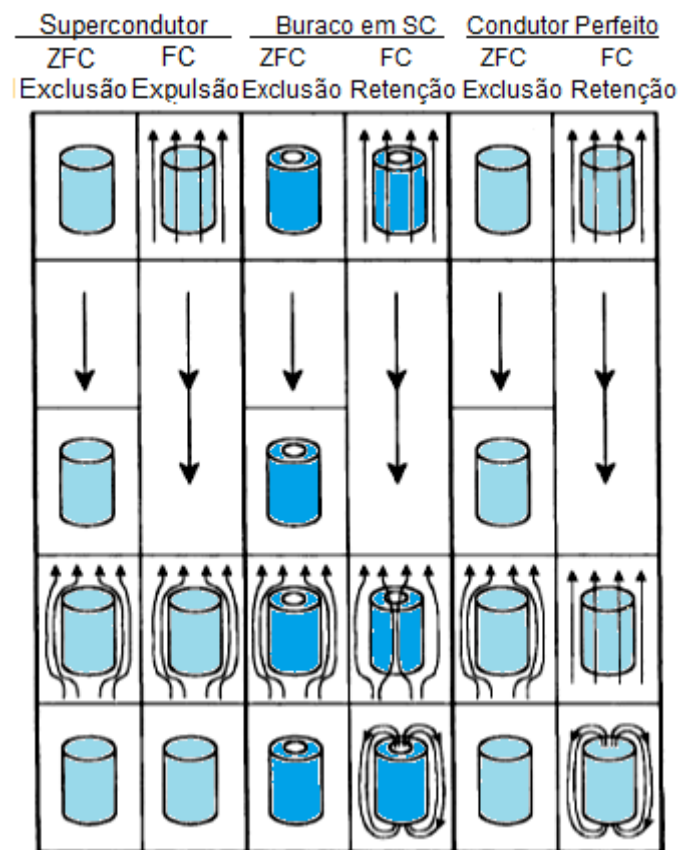
Outro procedimento de submissão de um supercondutor a campos magnéticos relacionados ao diamagnetismo é denominado de *Zero Field Cooling* (o *ZFC*). Neste caso, o material é resfriado abaixo de T_c , e quando o mesmo entra em seu estado supercondutor, é aplicado um campo magnético externo inferior a H_c (POOLE et al., 2007). Observa-se que o fluxo magnético é excluído do interior do material. Isso ocorre pela formação de correntes induzidas na superfície do material e que circulam sem dissipação, assim, o campo magnético gerado por elas anula completamente o campo magnético externo (POOLE et al., 2007; MACHADO, 2005).

No caso do processo *ZFC*, para um supercondutor cilíndrico com buraco central, quando o material é resfriado abaixo de T_c e se aplica um campo magnético, a corrente elétrica superficial de blindagem que surge no material, impede o campo magnético externo de penetrar na amostra, assim como no buraco, de forma que ele se comporta como um diamagneto perfeito (POOLE et al., 2007; MACHADO, 2005). Porém, no processo *FC*, ao ser aplicado um campo magnético externo, existe a penetração deste em toda a extensão do material e ao longo do buraco central, pois o material se encontra no estado normal (POOLE et al., 2007). Ao se resfriar o material abaixo de T_c , este se torna supercondutor e surgem correntes de blindagem na região externa e interna do cilindro em sentidos opostos (POOLE et al., 2007).

Com isso, o campo magnético é expelido da região externa do cilindro, porém na região central, onde existe o buraco, este não funciona mais como diamagneto e a penetração do campo magnético externo ainda continua ocorrendo (POOLE et al., 2007; MACHADO, 2005).

No caso imaginário de um condutor perfeito, quando submetidos ao processo ZFC o comportamento seria igual ao supercondutor, porém, as correntes de blindagem se formariam de acordo com a Lei de Faraday-Lenz. Pelo fato de existir uma pequena variação do campo magnético com o tempo, quando o mesmo é aplicado (MACHADO, 2005). Contudo, no processo FC, um condutor perfeito retém o campo penetrado mesmo para $T \leq T_c$ (MACHADO, 2005). A Figura 11 mostra uma representação do processo ZFC e FC para todos os casos descritos.

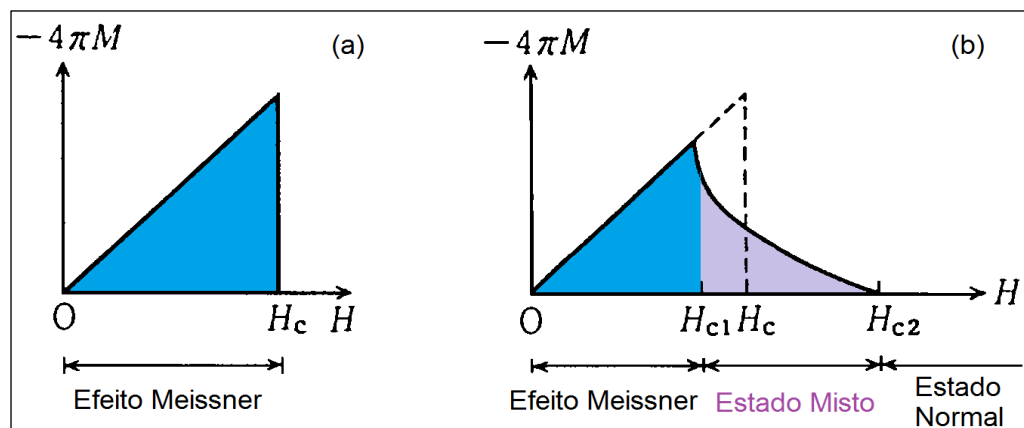
Figura 11: Representação do processo ZFC e FC em supercondutores (SC) e condutores perfeitos. Embora ambos os processos pode levar a resultados semelhantes, eles não são equivalentes, isto pode ser verificado ao analisar o caso de um supercondutor cilíndrico com buraco central e um condutor perfeito.



Fonte: Adaptado de Poole et al. (2007)

O comportamento magnético dos supercondutores se diferencia conforme o tipo destes, isto é, supercondutores do tipo I e do tipo II apresentam efeito Meissner-Ochsenfeld de forma distintas. Os supercondutores do tipo I apresentam um efeito Meissner-Ochsenfeld completo, até uma determinada intensidade do campo magnético aplicado H_c (o campo magnético crítico), acima do qual o material retorna ao seu estado normal, Figura 12(a) (POOLE et al., 2007; BUCKEL; KLEINER, 2004).

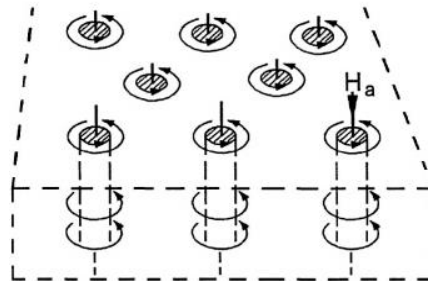
Figura 12: Efeito Meissner em supercondutores do tipo I e tipo II.



Fonte: Adaptado de Tsuneto (2005)

Nos supercondutores do tipo II o efeito Meissner ocorre até o campo crítico inferior, H_{c1} . Entre H_{c1} e o campo crítico superior, H_{c2} , o material apresenta o estado misto, ou seja, torna-se energeticamente favorável a penetração do campo magnético. Este penetra por meio de estruturas em forma de tubos, cuja região central está no estado normal e correntes de blindagem circundam tal região formando os denominados vórtices. Estes, por interagirem repulsivamente entre si, quando em alta densidade, se dispõem em uma rede hexagonal chamada de Rede de Abrikosov, Figura 12(b) (POOLE et al., 2007; TSUNETO, 2005; BUCKEL; KLEINER, 2004). Conforme a intensidade do campo externo aumenta, os núcleos dos vórtices começam a se sobrepor e, em H_{c2} o material transiciona para o estado normal (POOLE et al., 2007; TSUNETO, 2005; BUCKEL; KLEINER, 2004). A Figura 13 mostra uma representação dos vórtices nos supercondutores do tipo II.

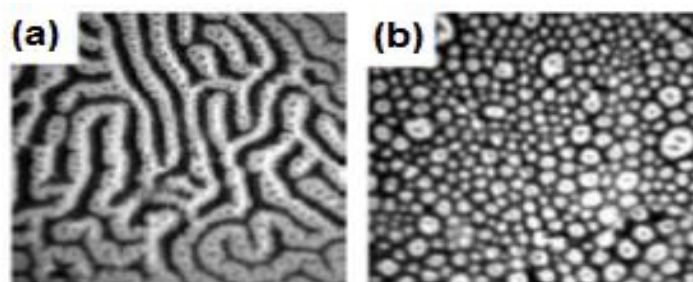
Figura 13: Representação dos vórtices nos supercondutores do tipo II, estruturas tubulares em que na região superficial observa-se a presença de corrente elétrica de blindagem (supercorrentes) e na região interna, região no estado normal, por onde ocorre a penetração do campo magnético externo.



Fonte: (FUJITA et al., 2001)

Na prática, os supercondutores do tipo I também podem apresentar um estado em que coexistem regiões no estado supercondutor e no estado normal, denominado de estado intermediário. Isso acontece quando o campo magnético externo pode exceder H_c sobre a superfície, mas não sobre o restante do material. Tal efeito depende do fator de desmagnetização da amostra (N), que é um fator geométrico e que amplifica o campo nas bordas da mesma (POOLE et al., 2007). Assim, o efeito Meissner não é total sobre toda a amostra (POOLE et al., 2007). Porém, este estado não é caracterizado pela presença de vórtices, como nos supercondutores do tipo II, eles apresentam regiões supercondutoras dispersas na região normal, e vice versa, chamadas de topologia aberta e topologia fechada, respectivamente (POOLE et al., 2007). A Figura 14(a) e 14(b) mostra o estado intermediário para uma amostra padrão de Pb puro.

Figura 14: Exemplo de (a) Topologia aberta (aspecto laminar) (b) Topologia fechada (aspecto de tubos) do estado intermediário de Pb puro, na saída e entrada de fluxo magnético, respectivamente.

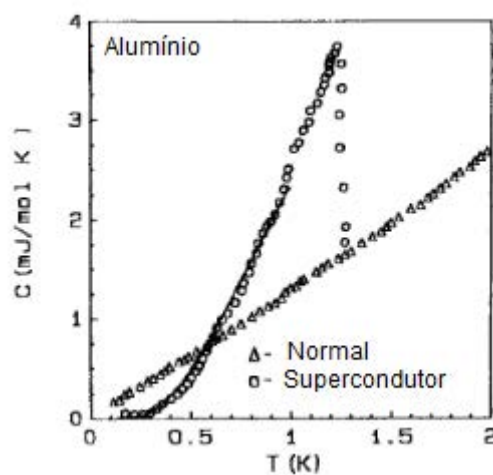


Fonte: (POOLE et al., 2007)

1.2.4 Calor Específico

Outra propriedade importante dos supercondutores é a descontinuidade do calor específico na transição do estado normal para o estado supercondutor. Tal efeito é característico de uma transição de fase de segunda ordem, e consequentemente, ocorre na ausência de um campo magnético externo aplicado, Figura 15 (POOLE et al., 2007). Isso significa que não existe calor latente de transição (POOLE et al., 2007).

Figura 15: Descontinuidade do Calor específico do alumínio (Al).



Fonte: (POOLE et al., 2007)

Em um condutor normal, o calor específico pode ser entendido pela soma das contribuições eletrônicas ($C_e = \gamma T$) e dos fônons do material ($C_v = AT^3$), de acordo com a Teoria de Debye, dada pela Equação 4 (POOLE et al., 2007; BUCKEL; KLEINER, 2004).

$$C_n = \gamma T + AT^3 \quad (4)$$

Onde, γ e A são constantes e dependem de cada material, sendo γ chamada de constante de Sommerfeld que é proporcional à densidade de estados dos elétrons no nível de Fermi (BUCKEL; KLEINER, 2004).

A Teoria BCS, que será discutida mais adiante, foi capaz de estabelecer que o calor específico eletrônico salta abruptamente quando atinge T_c , passando do estado normal (γT_c) para o estado supercondutor C_s pela razão dada pela Equação 5

(POOLE *et al.*, 2007. Este valor está de acordo com os valores experimentais dos supercondutores convencionais (POOLE *et al.*, 2007; BUCKEL; KLEINER, 2004).

$$\frac{C_s - \gamma T_c}{\gamma T_c} = 1,43 \quad (5)$$

Para $T \ll T_c$, a Teoria BCS prediz que a contribuição eletrônica para o calor específico, C_s depende exponencialmente da temperatura, Equação 6 (POOLE *et al.*, 2007).

$$C_s \approx a e^{-\left(\frac{2\Delta}{k_B T}\right)} \quad (6)$$

Onde, 2Δ é o gap de energia da densidade de estados de supercondução e k_B é a constante de Boltzman (POOLE *et al.*, 2007).

1.3 TEORIAS DA SUPERCONDUTIVIDADE

1.3.1 Teoria dos Dois Fluidos

Após a descoberta da supercondutividade, algumas teorias surgiram para tentar explicar este fenômeno. Em 1934, Cornelis Jacobus Gorter e Hendrik Brugt Gerhard Casimir propuseram uma teoria chamada de teoria dos dois fluidos. Ela explicava o fenômeno de supercondução no material devido à presença de dois fluidos, um deles normal e o outro um superfluido (MACHADO, 2005). Este último seria o responsável pela supercondutividade. Esta teoria serviu como base para teorias que foram propostas mais tarde, tais como a teoria dos irmãos London e a teoria de Ginzburg-Landau. Contudo, somente em 1957 foi proposta uma teoria de primeiros princípios para tentar explicar a supercondutividade em nível microscópico, a chamada teoria BCS.

1.3.2 Teoria dos Irmãos London

A teoria dos irmãos Fritz e Heinz London, foi proposta em 1935 e considerava que a densidade de elétrons total era a soma da densidade de elétrons de condução normal e de elétrons de supercondução (BHATTACHARYA et al., 2010; POOLE et al., 2007). A densidade de superelétrons seria dependente da temperatura. Assim, em $T > T_c$ a densidade de superelétrons seria nula e o estado normal seria dominante (POOLE et al., 2007). Os irmãos London descreveram a eletrodinâmica dos supercondutores partindo das Leis de Maxwell, complementando-as com condições específicas de modo a explicar o Efeito Meissner (POOLE et al., 2007, MACHADO, 2005; TINKHAN, 1996). Assim, é obtido um conjunto de equações conhecidas por equações de London. A primeira equação (Equação 7) descreve a resistividade nula de um supercondutor.

$$\frac{d\vec{j}_s}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{E} \quad (7)$$

Onde, n_s é a densidade de superelétrons, $\vec{j}_s$ é a densidade de corrente supercondutora, e^* é a carga elétrica, m^* é a massa do superelétron e $\vec{E}$ é o campo elétrico.

A segunda equação, Equação 8, é obtida ao se fazer a consideração do Efeito Meissner.

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} + \frac{\mu_0 n_s e^{*2}}{m^*} \vec{B} = 0 \quad (8)$$

Onde, μ_0 é permeabilidade magnética no vácuo. A solução da Equação 8 é dada por:

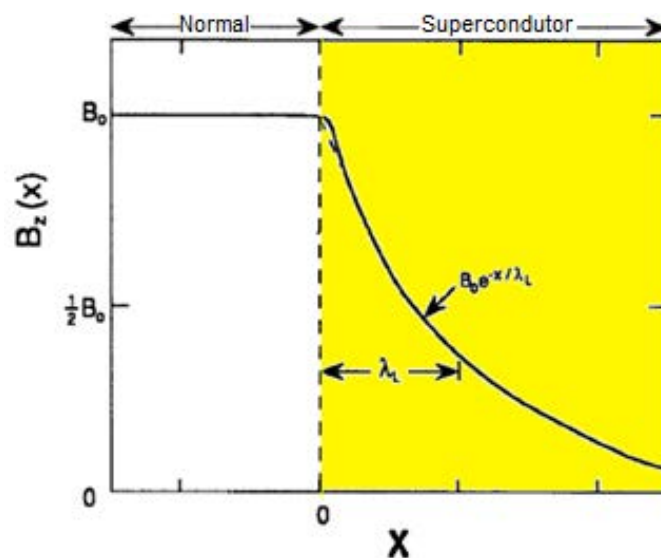
$$B = B_a e^{-x/\lambda_L} \quad (9)$$

Onde:

$$\lambda_L = \left(\frac{m^*}{n_s \mu_0 e^{*2}} \right)^{1/2} \quad (10)$$

A Equação 10 forneceu um parâmetro muito importante para o tratamento dos supercondutores, a profundidade de penetração de London (λ_L). Este parâmetro indica que o campo magnético externo decai exponencialmente conforme penetra no interior do material, sendo máximo na sua camada superficial (BHATTACHARYA et al., 2010; POOLE et al., 2007; OSTERMAN et al., 1997). A Figura 16 apresenta um desenho esquemático que mostra este comportamento.

Figura 16: Decaimento exponencial de um campo magnético aplicado constante $B_z(x)$.



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

1.3.3 Teoria BCS

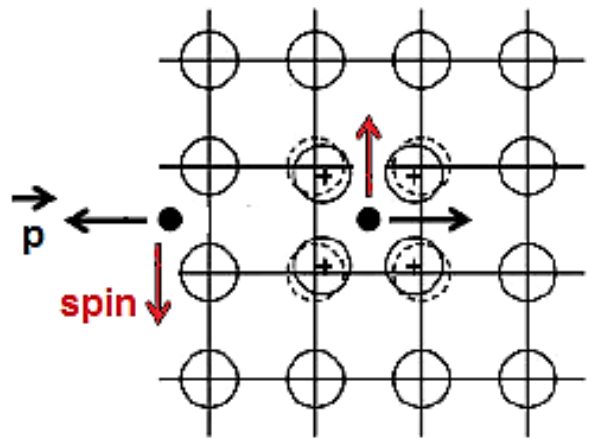
Em 1950, Fröhlich e John Barden discutiram quase que simultaneamente, que seria possível uma interação atrativa entre dois elétrons quando mediados por interações com a rede cristalina do material (BUCKEL; KLEINER, 2004).

Baseados nestas ideias, John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer, em 1957, propuseram uma teoria microscópica da supercondutividade, que ficou conhecida por BCS. Esta explica a supercondutividade a nível microscópico devido à formação de pares de elétrons, os chamados pares de Cooper.

Os pares de Cooper seriam formados quando um elétron que estivesse passando próximo aos íons da rede interagisse com estes devido à atração coulombiana, de forma que transfere momento para a rede (EISBERG; RESNICK, 1979). Este fônon interage com um segundo elétron que o absorve (EISBERG;

RESNICK, 1979). Desta forma, os elétrons envolvidos nesta interação ficam ligados, de forma a estar constantemente se desfazendo e refazendo com elétrons diferentes ao longo da rede (BUCKEL; KLEINER, 2004). Este par de elétrons é chamado de par de Cooper. A Figura 17 mostra uma representação dos pares de Cooper.

Figura 17: Representação do mecanismo de formação dos pares de Cooper, propostos por Barden, Cooper e Schrieffer..



Fonte: (MATSUMOTO, 2010)

Na região ocupada por um par de Cooper há vários outros elétrons, porém a interação atrativa entre eles só é possível se tiverem momento linear e spins opostos (BUCKEL; KLEINER, 2004). Estes pares se propagariam pela rede de maneira altamente ordenada, de forma que os pares de Cooper não poderiam se envolver em espalhamentos por imperfeições da rede (BUCKEL; KLEINER, 2004). Há então, múltiplas superposições de pares com o mesmo momento linear, tal que se comportam como se fossem uma partícula com duas vezes a carga do elétron (GINZBURG; ANDRYUSHIN, 2004; BUCKEL; KLEINER, 2004; EISBERG; RESNICK, 1979).

Essa teoria foi capaz de explicar quantitativamente vários resultados experimentais para os materiais supercondutores conhecidos na época. Os criadores desta teoria foram laureados com o Prêmio Nobel de Física em 1972 devido à importância da Teoria BCS na explicação do fenômeno da supercondutividade em nível microscópico.

1.3.4 Teoria de Ginzburg-Landau

Em 1950, uma abordagem fenomenológica para a supercondutividade foi proposta por Vitaly Lazarevich Ginzburg (1916-2009) e Lev Davidovich Landau (1908-1968). A teoria GL, assim chamada devido aos seus criadores, baseia-se na ideia de que a transição de fase normal-supercondutora é, na ausência de um campo magnético, uma transição de fase termodinâmica de segunda ordem (CYROT, 1973).

A teoria de Ginzburg e Landau foi motivada por alguns pontos que a teoria dos irmãos London não explicava tais como: a tensão superficial entre os estados normal e supercondutor e, a energia superficial prevista pelas equações de London era negativa, ao contrário da energia superficial observada experimentalmente que era positiva (CYROT, 1973).

Ginzburg e Landau usaram a teoria de transição de fase de segunda ordem desenvolvida em 1937 por Lev Davidovich Landau, para descrever uma expressão para a energia livre de um supercondutor em função do parâmetro de ordem Ψ , que é zero em uma fase desordenada (o estado normal) e finita para uma fase ordenada (o estado supercondutor) (MAKSIMOV, 2010). O parâmetro de ordem é dado pela Equação 11.

$$\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|e^{i\varphi} \quad (11)$$

Onde $|\Psi(\mathbf{r})|^2 = n_s$, é a densidade de superelétrons. A energia livre de Gibbs na ausência de campo magnético para o estado supercondutor (g_s) pode ser expressa pela Equação 12.

$$g_s = g_n + \int \left(\alpha |\Psi|^2 + \frac{1}{2} \beta |\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| -i\hbar \nabla \Psi - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \Psi \right|^2 + \frac{B^2}{8\pi} - 4\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} \right) d^3r \quad (12)$$

Onde g_n é a energia livre de Gibbs no estado normal, $\hbar$ é uma constante quântica, α e β são dadas pela Teoria de Landau, $\left| -i\hbar \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right|$ é a energia cinética dos superelétrons, m^* é a massa dos superelétrons, e^* é a carga dos superelétrons (que

atualmente sabe-se que seu valor é $2e$, onde e é a carga do elétron), $\mathbf{B}$ é fluxo magnético, $\mathbf{A}$ o potencial vetor ($\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{B}$) e c a velocidade da luz.

Minimizando g_s , com relação à $\Psi(\mathbf{r})$, tem-se a primeira equação de Ginzburg-Landau (GL), Equação 13.

$$\alpha|\Psi| + \frac{1}{2}\beta\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{2m^*}(| - i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}|^2\Psi) = 0 \quad (13)$$

Esta equação tem a forma da Equação de Schrödinger, porém apresenta um termo não linear (termo ao quadrado) que descreve o movimento dos superelétrons (TINKHAN, 1996; CYROT, 1973). Para que seja satisfeita, deve-se respeitar a condição de contorno, expressa pela Equação 14.

$$\left(-i\hbar\nabla\Psi - \frac{e^*\mathbf{A}}{c}\Psi\right)\mathbf{n} = 0 \quad (14)$$

Minimizando g_s , com relação à $\mathbf{A}(\mathbf{r})$, tem-se a segunda equação GL, Equação 15, que é a equação de London generalizada, quando $\Psi(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|e^{-i\varphi}$.

$$\mathbf{J} = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*}(\Psi^* \nabla\Psi - \Psi \nabla\Psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c}|\Psi|^2\mathbf{A} \quad (15)$$

A teoria GL forneceu um segundo comprimento característico dos supercondutores, o comprimento de coerência (ξ). Este estabelece a distância em que a densidade de superelétrons pode variar no interior do material supercondutor (POOLE et al., 2007; BUCKEL; KLEINER, 2004; OWENS; POOLE, 1996). É interessante frisar que tal teoria recupera a profundidade de penetração (λ) da teoria dos London. Com isso, obtém-se o parâmetro de Ginzburg-Landau (κ), dado pela razão entre λ e ξ (POOLE et al., 2007; BUCKEL; KLEINER, 2004; OWENS; POOLE, 1996). O parâmetro κ foi proposto por Alexei A. Abrikosov em 1957, cujo trabalho demonstrou que, dependendo do seu valor, a densidade de energia de uma interface normal-supercondutora, σ , pode ser negativa ou positiva. Quando $\kappa < (1/\sqrt{2})$, $\sigma > 0$, caracterizando os supercondutores do tipo I. Quando $\kappa > (1/\sqrt{2})$, $\sigma < 0$, caracterizando os supercondutores do tipo II (POOLE et al., 2007; BUCKEL; KLEINER, 2004).

Vale ressaltar que ξ foi proposto inicialmente em 1953 por Pippard. Em tal trabalho é estabelecido que a densidade numérica dos pares de Cooper não pode variar dentro de uma distância menor do que a extensão média de um par de Cooper (POOLE et al., 2007; TINKHAN, 1996), o que é diferente do comprimento de coerência obtido na teoria GL. Na teoria GL, ξ é a distância na qual o parâmetro de ordem ($\Psi(\mathbf{r})$) pode variar sem aumento excessivo de energia (MAKSIMOV, 2010; POOLE et al., 2007; KITTEL, 2006; TINKHAN, 1996; CYROT, 1973). Este parâmetro tem por consequência, que a interface normal-supercondutora deve ter uma determinada largura em que a densidade dos superelétrons varia de zero na região normal até um valor n_s na região supercondutora (POOLE et al., 2007; TINKHAN, 1996).

Na época de sua publicação, a teoria GL não recebeu muita atenção devido a sua característica fenomenológica e simples. Contudo, em 1959, com o trabalho de Gor'kov, ela recebeu o devido reconhecimento. Gor'kov mostrou que a teoria GL podia ser obtida a partir da teoria microscópica BCS, considerando as regiões próximas de T_c (MAKSIMOV, 2010; BUCKEL; KLEINER, 2004; CYROT, 1973).

Com a descoberta dos HTSC, na década de 80, e a incapacidade da teoria BCS em explicar as altas T_c ($T_c > 30K$), a teoria GL ganhou mais prestígio pelo fato, de explicar de forma satisfatória o comportamento desses materiais, os mecanismos responsáveis pela supercondutividade desses materiais. Contudo, os mecanismos responsáveis pela supercondutividade destes materiais ainda são desconhecidos (POOLE et al., 2007; BUCKEL; KLEINER, 2004). Ginzburg e Abrikosov receberam o prêmio Nobel de Física em 2003 pelas contribuições pioneiras na teoria da supercondutividade, conjuntamente com Anthony J. Leggett com seu trabalho sobre superfluidez.

2 SISTEMA SUPERCONDUTOR BSCCO

Este sistema supercondutor apresenta fórmula estequiométrica geral $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$, onde n é o número de planos de CuO_2 na estrutura cristalina do material, por conseguinte, apresenta quatro principais fases supercondutoras, com T_c bem conhecidas que são apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1: Principais fases do sistema supercondutor BSCCO.

Fórmula Estequiométrica	Abreviação	T_c (K)	Parâmetros de Rede (Å)		
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_1\text{O}_{6+\delta^*}$ $n = 1$	Bi-2201 (Fase Raveau)	7 - 22	$a = 5,362$ $b = 5,374$ $c = 24,622$	$a = 5,383$ $b = 5,376$ $c = 24,38$ (monocristais)	$a = b = 5,39$ $c = 24,6$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta^*}$ $n = 2$	Bi-2212	80 - 95	$a = 5,414$ $b = 5,418$ $c = 30,89$	$a = 5,395$ $b = 5,390$ $c = 30,65$ (monocristais)	$a = b = 5,39$ $c = 30,6$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta^*}$ $n = 3$	Bi-2223	105 - 120	$a = b = 3,814$ $c = 37$	$a = b = 5,4$ $c = 37$ (policristais)	$a = b = 5,39$ $c = 37,1$
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+\delta^*}$ $n = 4$	Bi-2234	~90	$a = b = 3,828$ $c = 44,34$	(MATHEIS et al., 1990)	(HORIUCHI et al., 1996) (KHARE, 2003)

Nota: δ^* – excesso de oxigênio.

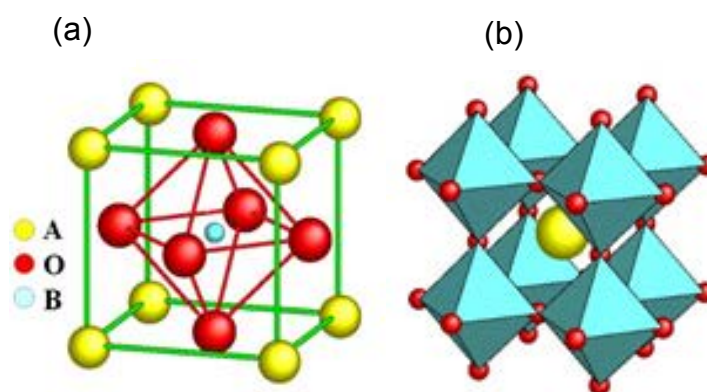
Fonte: Próprio autor.

O sistema supercondutor BSCCO foi descoberto em 1987, quando Michael e colaboradores na Universidade de Caen, e Akimitsu e colaboradores na Universidade de Ayouama Gakuin sintetizaram o composto Bi-Sr-Cu-O (fase Bi-2201, ou também conhecida como fase *Raveau*), este composto apresentava T_c entre 7K e 22K (MAEDA, 1996).

Em 1988, Maeda e Tarascon, a fim de encontrarem um supercondutor que apresentava alta T_c e nenhum elemento terra rara em sua composição, adotaram alguns princípios básicos para pesquisarem novos materiais supercondutores. Esses princípios foram levantados a partir dos conhecimentos advindos de outros óxidos descobertos na época, como YBCO e o LBCO (MAEDA, 1996). Eles estabeleceram que (MAEDA, 1996):

- (I) Os óxidos cupratos supercondutores de alta T_c tinham estruturas em camadas e do tipo perovskita. Os íons de carga elétrica 3^+ e 2^+ eram bem maiores que os íons de Cu. No caso do sistema BSCCO, a unidade perovskita era constituída de camadas de $\text{SrO}/\text{CuO}_2/\text{Ca}/\text{CuO}_2/\text{SrO}$ [$\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$], Figura 18(a), enquanto as camadas de $\text{SrO}/\text{BiO}_2/\text{SrO}$ apresentava uma estrutura *rock salt* [Bi_2O_3], do tipo do NaCl, Figura 18(b).
- (II) O Bi era apto a formar estruturas em camadas com diversos óxidos, e, os íons 2^+ (terras alcalinas) estariam aptos a formar estruturas perovskitas com o Cu.
- (III) Tinha-se uma ideia que a distância entre os íons de Cu nos planos de CuO_2 desempenhava um papel importante na T_c , desta forma, sabia-se que seria necessário ajustar a distância entre os íons 2^+ .
- (IV) As composições nominais de íons metálicos deveriam obedecer a razões inteiras.

Figura 18: (a) Célula unitária de uma estrutura perovskita ABO_3 , (b) estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 [PEROVSKITA: estruturas ferroelétricas. [S.l.: s.n., 2008].



Fonte: Retirado de (a) Ferroelétricos (2010) (b) Guarany (2010)

Tendo por base estes princípios, Maeda e colaboradores inseriram simultaneamente o Sr e o Ca no composto Bi-Sr-Cu-O, e obtiveram um material que se tornava supercondutor em 105K superando a T_c do sistema YBCO, com $T_c \approx 92\text{K}$

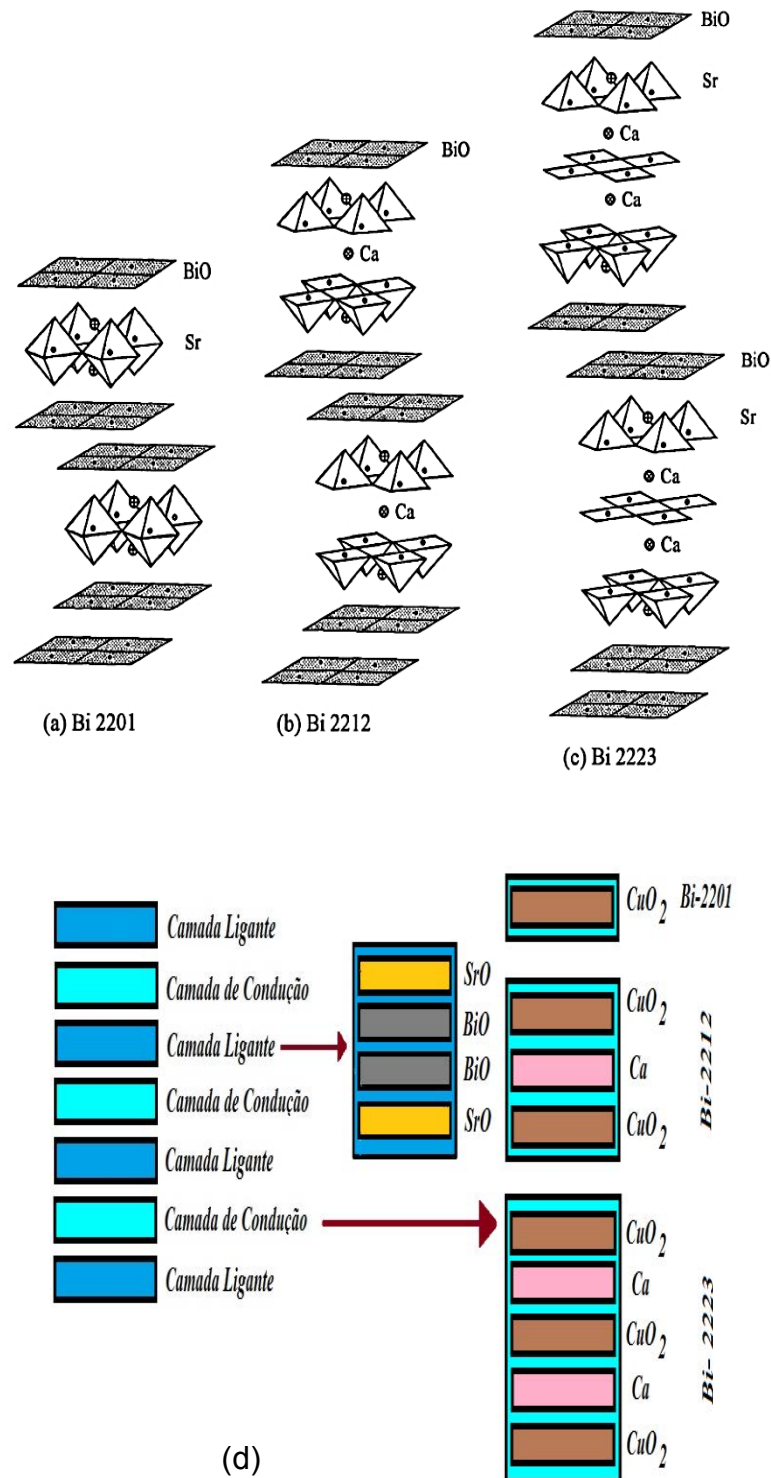
(MAEDA, 1996). De acordo com Maeda (1996), a inserção neste sistema do Sr e do Ca seriam os responsáveis pela alta T_c neste material, pois os íons de Ca teriam a função de permitir que as camadas de CuO_2 fossem empilhadas.

As principais características da estrutura cristalina dos óxidos cupratos supercondutores de alta T_c , entre eles o BSCCO, é que estes materiais apresentam mais do que quatro elementos químicos em sua composição (HORIUCHI; TAKAYAMA-MUROMACHI, 1996; MAEDA; TAGANO, 1996). Eles são compostos por camadas de condução onde estão localizados os planos de CuO_2 e nas quais acredita-se que aconteça o transporte de correntes supercondutoras (POOLE et al., 2007; OWENS; POOLE, 1996; MAEDA; TAGANO, 1996). Há ainda, as camadas de ligação (ou camadas ligantes) as quais “prensam” os planos de CuO_2 (ABBAS et al., 2012; OWENS; POOLE, 1996; MAEDA; TAGANO, 1996; POOLE et al., 2007). Tal camada é composta, basicamente, de Bi, Sr e O e é responsável por fornecer os portadores de carga necessários para as camadas de condução (buracos, no caso do BSCCO) (ABBAS et al., 2012; POOLE et al., 2007; OWENS; POOLE, 1996; MAEDA; TAGANO, 1996).

A Figura 19(a), (b) e (c) ilustra a estrutura cristalina das fases 2201, 2212 e 2223 do BSCCO, respectivamente. A Figura 19(d) ilustra a organização da estrutura cristalina desse supercondutor de acordo com as camadas de condução e as camadas ligantes (ou de ligação).

Sabe-se que T_c depende dos portadores de cargas nos planos de condução que estão intimamente ligados à estrutura dos reservatórios de cargas e ao número desses planos de condução (HORIUCHI; TAKAYAMA-MUROMACHI, 1996). Quando a temperatura está acima de T_c , os elétrons liberados pelos átomos de cobre se movimentam no plano de CuO_2 por meio de saltos (*hopping*), gerando corrente elétrica. Porém, em baixas temperaturas ($T < T_c$), no estado de supercondução, esses mesmos elétrons seriam os responsáveis pela corrente de supercondução em tais planos (OWENS; POOLE, 1996; BUCKEL et al., 2004). Embora existam diferentes teorias para explicar o mecanismo de supercondução nestes materiais, ainda sabe-se pouco a respeito de como efetivamente ocorre o fenômeno da supercondutividade nestes materiais.

Figura 19: Estrutura cristalina da fase: (a) Bi-2201, (b) 2221 e (c) 2223; e (d) camadas de condução e de ligação do sistema supercondutor BSCCO.

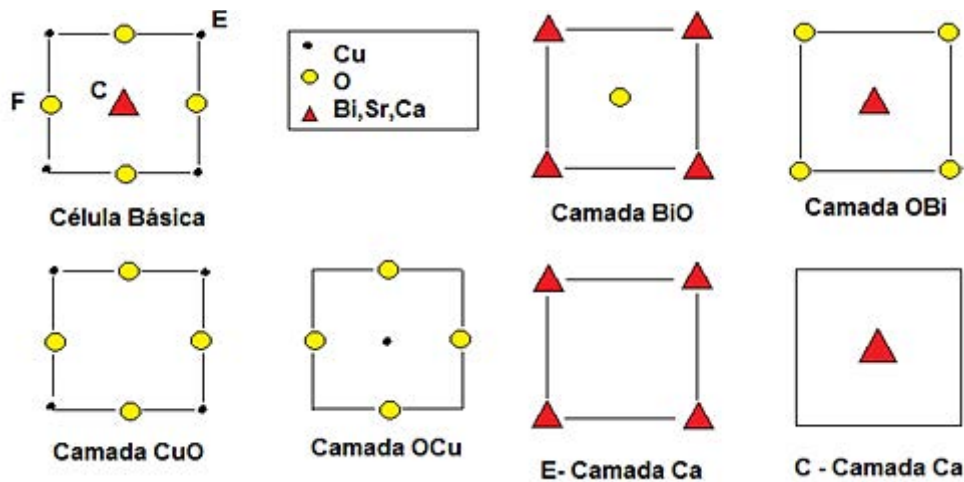


Fonte: (a), (b) e (c) (FUJITA E GODOY, 2001); (d) Adaptado de Owens et al. (1996)

Geralmente, as posições dos átomos nos HTSC estão dispostos como na Figura 20, em posições de aresta (E), face (F) e centro (C). As arestas são definidas

como a posição em z, onde os átomos podem ser representados na posição (0 0 z), os de face podem ser representados na posição (0 $\frac{1}{2}$ z) ou ($\frac{1}{2}$ 0 z) e o de posição central como ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z) (POOLE et al., 2007, DOI, 2005).

Figura 20: Posições atômicas das camadas do BSCCO.



Fonte: Adaptado de Poole et al. (2007)

Todas as fases deste sistema apresentam uma estrutura tetragonal. A célula unitária de todas as fases tem dupla camada de BiO que estão localizados na posição ($\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z) em relação à origem, onde os átomos de Bi de um plano encontram-se abaixo do átomo de O do plano seguinte (KHARE, 2003). O átomo de Ca forma uma camada no interior das camadas de CuO₂ na fase Bi-2212 e Bi-2223 (POOLE et al., 2007; KHARE, 2003). Já os átomos de Cu se diferenciam quanto à forma da coordenação em cada fase. Na fase Bi-2201 ele apresenta uma coordenação octaédrica, onde é cercado por cinco átomos de O; na fase Bi-2212, o Cu é cercado por cinco átomos de O, formando um arranjo piramidal, e na fase Bi-2223, o Cu apresenta duas coordenações em relação ao O, uma onde um átomo de Cu é ligado com quatro átomos de O em uma configuração planar e outra em que cada um dos dois átomos de Cu restante são coordenados com cinco átomos de O em um arranjo piramidal (KHARE, 2003). A Figura 19 mostra estes três tipos de células unitárias.

Vale ressaltar que trabalhos focados no estudo da estrutura cristalina e da microestrutura dos HTSC são de extrema importância no entendimento destes materiais. De acordo com Horiuchi e Takayama-Muromachi (1996), a análise da

estrutura cristalina e da microestrutura são muito importantes não somente para o entendimento das propriedades de supercondução, mas também para encontrar diretrizes para a exploração de novos materiais. A microestrutura dos supercondutores de alta T_c é bastante complexa, pois incluem vários tipos de imperfeições e fases impuras que não são supercondutoras. Estas juntamente com os contornos de grão (em geral são materiais granulares) formam os *weak links* os quais afetam muito a capacidade destes materiais no transporte de corrente (HORIUCHI; TAKAYAMA-MUROMACHI, 1996; MAEDA; TAGANO, 1996).

2.1 DOPAGEM OU SUBSTITUIÇÃO QUÍMICA

A dopagem ou a substituição de determinados elementos químicos nos diversos HTSC tem sido um dos principais recursos usados para estudar estes materiais (BUCKEL; KLEINER, 2004; AMARAL, 2007; TAVARES, 2009). A dopagem pode ser definida como a inserção de elementos químicos na composição de um material em pequenas quantidades a fim de se obter melhoras específicas em suas propriedades (RODRIGUES, 2011).

Existem numerosas pesquisas envolvendo a dopagem e/ou substituição química nos HTSC. Estes estudos visam mudanças nas diversas propriedades destes materiais, além de buscarem avanços no entendimento dos mecanismos de supercondução e também na síntese de novos materiais com T_c elevadas.

O sistema BSCCO é um dos sistemas HTSC mais estudados, pois apresentam altas T_c , elevadas J_c e suportam altos campos magnéticos aplicados, o que facilita sua aplicação. A dopagem (ou substituição química) neste sistema supercondutor é realizada com diversos elementos químicos, não havendo uma regra clara para este sistema ou de qualquer outro HTSC. A fase mais extensivamente estudada do sistema BSCCO é a fase Bi-2212, devido sua alta estabilidade estrutural e por apresentar T_c relativamente elevada. A fase Bi-2223, embora com T_c superior à da fase Bi-2212, apresenta algumas limitações, pois tem baixa estabilidade estrutural e uma estreita faixa de formação, desta forma existem poucos estudos visando a dopagem nesta fase.

A fase Bi-2223, é um dos exemplos significativos da importância da substituição química. Constantemente, nesta fase é feita a substituição do Pb em sítios de Bi em quantidades específicas. Como o Pb apresenta um raio iônico de

1,26Å, um pouco maior que o Bi^{3+} (0,96Å) (TERZIGOGLU et al., 2008) a dopagem alivia as tensões internas da estrutura cristalina do material (MAEDA; TAGANO, 1996). Além disso, promove uma diminuição da anisotropia e aumenta a concentração de buracos nos planos de CuO_2 , sendo de extrema importância para a formação da fase Bi-2223 (MAEDA; TAGANO, 1996). No entanto, grandes quantidades de Pb neste material promove uma leve diminuição da T_c ou até mesmo leva a uma transição metal-isolante (BIJU et al., 2007; MAEDA; TAGANO, 1996).

De acordo com os trabalhos de Sedky e Al-Battat (2013), Sedky (2008), Pignon et al. (2007) e Sangeetha et al. (1999), a dopagem (ou substituição química) pode possibilitar uma maior compreensão da estabilidade estrutural e da natureza e variação dos portadores de carga.

Podemos destacar, de acordo com a literatura, em especial da fase Bi-2212, que:

- A dopagem ou a substituição química frequentemente tem sido feita com diferentes elementos químicos da família das terras raras em diferentes sítios do sistema BSCCO, sendo os mais comuns os sítios de Sr e Ca. Geralmente a escolha dos elementos terras raras é devido à valência eletrônica e ao raio iônico, que são ligeiramente próximos aos presentes na estrutura cristalina do BSCCO.
- A substituição de sítios de Ca por alguns elementos, como por exemplo, Sm, Y e Cd melhoram as propriedades mecânicas deste sistema. (SEDKY; AL-BATTAT, 2013; SEDKY, 2008).
- A substituição de íons trivalentes (3^+) por bivalentes (2^+) indicam mudanças nas concentrações de portadores de cargas no material.
- Em altas concentrações de dopante, ou seja, em altas concentrações de substituintes existe a degradação das propriedades de supercondução, dentre elas T_c e J_c . Em concentrações relativamente elevadas, pode levar a uma transição metal-isolante, além da degradação em suas propriedades de supercondução (SEDKY; AL-BATTAT, 2013; RODRIGUES, 2011; PIGNON et al., 2007; SANGEETHA et al., 1999).

2.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO BSCCO

Existe uma grande quantidade de pesquisas que estudam a produção do sistema BSCCO e de outras cerâmicas supercondutoras. A produção destes materiais ainda é o principal fator limitante para o seu emprego nos diversos setores industriais, pois se sabe que as propriedades de supercondução são amplamente influenciadas pelo método de preparação e de síntese em que são submetidos (TAMPIERI et al., 2000).

Vários métodos foram empregados e desenvolvidos para a preparação de supercondutores cupratos, sempre buscando produzir amostras monofásicas e com boas características supercondutoras (RAO et al., 1993; SUN et al., 1997). A produção de amostras deste sistema geralmente resulta na coexistência de várias fases, o que dificulta a análise das propriedades supercondutoras e estruturais das amostras preparadas (TRONG ON et al., 1999).

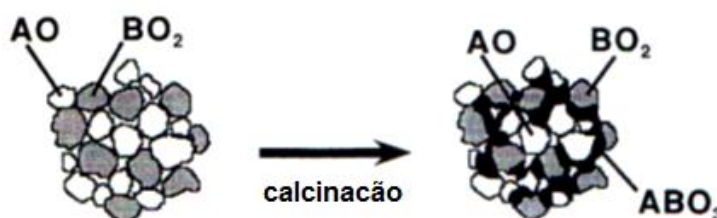
Os principais processos de fabricação de óxidos supercondutores são por meio de métodos físicos ou químicos. De forma geral, observa-se que o processamento por métodos químicos oferecem amostras com características mais desejáveis (Ex.: homogeneidade das amostras, controle da estequiometria e no tamanho de grãos) do que aqueles produzidos por métodos físicos. As principais desvantagens dos métodos físicos são a não garantia de homogeneidade das amostras, perda da estequiometria e contaminação, falta de controle no tamanho das partículas e da morfologia das amostras (TAMPIERI et al., 2000; HALIM et al., 1999). Os processos físicos requerem, ainda, repetitivos maceramentos e longos tempos de processamento para a obtenção do produto final (TAMPIERI et al., 2000; HALIM et al., 1999).

No processamento por métodos físicos destaca-se o Método de Reação do Estado Sólido (ou Método Cerâmico), enquanto nos métodos químicos destacam-se os Métodos de Solução Química e o Método de Fusão (YOSHIZAWA et al., 1996, RAO et al., 1993). Vale ressaltar que o método de Reação do Estado Sólido, juntamente com os Métodos de Solução Química, em especial o método de coprecipitação e o sol-gel, são os mais empregados na produção de óxidos supercondutores.

2.2.1 Método de Reação do Estado Sólido

No método de Reação do Estado Sólido as amostras são produzidas pela mistura e maceração de óxidos, carbonatos e outros sais metálicos, que necessitam de aquecimento em temperaturas elevadas (KAKIHANA, 1996; SUN *et al.*, 1993; RAO *et al.*, 1993). Geralmente, as amostras produzidas apresentam pobre comportamento de sinterização; heterogeneidade na forma e no tamanho das partículas; amostras multifásicas e porosas; difícil reprodutibilidade; longos períodos de sinterização devido à lenta cinética de difusão dos cátions metálicos; perda de estequiometria e volatilização de reagentes (SUN *et al.*, 1997; KAKIHANA, 1996; SUN *et al.*, 1993). Uma boa síntese por este método está associada com a escolha dos reagentes adequados (óxidos, carbonatos ou sais), da homogeneidade e maceração da mistura e da taxa de aquecimento, temperatura e tempo de sinterização (RAO *et al.*, 1993, GAUDÉ *et al.*, 1991). A Figura 21 mostra uma representação do processo de reação do estado sólido.

Figura 21: Representação da reação do estado sólido entre dois reagentes com a formação de material e a presença de reagentes não reagidos durante o processo de calcinação.



Fonte: Retirado de Kakihana (1996)

2.2.2 Método de Coprecipitação

O método de coprecipitação é um método químico no qual as amostras são preparadas por meio da dissolução de carbonatos, oxalatos, citratos e outros sais em um ácido orgânico. Os precipitados são, então, aquecidos sob temperaturas e atmosfera adequadas (YOSHIZAWA *et al.*, 1996; RAO *et al.*, 1993). Segundo Rao *et al.* (1993), as vantagens deste método químico é que ele oferece amostras com tamanho de partículas menores (100-500 nm) e diminuição da temperatura de

reação e do tempo de aquecimento quando comparados com a reação do estado sólido. Contudo, a principal desvantagem desta técnica é o controle da estequiometria das amostras finais, pois a diferença na solubilidade dos precipitados afeta a cinética de reação, resultando em mudanças na estequiometria e no tempo de reação (KAKIHANA, 1996). De acordo com Kakihana (1996), coprecipitação homogênea é quase impossível em soluções precursoras para óxidos supercondutores de alta T_c por apresentar um grande número de íons metálicos em sua composição e, assim, com diferentes solubilidades.

2.2.3 Método Sol-Gel

A produção de amostras pelo método de sol-gel se dá por meio da formação de moléculas de íons metálicos através da obtenção de quelatos, ou ainda, por hidrólise e polimerização de compostos metálicos orgânicos e inorgânicos em uma solução chamado de *sol*, onde os cátions estão distribuídos através de uma estrutura polimérica. Isto dificulta a segregação do cátion metálico e, conseqüentemente, a presença de precipitados na solução (SUN *et al.*, 1997; YOSHIKAWA *et al.*, 1996, RAO *et al.*, 1993). Após a eliminação do solvente presente na solução *sol*, por aquecimento, tem-se a formação do gel que é tratado em temperaturas adequadas, resultando, então, no material desejado (YOSHIKAWA *et al.*, 1996; RAO *et al.*, 1993).

Este método oferece muitas vantagens em relação aos demais, pois se tem homogeneidade em escala atômica; a amostra apresenta alta pureza; relativamente baixas temperaturas e tempos de processamento, boa microestrutura e propriedades físicas (RAO *et al.*, 1993). Porém, existem alguns parâmetros que devem ser controlados para a produção de amostras pelo método sol-gel, como a escolha dos reagentes utilizados, o controle do pH da solução, escolha adequada da temperatura e atmosfera dos tratamentos térmicos empregados e até mesmo a agitação magnética (QURESHI *et al.*, 2008; RAO *et al.*, 1993). Segundo Qureshi *et al.* (2008), o pH da solução aquosa é o fator mais importante quando comparados aos demais, pois o pH afeta a hidrólise e as reações de condensação, além do ponto isoelétrico e a estabilidade da solução. Quando a solução é ácida, ela favorece a hidrólise, o que permite a quase ou completa hidrólise da solução antes de iniciarem as reações de condensação, contudo, quando a solução é básica as reações de

condensação são favorecidas e se inicia antes da hidrólise estar completa (QURESHI et al., 2008).

2.2.4 Método de Fusão (Melting) e Vitrocerâmico

Nos últimos anos o método de fusão (*melting*) e o chamado método vitrocerâmico vem sendo amplamente utilizados na produção de amostras do sistema BSCCO (ARLANS et al., 2012; NILSSON et al., 2008). O método consiste na fusão do material em temperaturas superiores a 1000°C acompanhado por um rápido resfriamento. Subsequentemente, o material é aquecido na faixa de temperaturas de cristalização das fases desejadas, ou seja, isto implica na formação de fases cristalinas supercondutoras por meio da recristalização de uma fase precursora vítrea (NILSSON et al., 2008; LEE et al., 1993).

Este método tem sido empregado na produção de filmes, fios e fitas supercondutoras devido à obtenção de amostras com boa interconectividade entre os grãos, e, por conseguinte baixa porosidade e bom alinhamento cristalográfico dos grãos (KUMAR et al., 2013; KORALAY et al., 2010; NILSSON et al., 2008; YAKINCI et al., 1994). Com tal processo, obtêm-se facilmente amostras texturizadas e significativa redução da segregação de fases (MASSALKER et al., 1993). Portanto, produz-se amostras homogêneas que podem ser moldadas em vários formatos (KUMAR et al., 2013; KORALAY et al., 2010; NILSSON et al., 2008; YAKINCI et al., 1994). As principais desvantagens deste método recaem sobre as altas temperaturas de fusão utilizadas, reações entre o cadinho e amostra, perda da composição nominal inicial devido à volatilização de elementos químicos presentes na amostra (NILSSON et al., 2007; MASSALKER et al., 1993; HARADA et al., 1992). Por causa da presença do Pb e Bi os tempos se limitam em aproximadamente 10 minutos (NILSSON et al., 2007; HARADA et al., 1992).

Vale ressaltar que o sistema BSCCO é o único material entre os supercondutores de alta temperatura crítica em apresentar formação vítrea devido à presença de formadores ou modificadores vítreos como Bi, Pb, Sr e Ca (BALCI et al., 2001; YAKINCI et al., 1994; WONG-NG; FREIMAN, 1994).

A fase Bi-2201 e Bi-2212 são fases termodinamicamente estáveis sobre uma grande faixa de temperatura. Estas fases permanecem em equilíbrio na presença de vários subprodutos, não apresentando muitos problemas durante a sua obtenção (MAJEWSKI, 1996; TOLÉDANO et al., 1993). Segundo Majewski (1996), Bi-2201 e Bi-2212 são estáveis em temperaturas em torno de 910°C e 895°C, respectivamente, acima das quais entram em processo de fusão.

A fase Bi-2223, por apresentar uma alta T_c , é a fase mais desejável do sistema BSCCO, embora a fase 2212 seja a mais aplicada. Devido a diversas pesquisas envolvendo novos métodos de produção e síntese de amostras desta fase, tem-se conseguido atingir T_c mais altas do que quando a Bi-2223 foi descoberta. Dentre os métodos utilizados para a síntese deste material, o método dos precursores poliméricos é o que tem demonstrado melhores resultados com relação ao aumento da T_c . Chen et al. (1989) explicam que tais melhoras na T_c é devida à alta homogeneidade e boa reatividade dos grãos das amostras produzidas por este método. Os referidos autores, ao produzir amostras de $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_y$ sinterizadas em 830°C/15h, observaram a formação da fase Bi-2223 com $T_c = 125\text{K}$, Bi-2212 com $T_c = 83\text{K}$ e para $\text{Bi}_{0,8}\text{Pb}_{0,2}\text{SrCaCu}_2\text{O}_y$ $T_c = 130\text{K}$. Sastry et al. (1989) sintetizaram amostras de $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,2}\text{Sb}_{0,1}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{2,8}\text{O}_y$ e $\text{Bi}_5\text{Sr}_4\text{Ca}_4\text{Cu}_8\text{O}_y$ com T_c de 120K, 145K e 115K, respectivamente.

No entanto, a produção de amostras monofásicas é extremamente difícil e a maioria das vezes resulta no crescimento simultâneo de Bi-2212 e subprodutos, tais como o Ca_2CuO_3 , $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41-x}$, CuO e fase líquida (em 850°C) (MAJEWSKI, 1996; CONSTANTINESCU et al., 1994). A Figura 23 mostra o diagrama de fases do sistema BSCCO. Segundo Majewski (1996), estes compostos são os únicos dentre os quais a fase Bi-2223 pode estar em equilíbrio durante a sua formação, isto é um número bem limitado quando comparado aos subprodutos com os quais as fases Bi-2201 e Bi-2212 coexistem. Wong-Ng e Cook et al. (1997) ressaltam em sua pesquisa que o Bi-2223 pode coexistir com Bi-2212, CuO , CaO , $\text{Sr}_7\text{Ca}_7\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$, $(\text{Ca}_{1,9}\text{Sr}_{0,1})\text{CuO}_3$, $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Ca}_{0,2}\text{CuO}_x$, $\text{Bi}_{27,82}\text{Pb}_{6,18}\text{Sr}_{49,5}\text{Ca}_{16,5}\text{O}_x$, $\text{Bi}_{0,5}\text{Pb}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{CuO}_x$, $(\text{Ca,Sr})_2\text{PbO}_4$, $(\text{Ca}_{0,18}\text{Sr}_{0,14})\text{CuO}_2$ e $(\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5})\text{CuO}_2$ entre 810°C e 820°C.

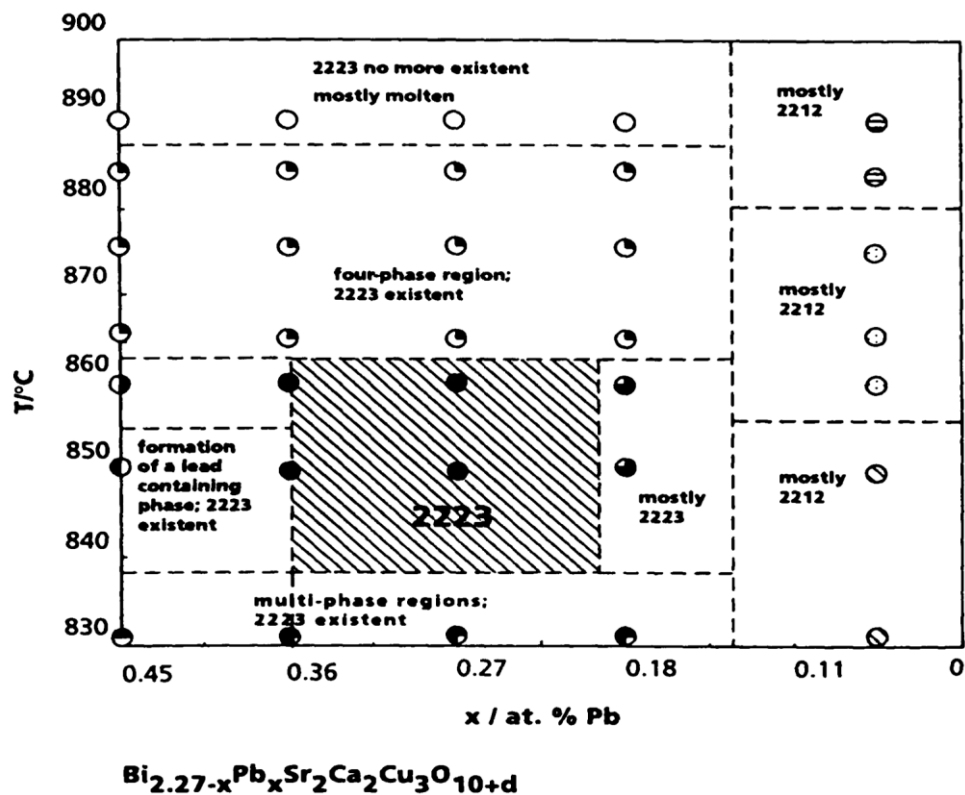
Garnier et al. (2001) destacam que a presença de Bi-2212, Ca_2PbO_4 e CuO são indispensáveis para a formação da fase Bi-2223. O Ca_2PbO_4 começa a se decompor em aproximadamente 822°C formando o composto CaO e uma fase rica em Pb que reage com o CuO, formando o composto Ca_2CuO_3 . Este acelera a formação da fase Bi-2223.

Atualmente, compreende-se que o processamento de amostras monofásicas de Bi-2223 apresenta grande complexidade e ainda procuram-se soluções para resolver este problema. Por ser uma fase termodinamicamente instável, ela exige estabilização e requer longos tempos de sinterização para a sua obtenção, sendo superiores a 100h (CONSTANTINESCU et al., 1994; TOLÉDANO et al., 1993). Estes dados são para amostras produzidas pelo método de reação do estado sólido.

Geralmente, busca-se estabilizar a fase Bi-2223 por meio da inserção de pequenas quantidades de dopante em sua estrutura cristalina, com diferentes raios iônicos (ABBAS et al., 2012). O principal dopante que visa à estabilização desta fase é o chumbo (Pb). Ele ocupa parcialmente os sítios do Bi^{3+} na estrutura cristalina do material, favorecendo mudanças na concentração de cargas nos planos de CuO_2 . Cria-se, então, vacâncias de O^{2+} , melhorando a difusão dos átomos de Ca e Cu e, assim, o Pb age com efetividade na formação e estabilização da fase de alta T_c (ABBAS et al., 2012; KIM et al., 1992).

Estudos indicam que a razão ideal para a substituição de Pb/Bi é próxima de 0,25 (TOLEDANO et al., 1995). De acordo com Majewski (1996), as temperaturas de formação do Bi-2223, estão entre 840°C a 890°C para amostras sem Pb, e com tal substituição, estas temperaturas se deslocam para 830°C a 880°C. A Figura 23 apresenta uma representação esquemática de Wong-Ng (2000) para a formação de (Bi,Pb)-2223 de acordo com a concentração de Pb.

Figura 23: Diagrama de fase esquemático da fase Bi-2223 de acordo com a concentração nominal de Pb.



Fonte: Retirado de Majewski (1996)

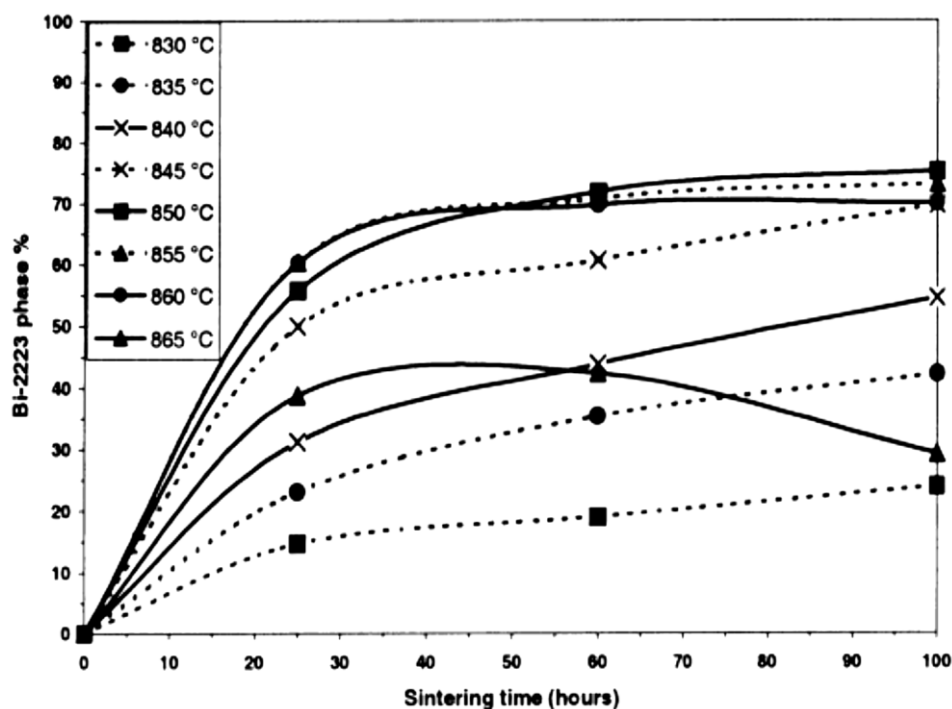
Existem estudos que empregam o Pb e codopantes como o vanádio (V) em sítios de Bi (GUL et al., 2005) e antimônio (Sb) nos sítios de Sr (TAGHIPOUR et al., 2010) visando aumentar a formação de Bi-2223. Os resultados mostraram que, com o aumento do codopante V e Sb, a formação de Bi-2223 é favorecida, existindo um pequeno aumento na T_c para o caso do V e uma diminuição significativa para o caso do Sb.

Na década de 90, descobriu-se que fatores, como por exemplo, a razão entre Sr e Ca presentes na composição nominal também favorecem a formação de Bi-2223 (VEAL et al., 1988; MAJEWSKI, 1996). Estudos de Gritzner e Bernhard (1991) mostraram que amostras de (Bi,Pb)-2223, produzidas pelo método de coprecipitação com substituição parcial de Sr^{2+} por Ca^{2+} favorecem predominantemente a formação de Bi-2223, com valores de $T_c = 108\text{K}$, e $\Delta T = 4\text{K}$. Também se observou que a adição de excessos de Ca e Cu favorecem o aumento da quantidade de fase de alta T_c (SUN et al.; 1997; TOLEDANO et al., 1995). O aumento da quantidade de Ca no sistema BSCCO induz a diminuição na temperatura de fusão do material, entre 15°C

e 20°C, acelerando a formação da fase Bi-2223 em 850°C (amostras produzidas por reação do estado sólido) (TOLEDANO et al., 1995). Já o aumento de Sr não acarreta em nenhuma modificação na temperatura de fusão (TOLEDANO et al., 1995). De acordo com Toledano *et al.* (1995), a composição ideal de Bi+Pb em relação ao Cu para a formação de Bi-2223 deve estar em torno de (Bi+Pb)=2,2 e (Cu)=3.

Abbas et al. (2012) e Rong et al. (1989) ressaltam que fatores como parâmetros de tratamento térmico, composição da amostra, alinhamento e interconectividade dos grãos interferem de forma significativa nas propriedades físicas finais da amostra. Garnier et al. (2001) e Chen et al. (1989) sugerem que tempos prolongados de sinterização não desempenham papel relevante na formação de monofases do sistema BSCCO. Tais conclusões foram obtidas quando estudaram amostras produzidas pelo método dos precursores poliméricos com diferentes tempos de sinterização. Os resultados obtidos por Garnier et al. (2001) são mostrados na Figura 24.

Figura 24: Formação de fase Bi-2223 em função do tempo e da temperatura de sinterização de amostras produzidas pelo método da matriz polimérica com composição nominal $\text{Bi}_{1,85}\text{Pb}_{0,35}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3,1}\text{O}_{10+\delta}$.



Fonte: Retirado de Garnier et al. (2001)

Garnier et al. (2001) destacam que a melhor faixa de formação de fase Bi-2223 está entre 850°C e 860°C com tempos de tratamento térmico superiores a 50h. Neste trabalho, observa-se que, acima de um determinado tempo de tratamento térmico, a quantidade de fase Bi-2223 estabiliza-se e quase não se altera, com exceção para temperaturas acima de 865°C e com períodos de tratamento superiores a 24h. Neste caso, a fase se decompõe em outras fases havendo uma diminuição da quantidade de Bi-2223. Logo, nota-se a extrema complexidade na obtenção de amostras da fase 2223.

2.4 APLICAÇÕES DOS SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Segundo Kumar *et al.* (2013), os maiores problemas para aplicação dos sistemas HTSC industrialmente é a sua natureza granular e o pequenos ξ . Nestes materiais, os contornos de grãos agem como elos fracos (*weak links*), e desse modo, interferem no desempenho supercondutor do material quando na forma policristalina. Além disso, os HTSC são altamente anisotrópicos, desta forma, o valor de ξ no plano *ab* é significativamente maior que no plano *c*. Para melhorar as propriedades supercondutoras de amostras policristalinas é de grande interesse que os grãos sejam alinhados ao longo do plano *c* (KUMAR et al., 2013).

Segundo Marinkovic et al. (2005) um dos principais setores que visa a aplicações de HTSC é o setor de energia elétrica, onde se destacam: os limitadores de falha de corrente de curto-circuito, cabos, máquinas elétricas, os transformadores (FIGUEIRA et al., 2014) e os sistemas de armazenamento de energia. Sendo os primeiros, os de maior destaque. As aplicações de materiais supercondutores também trouxeram avanços na área da saúde. Estes materiais são empregados em aparelhos de ressonância magnética, proporcionando através de imagens, imagens de ressonância magnética (IMR), melhores diagnósticos e tratamentos mais especializados no combate a diferentes tipos de doenças de difícil identificação.

De acordo com Nilsson (2009), três fenômenos principais devem ser observados para que seja interessante a aplicação destes materiais. O primeiro fenômeno está relacionado com a ausência da resistividade elétrica, este princípio é

usado principalmente na transmissão de energia elétrica sem perdas de energia por efeito Joule e sem a geração de altos campos magnéticos. O segundo fenômeno está relacionado com a transição não linear do estado supercondutor para o estado normal, usado principalmente na produção de limitadores de corrente de curto-circuito. O terceiro fenômeno está relacionado ao comportamento diamagnético, que pode ser aplicado em mancais magnéticos.

O uso dos HTSC também é observado em crescente desenvolvimento em vários setores diferentes. O Quadro 2 mostra as principais aplicações desses materiais.

Quadro 2: Exemplos de aplicações dos HTSC.

Aplicações	Objetivo	Observação
Imagem de Ressonância Magnética (IMR)	Fonte de alto campo	Uso de HTSC na área de cuidados médicos.
Ressonância Nuclear (NMR)	Fonte de campos extremos (1 a 10T)	HTSC para máquinas de alta qualidade.
Linha de energia	Pouca perda, alta potência.	Muitos projetos governamentais
Transformadores	Estações de energia	Para subestações subterrâneas
MAGLEV	Operação estável	Redução de custos notáveis do sistema
Motor de propulsão de navios	Eficiência de alta propulsão	Para reduzir a emissão de dióxido de carbono.
Crescimento de cristais	Cristais maiores	Sílicio, aço de alta qualidade.
Robôs	Maior torque, exatidão	Eficaz e preciso
Máquina CNC	Precisão, manutenção	Sistemas sem engrenagens
Separação magnética	Produtos farmacêuticos, purificação de águas residuais	Instalado em fábricas de papel
Veículos	Alta propulsão	Disponível para sistemas de hidrogênio líquido.
Aeronaves	Alta propulsão	Força aérea dos Estados Unidos.
Gerador de energia eólica	Para menores nacelas	Luz e silêncio

Fonte: Adaptado de Nilsson (2009)

O sistema supercondutor BSCCO (em especial, a fase 2212) é um dos HTSC mais empregados nestas aplicações. De acordo com Bigansolli (2005), apenas três anos após a descoberta do sistema BSCCO começaram a surgir os primeiros protótipos de cabos de transporte de altas correntes supercondutoras e ímãs supercondutores.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DAS TÉCNICAS

Neste capítulo é apresentada uma abordagem teórica das diferentes técnicas empregadas para a preparação e a caracterização das amostras. Tais amostras foram produzidas pelo Método de Pechini Modificado, ou Método dos Precursores Poliméricos, e caracterizadas por medidas de transporte elétrico usando o Método de Quatro Pontas DC; a técnica de Difração de Raios-X para a caracterização estrutural; a Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia de Raios-X para a caracterização morfológica e química; e as técnicas de análises térmicas, sendo elas, a Análise Térmica Diferencial (DTA) e a Termogravimetria (TG), para verificação do comportamento térmico dessas amostras.

3.1 MÉTODO DE PECHINI

O método de Pechini foi desenvolvido por Maggio P. Pechini em 1967. Este método focou, inicialmente, na produção de óxidos metálicos para capacitores. Contudo, atualmente é usado na produção de diferentes tipos de materiais, principalmente de filmes finos, pós e cerâmicas supercondutoras, pois oferecem a síntese de materiais mais homogêneos em escala atômica quando comparados a outros métodos (PENG et al., 1998; SUN et al., 1997; KAKIHANA, 1996). Este método tem passado por inúmeras modificações, a fim de adequá-lo à produção de diferentes materiais, por isso, tem sido frequentemente chamado de Método dos Precursores Poliméricos (MOTTA, 2009).

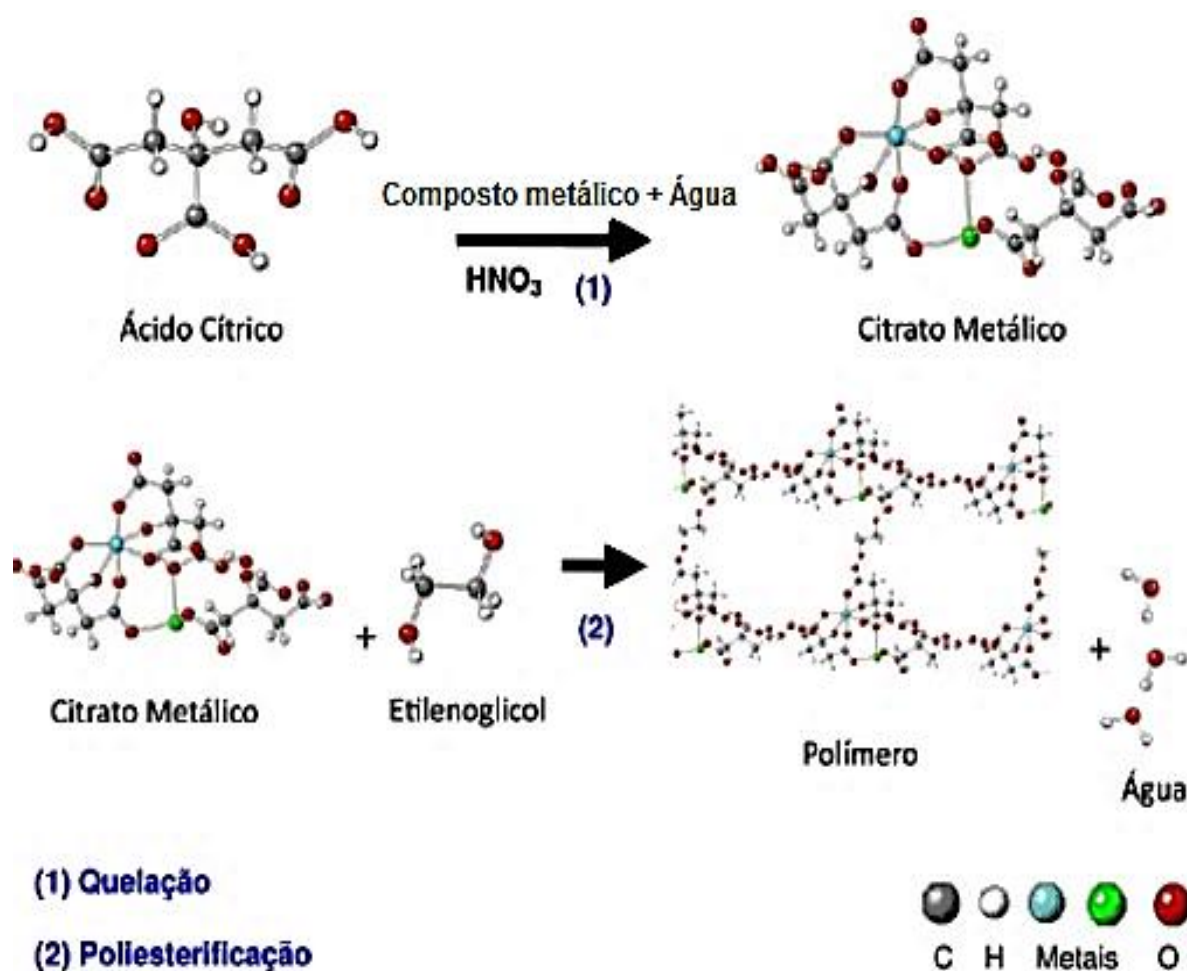
O método original proposto por Pechini envolve a produção de uma resina polimérica devido à reação de quelação de cátions metálicos (sais metálicos em solução aquosa) com um ácido α -hidrocarboxílico, com a adição de um álcool polihidroxílico responsável pela poliesterificação (PECHINI, 1967).

O processo de quelação ocorre quando os sais metálicos são adicionados ao ácido α -hidrocarboxílico na proporção de 1 mol de cátions metálicos para aproximadamente 3 mols de ácido α -hidrocarboxílico. Com isso, existe a formação de um complexo quelante, ou seja, o ácido α -hidrocarboxílico perde um íon H^+ e um íon metálico é “aprisionado” a esta cadeia heterocíclica do composto orgânico (KAKIHANA, 1996). Ao adicionar um álcool polihidroxílico ocorre a poliesterificação e a formação de um éster orgânico, que nada mais é do que uma cadeia polimérica na

qual os cátions metálicos, presentes no complexo quelante, ficam dispersos na cadeia polimérica de forma homogênea, sendo de extrema importância o aquecimento da solução em temperatura moderadas (de 150°C a 250°C) (LESSING, 1989).

A proporção de ácido α -hidrocarboxílico e álcool polihidroxílico usado por Pechini respeitava uma relação molar fixa de 20% e 80%, respectivamente, porém a mais utilizada no método modificado é de 40% e 60% (PECHINI, 1967), respectivamente. Estudos de Tai e Lessing (1992) indicam que nesta proporção o etilenoglicol favorece ainda mais a solubilidade dos sais metálicos na cadeia polimérica. Uma representação do método de Pechini é apresentada na Figura 25.

Figura 25: Representação do Método Pechini.



Fonte: (MOTTA, 2009)

Atualmente, este método é amplamente utilizado na produção de diversos materiais. Contudo, ainda existem várias controvérsias envolvendo alguns fatores que podem afetar as reações químicas que ocorrem. Tais fatores estão relacionados aos agentes quelantes e de poliestерificação e aos tratamentos térmicos empregados, que, portanto, podem afetar as características finais da amostra (SUN et al., 1997; KAKIHANA, 1996).

Vale destacar, também, a importância do controle do pH na preparação das soluções precursoras. Este parâmetro afeta a solubilidade dos cátions metálicos na solução e pode ocasionar precipitados. Isto resulta em heterogeneidade da amostra, causada pela formação de compostos não desejados por conta do material precipitado (SUN et al., 1997; KAKIHANA, 1996).

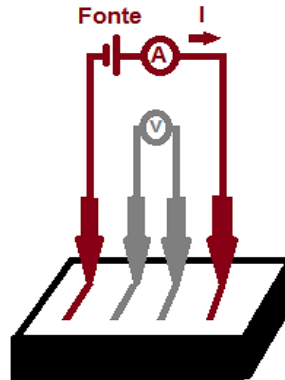
3.2 MÉTODO DE QUATRO PONTAS DC

Um dos métodos mais utilizados na caracterização elétrica de materiais é o método de quatro pontas DC. Este foi desenvolvido por Frank Wenner e colaboradores em 1915 para medir a resistividade elétrica da Terra (WENNER *et al.*, 1915). Entre os geofísicos é conhecido como método de Wenner (GIROTTI; SANTOS, 2002).

Esta técnica de análise elétrica passou a ser amplamente utilizada para caracterização de sólidos em 1954, quando L. B. Valdes a utilizou para medir a resistividade elétrica de *wafles* do semicondutor germânio (Ge) (GIROTTI; SANTOS, 2002; VALDES, 1954).

Ela consiste na aplicação de corrente elétrica em dois terminais externos, colocados sobre a amostra a uma determinada distância. A medição da tensão é feita por meio de dois terminais internos como mostrado na Figura 26. Este método é preferível quando comparado ao método de dois terminais, pois oferece maior precisão na medida (GIROTTI; SANTOS, 2002).

Figura 26: Desenho esquemático do método de quatro pontas DC.



Fonte: Próprio autor.

No presente trabalho, o método de quatro pontas DC foi usado para a obtenção das curvas $R(T)$, as quais nos permite obter informações sobre o comportamento elétrico do material, tornando possível a determinação da T_c das diferentes fases supercondutoras presentes na amostra. Além disso, a largura da transição de fase, pode nos dar indicações sobre a homogeneidade das fases presentes na amostra (POOLE et al., 2007) e, também, sobre a predominância de determinada fase. A fase predominante é aquela que apresenta transição com menor ΔT_c (IQBAL et al., 2009).

Com a determinação das T_c nos gráficos de $R(T)$, a concentração de portadores de cargas (buracos, no caso do sistema BSCCO) por íons de Cu pode ser estimada através da relação parabólica expressa pela Equação 16 (ou Equação 17) encontrada por Presland *et al.* (1991). Esta tem sido amplamente aplicável para vários supercondutores cupratos puros e dopados (SEDKY, 2009; TERZIOGLU et al., 2008; SALEH, 2006; AKSAN et al., 2004a).

$$\frac{T_c}{T_c^{max}} = 1 - 82,6(p - 0,16)^2 \quad (16)$$

ou

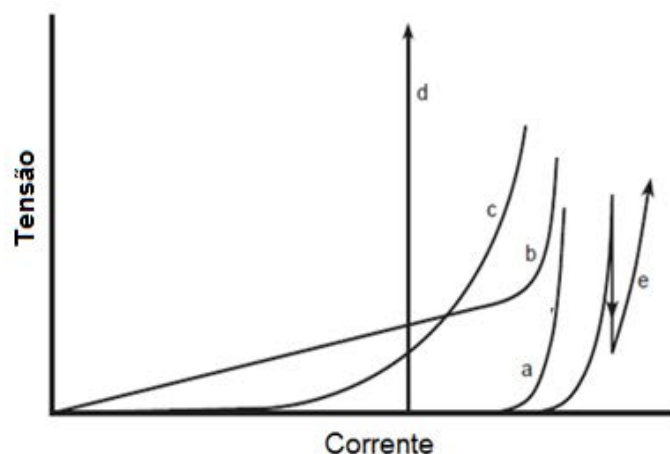
$$p = 0,16 - \left[\left(1 - \frac{T_c}{T_c^{max}} \right) / 82,6 \right]^{1/2} \quad (17)$$

Onde p é a concentração de portadores de carga por íon de Cu, T_c é a T_c^{offset} obtida na amostra, e T_c^{max} é o valor padrão da T_c encontrada na literatura, sendo de 110K para a fase 2223 (TERZIOGLU et al., 2008), onde $0,116 \leq p \leq 0,160$ (PRESLAND et al., 1991).

Informações a respeito da concentração dos portadores de cargas nestes materiais são importantes, pois, ao “otimizar” a concentração de portadores de cargas, pode-se obter melhorias nas propriedades de supercondução destes materiais, sendo a uma T_c uma delas. De acordo com Abbas *et al.* (2012), a concentração de portadores de cargas por íon de Cu é fortemente dependente da concentração de oxigênio em sistemas supercondutores óxidos cupratos. Isso se deve ao fato de que a inserção de oxigênio leva ao aumento da valência dos íons de Cu, isto é, com o aumento da quantidade de oxigênio, aumenta-se a quantidade de íons com valência Cu^{3+} com relação à outras valências. Isso causa nas camadas de CuO_2 a presença de mais buracos, de forma que ocorre o encurtamento do comprimento de ligação entre elas, e conseqüentemente, causa o aumento da T_c .

O método de quatro pontas DC também foi utilizado para a obtenção de informações sobre a tensão elétrica (V) gerada em função da passagem de corrente elétrica (I), obtendo-se uma curva $V(I)$. A Figura 27 apresenta algumas formas das curvas $V(I)$ que podem ser obtidas.

Figura 27: Curva $V(I)$: (a) característica ideal, (b) contatos na amostra tem tensão, (c) amostra inadequada, danificada ou altamente heterogênea, (d) fuga ou avalanche térmica por aquecimento da amostra e perda das suas propriedades supercondutoras e (e) mal contato entre amostras e os terminais (EKIN, 2011).

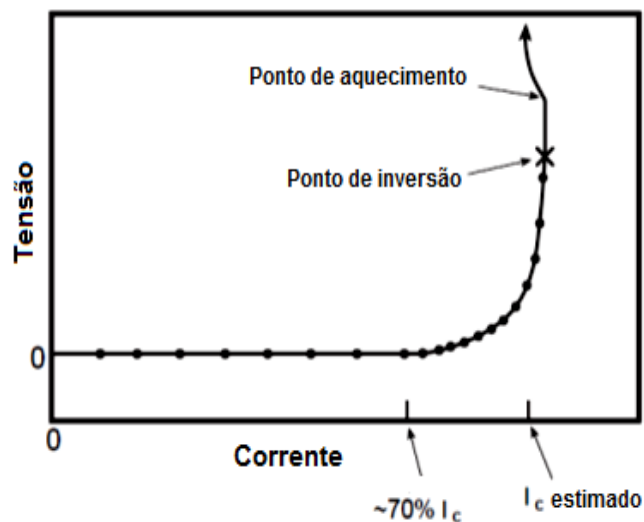


Fonte: (EKIN, 2011)

Estas medidas possibilitam o cálculo de J_c e, assim, permite investigar a qualidade da conectividade entre os grãos supercondutores (YILDIRIM, 2013). O J_c é uma das propriedades importantes para a aplicação tecnológica dos HTSC (ANIS-UR-REHMAN et al., 2012).

Para a determinação de J_c é necessário que primeiro se conheça o valor de I_c . Este valor pode ser estabelecido de algumas formas. A primeira delas estabelece o valor de I_c próximo ao ponto de inversão da curva, onde a tensão deixa de ser zero e sobe rapidamente, em aproximadamente 70% da curva do eixo da corrente no gráfico $V(I)$, como mostrado na Figura 28 (EKIN, 2011).

Figura 28: Determinação do valor de I_c na curva $V(I)$ (EKIN, 2011).



Fonte: Adaptado de Ekin, (2011)

Na segunda forma, geralmente a mais usada, o valor de I_c é estabelecido através da tensão máxima ($V_{m\acute{a}x}$), que corresponde a um valor limite da voltagem acima da qual o material deixaria de ser supercondutor, sendo este valor sempre arbitrário, pois depende das características das amostras. O valor de $V_{m\acute{a}x}$ é determinado considerando as dimensões da amostra, a distância entre os pontos de tensão, e o valor padrão para o campo elétrico máximo (critério) no material em estudo. Neste trabalho com o sistema BSCCO, o valor estabelecido é de $E = 1\mu V/cm$ (GOODRICH; BRAY, 1990). Usando a Equação 18, o valor de $V_{m\acute{a}x}$ pode ser facilmente determinado. Assim, o valor de I_c é estabelecido no valor correspondente

ao ponto $V_{\text{máx}}$ da curva $V(I)$. Por conseguinte, o valor de J_c é obtido pela Equação 19, onde A é a área da sessão transversal da amostra.

$$V_{\text{máx}} = E.L \quad (18)$$

Onde E é o campo elétrico e L é a distância entre os terminais da voltagem.

$$J_c = \left(\frac{I_c}{A} \right) \quad (19)$$

3.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os raios-X foram descobertos pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, em 1895. A Difractometria de Raios-X é uma técnica muito poderosa para a identificação de materiais e sua caracterização estrutural. Ela fornece parâmetros que tornam possível a determinação do tamanho de cristalitos, tensões de rede, epitaxia, composição de fase, orientação preferencial e defeitos estruturais (CULLITY; STOCK, 2001; TONEY, 1992).

A natureza dos raios-X começou a ser compreendida em 1912, com o trabalho de Max Von Laue, quando o mesmo observou o fenômeno de difração de raios-X em monocristais de sulfato de cobre (SASAKI; BLEICHER, 2000). Com este trabalho, Laue estabeleceu as bases da cristalografia de raios-X e concluiu que na verdade estes são radiações eletromagnéticas da mesma natureza da luz, porém com comprimento de onda bem menor, da ordem de 1 angström ($10^{-10}\text{m} = 1\text{\AA}$) (CULLITY; STOCK, 2001; JENKINS; SNYDER, 1996).

Em 1913, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, observaram que ao incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, picos intensos de radiação eram observados para determinadas direções (hkl) e comprimentos de onda. Eles concluíram que a formação destes picos de difração correspondia aos pontos mais claros do padrão de Laue. Estes são pontos onde há interferência construtiva das ondas espalhadas pelos planos do cristal (SASAKI; BLEICHER, 2000). Logo, estabeleceram uma equação que descreve o fenômeno de difração conhecida como Lei de Bragg, Equação 20.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (20)$$

Onde n é a ordem de reflexão sendo um número inteiro, λ é o comprimento de onda, θ é o ângulo de difração entre o plano atômico e a radiação incidente e d é o espaçamento interplanar. O parâmetro d que depende dos índices de Miller (hkl) e da simetria do cristal.

O sistema supercondutor BSCCO é um material policristalino que pode apresentar simetria tetragonal ou ortorrômbica. Assim, com as informações obtidas nos difratogramas da amostra, é possível calcular os parâmetros de rede (a , b e c) do material por meio da Equação 21, que descreve a relação de d com os índices de Miller (hkl) (CULLITY; STOCK, 2001). Para a simetria ortorrômbica, temos $a = b$.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (21)$$

Por meio da técnica de difratometria de raios-X é possível obter uma estimativa da presença de diferentes compostos ou de diferentes fases formadas no material. Este reconhecimento é usualmente feito pela relação entre as intensidades de picos bem conhecidos de uma determinada fase e a somatória das intensidades dos picos correspondentes às fases ou compostos em que se procura analisar (TAGHIPOUR et al., 2010). No caso do sistema BSCCO, pode ser expressa pela Equação 22.

$$\text{Bi}[22(n-1)n](\%) \approx \frac{\sum I_{\text{Bi}-[22(n-1)n]}}{\sum I_{\text{Bi}-2223} + \sum I_{\text{Bi}-2212} + \sum I_{\text{Bi}-2201}} \times 100 \quad (22)$$

Onde $I_{\text{Bi}-2223}$, $I_{\text{Bi}-2212}$ e $I_{\text{Bi}-2201}$, são as intensidades dos picos correspondentes às fases 2223, 2212 e 2201, respectivamente.

Chen et al. (1992) destacam um método de quantificação de fases do sistema BSCCO que pode ser feita pela relação entre dois picos específicos que aparecem nos difratogramas. Estes dois picos são bastante interessantes para analisar a presença das fases 2212 e 2223, e permite analisá-las quantitativamente quando as

amostras são compostas com a presença majoritária destas duas fases supercondutoras. Estes picos são $2\theta = 28,81^\circ$ e $2\theta = 29,07^\circ$, o pico em $2\theta \leq 28,81^\circ$, indica presença majoritária da fase 2223, enquanto picos $28,81^\circ \leq 2\theta \leq 29,07^\circ$ indica a coexistência de ambas as fases. Para $2\theta \geq 29,07^\circ$, a presença da fase 2212 é majoritária. A Equação 23 expressa esta relação.

$$V(\text{Fase 2223})\% = \frac{(Y - 29,07^\circ)}{(28,81^\circ - 29,07^\circ)} \quad (23)$$

Onde Y corresponde à posição (para radiação $\text{Cu}\alpha$) do pico, 2θ , compreendido entre $28,81^\circ$ e $29,07^\circ$.

A análise dos difratogramas também nos fornece as informações necessárias para a obtenção dos tamanhos dos cristalitos. Esta análise é feita quantitativamente por meio da equação empírica proposta por Paul Scherrer em 1918. A Equação de Scherrer, Equação 24, consiste na análise da largura dos picos em sua meia altura (FWHM ou B); quanto mais estreito o pico, maior o tamanho do cristalito (CULLITY; STOCK, 2001; JENKINS; SNYDER, 1996).

$$\tau = \frac{K \lambda}{B \cos \theta} \quad (24)$$

Onde τ é o tamanho do cristalito, B é a largura do pico a meia altura (FWHM) em radianos, K é uma constante que depende do formato do cristalito (usualmente $K = 0,9$ para partículas esféricas), θ é ângulo de difração de Bragg em radianos e λ o comprimento de onda da radiação incidente (no nosso caso, da radiação $\text{Cu}\alpha$ $\lambda = 1,5046\text{\AA}$) (CULLITY; STOCK, 2001; JENKINS; SNYDER, 1996).

Vale ressaltar que, embora a determinação do tamanho do cristalito pela técnica de difratometria de raios-X gere muitas controvérsias quanto à sua precisão, estudos indicam que a equação de Scherrer é uma das melhores formas para se estimar o tamanho dos mesmos, apresentando valores bem próximos aos obtidos por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) (ZHANG et al., 2003).

De acordo com Jenkins e Snyder (1996), a determinação do tamanho médio dos cristalitos é válido apenas para cristalitos com dimensões menores que $1\mu\text{m}$. Para cristalitos acima de $1\mu\text{m}$, geralmente o alargamento dos picos é devido à

coerência dos raios incidentes e não ao tamanho das partículas (DINEBIER; BILLINGE, 2008).

3.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura, MEV, é uma técnica que tem suplantado o uso da microscopia ótica na caracterização morfológica de materiais. Ela oferece resolução espacial e profundidade de foco superior, com aumentos de 10 a 300000 vezes, custo razoável e ampla gama de informações em tempo relativamente curto (MALISKA, 1997; BINDELL, 1992). É uma técnica não destrutiva que tem a capacidade de se combinar com técnicas de análise química, ampliando a sua utilização (MALISKA, 1997; BINDELL, 1992).

Basicamente, as imagens de MEV são obtidas por meio da conversão das informações fornecidas pelos elétrons que incidem na superfície da amostra e são retroespalhados (BINDELL, 1992).

3.5 ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-x é uma técnica de análise química usada para a caracterização de uma ampla gama de materiais. O desenvolvimento de detectores de raios-X e dos aparelhos de EDX possibilitou que esta técnica tornasse possível a identificação de elementos com composições mínimas de 1% a 2% presentes na amostra (GEISS, 1992). Uma das vantagens é que ela é uma técnica não destrutiva, que oferece análise em regiões da ordem de 10^{-12} cm^3 (MALISKA, 1997). Esta técnica consiste basicamente da detecção dos raios-X emitidos pela amostra devido à incidência de um feixe de elétrons de alta energia. Desta forma, o detector permite determinar a radiação característica de cada elemento químico presente na amostra quando acima de uma determinada quantidade (MALISKA, 1997; GEISS, 1992).

3.6 ANÁLISES TÉRMICAS

Segundo Mackenzie (1979), a análise térmica pode ser entendida como um conjunto de técnicas em que uma propriedade física ou química de uma substância ou material pode ser medida como função da temperatura, T , ou do tempo, t . Isto, enquanto a amostra é aquecida de forma controlada.

As análises térmicas são empregadas em vários setores que se dedicam à pesquisa, indo desde o desenvolvimento de novos produtos ao controle de qualidade do produto final (IONASHIRO, 2004). De acordo com Mothé e Azevedo (2009), estas análises oferecem algumas vantagens, pois não exigem o pré-preparo e nem a necessidade de grande quantidade de amostra, além de fornecer vários resultados em um único gráfico. Contudo as análises térmicas apresentam também algumas desvantagens tais como o custo relativamente alto dos equipamentos e o fato da técnica ser destrutiva. Dentre as técnicas de análise térmicas mais utilizadas estão a termogravimetria (TG), a análise térmica diferencial (DTA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3.6.1 Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Segundo Mothé e Azevedo (2009), a TG pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa de uma substância ou material. Esta variação é devida a uma transformação física ou química, onde há a variação da temperatura ou do tempo. A TG é amplamente utilizada na análise de degradação de polímeros e outros materiais, onde a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, fornece informações sobre a estabilidade térmica do material (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

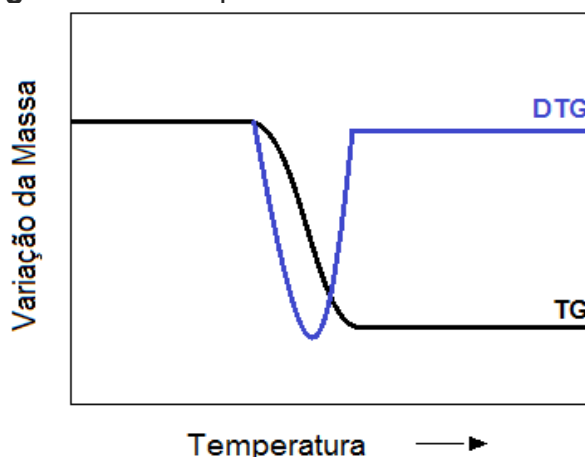
As curvas de TG dependem tanto das características da amostra quanto de fatores instrumentais. Este último, por sua vez, é o fator que ainda limita as comparações entre medidas realizadas em diferentes equipamentos disponíveis no mercado (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009; IONASHIRO, 2004).

Para facilitar a análise das curvas de TG de uma forma usa-se a derivada desta. A curva resultante denomina-se DTG. Ionashiro (2004) define a DTG como a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), registrada em função da temperatura (T) ou do tempo (t). A Equação 25 expressa tal definição.

$$f(T \text{ ou } t) = \frac{dm}{dt} \quad (25)$$

O uso das curvas de DTG permite a visualização de reações sobrepostas que não são facilmente visualizadas nas curvas de TG (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Elas também indicam, com exatidão, as temperaturas correspondentes ao início e ao instante em que a velocidade da reação é máxima (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009; IONASHIRO, 2004). Na Figura 29 é apresentado um desenho esquemático correspondente às curvas de TG e DTG.

Figura 29: Exemplo de Curvas de TG e DTG.



Fonte: Próprio autor.

3.6.2 Análise Térmica Diferencial (DTA)

A DTA tem seu nome associado à H.L. Le Chatelier (IONASHIRO, 2004). Em 1887, Le Chatelier usou as variações de entalpia que ocorria durante o aquecimento de substâncias com a finalidade de determinar a composição de argilas, o que possibilitou o desenvolvimento da DTA tempos depois, em 1899, por W. C. Robert-Austen (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Robert-Austen sugeriu o uso de dois termopares, um no interior da referência e outro no interior da amostra. Ele verificou que tal procedimento possibilitava a realização de leituras de diferenciais de temperatura em função de T e t de uma forma mais precisa (IONASHIRO, 2004).

De acordo com Mothé e Azevedo (2009), a técnica de DTA mede a diferença de temperatura entre uma amostra de referência e a amostra produzida quando ambas são submetidas a um programa controlado de temperatura. As mudanças de temperatura ocorridas indicam variações físicas e/ou químicas, que ocasionam transições e reações entálpicas endotérmicas ou exotérmicas. O Quadro 3 mostra algumas destas reações.

Quadro 3: Algumas reações que podem ser observados na técnica de DTA

Fenômeno	Variação de Entalpia	
	Endotérmico	Exotérmico
Físico		
Transição Cristalina	+	+
Fusão	+	-
Vaporização	+	-
Sublimação	+	-
Adsorção	-	+
Desadsorção	+	-
Absorção	+	-
Químico		
Desolvatação	+	-
Desidratação	+	-
Degradação Oxidativa	-	+
Oxidação em Atmosfera gasosa	-	+
Redução em atmosfera gasosa	+	-
Reações e Óxido redução	+	+
Reações no estado sólido	+	+

Fonte: Retirado de Ionashiro (2004)

Existem inúmeros fatores que podem afetar as curvas de DTA, e estão relacionados às características das amostras e aos fatores instrumentais. Dentre as características das amostras podemos citar a quantidade de amostra, o tamanho das partículas e a condutividade térmica do material (ARENS, 1951). Já no caso dos fatores instrumentais, podemos citar a razão de aquecimento/ou resfriamento, a

atmosfera do forno, localização, dimensão e natureza dos termopares e a geometria e o tipo dos cadinhos usados, entre outros (ARENS, 1951).

Atualmente esta técnica é uma das mais empregadas em análises térmicas, sendo amplamente utilizada em estudos físicos e químicos, mineralógicos e metalográficos (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo é dedicado à descrição do processamento das amostras. Será apresentado o processo de produção das resinas precursoras além dos principais tratamentos térmicos empregados.

4.1 PREPARAÇÃO DA RESINA PRECURSORA

As amostras foram produzidas pelo método de Pechini modificado. Para a preparação das soluções precursoras foram feitos os cálculos estequiométricos para a determinação da quantidade de cada composto químico a ser utilizado para a produção de 5 gramas de material com composição nominal de $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$, onde $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$ mol/g; $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$, onde $x = 0,25$ e $0,50$; e $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00}\text{Gd}_x\text{Ca}_{2,00-x}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$, onde $x = 0,25$ e $0,50$ mol/g. Estes compostos químicos foram pesados em uma balança analítica modelo AY220 da Shimadzu Corporation ($\pm 0,0001\text{g}$). O Quadro 4 lista os reagentes usados, sua procedência e a massa molar.

Quadro 4: Reagentes utilizados para a preparação das amostras.

Reagente Químico	Fórmula Química	Procedência	Massa Molar (g/mol)
Carbonato de Bismuto	Bi_2CO_3	Sigma-Aldrich, 80-82%	509,97
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	Sigma-Aldrich, 99,9%	147,63
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	Sigma-Aldrich, 99%	100,09
Carbonato de Cobre	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Sigma-Aldrich, $\geq 95\%$	221,12
Carbonato de Chumbo	PbCO_3	Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$	267,2
Óxido de Lantânio	La_2O_3	Alfa Aesar, 99,9%	325,82
Óxido de Gadolínio	Gd_2O_3	Sigma-Aldrich 99,9%	362,50
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Vetec	192,13
Ácido Nítrico	HNO_3	Synth	63,01
Etilenodiamina	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	Vetec, 98%	60,10
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Vetec	62,07

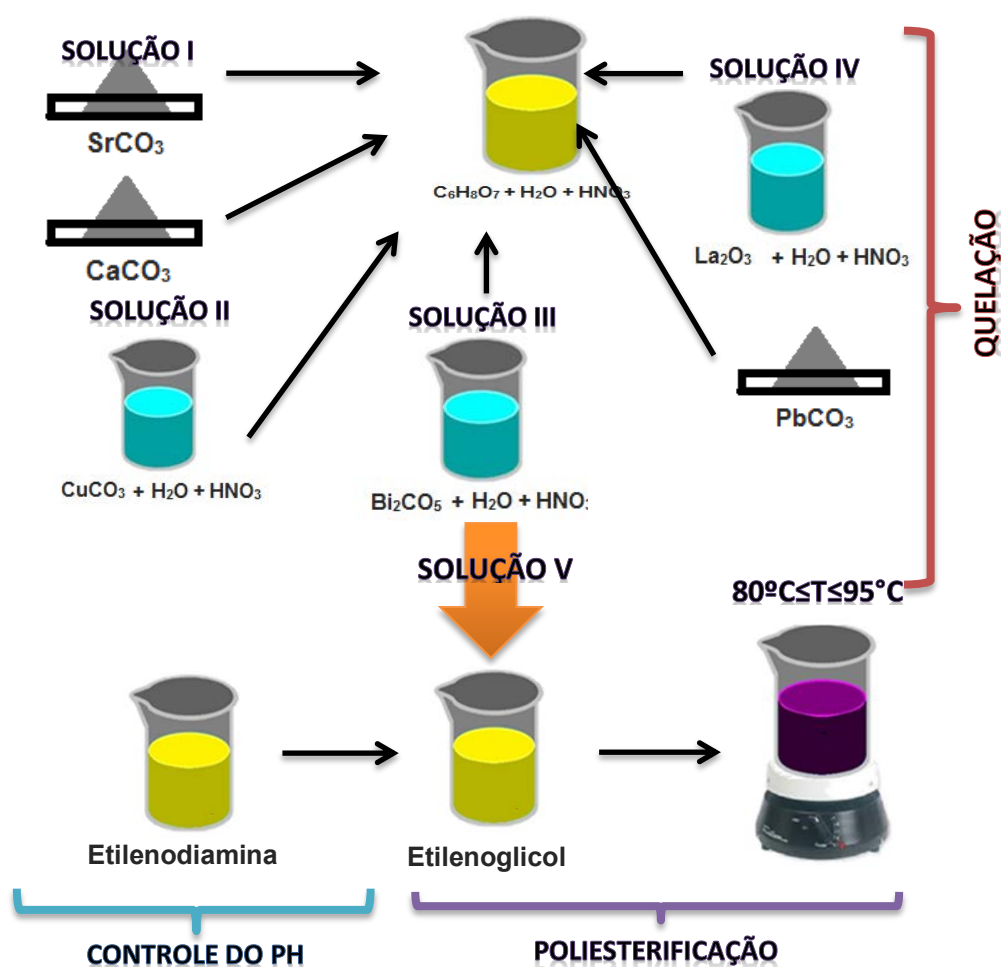
Fonte: Próprio autor.

Para a preparação das soluções precursoras foi usado como agente quelante o ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), que foi escolhido, pelo fato de apresentar alta estabilidade em formar ligações com cátions metálicos (LIU et al., 1995; SPAGNOL et al., 2002). O ácido cítrico foi dissolvido em aproximadamente 40 ml de água (H_2O) em um agitador magnético modelo 752A da Fisaton. Após a sua completa dissolução, foi adicionado o $SrCO_3$ e colocado em rotação por aproximadamente 5 minutos. Em seguida, foi adicionado o $CaCO_3$. Para as amostras com substituição química, o $CuCO_3.Cu(OH)_2$, o Bi_2CO_5 e o La_2O_3 foram dissolvidos separadamente em 5ml de H_2O + 5ml de ácido nítrico (HNO_3) e adicionados respectivamente à solução aquosa de ácido cítrico. Vale ressaltar que para as amostras com substituição com Gd, a dissolução do Gd_2O_3 foi feita com 5ml de HNO_3 , o qual foi colocada em agitação magnética e aquecimento entre $45^\circ C$ e $60^\circ C$ (controlado por termômetro) por aproximadamente 15 minutos. Quando a solução ficou transparente, foi adicionado H_2O . A dissolução do Gd_2O_3 com H_2O , seguida da adição de HNO_3 (e sem aquecimento) se mostrou inviável, devido este composto ser insolúvel em água. Após 5 minutos de agitação foi adicionado o $PbCO_3$ e mantido em rotação até sua completa dissolução. O processo de dissolução dos íons metálicos na solução aquosa de ácido cítrico é necessário, pois os compostos metálicos dissolvidos em um ácido α -hidrocarboxílico formam quelatos polibásicos com os íons metálicos presentes na solução. Desta forma, os íons dispersos na solução são “aprisionados” ao longo da cadeia do composto orgânico no lugar de íons H^+ (MOTTA, 2009).

Após a completa dissolução dos compostos metálicos em solução aquosa de ácido cítrico, foi feito o controle do pH da solução. O controle da acidez é necessário, pois soluções com alta acidez, ou seja, baixíssimo pH, tornam-se turvas e com formação de precipitados. Isto se deve à baixa solubilidade dos cátions metálicos na solução, o que pode causar a formação de produtos indesejados (SUN et al., 1997; KAKIHANA, 1996). O controle do pH foi feito com etilenodiamina ($C_2H_8N_2$), que foi adicionado em pequenas quantidades até que a solução adquirisse $8 \leq pH \leq 9$. Após determinada quantidade de etilenodiamina a solução adquiriu coloração roxa e aspecto transparente, não sendo detectado a presença de qualquer forma de precipitado. Para as medidas de pH foram utilizadas fitas indicadoras ácido-base da Merck e o pHgâmetro mPA 210 da MsTecnopon.

Como agente de poliesterificação, foi usado o etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) na proporção de 40% de $C_6H_8O_7$ para 60% de $C_2H_6O_2$. Inicialmente as soluções foram mantidas em aquecimento entre $80^{\circ}C$ e $95^{\circ}C$. Após aproximadamente 3 horas de aquecimento, a solução foi colocada em uma placa de petri para acelerar a evaporação da água. A solução foi mantida em agitação e a temperatura foi controlada por um termômetro em contato direto com a mesma. Com o aumento da viscosidade da solução, a temperatura foi aumentada até que cerca de $200^{\circ}C$, permanecendo em aquecimento entre 3 e 5 dias. No final deste tempo, houve a formação de uma resina polimérica. A Figura 30 apresenta o diagrama esquemático da preparação das amostras.

Figura 30: Diagrama esquemático da preparação das amostras.



Fonte: Próprio autor.

A quantidade de etilenodiamina e etilenoglicol usadas na preparação e os respectivos pHs das soluções precursoras estão apresentados no Quadro 5. Nela, também são apresentadas as nomenclaturas das amostras estudadas neste trabalho.

Quadro 5: Quantidade de etilenodiamina, etilenoglicol, pH das soluções precursoras e a nomenclatura das amostras.

Nomenclatura usada	Composição Nominal	C ₂ H ₈ N ₂ (mL)	C ₂ H ₆ O ₂ (mL)	pH
La(0)	Bi _{1,60} Pb _{0,40} Sr _{2,00} Ca _{2,00} Cu _{3,00} O _y	26,0	43,5	8,42
La(0,25)	Bi _{1,60} Pb _{0,40} Sr _{1,75} La _{0,25} Ca _{2,00} Cu _{3,00} O _y	29,0	43,7	8,07
La(0,50)	Bi _{1,60} Pb _{0,40} Sr _{1,50} La _{0,50} Ca _{2,00} Cu _{3,00} O _y	37,4	43,0	8,02
La(0,75)	Bi _{1,60} Pb _{0,40} Sr _{1,25} La _{0,75} Ca _{2,00} Cu _{3,00} O _y	32,7	42,4	8,04
La(1,00)	Bi _{1,60} Pb _{0,40} Sr _{1,00} La _{1,00} Ca _{2,00} Cu _{3,00} O _y	31,0	41,8	8,11
Gd(0,25)_Sr	Bi _{1,60} Pb _{0,40} Sr _{1,75} Gd _{0,25} Ca _{2,00} Cu _{3,00} O _y	28,0	43,4	8,24
Gd(0,50)_Sr	Bi _{1,60} Pb _{0,40} Sr _{1,50} Gd _{0,50} Ca _{2,00} Cu _{3,00} O _y	31,0	42,6	8,04
Gd(0,25)_Ca	Bi _{1,60} Pb _{0,40} Sr _{2,00} Gd _{0,25} Ca _{1,75} Cu _{3,00} O _y	31,0	42,8	8,32
Gd(0,50)_Ca	Bi _{1,60} Pb _{0,40} Sr _{2,00} Gd _{0,50} Ca _{1,50} Cu _{3,00} O _y	32,5	42,0	8,03

Fonte: Próprio autor.

4.2 PROCESSO DE CALCINAÇÃO E SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As resinas precursoras foram levadas ao processo de calcinação. Durante este processo espera-se que ocorra a eliminação água e de compostos orgânicos presentes na solução tais como CO₂ e outros gases devido aos compostos químicos usados na preparação das soluções. De acordo com Nilsson *et al.* (2008), a diminuição da concentração de carbono é uma etapa essencial na produção de amostras, principalmente quando usados carbonatos para a sua preparação, pois o carbono fica preferencialmente localizado na superfície e nos contornos dos grãos, o que acarreta a formação de fases secundárias durante a cristalização, consequentemente, há uma redução dos valores de I_c. A liberação de materiais voláteis durante o processo de calcinação também auxilia a minimizar as tensões

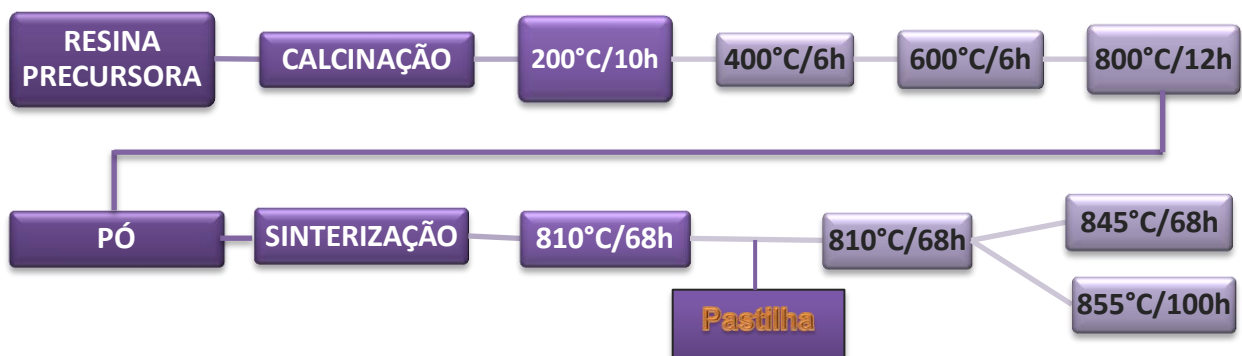
internas do material, o que pode ocasionar eventuais deformações no mesmo (QURESHI et al., 2008).

Para o processo de calcinação, foram efetuados os tratamentos térmicos das amostras em 200°C/10h, 400°C/6h, 600°C/6h e 800°C/12h em cadinhos de alumina, com taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C/min. No intuito de diminuir o tamanho dos grãos e melhorar o contato entre eles, foi feito o maceramento após cada intervalo de tratamento térmico.

Em seguida, as amostras foram levadas ao processo de sinterização. Durante esse processo, as partículas têm sua área superficial total reduzida e também há a diminuição das áreas vazias entre os grãos. Geralmente, durante a sinterização, não estão presentes fases líquidas e as temperaturas de tratamento térmico são menores do que a temperatura de fusão do material (OWENS; POOLE, 1996). É durante este processo que ocorre a formação de fases do sistema supercondutor.

No processo de sinterização, foi efetuado o tratamento térmico do pó em 810°C/68h. Após este tratamento, o pó foi novamente macerado e, então, separada uma alíquota de aproximadamente 1,2 gramas. Esta foi prensada de forma uniaxial em uma prensa hidráulica da Bovenau P15ST a pressão de aproximadamente 312 MPa. As pastilhas foram então tratadas a 810°C/68h em placas de alumina. Em seguida, foram divididas em duas partes, sendo uma delas tratada em 845°C/68h, e a outra, a 855°C/100h. Todos os tratamentos térmicos foram efetuados em um forno da EDGCON 3P da EDG Equipamentos ($\pm 1^\circ\text{C}$) com taxa de aquecimento/resfriamento de 2°C/min. O fluxograma do tratamento térmico efetuado é mostrado na Figura 31.

Figura 31: Fluxograma do tratamento térmico das amostras.



Fonte: Próprio autor.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de análise empregadas. Tais resultados permitiram observar modificações em algumas das propriedades desses materiais, tanto com relação ao aumento da concentração de substituintes químicos (La ou Gd) na estrutura cristalina do mesmo, quanto com relação à influência do tratamento térmico nessas mesmas amostras.

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

A caracterização estrutural das amostras preparadas neste trabalho foi feita pela técnica de Difratometria de raios-X. Estas medidas foram feitas em um difratômetro de raios-X da Shimatzu XRD-6000 do Laboratório de Polímeros I, no Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira/SP. O difratômetro conta com um monocromador de radiação $\text{CuK}\alpha$ com $\lambda = 1,542\text{\AA}$. As medições foram feitas a uma velocidade de $1^\circ/\text{min}$, com intervalo de leitura de $0,02^\circ$ e varredura da posição 2θ compreendendo os ângulos de 5° a 60° . As análises dos difratogramas foram feitas por meio do programa X'Pert High Score da Phillips Analytical B.V., 2001, bem como os cálculos do tamanho dos cristalitos, para os quais tal software usa a Equação de Scherrer.

Para as análises dos difratogramas foram usadas cartas de referência de análises de Raios-X, contidas em software adequado.

5.1.1 Tratamento Térmico de $810^\circ\text{C}/68\text{h}$

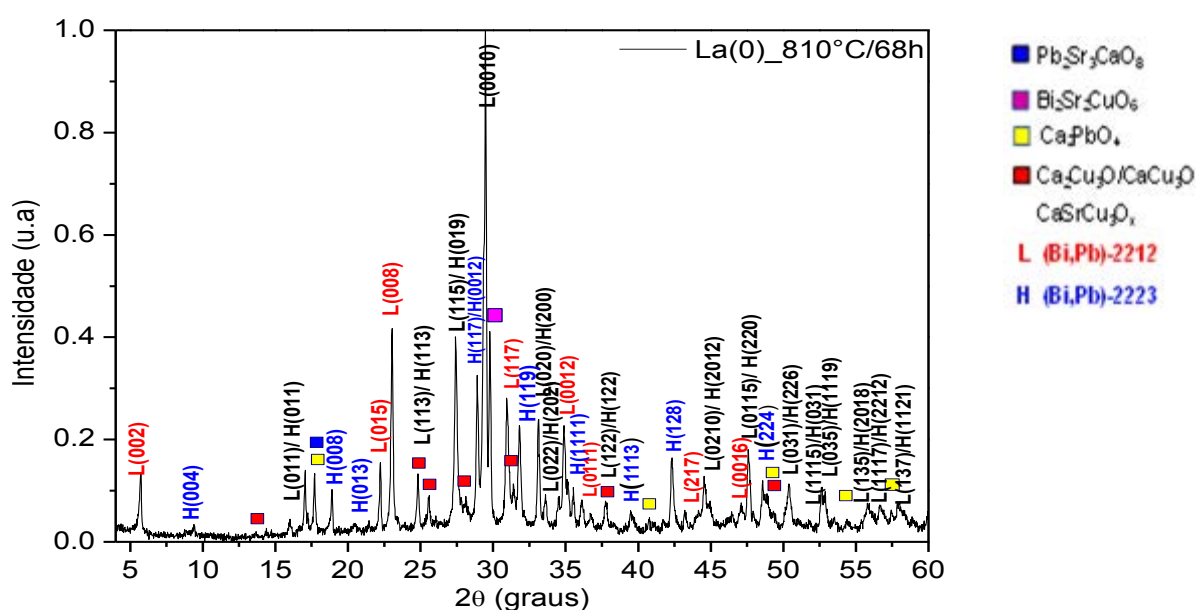
Nas Figuras 32 e 33 estão apresentados os difratogramas das amostras submetidas ao tratamento térmico de $810^\circ\text{C}/68\text{h}$. Na Figura 32 é observado o difratograma da amostra La(0). Neste, observa-se que a amostra é composta por várias fases, com a presença das fases 2201, 2212, 2223, Ca_2PbO_4 e subfases compostas por Ca-Sr-Cu-O e Pb-Sr-Ca-O. A abreviação ML será usada para indicar as direções referentes à fase 2201, L indica as direções associadas à fase 2212 e H

indica as direções associadas à fase 2223. Estas abreviações serão usadas ao longo de todo o trabalho

A presença das subfases de Ca-Sr-Cu-O são de difícil identificação devido à sobreposição de seus picos característicos com os picos das fases 2212 e 2223. Os picos mais evidentes estão em aproximadamente $13,6^\circ$, $28,1^\circ$ e $31,4^\circ$. A presença destes compostos está de acordo com os trabalhos de Wong-Ng e Cook *et al.* (1997) que ressaltam que a fase 2223 pode coexistir tanto com a 2212 quanto com tais subprodutos entre 810°C e 820°C .

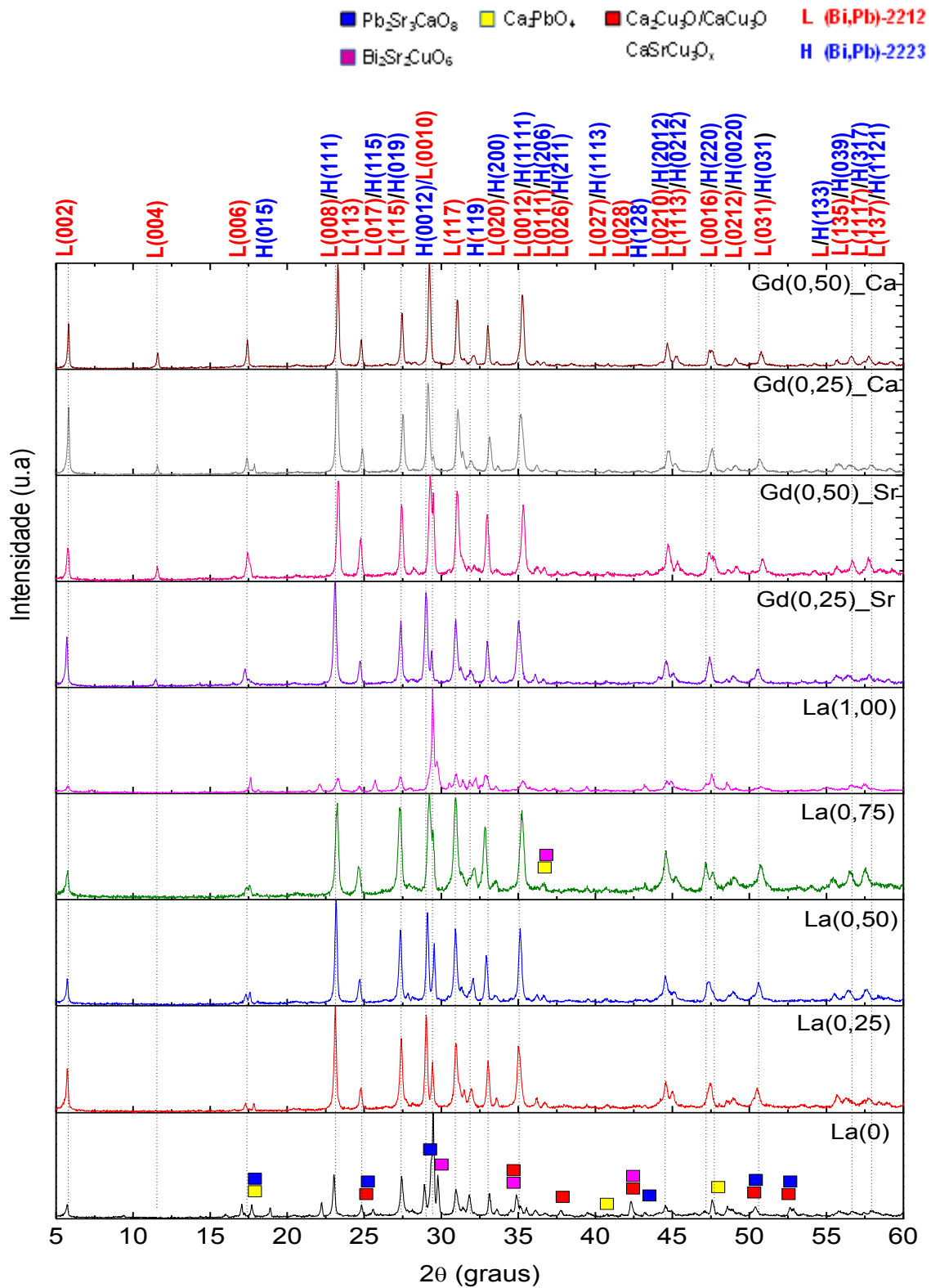
A presença do Ca_2PbO_4 pode ser explicada pela baixa temperatura empregada no tratamento térmico. Este composto é formado em $\approx 400^\circ\text{C}$ e permanece presente até que as amostras sejam submetidas a temperaturas próximas à sua temperatura de decomposição, em aproximadamente 822°C (JEREMIE *et al.*, 1996; PANDEY *et al.*, 1990). Podemos observar os picos proeminentes deste composto em $2\theta = 17,7^\circ$, $31,8^\circ$, $41,7^\circ$ e $47,5^\circ$. O pico associado ao Ca_2PbO_4 em $17,7^\circ$ também pode ser indexado como pertencente à fase 2212, ou mesmo ao composto Pb-Sr-Ca-Cu-O (3321). Este último, que também é formado em baixa temperatura, $\approx 400^\circ\text{C}$, somente é decomposto acima de 835°C . Desta forma, uma identificação precisa é dificultada devido à sobreposição de picos com as demais fases deste sistema (JEREMIE *et al.*, 1996; PANDEY *et al.*, 1990).

Figura 32: Difratograma da amostra La(0) tratada em $810^\circ\text{C}/68\text{h}$.



Fonte: Próprio autor.

Figura 33: Comparação entre os difratogramas das amostras obtidas com tratamento térmico a 810°C/68h.



Fonte: Próprio autor.

Os difratogramas das amostras La(0,25), La(0,50), La(0,75), La(1,00), Gd(0,25)_Sr, Gd(0,50)_Sr, Gd(0,25)_Ca e Gd(0,50)_Ca são apresentados na Figura 33. Em todas as amostras verificam-se picos característicos correspondentes às fases 2201, 2212 e 2223 além da presença de fases secundárias. Contudo, nestes difratogramas, não foi observada nenhuma fase secundária contendo La e/ou Gd, o que indica que os mesmos foram incorporados à estrutura cristalina do material. No caso do La, isto é possível, porque a inserção de íons La^{3+} na estrutura cristalina do material é favorecida nos sítios de Sr^{2+} , pois ambos os íons apresentam raios iônicos muito próximos, sendo o do Sr^{2+} de 1,12Å e do La^{3+} de 1,14Å. Os outros íons são relativamente menores, tendo o Ca^{2+} 0,99Å e o Bi^{3+} 0,96Å (BIJU *et al.*, 2007). No caso das amostras com substituição com Gd, o raio iônico do Gd^{3+} (0,97Å) é muito próximo do raio iônico do Bi^{3+} , do Sr^{2+} e do Ca^{2+} e, de acordo com Biju *et al.* (2005) poderia substituir sítios de qualquer um desses íons sem causar mudanças drásticas na estrutura cristalina do material.

Nota-se, ainda, que os picos associados à direção (00 $\bar{l}$) da fase 2212 são predominantes. Isto pode ser explicado pelo método de preparação empregado, ou seja, o método de Pechini modificado, pois de acordo com Halim *et al.* (1999), as amostras preparadas por este método apresentam picos da fase 2212 que mostram orientação preferencial nas direções (113), (115), (019) e (00 $\bar{l}$), indicando que os grãos são orientados na direção c .

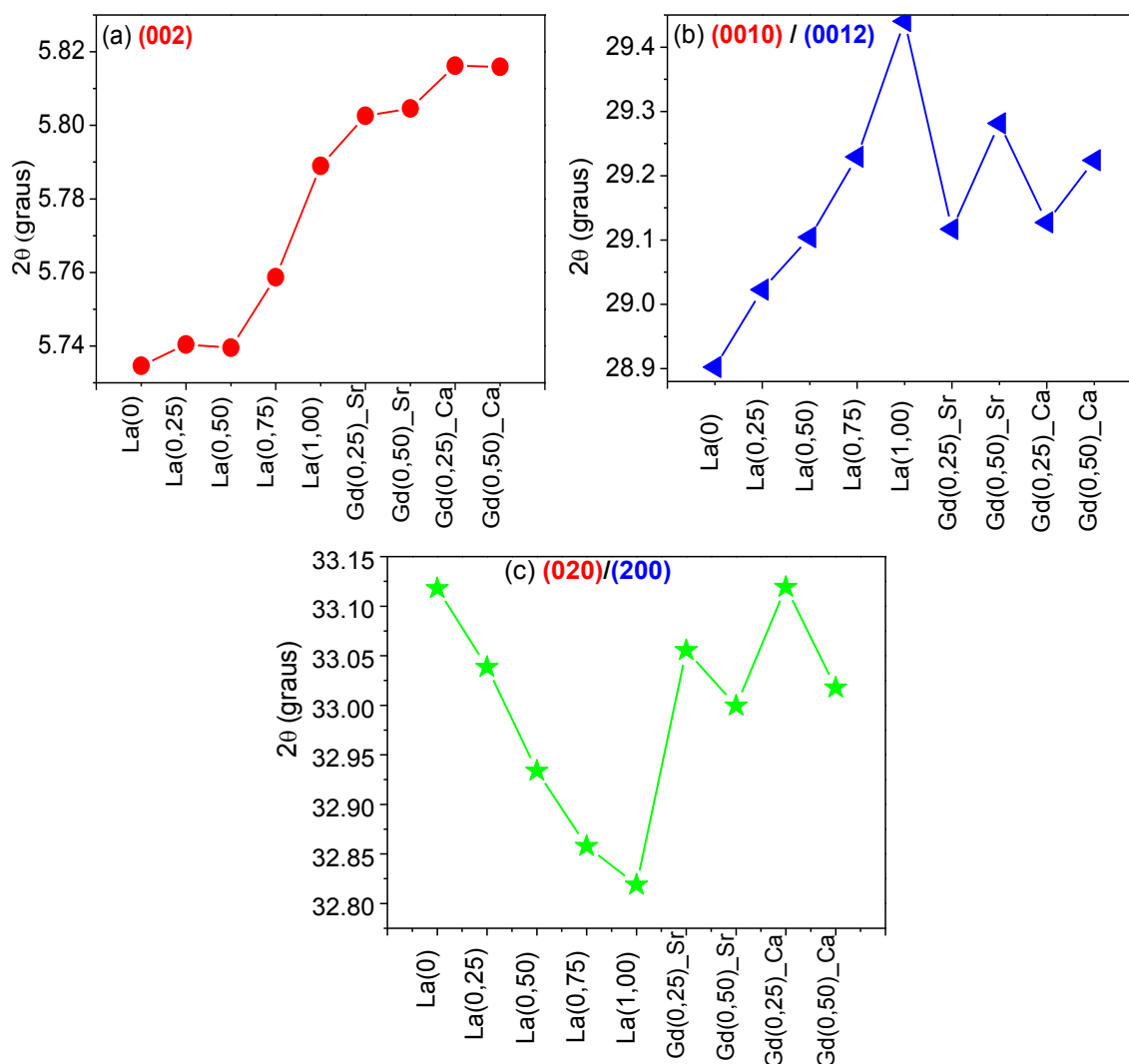
Vale ressaltar que, nos difratogramas da Figura 33, o pico em $2\theta = 29,4^\circ$ foi identificado como sendo do material de fixação das amostras no porta amostra. No caso, foi usada a plasticina (massa de modelar), cujos picos mais intensos estão em $2\theta = 29,4^\circ$ (mais intenso), $47,5^\circ$, $47,7^\circ$ e $48,5^\circ$. Nota-se, também, que há sobreposição de fases secundárias próximas dessas posições.

Na amostra La(1,00), observa-se que a fase 2201 se torna mais evidente devido à presença de picos característicos da mesma sem sobreposição com picos de outras fases. Tais picos ocorrem em aproximadamente $2\theta = 7,3^\circ$ (002), $29,7^\circ$ (115) e $30,5^\circ$ (017). Isto sugere que, em altas composições nominais de La, a fase 2201 é favorecida. De acordo com Sedky (2008), a presença da fase 2201 pode ser explicada pelo crescimento de várias fases simultaneamente.

Nota-se também, que a intensidade do pico em $2\theta \approx 17,3^\circ$, atribuído à fase 2212, diminui com o aumento da composição nominal de La. Desta forma, para as amostras La(0,75) e La(1,00), estes picos não estão mais presentes. Verifica-se apenas a presença de um pico em $2\theta \approx 17,7^\circ$, que está relacionado às fases secundárias Ca_2PbO_4 e fase 3321. Isto é indicativo de que, com o aumento da substituição química, a formação das fases de alta temperatura crítica é prejudicada, favorecendo a formação de fases do sistema BSCCO com maior estabilidade química, as quais estão associadas a menores T_c 's.

A Figura 34 mostra a variação da posição de alguns picos com o aumento da composição nominal de substituinte. Os picos escolhidos foram: L(002) ($2\theta \approx 5,8^\circ$), L(020) ($2\theta \approx 33,1^\circ$), L(0010) ($2\theta \approx 29,1^\circ$), H(200) ($2\theta \approx 33,3^\circ$) e H(0012) ($2\theta \approx 28,8^\circ$).

Figura 34: Deslocamento dos picos associados à direção (a) L(002), (b) L(0010)/H(0012) e (c) L(020)/H(200) para o tratamento térmico em $810^\circ\text{C}/68\text{h}$.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se, ainda, na Figura 34(a), que o pico L(002) em $2\theta \approx 5,8^\circ$, desloca-se para maiores valores de 2θ com o aumento da concentração nominal de substituinte, tanto para o La quanto para o Gd. Nota-se que, para concentrações de La maiores que $x = 0,50$ mol/g, o deslocamento do pico L(002) é mais acentuado, o que indica alterações mais acentuadas no parâmetro de rede c associado à estrutura cristalina da fase 2212. Para o caso das amostras com substituição com Gd, tanto em sítios de Sr quanto nos de Ca, o deslocamento do pico é ainda maior quando comparado com La(0) e com as amostras com substituição de La em sítios de Sr. Isso sugere que o Gd como substituinte causa variações mais significativas na estrutura cristalina do material, principalmente quando a substituição é feita nos sítios de Ca. Baseando-se nos trabalhos de Pignon *et al.* (2007) e Sangeetha *et al.* (1999), ambos se referindo à dopagem da fase 2212, pode-se atribuir tais resultados devido aos diferentes raios iônicos dos substituintes e dos sítios ocupados, pois tais substituições afetam as características da ligação química desses íons na estrutura cristalina. Assim, com a substituição de La^{3+} ($1,14\text{\AA}$) e Gd^{3+} ($0,97\text{\AA}$) em sítios de Sr^{2+} ($1,12\text{\AA}$), as amostras com substituição de Gd terão variações mais significativas, já que Gd^{3+} apresenta um raio iônico menor que o Sr^{2+} , enquanto no La^{3+} estes valores são próximos, e, portanto menores variações na sua estrutura cristalina. Já no caso da substituição do Gd em sítios de Ca, embora os valores dos raios iônicos do Gd^{3+} ($0,97\text{\AA}$) e Ca^{2+} ($0,99\text{\AA}$) serem próximos, bem mais do que no caso das substituições nos sítios de Sr, ambas são realizadas em sítios diferentes, o que ocasiona modificações nas ligações químicas de forma diferentes, sendo estas, de acordo com os resultados, mais influenciadas quando ocorre nos sítios de Ca.

Na Figura 34(b) são apresentados os valores do deslocamento do pico relacionado a L(0010), em $2\theta \approx 29,1^\circ$, e a H(0012), em $2\theta \approx 28,8^\circ$. Neste caso, o deslocamento do pico não só indica mudanças na estrutura cristalina, como também uma mudança de fase do material conforme a composição nominal de La ou Gd aumenta.

Pelo método de quantificação proposto por Chen *et al.* (1992), expresso pela Equação 23, foi possível estimar a presença das fases 2212 e 2223, porém, observamos que apenas as amostras La(0) e La(0,25), apresentam picos na região de 2θ proposto por tal autor, isto é, $2\theta = 28,90^\circ$ e $29,02^\circ$. Assim, fica evidenciado a presença da fase 2223 em coexistência com a fase 2212. As demais amostras

apresentam picos com valores de 2θ acima do valor de $29,1^\circ$, indicando a presença majoritária da fase 2212. Desta forma, temos para La(0) a presença de 64,5% e 35,5% de fase 2223 e 2212, respectivamente. Já para a amostra La(0,25), essas porcentagens são de 18,2% e de 81,8% para a fase 2223 e 2212, respectivamente. As demais amostras apresentam a presença majoritária da 2212.

Pela Equação 22, uma estimativa da quantidade das fases 2201, 2212 e 2223 foi feita para todas as amostras por meio da somatória da intensidade (i) em % dos picos associados a uma determinada fase, compreendendo o intervalo de $100\% \geq i \geq 10\%$. Desta forma, obteve-se a Tabela 1.

Tabela 1: Estimativa da fração volumétrica das fases 2201, 2212 e 2223 para as amostras submetidas ao tratamento térmico de $810^\circ\text{C}/68\text{h}$.

Amostra	La (0)	La (0,25)	La (0,50)	La (0,75)	La (1,00)	Gd (0,25)	Gd (0,50)	Gd (0,75)	Gd (1,00)
Sítios	Sr							Ca	
2223 (%)	46,3	40,0	44,6	38,9	68,4	44,7	44,1	28,0	14,6
2212 (%)	53,7	60,0	55,4	61,1	31,6	55,3	55,9	71,6	85,0

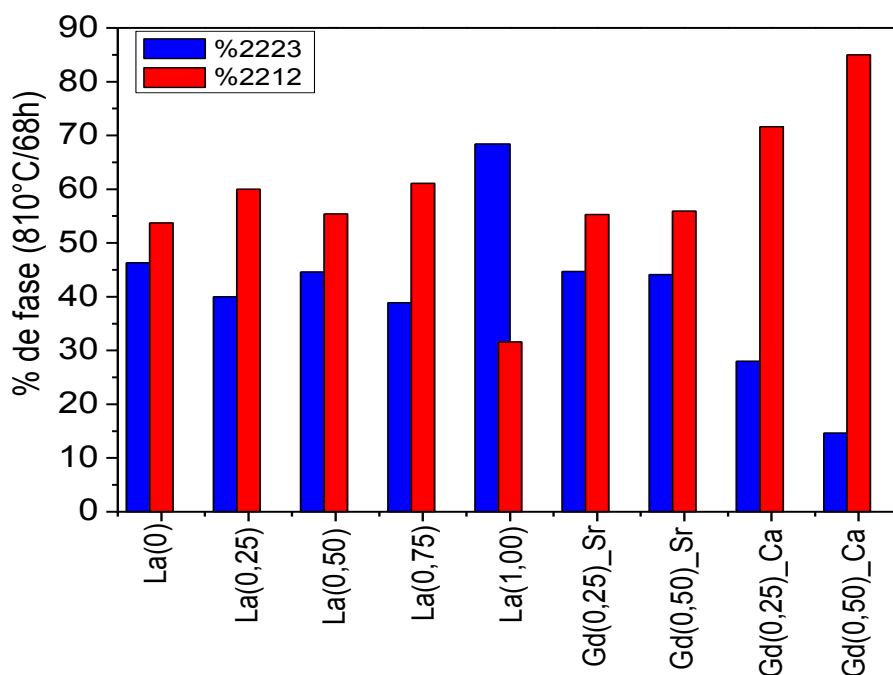
Fonte: Próprio autor.

Comparando ambos os métodos de quantificação de fase, observamos que os valores encontrados são bem distintos. A quantificação de fase pela Equação 22 é feita pela somatória das intensidades dos picos de uma determinada fase, deste modo, a estimativa da medida pode ser influenciada pela sobreposição de picos de uma fase com a outra, já que se torna difícil uma determinação precisa dos picos entre elas devido às suas respectivas posições. Neste caso, vale ressaltar o exemplo do pico associado à direção H(119) da fase 2223. Este está localizado bem próximo dos picos associados à direção ML(116) da fase 2201, em que se observa um alargamento de tal pico com o aumento da composição nominal de substituinte.

Assim, pode-se observar na Tabela 1 que a fração volumétrica da fase 2223 e 2212 quase não se alteram com o acréscimo da composição nominal de substituinte, exceto para La(1,00) e Gd(x)_Ca que apresentam um aumento na quantidade de fase 2223 e 2212, respectivamente. A amostra La(1,00) apresentou um alto percentual de formação de fase 2223, no entanto, vale ressaltar, que tais amostras

apresentaram picos com alta intensidade atribuídos à fase 2201, ML(115), além de fases secundárias. Desta forma, a presença de grande quantidade da fase 2223 pode ser devida à sobreposição com os picos da fase 2201, por exemplo. Observa-se que, para as amostras Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca, a fase 2212 é majoritária, principalmente nas substituições de Gd nos sítios de Ca. Na Figura 35 são apresentados, para melhor visualização da Tabela 2, os gráficos de barras da porcentagem de fase 2212 e 2223 para cada amostra no tratamento térmico de 810°C/68h.

Figura 35: Gráficos de barras da porcentagem de fase 2223 e 2212 estimada para as amostras tratadas em 810°C/68h.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 34(b), no caso das amostras com substituição de Gd em sítios de Sr, o deslocamento do pico na direção L(0010) é mais acentuado com o aumento de substituinte. Isso, quando comparado com as amostras La(0) e com as de substituição de La em sítios de Sr na mesma composição nominal. Tal fato indica que ocorrem mudanças estruturais mais acentuadas nas substituições com Gd. Com isso, pode-se dizer que o Gd afeta a estrutura cristalina do material de um modo mais acentuado, que pode ser devido ao raio iônico, pois enquanto o Gd^{3+} possui um raio de 0,97Å, o do La^{3+} é de 1,12Å.

No caso das substituições com Gd em sítios de Ca, a posição do pico em L(0010) apresenta menores deslocamentos, o que indica menores alterações no parâmetro de rede c . Isto, quando comparadas com as amostras Gd(x)_Sr. Provavelmente, este comportamento é devido aos tamanhos dos íons de Gd^{3+} que possuem raios iônicos mais próximos aos do Ca^{2+} (0,99Å) do que aos dos íons de Sr^{2+} (1,14Å).

De acordo com Cullity e Stock (2001), o deslocamento dos picos pode indicar tensões na estrutura cristalina do material devido à mudanças nos parâmetros de rede. Assim, o deslocamento dos picos L(002) e L(0010) sugerem alterações no parâmetro de rede c da fase 2212 para as amostras analisadas.

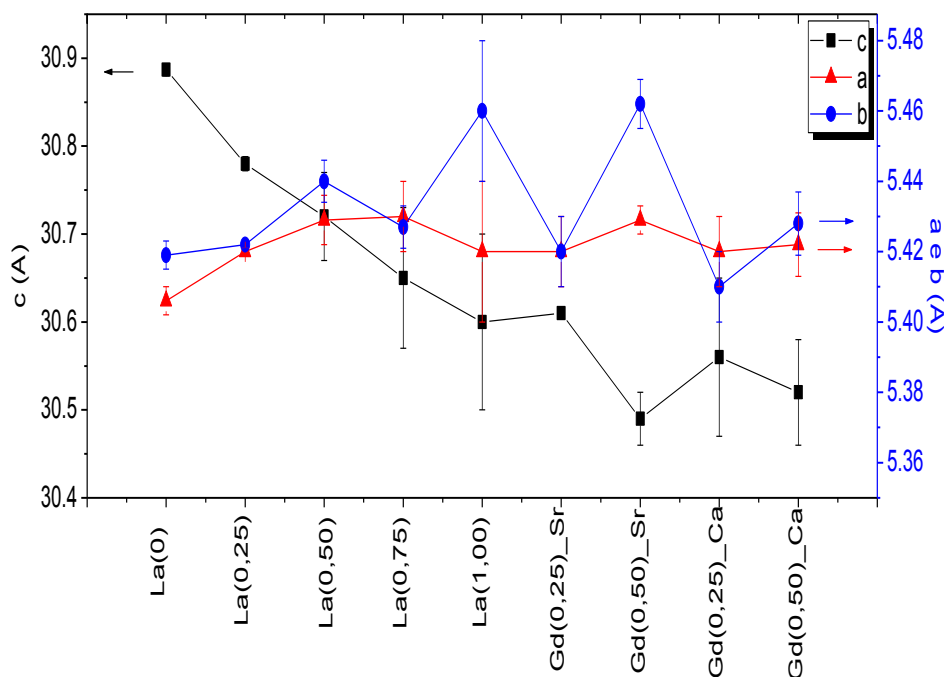
A Figura 34(c) mostra o deslocamento do pico associado às direções L(020) e H(200), em $2\theta \approx 33,1^\circ$ e $33,2^\circ$, respectivamente. Neste caso, observa-se que pode existir a sobreposição de picos de ambas as fases devido à proximidade dos valores de 2θ . Estes picos são interessantes, pois estão associados às direções em que se pode observar o comportamento dos planos ab na estrutura cristalina do material.

De acordo com a Figura 34(c), nos picos referentes à direção L(020)/H(200), observa-se um decréscimo em 2θ com o aumento da composição nominal de substituinte quando comparadas com a amostra La(0). Isto ocorre tanto para as amostras com substituição com La quanto com Gd, independente do sítio em que é feita a substituição. Contudo, quando as amostras Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca são comparadas entre si, observa-se que, nestas últimas, o deslocamento dos picos é maior com o aumento da composição nominal. Quando os dados destas amostras são comparados com a La(0), nota-se que Gd(0,25)_Ca apresenta valores de 2θ praticamente iguais, e os valores de Gd(0,50)_Ca são próximos aos da La(0,25). Isso é um indicativo de que a substituição do Gd em sítios de Ca, não afeta tanto o plano ab quanto a substituição de La em sítios de Sr. Isto indica que, são necessárias maiores composições nominais de substituintes para causar as mesmas alterações causadas em La(0,25) e La(0,50). Quando comparadas as amostras Gd(0,25)_Sr e La(0,25), elas apresentam valores de 2θ próximos. Já a amostra Gd(0,50)_Sr, com relação à La(0,50), apresenta valor relativamente menor. Isto indica que o La e o Gd, causam alterações no plano ab relativamente próximas.

Quantitativamente, os parâmetros de rede a , b e c foram estimados usando os valores de d (distância interplanar) e suas direções (hkl) assumindo simetria

ortorrômbica para ambas as fases. Para a fase 2212 o parâmetro de rede c foi determinado pelas direções (00/); o parâmetro de rede b pela direção (0210) e o parâmetro de rede a pela direção (117). A Figura 36 mostra os valores obtidos para todas as amostras estudadas.

Figura 36: Parâmetro de rede da fase 2212 das amostras levadas ao tratamento térmico em 810°C/68h.



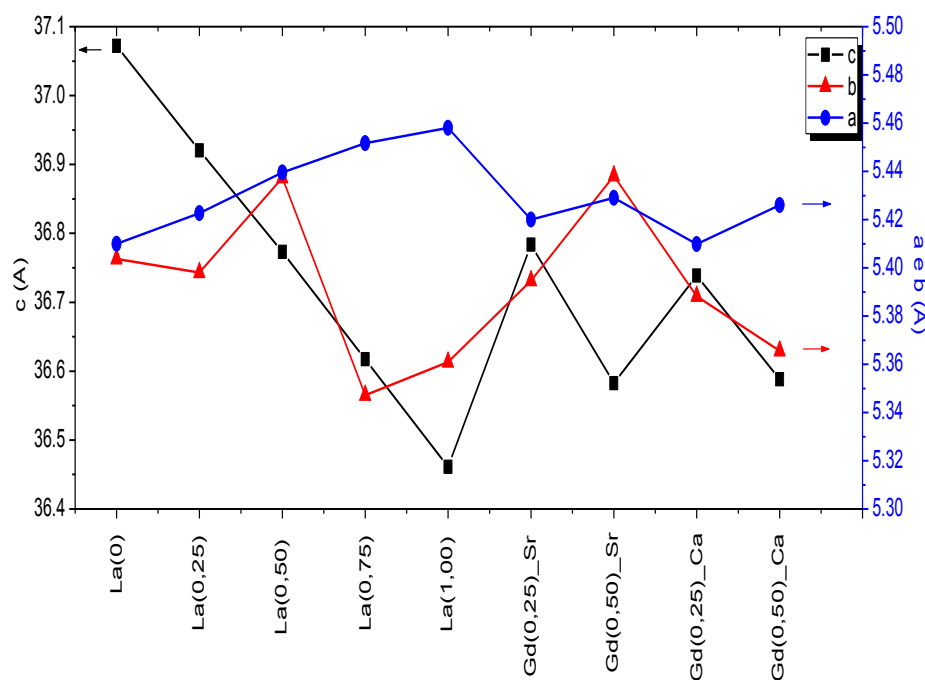
Fonte: Próprio autor.

De acordo com o gráfico da Figura 36, a fase 2212 nas amostras produzidas apresentou simetria ortorrômbica, com exceção das amostras La(0,25), La(0,75) e Gd(0,25)_Sr, as quais apresentaram parâmetros de rede a e b muito próximos, indicativo de uma simetria tetragonal. Comparando todas as amostras contendo o La como substituinte com a La(0), observa-se que o parâmetro de rede médio b das amostras aumenta. As exceções são as amostras Gd(0,25)_Sr e Gd(0,25)_Ca, as quais apresentam valores médios de b igual ou menor ao da La(0), respectivamente. No caso do parâmetro de rede a , observa-se que ele aumenta, considerando os seus valores médios. O mesmo comportamento é verificado para as amostras com o Gd como substituinte, tanto nos sítios de Sr quanto nos de Ca. No caso do parâmetro de rede c , observa-se uma diminuição com o aumento da composição nominal de La e Gd, sendo esta diminuição mais acentuada para estas últimas amostras. Assim, o deslocamento dos picos associados às direções L(002) e

L(0010)/H(0012), como descritos anteriormente, indicam uma diminuição no parâmetro de rede c .

Para a fase 2223, o parâmetro c foi determinado pelas direções (0012) e/ou (2012); o parâmetro b pela direção (220) e o parâmetro a pela direção (200). Nestas amostras, a falta de picos nas direções (001), ($h00$), ($hk0$), ($h0l$) e ($0kl$) dificultaram a realização de uma análise mais detalhada dos parâmetros de rede. Desta forma, são indicados apenas os valores de cada parâmetro obtidos nas direções ora citadas, não fornecendo desta forma, informações detalhadas sobre a faixa de erros destas medidas. Os valores dos parâmetros de rede da fase 2223 são mostrados na Figura 37.

Figura 37: Parâmetro de rede da fase 2223 das amostras levadas ao tratamento térmico em 810°C/68h.



Fonte: Próprio autor.

Pelos dados da Figura 37, a fase 2223 encontra-se com a simetria ortorrômbica. As amostras La(0), La(0,25) e Gd(0,5)_Sr apresentam valores de parâmetros de rede a e b próximos. A Figura 37 mostra que o parâmetro de rede c diminui com o aumento da composição nominal de La e Gd. As amostras Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca, para $x = 0,25$ e $0,50$ mol/g, apresentaram valores de c acima dos apresentados pelas amostras com substituições de La nas mesmas composições

nominais. Isto sugere que o Gd causa variações mais acentuadas no parâmetro de rede c do que as amostras La(x)_Sr. Com isso, conclui-se que as substituições com Gd, são mais suscetíveis a alterações no plano c quando comparada com as amostras La(x)_Sr. Para o caso do parâmetro de rede a , observa-se que este aumenta, com o aumento da composição de substituinte. Assim, o deslocamento do pico associado à direção (200) indica um aumento do parâmetro de rede a da fase 2223. Comparando com a amostra La(0), o parâmetro de rede b apresentou valores relativamente maiores em La(0,25), La(0,50) e Gd(0,50)_Sr, e, nas demais amostras, o valor de tal parâmetro foi menor.

As variações nos parâmetros de rede reforçam que os elementos substituintes La^{3+} e Gd^{3+} estão sendo incorporados na estrutura cristalina do material. De acordo com Sarun *et al.* (2009) e Biju *et al.* (2006), o comportamento dos parâmetros de rede como os que foram descritos, pode ser explicado devido a alterações nos comprimentos de ligação dos planos de CuO_2 e à variações na concentração de cargas dos planos de Bi-O. Segundo estes pesquisadores, quando íons trivalentes (+3) substituem íons bivalentes (+2) em sistemas supercondutores de alta temperatura crítica, neste caso o Ca e o Sr, a neutralidade de carga é estabelecida pela inserção de oxigênios adicionais nas camadas de Bi-O. Desta forma, os planos de Bi-O apresentam uma rede de cargas positivas, e, como consequência, a repulsão entre estes planos é reduzida. Isto resulta em uma diminuição do parâmetro de rede c . Já alterações nos parâmetros a e b estão associados às mudanças nos comprimentos de ligação dos planos de CuO_2 (SARUN *et al.*, 2009 e BIJU *et al.*, 2006).

O cálculo do tamanho dos cristalitos foi feito pelo uso da Equação de Scherrer para a sua determinação. Os picos escolhidos para a determinação do tamanho de cristalito foram os três de maior intensidade nos difratogramas de cada amostra. Os resultados são apresentados no Quadro 5.

Os resultados dados da Quadro 5 indicam que os valores obtidos dos tamanhos dos cristalitos variam entre 376Å e 886Å para os três primeiros picos de maior intensidade nos difratogramas de cada amostra. A fim de comparações entre os tamanhos dos cristalitos (τ), foram escolhidos os picos da direção $\diamond$ L(008)/H(111) e da direção # ML(008)/L(0010)/H(0012). Estes são os picos mais intensos e estão presentes em quase todas as amostras.

O tamanho dos cristalitos associados aos picos das direções $\blacklozenge$ L(008)/H(111) e $\#$ ML(008)/L(0010)/H(0012), diminuem com o aumento da composição nominal de La. No caso das amostras com substituição de Gd, observa-se que τ aumenta com o aumento da composição nominal de Gd, porém estes valores são inferiores aos da amostra La(0).

Quadro 6: Tamanho médio dos cristalitos (τ) para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 810°C/68h. Onde, para facilitar as análises foi calculada a média de τ (τ_M).

Amostra	τ			τ_M
	1º pico	2º pico	3º pico	
La(0)	687Å $\blacklozenge$	697Å $\square$	693Å $\bullet$	692Å
La(0,25)	588Å $\blacklozenge$	595Å $\#$	593Å $\bullet$	592Å
La(0,50)	588Å $\blacklozenge$	523Å $\#$	531Å $\blacktriangledown$	547Å
La(0,75)	464Å $\#$	376Å $\blacklozenge$	418Å $\blacktriangledown$	419Å
La(1,00)	695Å $\square$	886Å $\blacksquare$	820Å $\diamond$	800Å
Gd(0,25)_Sr	458Å $\blacklozenge$	417Å $\#$	466Å $\blacktriangledown$	447Å
Gd(0,50)_Sr	523Å $\#$	517Å $\blacklozenge$	841Å $\blacktriangledown$	627Å
Gd(0,25)_Ca	458Å $\blacklozenge$	417Å $\#$	812Å $\&$	562Å
Gd(0,50)_Ca	517Å $\blacklozenge$	523Å $\#$	423Å $\blacktriangledown$	488Å

Nota: $\blacktriangledown$ direção L(002) - fase 2212; $\diamond$ Ca₂PbO₄ e Pb-Sr-Ca-O; $\blacklozenge$ L(008)/H(111) – fase 2212 e 2223, respectivamente; $\bullet$ L(115)/H(019) – fase 2212 e 2223, respectivamente; $\blacksquare$ L(0115) – fase 2212 e Ca₂PbO₄ e Pb-Sr-Ca-O; $\square$ ML(115)- fase 2201, também é possível a correspondência deste pico com o pico do material fixador da amostra (massa de modelar) no porta amostra; $\#$ ML(008)/L(0010)/H(0012), fase 2201, 2212 e 2223, respectivamente e $\&$ L(002) – fase 2212; $\blacktriangledown$ L(117), fase 2212.

Fonte: Próprio autor.

Para o caso da amostra La(1,00), a direção $\blacklozenge$ L(008)/H(111) não está entre as três mais intensas no difratograma, porém, se calculado o valor do tamanho do cristalito para esta direção, tem-se $\tau = 517\text{\AA}$. O pico associado à direção $\#$ ML(008)/L(0010)/H(0012) não foi identificado no difratograma da amostra La(1,00). No caso da amostra La(0), o pico da direção $\#$ ML(008)/L(0010)/H(0012) não está entre os picos mais intensos, porém ele está presente nessa amostra e, por ele, obtém-se $\tau = 695\text{\AA}$.

Os três picos mais intensos da amostra La(1,00) parecem não corresponder às fases supercondutoras estudadas. O primeiro pico pode estar atribuído à fase 2201, porém o valor encontrado de τ é praticamente o mesmo valor associado ao τ da plasticina, sendo este pico o mais intenso deste material. A plasticina foi usada para a fixação da amostra no porta amostra. O segundo e o terceiro pico estão associados às fases secundárias formadas durante a síntese das fases supercondutoras.

Assim, os valores dos tamanhos de cristalitos associados à mesma direção cristalográfica nas amostras La(x)_Sr, indicam que, com o aumento da composição nominal, há uma diminuição da cristalinidade quando comparadas com La(0). Nas amostras Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca, foi observado o comportamento contrário, ou seja, nota-se que, com o aumento da composição nominal de Gd, há um aumento da cristalinidade deste material, porém os valores de τ são ainda menores que os de La(0). Qualitativamente, isto pode ser verificado nos difratogramas, por meio do alargamento dos picos, ou seja, pelos valores de FWHM (Largura a meia altura do pico).

5.1.2 Tratamento Térmico de 845°C/68h

As amostras tratadas em 810°C/68h foram cortadas ao meio e uma das metades foi levada a um recozimento em 845°C/68h. Este novo tratamento foi feito a fim de obtermos amostras com a presença majoritária da fase 2223 e, também, diminuir a presença de fases secundárias. A temperatura de tratamento térmico foi escolhida baseando-se nos trabalhos de Majewski (1996) e Garnier *et al.* (2001), onde destacado que a melhor faixa de formação da fase 2223 está entre 830-880°C e com tempos de tratamento térmico superiores a 50h.

Na Figura 38 são apresentados os difratogramas das amostras. Estes indicaram a presença majoritária das fases 2212 e 2223, com sobreposição de picos das duas fases.

A indexação das fases supercondutoras foi feita considerando simetria ortorrômbica. Observa-se a presença de picos associados às fases secundárias compostas de Ca-Sr-Cu-O, em $2\theta \approx 20,8^\circ$, $31,7^\circ$ e $42,7^\circ$. Estes se tornam mais evidentes com o aumento da concentração dos substituintes. Uma possível explicação para a presença destas fases é pela decomposição da fase Ca_2PbO_4 , em

torno de 822°C. Esta reage com outras fases secundárias formando compostos baseados em Ca-Cu-O (em especial o $\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}$), importantes por estarem relacionados à aceleração da formação da fase 2223 (GARNIER *et al.*, 2000; MURALIDHAR *et al.*, 1993). Estas fases secundárias, além de apresentarem temperaturas de decomposição muito elevadas, quando presentes, e não incorporadas durante a formação das fases supercondutoras, elas permanecem coexistindo com as demais fases. Sua completa decomposição ocorre em temperaturas superiores a 900°C (GARNIER *et al.*, 2000; TÓLEDANO *et al.*, 1993).

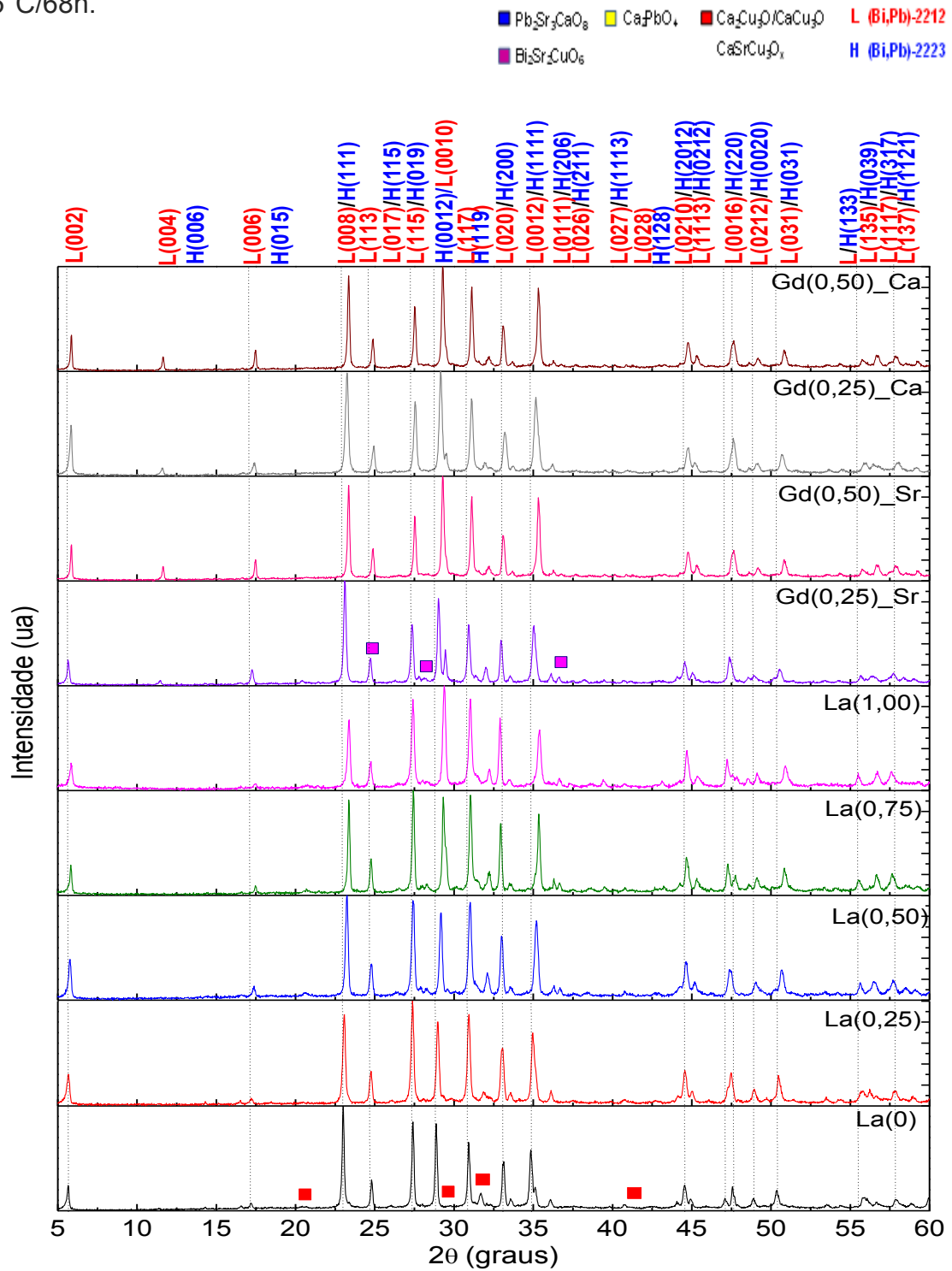
A presença majoritária da fase 2212 e 2223 é um indicativo que as fases secundárias presentes na amostra tratada em 810°C/68h foram parcialmente decompostas e incorporadas na formação destas fases. Para as amostras com substituintes, nenhuma fase secundária contendo La e Gd foi observada, o que indica que estes elementos foram incorporados na estrutura cristalina do material.

O pico em $2\theta \approx 17,2^\circ$ (006) foi indexado como pico da fase 2212, embora os compostos Ca_2PbO_4 e $\text{Pb}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_2\text{CuO}$ (fase 3321) apresentem picos relativamente próximos a tal posição. Como já mencionado, a temperatura em que estas amostras foram tratadas é superior à temperatura de decomposição das fases secundárias citadas, 822°C e 835° respectivamente (SUN *et al.*, 1997; JEREMIE *et al.*, 1996). Contudo, se presentes, estão em pequena quantidade, o que torna difícil a identificação devido à sobreposição de picos. No caso da 3321, acima da sua temperatura de decomposição, grande parte das fases secundárias contendo Pb desaparecem, sendo o Pb incorporados na formação das fases 2212 e 2223 (JEREMIE *et al.*, 1996).

Quando observada a intensidade dos picos associados à direção L(002) da fase 2212, no caso das amostras $\text{La}(x)\text{-Sr}$, e as direções L(002), L(004) e L(006) das amostras $\text{Gd}(x)\text{-Sr}$ e $\text{Gd}(x)\text{-Ca}$, verifica-se que a intensidade destes aumenta com a composição nominal de substituinte (x). Este fato sugere que, com o aumento da quantidade de substituinte, a formação da fase 2212 é favorecida. De acordo com Terzioglu *et al.* (2008), adições de Gd na estrutura cristalina deste sistema supercondutor degrada a fase 2223 e favorece a formação da fase 2212. Observa-se também que a intensidade do pico em $2\theta \approx 32,0^\circ$ correspondente à direção H(119), aumenta, porém, se desloca para valores de $2\theta \approx 32,3^\circ$. Este deslocamento

corresponde à direção (116) da fase 2201. Assim, isso é um indicativo da formação da fase 2201 com o aumento da composição nominal de substituinte.

Figura 38: Difratomogramas das amostras levadas ao tratamento térmico em 845°C/68h.



Fonte: Próprio autor.

As linhas pontilhadas nos difratogramas indicam o deslocamento nas posições dos picos das amostras com substituinte em relação à La(0). Os resultados sugerem que há mudanças nos parâmetros de rede e na composição de fases dessas amostras (TAGHIPOUR *et al.*, 2010). Os picos da fase 2212 associados às direções (00/) apresentam deslocamentos acentuados, conforme se aumenta a composição nominal de substituinte, o que indica mudanças no parâmetro de rede c . Vale ressaltar novamente, que de acordo com Halim *et al.* (1999), as amostras preparadas pelo método sol-gel apresentam orientação preferencial associadas à direção (00/)

A Figura 39 mostra alguns picos que apresentam deslocamentos em sua posição com o aumento da composição nominal de substituinte. Os picos escolhidos foram os mesmos da análise das amostras em 810°C/68h e estão associados às direções: L(002), L(020) e L(0010) da fase 2212; e H(200) e H(0012) da fase 2223, a fim de comparações posteriores.

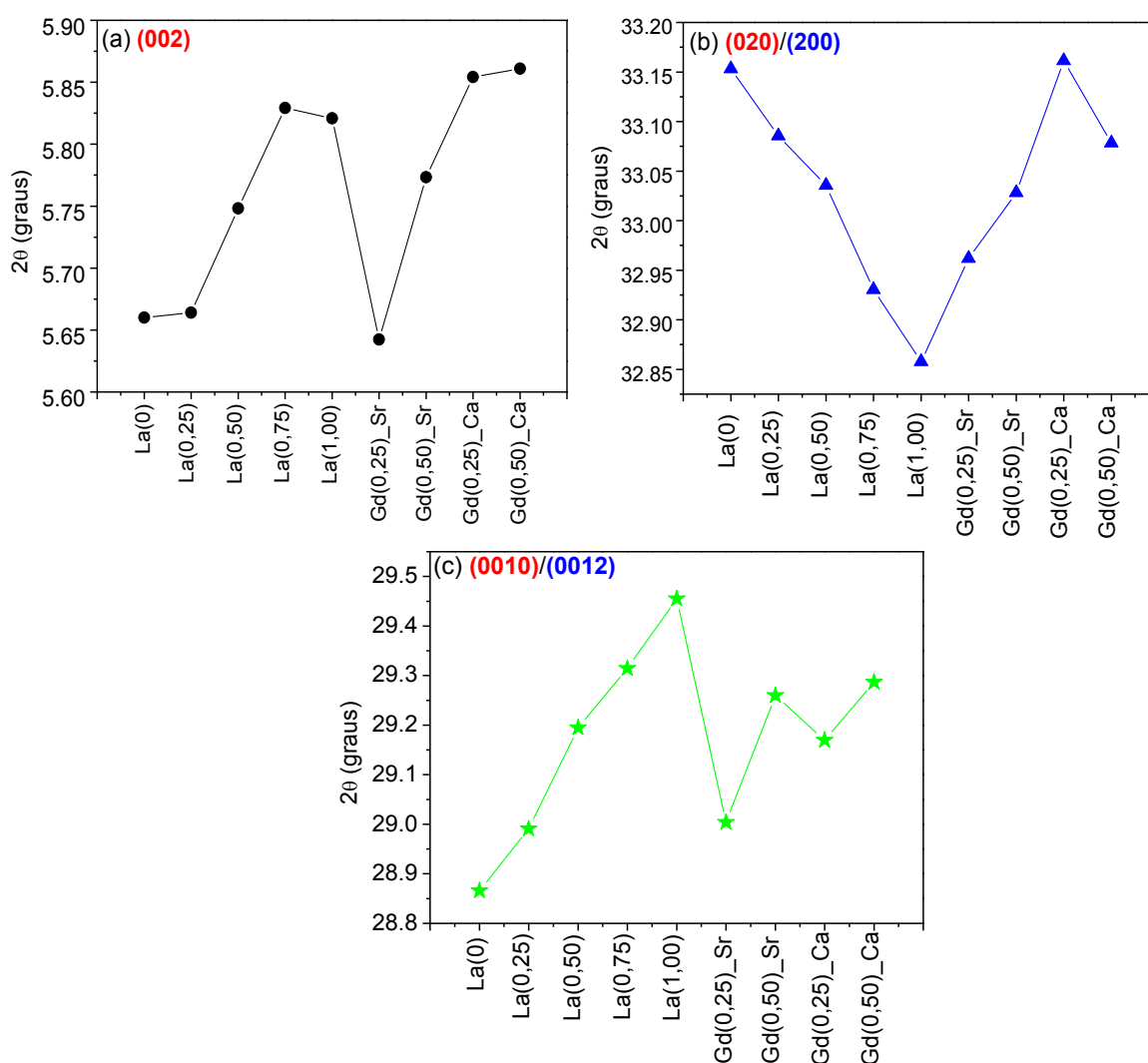
Observa-se na Figura 39(a) que o pico da direção (002), associado à fase 2212 em $2\theta \approx 5,8^\circ$, desloca-se para posições maiores com o aumento da concentração nominal de substituinte, exceto para a amostra Gd(0,25)_Sr. Nota-se que o deslocamento do pico é mais acentuado para as amostras Gd(x)_Sr quando comparado com La(0) e La(x)_Sr.

A Figura 39(b) mostra o deslocamento do pico L(020) e H(200), em $2\theta \approx 33,1^\circ$ e $33,2^\circ$. Neste caso, há a sobreposição de picos de ambas as fases devido à proximidade dos mesmos. Como estes picos estão atribuídos às direções relacionadas ao parâmetro de rede a e b , pode-se observar que esses planos sofrem modificações com a inserção de substituinte.

Na Figura 39(c) são apresentados os valores do deslocamento do pico L(0010), em $2\theta \approx 29,1^\circ$, e H(0012) da fase 2223, em $2\theta \approx 28,8^\circ$. Assim como nas amostras tratadas em 810°C/68h, este pico, além de fornecer informações a respeito de mudanças na estrutura cristalina do material, pode também fornecer informações sobre a presença das fases 2212 e 2223. Com isso, é possível analisar quantitativamente se as amostras contêm, majoritariamente, estas duas fases supercondutoras. De acordo com Chen *et al.* (1992), uma estimativa da fração volumétrica de cada fase nas amostras pode ser determinada pela Equação 23. Neste tratamento térmico verificamos que, de acordo com esta abordagem

(empregada por Chen *et al.* (1992)), as amostras que apresentam a fase 2223 são as amostras La(0), La(0,25) e Gd(0,25)_Sr, onde foi verificada a presença de picos em $28,81^\circ \leq 2\theta \leq 29,07^\circ$. Assim, temos para La(0) a presença de 78,5% e 21,5% de fase 2223 e 2212, respectivamente. Para La(0,25), 30,4% de fase 2223 e 69,6% de fase 2212, e para, Gd(0,25)_Sr, 25,5% de fase 2223 e 74,5% de fase 2212. As demais amostras indicam a presença majoritária da fase 2212.

Figura 39: Deslocamento dos picos associados à direção (a) L(002), (b) L(020)/H(200) e (c) L(0010)/H(0012) para o tratamento térmico em 845°C/68h.



Fonte: Próprio autor.

Pela Equação 22, a quantificação de fase está apresentada na Tabela 2. A estimativa de quantificação das fases 2212 e 2223 foi feita por meio da somatória dos picos com intensidade entre 100% a 10%.

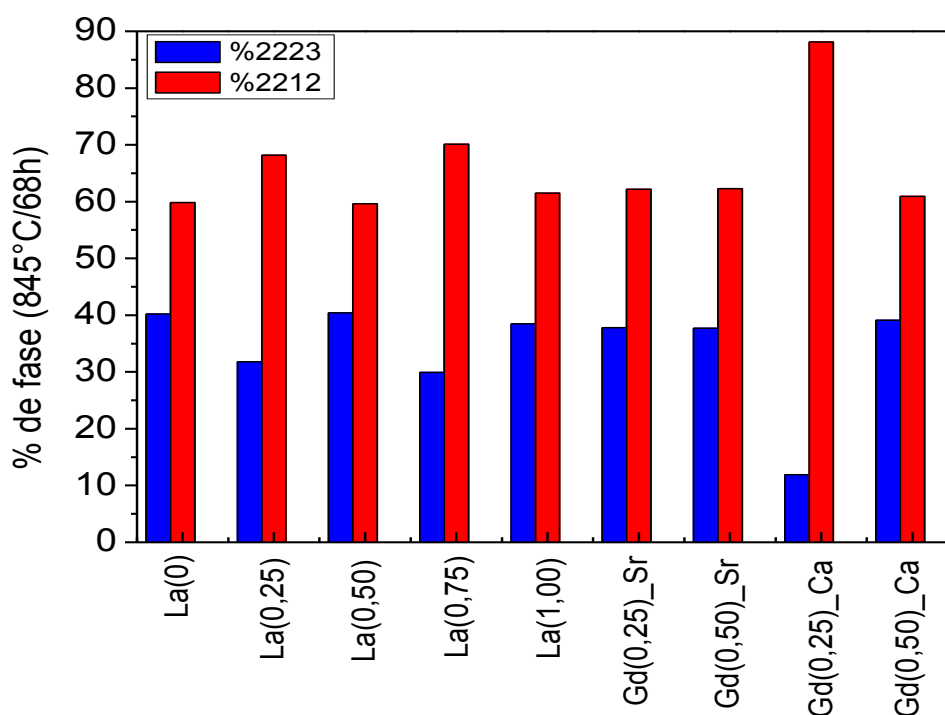
Tabela 2: Estimativa da fração volumétrica das fases 2212 e 2223 para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 845°C/68h.

Amostra	La (0)	La (0,25)	La (0,50)	La (0,75)	La (1,00)	Gd (0,25)	Gd (0,50)	Gd (0,25)	Gd (0,50)
Sítios	Sr							Ca	
2223 (%)	40,2	31,8	40,4	29,9	38,5	37,8	37,7	11,9	39,1
2212 (%)	59,8	68,2	59,6	70,1	61,5	62,2	62,3	88,1	60,9

Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Tabela 2, nota-se que com o aumento da composição nominal de La e Gd em sítios de Sr, há um aumento da quantidade de fase 2212 (quando comparada com La(0)). Na amostra Gd(0,50)_Ca, nota-se um aumento na presença de fase 2223 em relação à Gd(0,25)_Ca, contudo, a fase 2212 continua majoritária. Uma visualização mais clara pode ser observada no gráfico de barras da Figura 40.

Figura 40: Gráficos de barras da porcentagem de fase 2223 e 2212 estimada para as amostras tratadas em 845°C/68h.

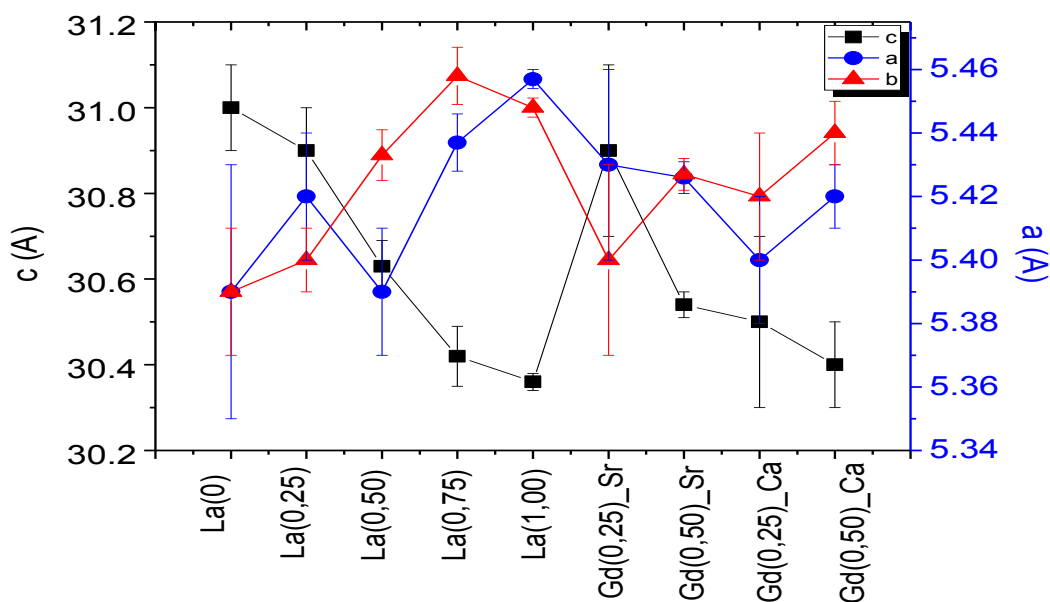


Fonte: Próprio autor.

Em ambos os métodos usados para a quantificação de fase, os resultados indicaram maior quantidade de fase 2212, e consequentemente, nota-se uma menor presença da fase 2223 com o aumento da concentração de substituinte químico, o mesmo é observado com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a amostra La(0) e Gd(0,25)_Sr apresenta uma maior formação de fase 2223, quando seguido o método proposto por Chen et al. (1992).

Os parâmetros de rede da fase 2212 foram estimados usando as direções (002) para a determinação do parâmetro c ; (117) para o parâmetro a e (0210) para o parâmetro b . Estes valores são mostrados na Figura 41. De acordo com esta figura, considerando os valores médios dos parâmetros de rede a e b , a fase 2212 apresentou simetria ortorrômbica para a maioria das amostras. Contudo, os valores médios de a e b para La(0) e Gd(0,50)_Sr indicaram simetria tetragonal. Vale ressaltar que, a amostra La(0) apresenta um erro significativo associado a tais medidas, o que não é o caso de Gd(0,50)_Sr.

Figura 41: Parâmetro de rede da fase 2212 das amostras levadas ao tratamento térmico em 845°C/68h.



Fonte: Próprio autor.

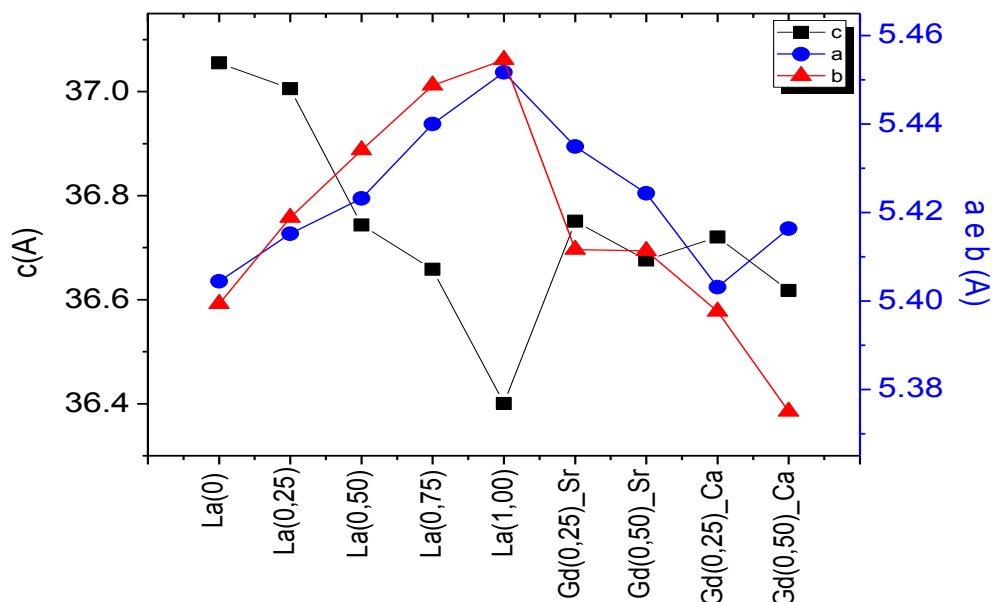
Os resultados indicam que os parâmetros a e b aumentam com o aumento da composição nominal de substituinte, exceto para La(1,00). Para as amostras com substituição de Gd, os parâmetros a e b sofrem variações mais acentuadas quando comparadas com as amostras com substituição de La. O parâmetro de rede b

aumenta com a composição nominal tanto de La, quanto de Gd. Comparando as variações destes parâmetros entre as amostras Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca, observa-se que as substituições de Gd(x)_Ca indica uma maior mudança no plano *ab* com o aumento da concentração de Gd. Entretanto, nota-se que os parâmetros de rede destas amostras são bem maiores se comparados com a La(0).

No caso do parâmetro de rede *c*, ele diminui com o aumento da composição nominal de substituinte. Comparando Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca, nota-se que este parâmetro, quando se aumenta a composição nominal de substituintes nos sítios de Sr, sofre variações mais acentuadas do que quando os substituintes são nos sítios de Ca. Contudo, estas últimas amostras apresentam valores do parâmetro *c* inferiores aos das amostras La(0), La(x)_Sr e Gd(x)_Sr.

Para a fase 2223, o parâmetro *c* foi determinado pela direção (2012); o parâmetro *b* pela (220) e o parâmetro *a* pela (200). Estes parâmetros são mostrados na Figura 42.

Figura 42: Parâmetro de rede da fase 2223 das amostras levadas ao tratamento térmico em 845°C/68h.



Fonte: Próprio autor.

No caso da fase 2223, os resultados indicam que, para as amostras La(x)_Sr, os parâmetros de rede *a* e *b* aumentam e o parâmetro de rede *c* diminui com a composição nominal de La. Para Gd(x)_Sr, os parâmetros *a* e *c* diminuem, enquanto o parâmetro *b* aumenta ligeiramente com a adição de substituinte. Nas amostras

Gd(x)_Ca, o parâmetro de rede a aumenta e o parâmetro b e c diminui com o aumento da composição nominal de Gd. A amostra La(1,00) apresentou parâmetros de rede a e b bem próximos indicando uma simetria tetragonal.

Assim, pode-se salientar que tais variações nos parâmetros de rede reforçam que os elementos substituintes La^{3+} e Gd^{3+} , estão sendo incorporados na estrutura cristalina do material e estão de acordo com algumas pesquisas (SARUN *et al.*, 2009; BIJU *et al.*, 2006). Estas variações podem, ainda, ser explicadas, devido a alterações nos comprimentos de ligação dos planos de CuO_2 e variações na concentração dos portadores de cargas dos planos de Bi-O (SARUN *et al.*, 2009; BIJU *et al.*, 2006), como já mencionado anteriormente.

De forma qualitativa, podemos observar que os difratogramas são muito parecidos, apresentando pequenas variações no alargamento dos picos. Isto sugere, que ocorrem poucas mudanças no tamanho médio dos cristalitos com a inserção de substituinte, como se pode observar no Quadro 7.

Comparando os valores calculados do tamanho médio dos cristalitos pela Equação de Scherrer (Quadro 7), os resultados indicam que, para as amostras com substituintes, o tamanho médio dos cristalitos é menor do que os da amostra La(0). Contudo, nestas amostras, pela análise dos picos individuais, não se pode afirmar que o tamanho dos cristalitos está associado com a quantidade de substituinte, pois apresentam valores aleatórios em torno de 376Å a 687Å. Estes, se comparados com a amostra La(0) para o segundo e terceiro pico, tem valores razoavelmente próximos. No entanto, quando os tamanhos médios de cristalitos são comparados para cada amostra, observa-se que para La(x)_Sr o τ_M diminui ligeiramente com o aumento da composição nominal de La em sítios de Sr. Já para as amostras Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca, o τ_M aumenta com o aumento da composição nominal de Gd. Este fato sugere que a cristalinidade do material aumenta com a inserção de Gd, independentemente do sítio (Sr ou Ca) no qual a substituição está ocorrendo. A inserção de La nos sítios de Sr, por outro lado, provoca uma diminuição da cristalinidade dos materiais.

Quadro 7: Tamanho médio dos cristalitos (τ) para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 845°C/68h. Onde, para facilitar as análises foi calculada a média de τ (τ_M).

Amostra	τ			τ_M
	1º pico	2º pico	3º pico	
La(0)	824Å ♦	693Å •	594Å #	704Å
La(0,25)	462Å •	516Å •	466Å ♥	481Å
La(0,50)	412Å ♦	466Å ♥	520Å •	466Å
La(0,75)	517Å ♦	419Å ♥	416Å •	451Å
La(1,00)	593Å •	528Å ■	466Å ♥	451Å
Gd(0,25)_Sr	588Å ♦	519Å #	521Å •	543Å
Gd(0,50)_Sr	687Å ♦	523Å #	471Å ▼	560Å
Gd(0,25)_Ca	376Å ♦	417Å #	471Å &	421Å
Gd(0,50)_Ca	595Å #	589Å ♦	598Å ♥	594Å

Nota: ♥ direção (117) - fase 2212; ♦ (008)/(111) – fase 2212 e 2223, respectivamente; • (115)/ (019) – fase 2212 e 2223, respectivamente; ■ (002) – fase 2212; # (008)/(0010)/(0012), fase 2201, 2212 e 2223, respectivamente e & (0012) – fase 2212; ▼(119), fase 2212.

Fonte: Próprio autor.

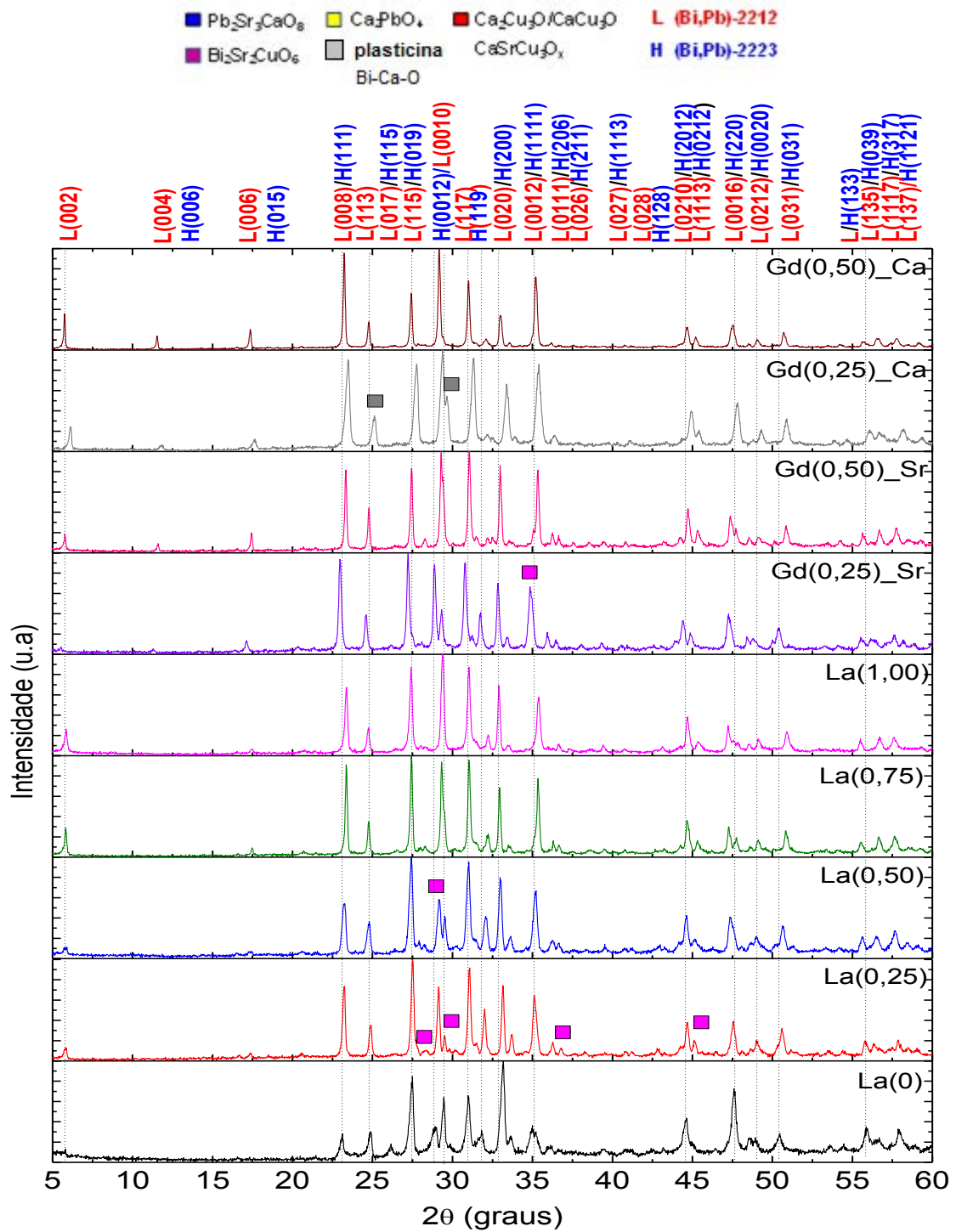
O tamanho médio dos cristalitos das amostras está de acordo com o trabalho de Torsoni (2012). Os valores de τ são superiores se comparados aos apresentados em alguns trabalhos tais como: (i) Gul *et al.* (2005), estando entre 80Å e 370Å (em amostras da fase 2223 com V e Ba como substituintes, e sem substituintes); (ii) Anis-ur-Rehman *et al.* (2005), entre 172Å e 512Å (na fase 2223 com o Ba como substituinte e sem substituinte) e (iii) Yldirim *et al.* (2013), entre 303Å (em amostras da fase 2223 com substituições com nanopartículas de Eu) e 754Å (para amostras da fase 2223 sem substituinte).

5.1.3 Tratamento Térmico de 855°C/100h

As amostras tratadas em 810°C/68h foram levadas ao recozimento em 855°C/100h. Este novo tratamento, assim como o recozimento em 845°C/68h, foi feito a fim de se obter amostras com a presença majoritária da fase 2223, e com pouca presença de fases secundárias. A temperatura de tratamento térmico, assim como na amostra anterior, foi escolhida baseando-se nos trabalhos de Majewski

(1996) e Garnier et al. (2001). Na Figura 43 são apresentados os difratogramas das amostras para o referido tratamento térmico.

Figura 43: Comparação entre os difratogramas das amostras obtidas no tratamento térmico de 855°C/100h.



Os difratogramas indicaram a presença majoritária das fases 2212 e 2223, com a sobreposição de picos de ambas as fases. Estas foram indexadas com simetria ortorrômbica.

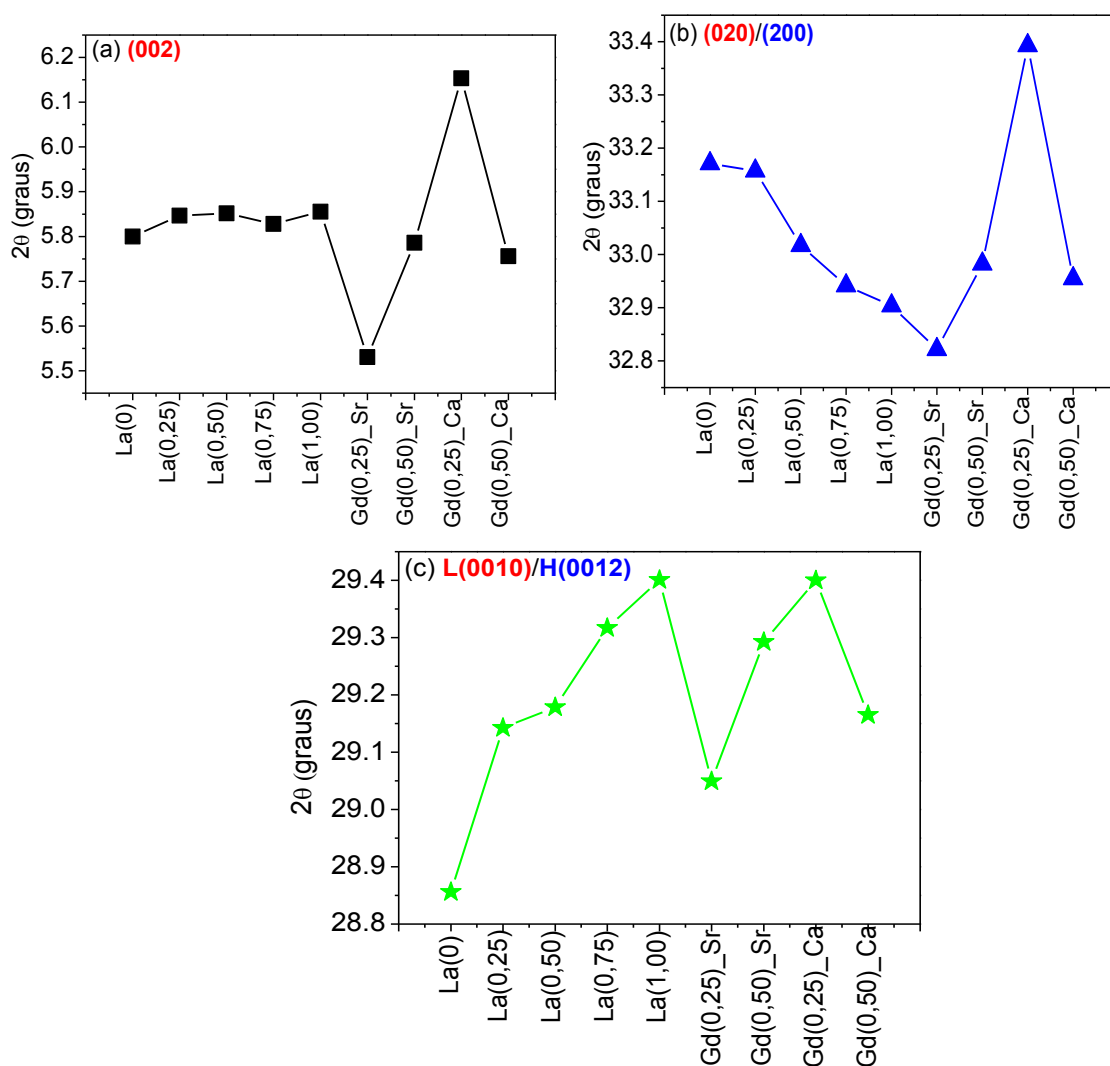
Como o pico em L(002) é considerado determinante para avaliar a presença da fase 2212 (BRIGGS et al., 1990), observa-se que esta fase está presente em todas as amostras, embora estes picos apresentem baixíssima intensidade em La(0). Em La(0), um pico isolado característico da fase 2223 está presente em $2\theta = 31,8^\circ$. Este corresponde à direção H(119), o que indica a presença da fase 2223 em maior quantidade com relação às demais amostras. As outras amostras indicam o crescimento da fase 2212. Tais conclusões são devidas aos três primeiros picos dos difratogramas com relação à fase 2212, em $2\theta \approx 5,8^\circ$ L(002), $11,5^\circ$ L(004) e $17,2^\circ$ L(006), que aumentam com o aumento da composição nominal de substituinte. Este comportamento é mais evidente nas amostras Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca. Isto pode ser explicado em termos da técnica de difração de raios-X devida à influência do fator de estrutura, o qual descreve como a radiação incidente é espalhada pelos íons da célula unitária (KITTEL, 2006). Os resultados indicam que os fatores de forma atômica do íon de Gd^{3+} com relação aos demais íons da célula unitária são diferentes devido à diferença de fase entre os planos atômicos. Assim, o aparecimento de determinadas direções, no caso das amostras com Gd, explicaria a direção L(00/), como por exemplo, na Figura 43, as direções L(004) e L(006) quando comparadas com a amostra La(0) e com substituição de La, onde não são observadas tais direções.

Nas amostras com substituinte, observa-se a presença da fase 2201 com maior frequência conforme aumenta-se a composição nominal. No caso das amostras Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca, há a formação de fases secundárias compostas de Bi_2CaO_4 . Não foram identificadas fases secundárias devido à presença de La e Gd, o que indica que tais elementos químicos foram inseridos na estrutura cristalina do material.

Assim como nos tratamentos térmicos em $810^\circ C/68h$ e $845^\circ C/68h$, as amostras tratadas em $855^\circ C/100h$ também apresentaram deslocamento na posição dos picos. Para tal análise, foram utilizados os picos L(002), L(020)/H(200) e L(0010)/(0012), apresentados na Figura 44.

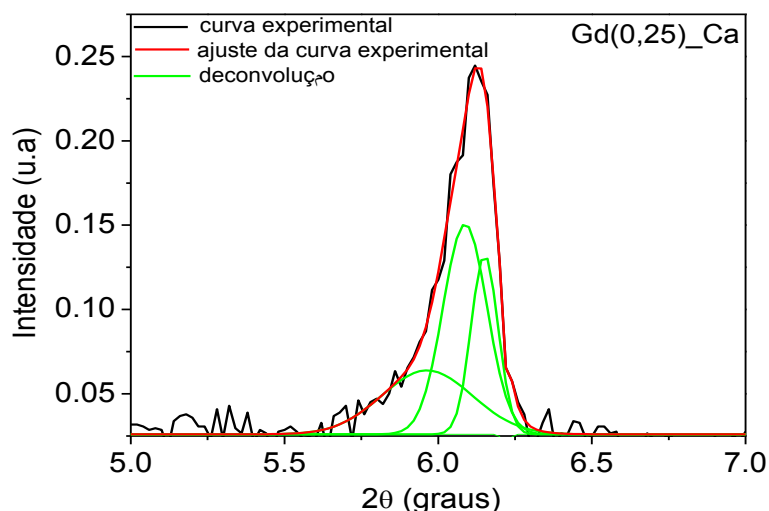
Nota-se, na Figura 44(a), que o pico L(002) das amostras La(x)_Sr sofreram um pequeno deslocamento em sua posição quando comparados com La(0). Para as amostras Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca, este pico sofre deslocamentos bem significantes com relação ao da La(0). O pico em $2\theta \approx 6,1^\circ$, na amostra Gd(0,25)_Ca, apresenta um deslocamento muito acentuado, além de ser largo. Nesta amostra observa-se a formação da fase 2201 e fases secundárias compostas por Bi-Ca-O, Ca-Cu-O. Nota-se, também, a presença de picos associados ao material usado para fixação da amostra no portas-amostra (sobreposição destas fases são indicadas nos difratogramas da Figura 44 por meio dos quadrados cinza e na Figura 45), o que pode explicar o alargamento dos picos em relação às outras amostras.

Figura 44: Deslocamento dos picos associados à direção (a) L(002), (b) L(020)/H(200) e (c) L(0010)/H(0012) para o tratamento térmico em $855^\circ\text{C}/100\text{h}$.



Fonte: Próprio autor.

Figura 45: Pico L(002) para o tratamento térmico em 855°C/100h da amostra Gd(0,25)_Ca.



Fonte: Próprio autor.

A Figura 44(b) mostra o deslocamento do pico L(020) e H(200), em $2\theta \approx 33,05^\circ$ e $33,18^\circ$. Para estes picos, observa-se que, com o aumento da composição nominal dos substituintes, há um deslocamento destes para valores menores de 2θ . O mesmo comportamento é verificado para as amostras Gd(0,25)_Ca e Gd(0,50)_Ca. A amostra Gd(0,25)_Ca, apresenta um valor de 2θ superior ao da La(0) e o pico é bem largo, o que é um indicativo da sobreposição de picos das diferentes fases que foram formadas. Este pico, referente a ML(020)/L(020)/H(200) tem as posições em $2\theta = 33,3^\circ$; $33,1^\circ$; $33,3^\circ$, respectivamente. Embora exista a sobreposição de picos correspondentes à fase 2212 e 2223, estes estão relacionados ao plano *ab* em todas as fases, assim, nota-se que existem alterações nas amostras La(x)_Sr, Gd(x)_Sr e Gd(x)_Ca, sendo que, aquelas com substituição de Gd são as que tiveram maiores alterações no plano *ab* se comparadas com La(0).

Na direção L(0010)/H(0012), observa-se que, apenas as amostras La(0) e Gd(0,25)_Sr indicam a presença da fase 2223, correspondente ao pico H(0012). As demais amostras indicam somente a presença da fase 2212. Estas análises foram feitas levando-se em conta o trabalho de Chen *et al.* (1992), onde é salientado que estas direções fornecem informações importantes sobre a presença de fase 2212 e 2223 na amostra estudada. Esse mesmo tipo de análise também foi empregado anteriormente. De acordo com Chen *et al.* (1992), usando a Equação 23, é possível

determinar a presença de 82,3% de fase 2223 e 17,7% de fase 2212 em La(0) e 9,1% e 90,9 %, da fase 2223 e 2212, respectivamente, para Gd(0,25)_Sr.

Também usou-se a Equação 22 para quantificar as fases tanto das amostras descritas no parágrafo anterior quanto das demais. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

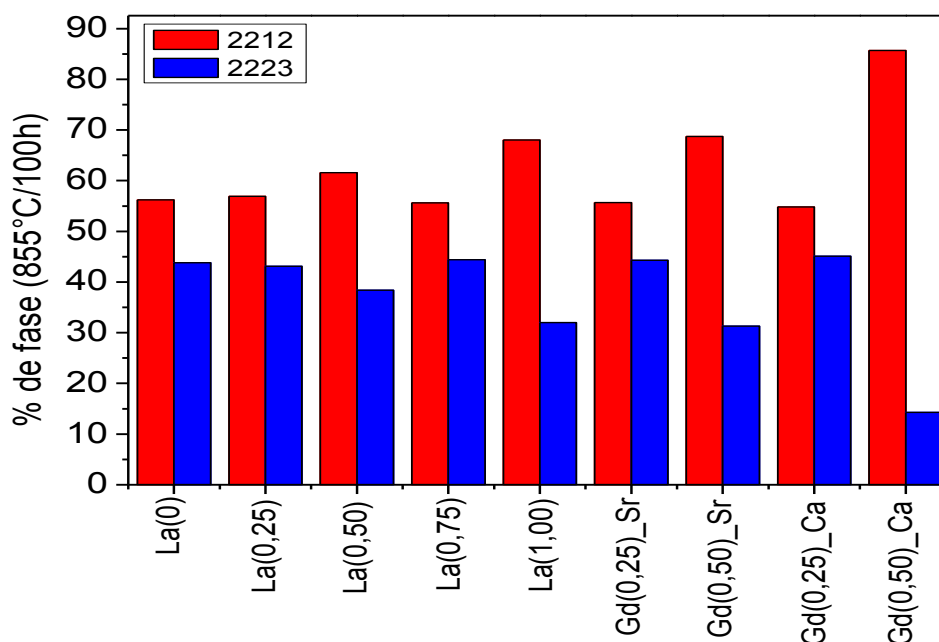
Tabela 3: Estimativa da fração volumétrica das fases 2212 e 2223 para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 855°C/100h.

Amostra	La (0)	La (0,25)	La (0,50)	La (0,75)	La (1,00)	Gd (0,25)	Gd (0,50)	Gd (0,25)	Gd (0,50)
Sítios	Sr							Ca	
2223 (%)	43,8	43,1	38,4	44,4	32,0	44,3	31,3	45,1	14,3
2212 (%)	56,2	56,9	61,6	55,6	68,0	55,7	68,7	54,8	85,7

Fonte: Próprio autor

A Figura 46 mostra o gráfico de barras para uma melhor visualização dos resultados da Tabela 3.

Figura 46: Gráficos de barras da porcentagem de fase 2223 e 2212 estimada para as amostras tratadas em 855°C/100h.



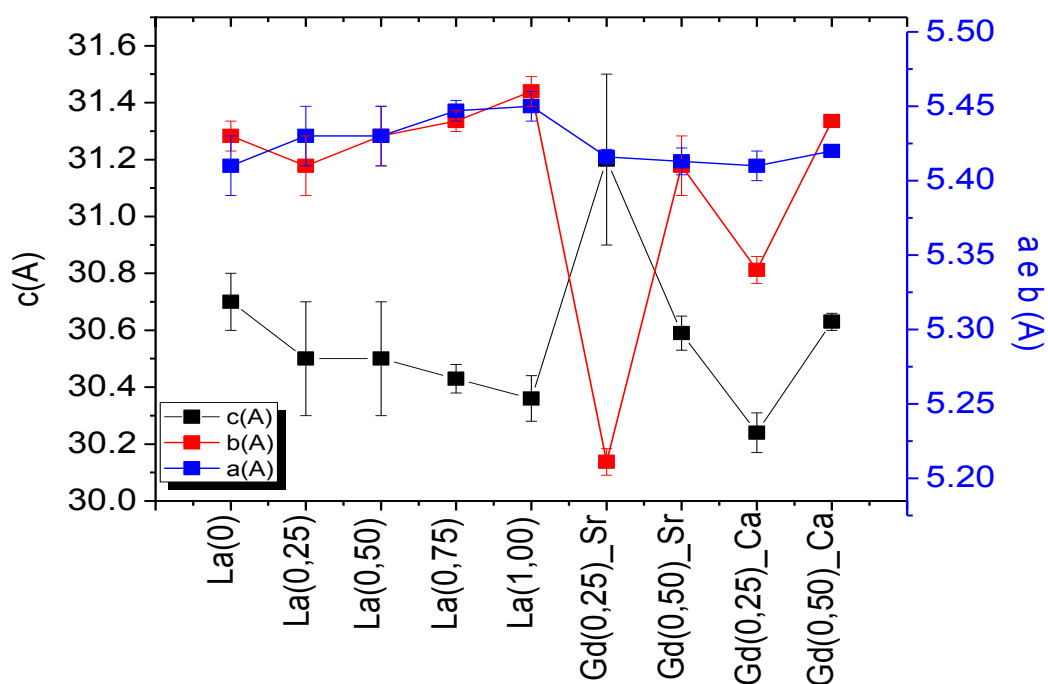
Fonte: Próprio autor.

Nota-se que os valores estimados pela Equação 22 são bem diferentes dos valores obtidos pelo método de Chen *et al.* (1992) para La(0) e Gd(0,25)_Sr. Na

Tabela 3 é indicada a presença majoritária da fase 2212 em todas as amostras. A formação da fase 2212 é favorecida mesmo em altas temperaturas de tratamento térmico.

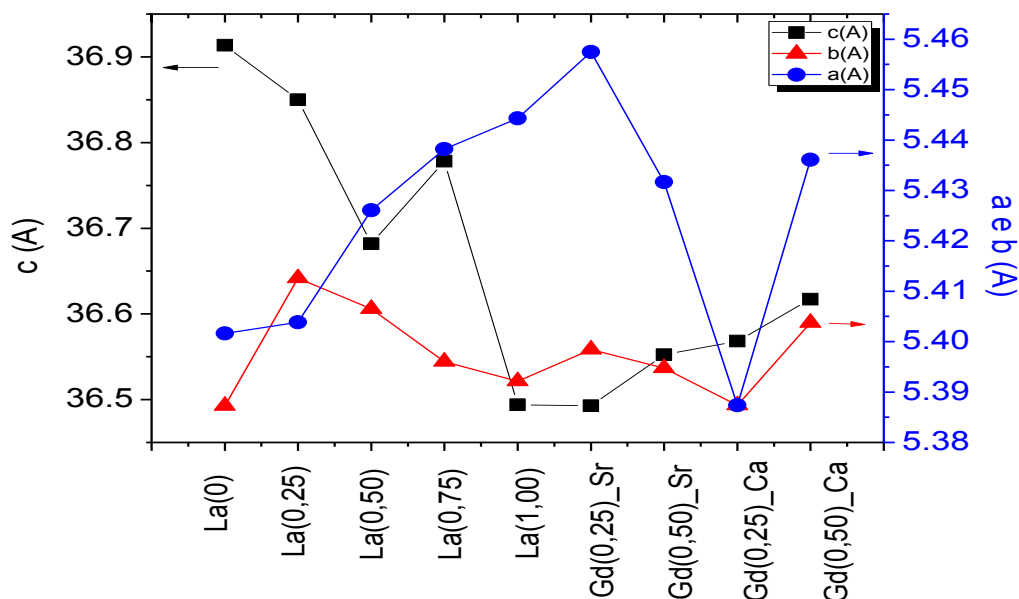
Para a determinação dos parâmetros de rede da fase 2212, foram usados os picos na direção (00/) para a determinação do parâmetro c ; a direção (117) para o parâmetro a , e a direção (0210) para o parâmetro b . Os parâmetros de rede da fase 2223 foram estimados usando as direções (200), para a determinação do parâmetro de rede a ; (220)/(019)/(031) para o parâmetro b e as direções (0012)/(2012) para o parâmetro c . Os parâmetros de rede de ambas as fases foram calculados e são apresentados nas Figuras 47 e 48, respectivamente.

Figura 47: Parâmetros de rede da fase 2212 presentes nas amostras tratadas em 855°C/100h.



Fonte: Próprio autor.

Figura 48: Parâmetros de rede da fase 2223 presentes nas amostras tratadas em 855°C/100h.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com as Figuras 47 e 48, observamos que os parâmetros de rede a e b da fase 2212 nas amostras $\text{La}(x)\text{Sr}$ aumentam, enquanto o parâmetro de rede c diminui comparando com $\text{La}(0)$. A exceção é a amostra $\text{La}(0,25)$, que indica uma leve diminuição do valor médio do parâmetro de rede b . No caso das amostras $\text{Gd}(x)\text{Sr}$ e $\text{Gd}(x)\text{Ca}$, observa-se que os valores médios dos parâmetros a e b da fase 2212 aumentam e, para o parâmetro de rede c , observa-se uma diminuição em seus valores nas amostras de $\text{Gd}(x)\text{Sr}$ e um aumento nas $\text{Gd}(x)\text{Ca}$.

Observa-se que a simetria para a fase 2212 é bem próxima da tetragonal considerando os erros atribuídos. As exceções são as amostras $\text{Gd}(0,25)\text{Sr}$, $\text{Gd}(0,25)\text{Ca}$ e $\text{Gd}(0,50)\text{Ca}$ que apresentam simetria ortorrômbica. Para a fase 2223, apenas a $\text{Gd}(0,25)\text{Ca}$ indica uma simetria tetragonal, sendo que as demais amostras apresentam simetria ortorrômbica. As mudanças nos parâmetros de rede estão em concordância com o deslocamento das posições dos picos no difratograma da Figura 43.

No Quadro 8 é apresentado o valor estimado do tamanho dos cristalitos para os três picos mais intensos.

Quadro 8: Tamanho médio dos cristalitos (τ) para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 855°C/100h. Onde, para facilitar as análises foi calculada a média de τ (τ_M).

Amostra	τ			τ_M
	1º pico	2º pico	3º pico	
La(0)	384Å ■	693Å •	597Å ▼	558Å
La(0,25)	462Å •	525Å ▼	527Å ■	505Å
La(0,50)	462Å •	419Å ▼	324Å ■	402Å
La(0,75)	593Å •	597Å ▼	696Å ♦	629Å
La(1,00)	525Å ▼	462Å •	528Å ■	505Å
Gd(0,25)_Sr	521Å •	458Å ▼	466Å ▼	482Å
Gd(0,50)_Sr	525Å ▼	855Å ♦	845Å ■	742Å
Gd(0,25)_Ca	458Å ▼	382Å ▼	316Å #	385Å
Gd(0,50)_Ca	523Å ♦	687Å ▼	695Å #	635Å

▼ direção (117) - fase 2212; ▼ (008)/(111) – fase 2212 e 2223, respectivamente; • (115)/ (019) – fase 2212 e 2223, respectivamente; ■ (020)/(020)/(200) – fase 2201, 2212 e 2223, respectivamente; ♦ (008)/(0010), fase 2201, 2212 e 2223, respectivamente e # (119)/(1111), fase 2212 e 2223, respectivamente.

Fonte: Próprio autor.

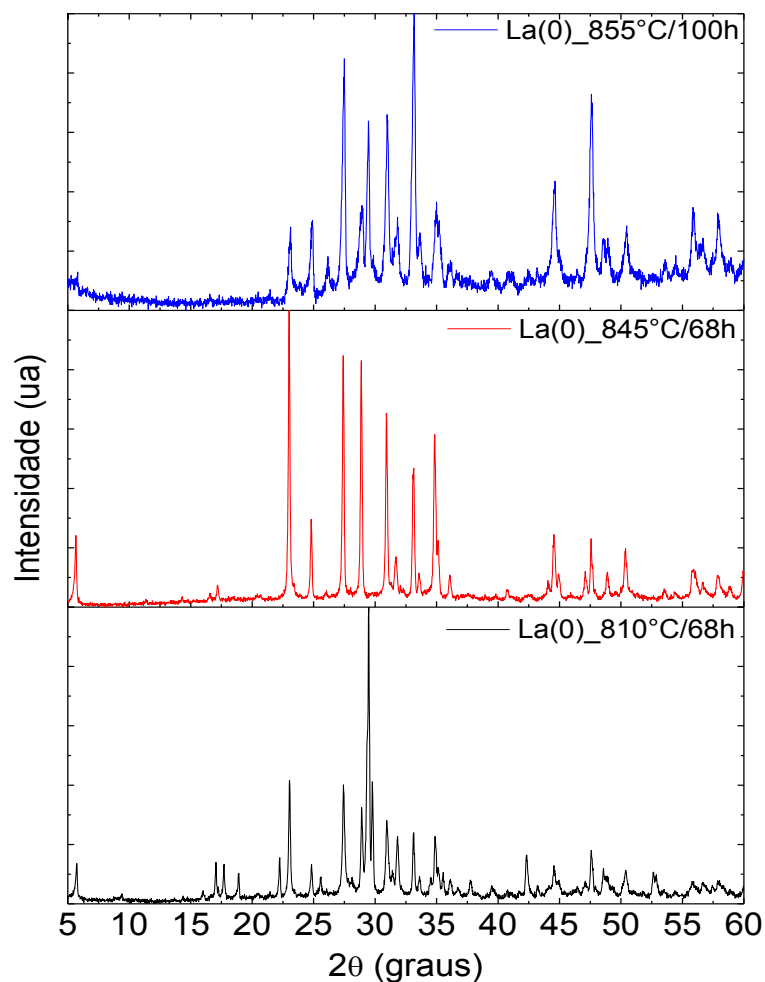
Os valores de τ mostram que as amostras apresentam tamanhos médios entre 385Å e 742Å. Estes valores estão de acordo com os tamanhos médios de cristalitos apresentados em outros trabalhos já mencionados (YLDIRIM et al. 2013; TORSONI, 2012; GUL et al., 2005; ANIS-UR-REHMAN et al., 2005). Os resultados das amostras La(x)_Sr indicam valores de τ um pouco inferiores (ou mesmo iguais) quando se analisa outros picos da mesma direção cristalográfica. As amostras com substituição de Gd, tanto em sítios de Sr quanto nos de Ca, indica um aumento no tamanho do cristalito com a inserção de substituintes.

5.1.4 Sobre os Tratamentos Térmicos

As comparações entre os tratamentos térmicos para todas as amostras são apresentadas nas Figuras 49 a 51. Na Figura 49, é apresentada uma comparação dos difratogramas da amostra La(0)_810°C/68h, La(0)_845°C/68h e La(0)_855°C/100h. Por tais dados é possível identificar diferenças significantes nos

difratogramas destas amostras com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Figura 49: Comparação entre os difratogramas das amostras La(0).

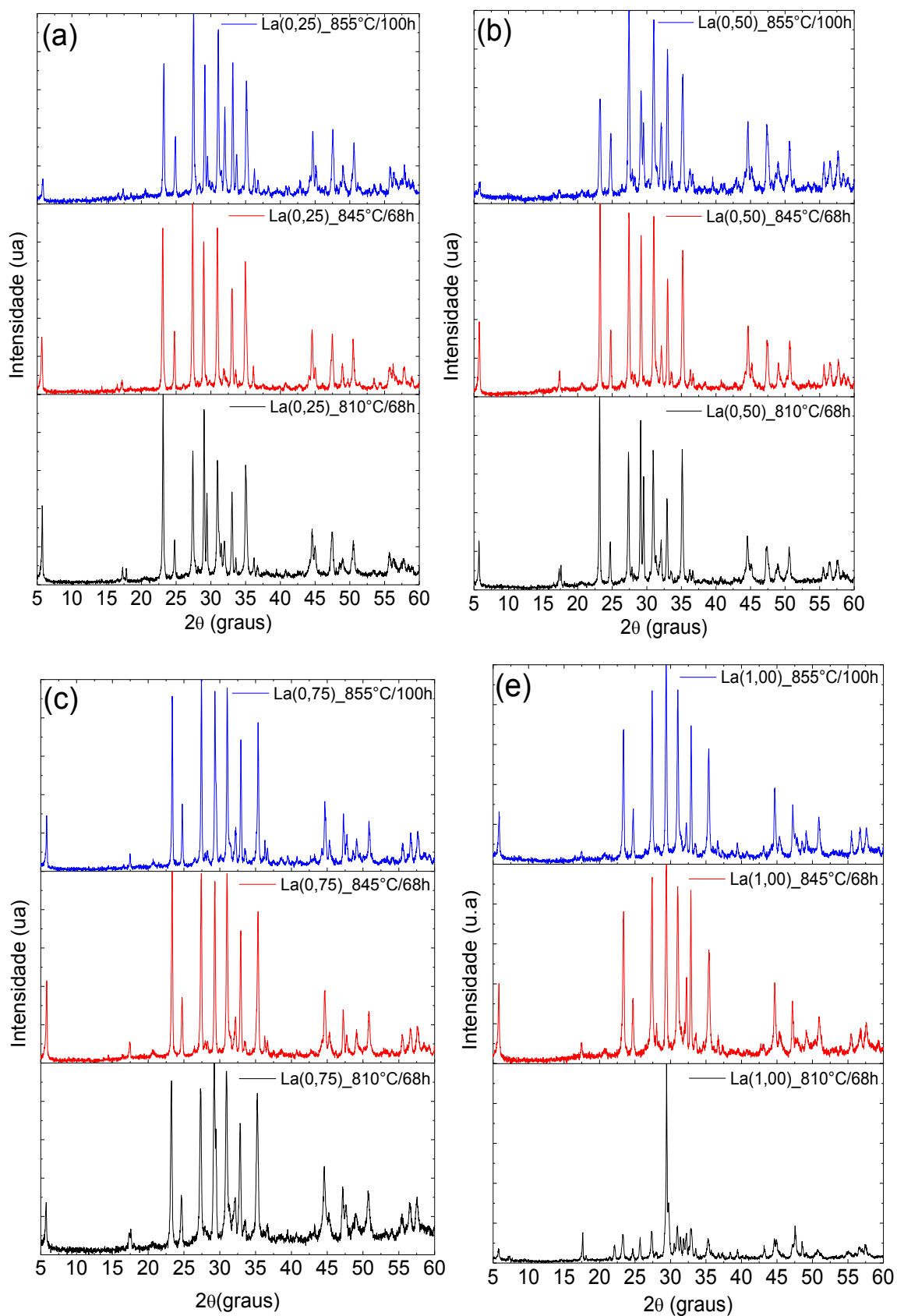


Fonte: Próprio autor.

As amostras com substituintes são apresentadas na Figura 50. Neste caso, observa-se que estas sofreram poucas modificações em seus difratogramas, quando comparados com os resultados apresentados pela amostra La(0).

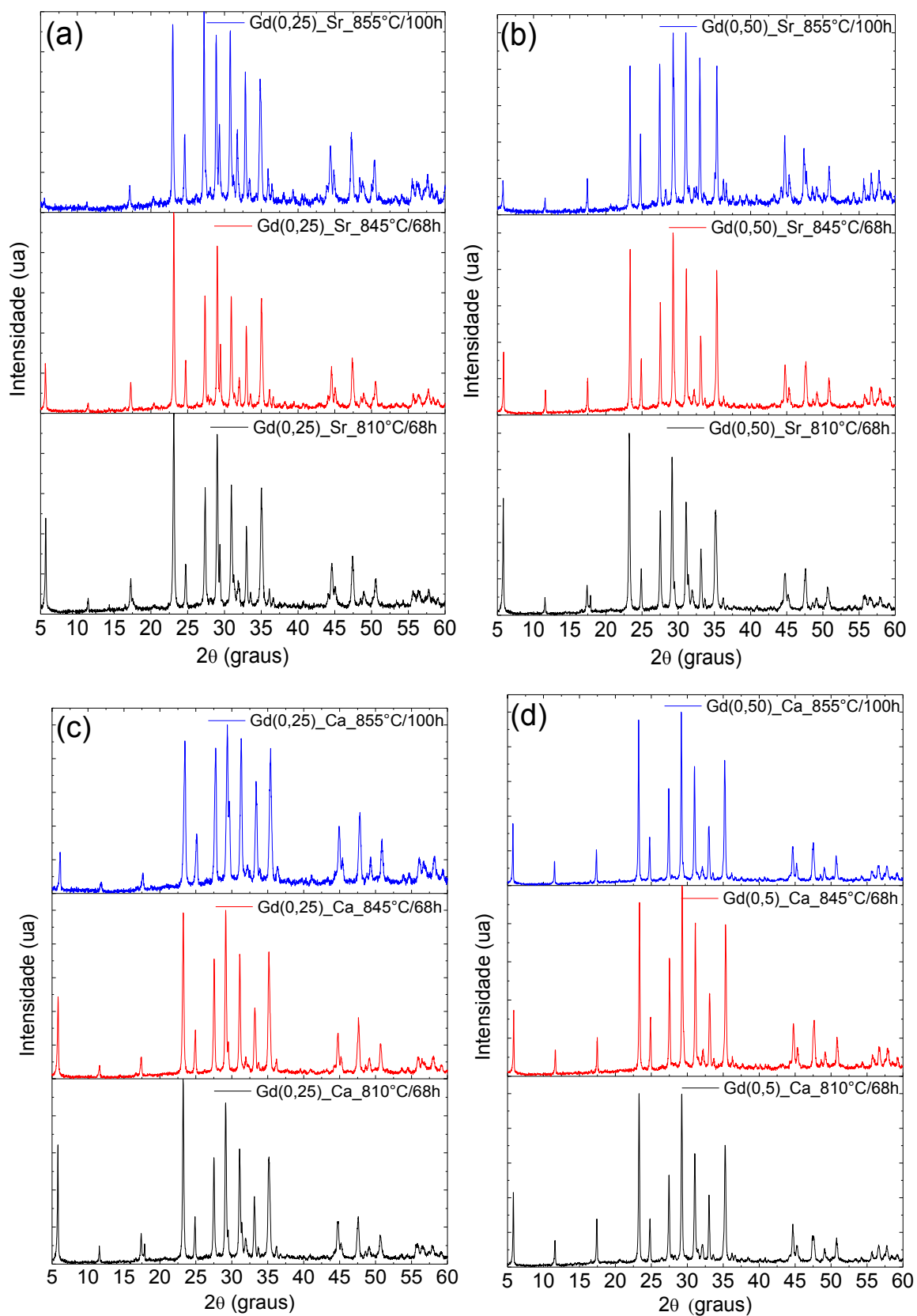
No caso das amostras com substituição de Gd nos sítios de Sr e Ca, os difratogramas são apresentados na Figura 51. Assim, como nas amostras com substituição de La, estas sofreram poucas modificações em seus difratogramas.

Figura 50: Comparação entre os difratogramas das amostras (a) La(0,25), (b) La(0,50), (c) La(0,75) e (d) La(1,00).



Fonte: Próprio autor.

Figura 51: Comparação entre os difratogramas das amostras (a) Gd(0,25)_Sr, (b) Gd(0,50)_Sr, (c) Gd(0,25)_Ca e (d) Gd(0,50)_Ca.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se nestes difratogramas que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, as fases secundárias presentes nas amostras tratadas em 810°C/68h são decompostas. Destacamos a decomposição do composto Ca_2PbO_4 e de fases secundárias contendo Pb.Sr.Ca.Cu.O , como o $\text{Pb}_3\text{Sr}_3\text{Ca}_2\text{Cu}_1\text{O}_y$, que apresentam picos mais evidentes próximos de $2\theta = 17,7^\circ$, que são muito importantes para a formação da fase 2223.

Observando os difratogramas das amostras tratadas em 810°C/68h nas Figuras 49, 50 e 51, nota-se a presença de dois picos no intervalo $17,0^\circ \leq 2\theta \leq 18,0^\circ$. Estes estão relacionados à fase 2212 e às fases secundárias já citadas, porém, após os tratamentos térmicos em 845°C/68h e 855°C/100h, nota-se um estreitamento dos picos, e a presença de apenas um pico neste intervalo de 2θ . Esse comportamento fica bem evidente nas amostras com Gd como substituinte. Isto reforça a interpretação de que ocorreu a decomposição destas fases secundárias e, assim, observa-se a presença do pico associado à direção L(006) da fase 2212.

De acordo com Jeremie et al. (1996), a presença destas duas fases secundárias ocasiona em uma deficiência de Pb na fase 2212 em baixas temperaturas de tratamento térmico. Tais fases secundárias são incorporadas à fase 2212 apenas acima de 835°C para formar a fase (Bi,Pb)-2212 e, por conseguinte, a (Bi,Pb)-2223 (isso em tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas). Uma indicação da deficiência de Pb na fase 2212 pode ser observada pela sobreposição dos picos das direções L(020) e L(200) em $2\theta \approx 33,0^\circ$ (JEREMIE *et al.*, 1996). Em todas as amostras produzidas, e em todos os tratamentos térmicos empregados, verifica-se a presença de ambos os picos sem sobreposição. Vale ressaltar que esta comparação foi feita devido ao fato dos resultados anteriores indicarem maior quantidade de fase 2212 na maior parte das amostras obtidas. Nota-se, ainda, que existe um aumento na intensidade destes picos, conforme a temperatura de tratamento térmico das amostras aumenta, ou seja, o tratamento térmico favorece a decomposição das fases secundárias e a incorporação do Pb na formação da fase (Bi,Pb)-2212, e conseqüentemente, da fase 2223 para baixas concentrações de elementos substituintes.

De acordo com vários autores, o pico referente à direção (002) que está localizado em $2\theta \approx 5,7^\circ$ (L(002)) para a fase 2212 e em $2\theta \approx 4,7^\circ$ (H(002)) para a

fase 2223 são de suma importância para a determinação da presença dessas fases. Na faixa de 2θ estudada ($5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$) verifica-se a presença da fase 2212 em todas as amostras preparadas e em todos os tratamentos térmicos realizados. Nos difratogramas da Figura 49, verifica-se que a intensidade do pico L(002) diminui em todas as amostras com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O mesmo comportamento é verificado no pico em $2\theta \approx 23,3^\circ$, o qual é referente à direção L(008).

Vale ressaltar, também, que há um aumento na intensidade do pico em $2\theta \approx 24,6^\circ$, onde há a sobreposição de picos das três fases supercondutoras do BSCCO, que correspondem às direções ML(112)/L(113)/H(113), e também do pico em $2\theta \approx 32,0^\circ$ que corresponde à direção H(119). Além disso, foi observada a presença de fases secundárias compostas por Sr-Ca-Cu-O e Ca-Cu-O em $2\theta \approx 20,7^\circ$. Estes resultados indicam que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, há a formação das fases 2201 e 2223, além de fases secundárias.

De acordo com Strobel et al. (1990) fases compostas por Ca-Cu-O sempre aparecem próximas da faixa de fusão parcial deste material, o que também explicaria o aumento da fase 2201 devido à decomposição das fases supercondutoras de maior T_c . Estas fases secundárias foram identificadas pelo pico em $2\theta \approx 20,8^\circ$; $31,7^\circ$; $33,7^\circ$ e $42,7^\circ$. A presença do halo amorfo em torno de $2\theta \approx 30,0^\circ$, nos tratamentos em $845^\circ\text{C}/48\text{h}$ e $855^\circ\text{C}/100\text{h}$, parece indicar a coexistência de fases sólidas e fusão parcial do material. A amostra La(0) apresentou a maior variação nesta região de 2θ , o que indica que a mesma sofreu maiores influências do tratamento térmico, como pode ser observado na Figura 46(a). De acordo com Ali Aksan et al. (2007b) este halo amorfo em $2\theta \approx 30,0^\circ$ é característico dos materiais vítreos e indica falta de ordenação atômica e perda de periodicidade na rede cristalina tridimensional.

É importante mencionar que além da amostra La(0), as amostras La(0,25), La(0,50), Gd(0,25)_Sr, Gd(0,50)_Sr e Gd(0,25)_Ca apresentaram um aumento na intensidade do halo em torno de $2\theta \approx 30,0^\circ$ com o aumento da temperatura de tratamento térmico, como pode ser observado nas Figuras 50(a), 50(b), 51(a), 51(b) e 51(c), respectivamente. Para La(0,75), Figura 50(c), o halo diminui ligeiramente em intensidade, enquanto que para La(1,00) e Gd(0,50)_Ca (Figura 49 e Figura 51(d),

respectivamente) há poucas alterações nas características dos picos com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Vale ressaltar que a composição nominal de substituinte parece influenciar neste caso. Como já mencionado, de acordo com Ali Aksan et al. (2007), estes halos indicam mudanças na estrutura cristalina e, no caso das amostras com substituintes, parece indicar que, com a inserção destes, inicia-se uma perda de periodicidade e ordenação quando comparados com o mesmo tratamento térmico. Em altas composições nominais de substituintes, estes halos sofrem poucas modificações quando comparados a mesma amostra nos diferentes tratamentos térmicos. Estes resultados indicam que as temperaturas de tratamento térmico são influenciadas pela inserção de substituintes e, portanto, resultam em amostras com características distintas das amostras sem substituintes.

De acordo com a Tabela 4, comparando as estimativas da fração das fases 2212 e 2223 nas amostras produzidas, os resultados indicam que a formação da fase 2212 é favorecida, independente do tratamento térmico empregado. Com relação à substituição química, nota-se que a estabilidade química das fases é alterada, favorecendo a 2212, que é uma das mais estáveis em uma ampla faixa de temperaturas de tratamento térmico, causando maiores modificações para as amostras com substituição com Gd.

Tabela 4: Estimativa da fração volumétrica das fases 2212 e 2223 para as amostras submetidas ao tratamento térmico de 810°C/68h, 845°C/68h e 855°C/100h.

Amostr a		La (0)	La (0,25)	La (0,50)	La (0,75)	La (1,00)	Gd (0,25)	Gd (0,50)	Gd (0,25)	Gd (0,50)
Sítios		Sr						Ca		
2223 (%)	810°C /68h	46,3	40,0	44,6	38,9	68,4	44,7	44,1	28,0	14,6
	845°C /68h	40,2	31,8	40,4	29,9	38,5	37,8	37,7	11,9	39,1
	855°C /100h	43,8	43,1	38,4	44,4	32,0	44,3	31,3	45,1	14,3
2212 (%)	810°C /68h	53,7	60,0	55,4	61,1	31,6	55,3	55,9	71,6	85,0
	845°C /68h	59,8	68,2	59,6	70,1	61,5	62,2	62,3	88,1	60,9
	855°C /100h	56,2	56,9	61,6	55,6	68,0	55,7	68,7	54,8	85,7

Fonte: Próprio autor.

No caso da influência do tratamento térmico no tamanho dos cristalitos, se compararmos os τ_M apresentados no Quadro 9, notar-se-á que o tamanho destes não parece ser influenciado pelo tratamento térmico empregado, sendo seus valores próximos aos apresentados na literatura para este sistema supercondutor, como já mencionado.

Quadro 9: A média do tamanho médio dos cristalitos (τ_M) para as amostras submetidas aos diferentes tratamentos térmicos.

Amostra	τ_M	τ_M	τ_M
	810°C/68h	845°C/68h	855°C/100h
La(0)	692Å	704Å	558Å
La(0,25)	592Å	481Å	505Å
La(0,50)	547Å	466Å	402Å
La(0,75)	419Å	451Å	629Å
La(1,00)	800Å	451Å	505Å
Gd(0,25)_Sr	447Å	543Å	482Å
Gd(0,50)_Sr	627Å	560Å	742Å
Gd(0,25)_Ca	562Å	421Å	385Å
Gd(0,50)_Ca	488Å	594Å	635Å

Fonte: Próprio autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

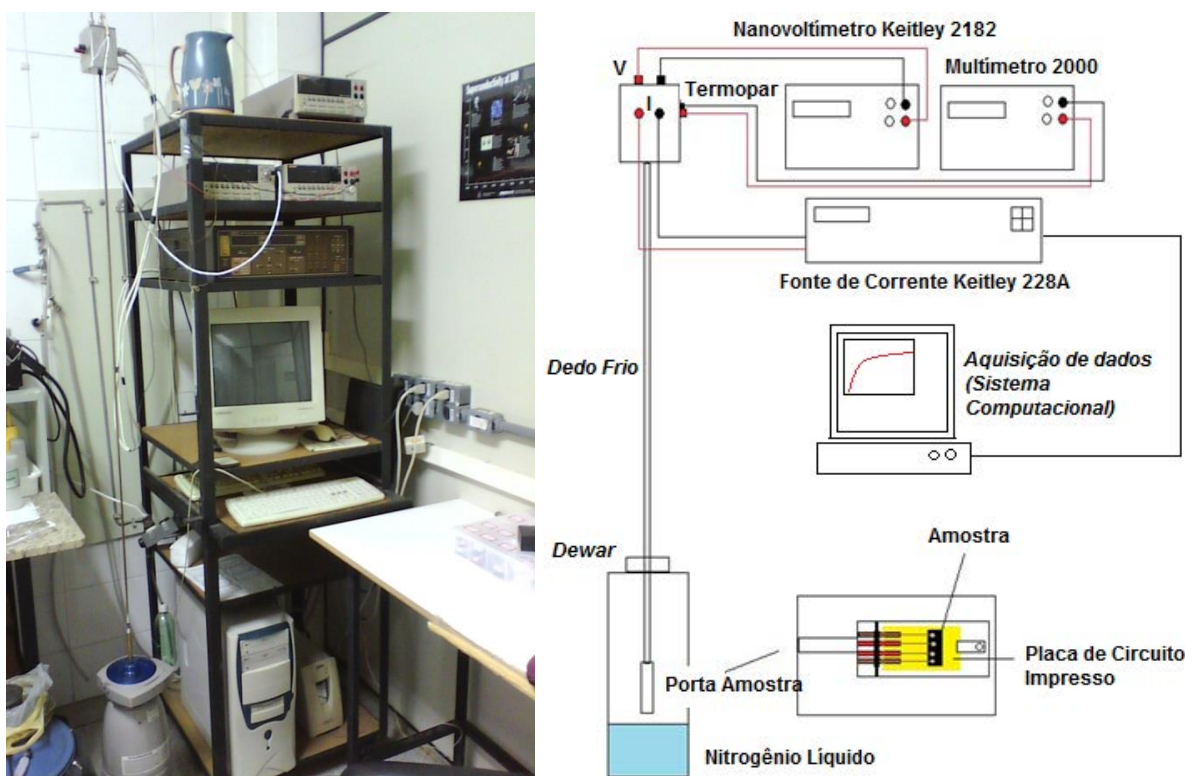
Para a caracterização elétrica, as amostras foram cortadas em formato retangular e fixadas com fita adesiva dupla face em um porta amostra (feito de placa de circuito impresso). O conjunto foi, então, fixado em um “dedo frio”, o qual contém os terminais elétricos e um termopar (que foi mantido próximo da amostra). Os contatos elétricos foram feitos com tinta prata nas amostras e solda de estanho no porta amostra.

As medidas foram feitas no Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM) por meio do Método de Quatro Pontas DC. Os aparelhos utilizados foram uma fonte de corrente da marca Keitley 228A; um multímetro Keitley 2000, um nanovoltímetro Keitley 2182 e um “dewar” operando da temperatura ambiente até a temperatura do nitrogênio líquido $\approx 77K$, com intervalo de variação de

temperatura de 1K/min. Também foi utilizado um motor de passo, responsável pela introdução do “dedo frio” no *dewar* operando em torno de 10000rpm. A corrente elétrica aplicada foi de 10mA.

A Figura 52 mostra o sistema de medidas utilizado. Nos terminais externos das amostras foi aplicada a corrente elétrica com a Fonte de Corrente Keitley 228A, a ddp gerada entre os dois terminais internos da amostra foi medida pelo Nanovoltímetro Keitley 2182, sendo a temperatura do termopar verificada pelo multímetro 2000. Estes dados foram coletados simultaneamente pelo sistema de processamento de dados feito por um programa computacional desenvolvido no próprio grupo de pesquisa, onde é realizado o cálculo da resistência elétrica, nos fornecendo um gráfico de $R(T)$.

Figura 52: Sistema de medida elétrica do método de quatro pontas DC presente no grupo de desenvolvimento e aplicação de materiais (GDAM) e desenho esquemático do sistema.



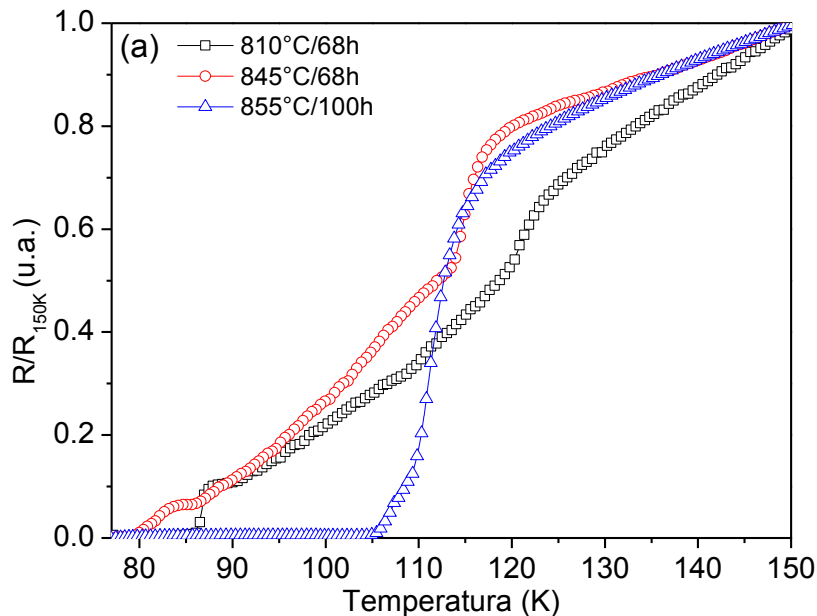
Fonte: Próprio autor.

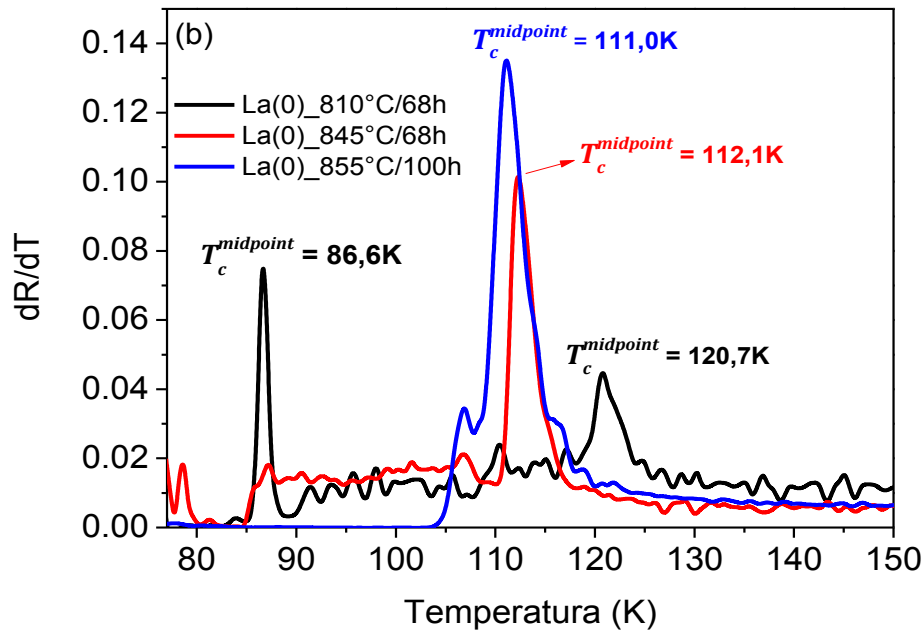
5.2.1 Medidas de R(T)

As medidas de resistência elétrica (normalizada) em função da temperatura, $R(T)$, para todas as amostras são apresentadas nas Figuras 53 a 61.

As amostras sem substituintes apresentaram comportamento supercondutor em todos os tratamentos térmicos realizados, isto pode ser verificado na Figura 53. A amostra tratada em 810°C/68h apresentou T_c^{offset} em 85,0K e 118,1K; e a amostra submetida ao recozimento em 845°C/68h apresentou T_c^{offset} em 78,7K e 112,1K. Ambas as T_c indicam transições referentes às fases 2212 e 2223, respectivamente. No caso da amostra submetida ao tratamento térmico em 855°C/100h, observamos uma transição predominante associada à fase 2223 em $T_c^{offset} = 105,0K$. Provavelmente devido à variação da concentração de portadores de cargas, como será visto mais adiante.

Figura 53: (a) Gráfico da resistência normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras La(0), (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$ e T_c^{offset} e ΔT_c .





Fonte: Próprio autor.

Os valores encontrados para as T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e a largura de transição entre elas, ΔT_c , para cada amostra, estão mostrados no Quadro 10. Vale ressaltar que os valores de ΔT_c são obtidos pela diferença entre T_c^{onset} e T_c^{offset} , onde o material apresenta uma transição completa do estado normal para o estado supercondutor. Os valores de T_c^{onset} e T_c^{offset} usados no cálculo de ΔT_c para cada tratamento térmico estão sublinhados no Quadro 10.

Quadro 10: Valores da T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c para as amostras La(0) nos diferentes tratamentos térmicos.

Amostra La(0)	Fase 2212			Fase 2223			ΔT_c (K)
	T_c^{onset} (K)	$T_c^{midpoint}$ (K)	T_c^{offset} (K)	T_c^{onset} (K)	$T_c^{midpoint}$ (K)	T_c^{offset} (K)	
810°C/68h	88,5	86,6	85,0	<u>124,0</u>	120,7	118,1	39,0
845°C/68h	85,0	82,5	<u>78,7</u>	<u>119,0</u>	112,1	112,5	40,3
855°C/100h				<u>117,8</u>	111,0	<u>105,0</u>	12,8

Fonte: Próprio autor.

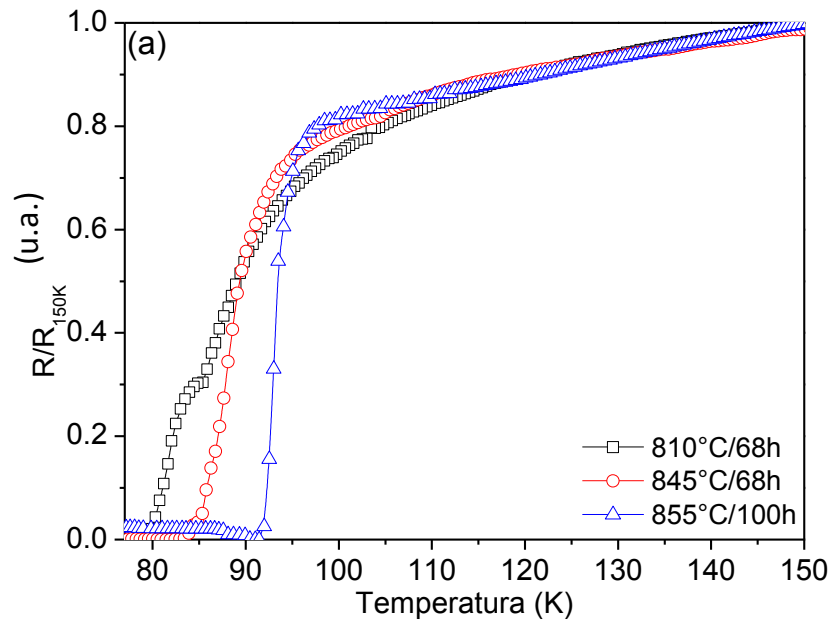
De acordo com o Quadro 10, ao comparar ΔT_c de cada amostra, observamos que a amostra tratada a 810°C/68h e 845°C/68h apresenta valores de 39,0K e 40,3K. Estes valores de ΔT_c indicam uma alta heterogeneidade das amostras

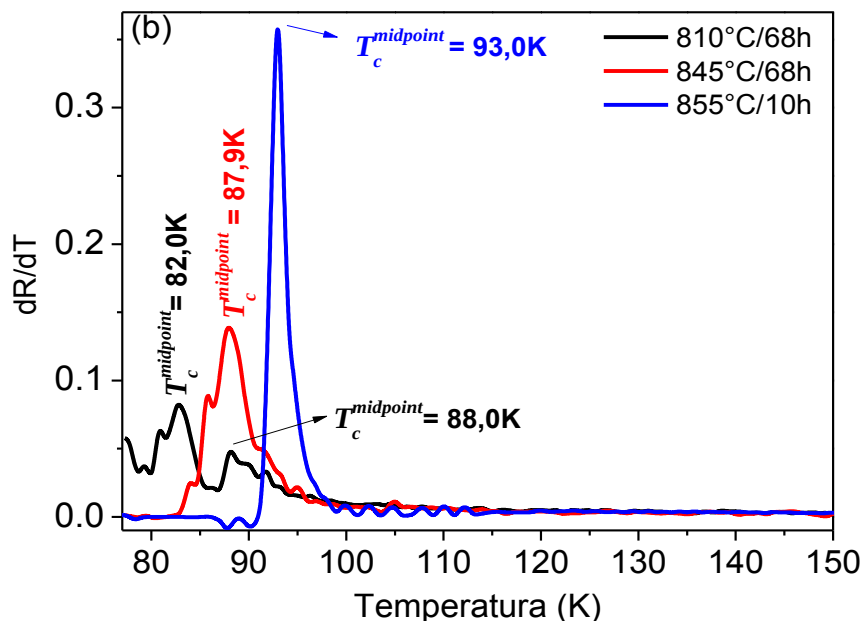
(POOLE *et al.*, 2007), que apresentam duas fases supercondutoras e, de acordo com as análises estruturais, a presença de fases secundárias. No caso da amostra tratada em 855°C/100h, $\Delta T_c = 12,8K$, indicando uma maior homogeneidade de fase. Com isso, observa-se que o tratamento térmico para estas amostras permitiu uma melhora significativa na homogeneidade das mesmas.

Os resultados estão de acordo com os apresentados na caracterização estrutural, que indicaram a presença da fase 2212 e 2223 nas amostras tratadas em 810°C/68h e 845°C/68h, porém para a amostra tratada em 855°C/100h a medida elétrica mostra a presença majoritária da fase 2223, o que está de acordo com as estimativas obtidas pelo método de Chen et al. (1992).

Os resultados das medidas elétricas das amostras La(0,25) são apresentados na Figura 54.

Figura 54: (a) Gráfico da resistência elétrica normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras La(0,25). (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c .





Fonte: Próprio autor.

A amostra La(0,25) tratada em 810°C/68h apresenta uma dupla transição para o estado supercondutor. A primeira, com $T_c^{\text{onset}} = 96,1\text{K}$ e $T_c^{\text{offset}} = 86,8\text{K}$, e a segunda em $T_c^{\text{onset}} = 85,5\text{K}$ e $T_c^{\text{offset}} = 79,9\text{K}$. Ambas as faixas de T_c estão associadas à fase 2212. A presença de dupla transição pode estar associada à diferentes estequiometrias da fase 2212 na amostra. Por exemplo, diferentes estequiometrias de oxigênio, influência nas propriedades desse sistema supercondutor, como no valor de T_c (ABBAS *et al.*, 2012; SEDKY, 2009).

As amostras La(0,25) tratadas em 845°C/68h e 855°C/100h apresentaram uma única transição associada à fase 2212. O que está de acordo com os resultados apresentados na caracterização estrutural destas amostras. As T_c apresentaram valores maiores para maiores temperaturas de tratamento térmico. Isto pode ser observado no Quadro 11.

Quadro 11: Valores da T_c^{offset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{onset} e ΔT_c para as amostras La(0,25) nos diferentes tratamentos térmicos.

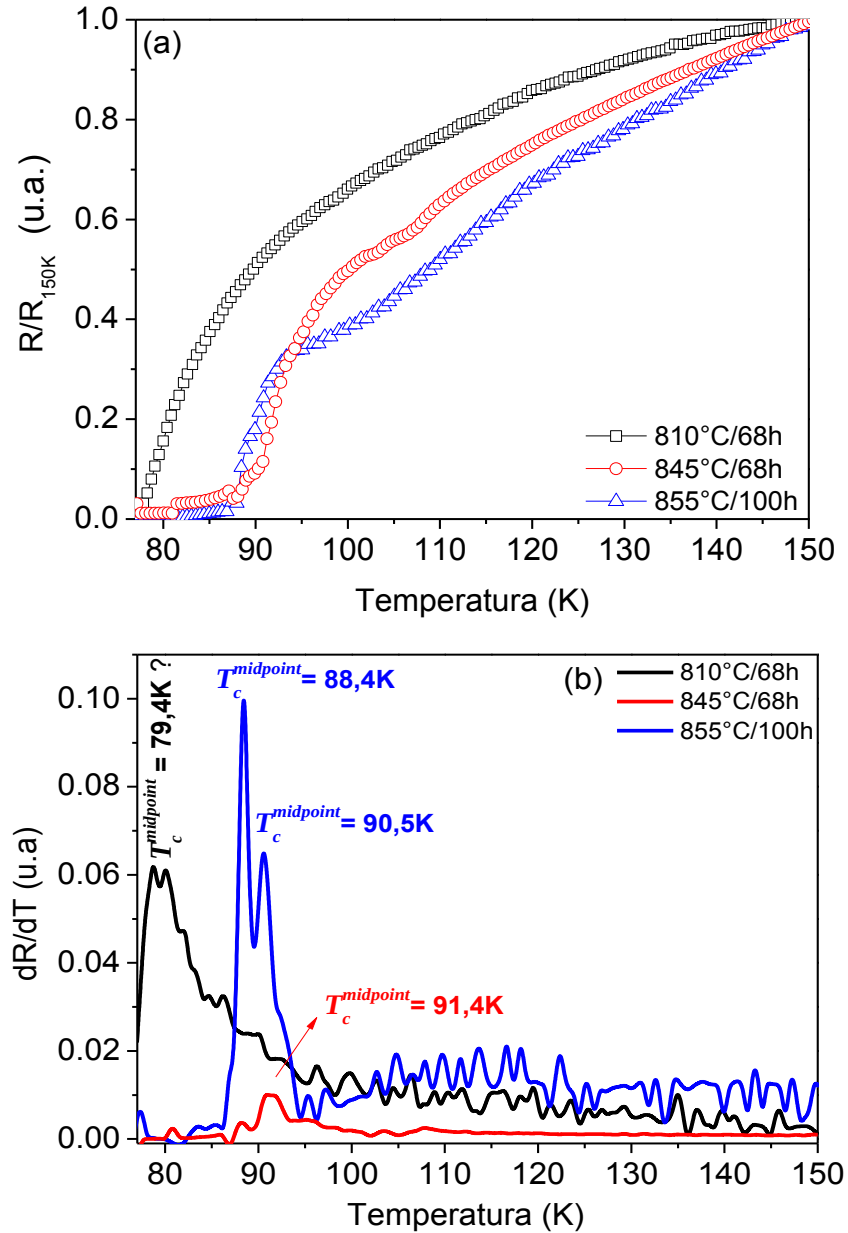
Amostra La(0,25)	Fase 2212 1ª transição			Fase 2212 2ª transição			ΔT_c (K)
	T_c^{onset} (K)	$T_c^{midpoint}$ (K)	T_c^{offset} (K)	T_c^{onset} (K)	$T_c^{midpoint}$ (K)	T_c^{offset} (K)	
810°C/68h	85,5	82,0	79,9	96,1	88,0	86,8	16,2
845°C/68h	96,0	87,9	82,4				13,6
855°C/100h	99,0	93,0	90,0				9,0

Fonte: Próprio autor.

Assim como no caso anterior, a diminuição de ΔT_c está associada com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Em La(0,25)_810°C/68h e La(0,25)_845°C/68h, nota-se que ΔT_c apresenta um alto valor, isso é devido à heterogeneidade da amostra. Já no caso de La(0,25)_855°C/100h, ela apresenta $\Delta T_c \approx 9,0K$, que nos leva a concluir que esta é uma amostra com maior homogeneidade quando comparada com La(0,25)_810°C/68h e La(0,25)_845°C/68h. O alto valor da T_c^{onset} da amostra La(0,25)_855°C/100h pode ser devido à dois fatores: (i) presença da fase 2223, já que, a T_c^{offset} da 2212 é da ordem de 92K (PRESLAND *et al.* 1991), ou seja, qualquer temperatura acima de 92K é devida a contribuição da 2223; (ii) ou aumento da T_c da fase 2212 causado pelo processo de substituição (BIJU *et al.*, 2007).

Estas amostras mostraram melhores resultados com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Observa-se que tanto T_c^{offset} , $T_c^{midpoint}$ e T_c^{onset} se deslocam para valores maiores de temperatura, e, assim, ΔT_c diminui indicando uma maior homogeneidade e conectividade entre os grãos. As medidas elétricas para La(0,50) são apresentadas na Figura 55

Figura 55: (a) Gráfico da resistência elétrica normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras La(0,50). (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c .



Fonte: Próprio autor.

Nos tratamentos térmicos em 810°C/68h, observamos que na faixa de temperatura analisada 77 - 150K, a amostra não apresentou uma transição bem definida. Porém, ela exibe um comportamento metálico próximo da temperatura do nitrogênio líquido. Isto pode indicar uma transição para o estado supercondutor em temperaturas abaixo de 77K. Já as amostras tratadas em 845°C/68h e 855°C/100h

apresentaram comportamento supercondutor dentro da faixa de temperaturas analisada.

Os valores da T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c para as amostras La(0,50) nos diferentes tratamentos térmicos são apresentadas no Quadro 12. A amostra tratada em 810°C/68h apresenta T_c^{onset} e $T_c^{midpoint}$ associadas à fase 2212, embora não apresente uma transição completa na faixa de temperaturas analisada. Nos tratamentos térmicos em 845°C/68h e 855°C/100h, nota-se a presença de dupla transição, o que pode ser resultado de diferentes estequiometrias de oxigênio da fase 2212. Vale ressaltar que os valores de T_c^{onset} são elevados, podendo indicar a presença da fase 2223 em pequenas quantidades.

Quadro 12: Valores da T_c^{offset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{onset} e ΔT_c para as amostras La(0,50) nos diferentes tratamentos térmicos.

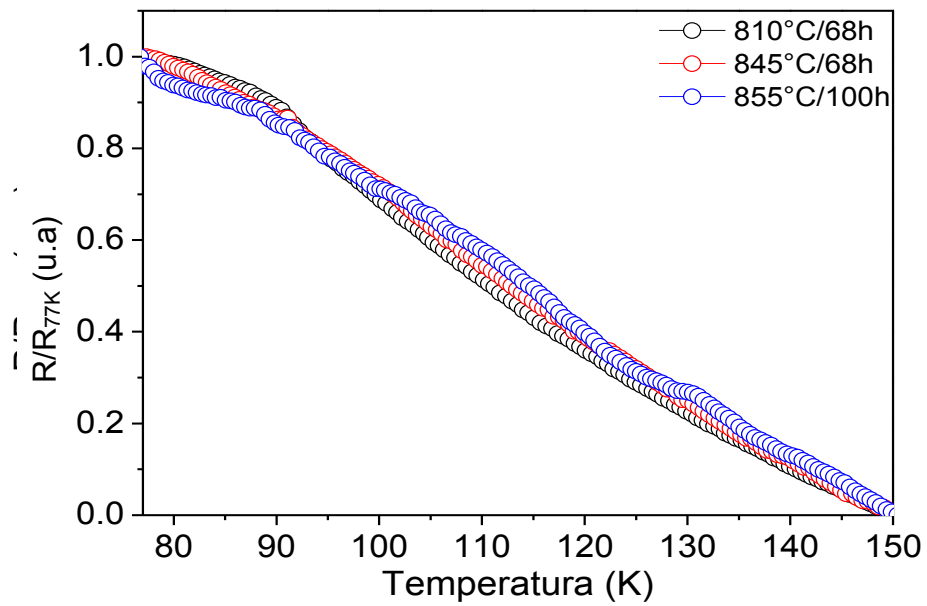
Amostra La(0,50)	Fase 2212 1ª transição			Fase 2212 2ª transição			ΔT_c (K)
	T_c^{onset} (K)	$T_c^{midpoint}$ (K)	T_c^{offset} (K)	T_c^{onset} (K)	$T_c^{midpoint}$ (K)	T_c^{offset} (K)	
810°C/68h	90,0	79,4	?				?
845°C/68h	89,5	88,1	<u>86,8</u>	<u>93,5</u>	91,4	89,5	6,7
855°C/100h	89,5	88,4	<u>86,1</u>	<u>94,9</u>	90,5	89,5	8,8

Fonte: Próprio autor.

As amostras La(0,50)_845°C/68h e La(0,50)_855°C/100h apresentaram valores de $T_c^{midpoint}$ superiores ao da La(0,50)_810°C/68h, indicando que tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 810°C são melhores, permitindo que ocorram melhoras na T_c e na homogeneidade da amostra. Os valores de ΔT_c de La(0,50)_845°C/68h são relativamente menores quando comparados com a La(0,50)_855°C/100h, o que indica uma heterogeneidade maior desta última. Contudo, seus valores de T_c^{offset} , $T_c^{midpoint}$ e T_c^{onset} estão bem próximos.

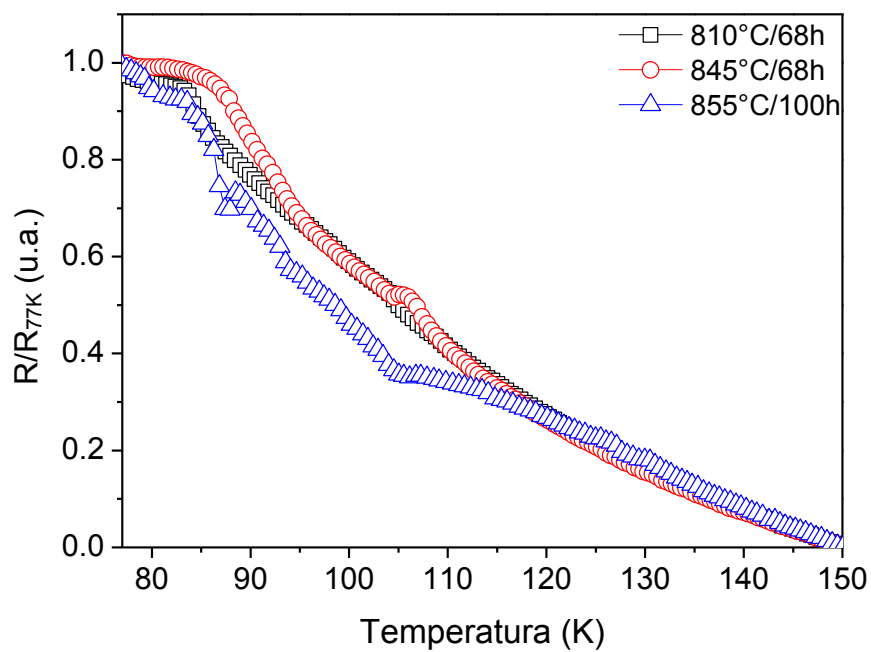
Nas Figuras 56 e 57 observa-se que as amostras La(0,75) e La(1,00) não apresentaram comportamento supercondutor dentro da faixa de temperaturas estudada. Em todos os tratamentos térmicos empregados as amostras exibiram um comportamento do tipo semicondutor.

Figura 56: Gráfico da resistência elétrica normalizada em 77K em função da temperatura para as amostras La(0,75).



Fonte: Próprio autor.

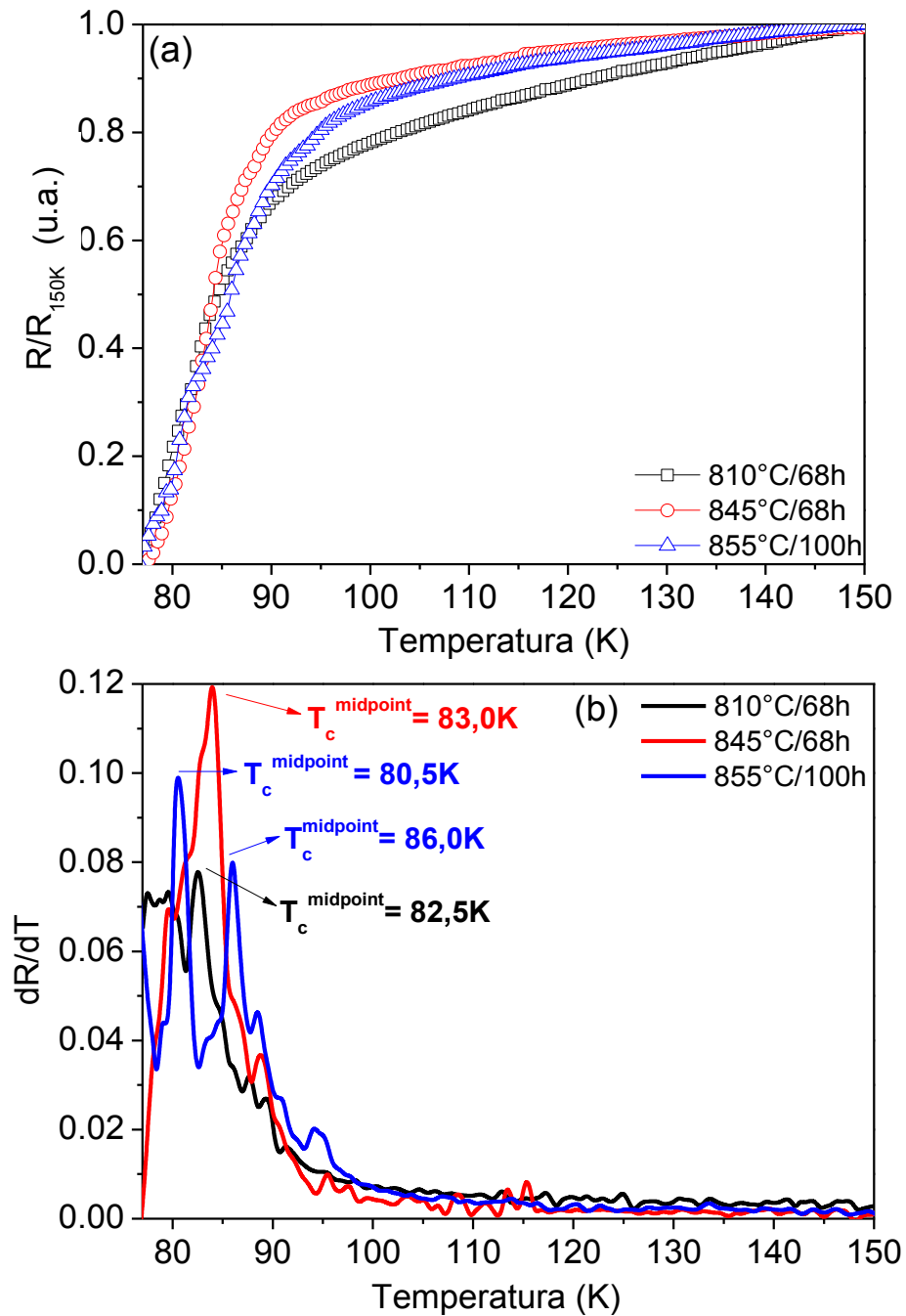
Figura 57: Gráfico da resistência elétrica normalizada em 77K em função da temperatura para as amostras La(1,00).



Fonte: Próprio autor.

Os gráficos da resistência elétrica normalizada em função da temperatura para as amostras com substituição de Gd nos sítios de Sr e Ca, são apresentadas nas Figuras 58, 59, 60 e 61.

Figura 58: (a) Gráfico da resistência elétrica normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras Gd(0,25)_Sr. (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c .



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 58, foi observado comportamento supercondutor em todos os tratamentos térmicos. As amostras Gd(0,25)_Sr apresentaram T_c associadas à fase 2212. A amostra Gd(0,25)_Sr_810°C/68h e Gd(0,25)_Sr_855°C/100h indicaram transição de fase incompleta dentro do intervalo de temperaturas estudado, o qual é limitado por nosso equipamento.

No Quadro 13 são apresentados os valores encontrados para T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c para as amostras em diferentes tratamentos térmicos. Os valores de ΔT_c indicaram que Gd(0,25)_Sr_810°C/68h e Gd(0,25)_Sr_855°C/100h são mais heterogêneas que Gd(0,25)_Sr_845°C/68h, pois ambas não apresentaram uma transição completa até 77K.

Quadro 13: Valores da T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c para as amostras Gd(0,25)_Sr nos diferentes tratamentos térmicos.

Amostra Gd(0,25)_Sr	Fase 2212 1ªtransição			Fase 2212 2ªtransição			ΔT_c (K)
	T_c^{onset} (K)	$T_c^{midpoint}$ (K)	T_c^{offset} (K)	T_c^{onset} (K)	$T_c^{midpoint}$ (K)	T_c^{offset} (K)	
810°C/68h	96,1	82,5	81,3	81,3	78,6	?	
845°C/68h	<u>95,7</u>	83,0	<u>77,0</u>				18,7
855°C/100h	<u>99,0</u>	86,0	82,6	82,6	80,5	<u>78,3</u>	20,7

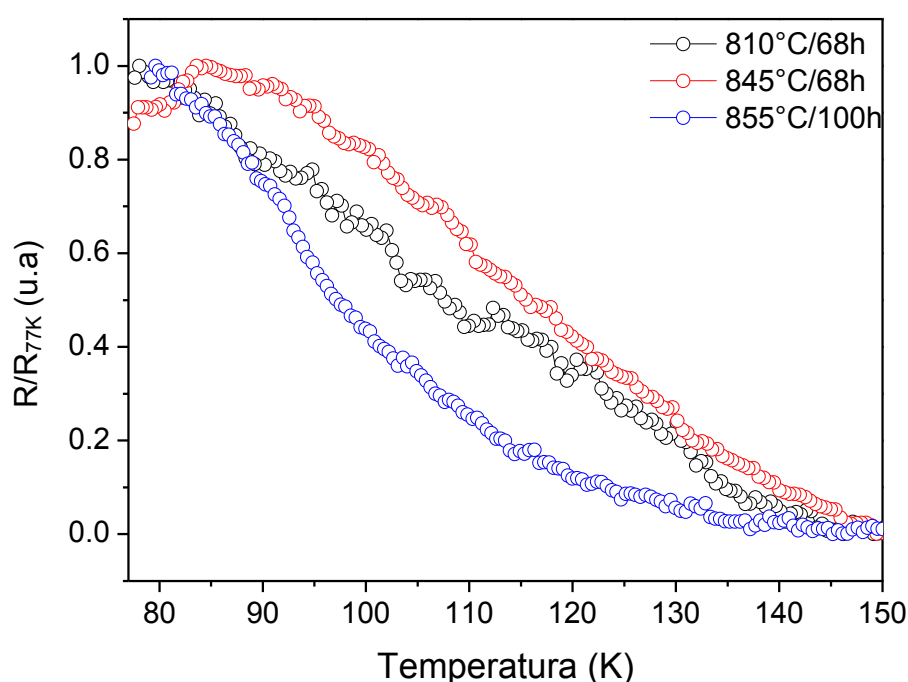
Fonte: Próprio autor.

As medidas mostram altos valores de T_c^{onset} o que pode indicar a presença da fase 2223, pois de acordo com a literatura, esta fase pode se apresentar até temperaturas próximas de 90K (PRESLAND et al., 1991). O que estaria de acordo com as caracterizações estruturais destas amostras, as quais indicaram a presença de ambas às fases. Contudo, estes altos valores de T_c^{onset} pode estar associado a fase 2212 com boas características supercondutoras devido a substituição química.

Para estas amostras, a $T_c^{midpoint}$ aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Contudo, a amostra tratada em 845°C/68h é a que fica mais próxima de apresentar uma transição completa. Assim, embora nenhuma seja ideal, para esta amostra, a melhor temperatura para tratamento térmico é 845°C/68h.

As medidas elétricas das amostras Gd(0,50)_Sr são apresentadas na Figura 59. Estas amostras não exibiram comportamento supercondutor em nenhum dos tratamentos térmicos realizados. Elas apresentam comportamento do tipo semicondutor, o que é característico de sistemas altamente dopados (SHABNA *et al.*, 2009). Assim, observa-se que o tratamento térmico causa mudanças significativas no comportamento da amostra Gd(0,50)_Sr.

Figura 59: Gráfico da resistência elétrica normalizada em 77K em função da temperatura para as amostras Gd(0,50)_Sr.



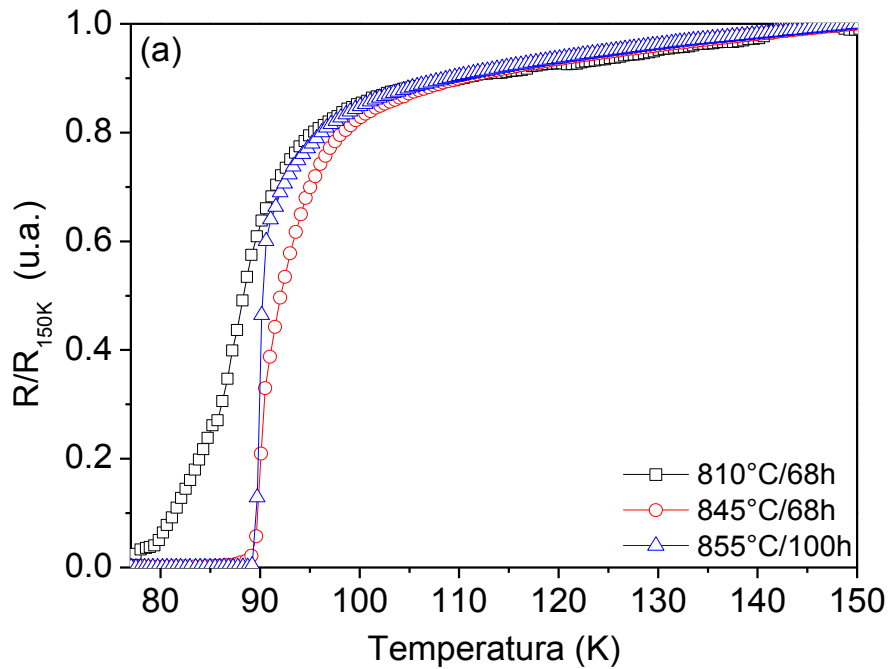
Fonte: Próprio autor

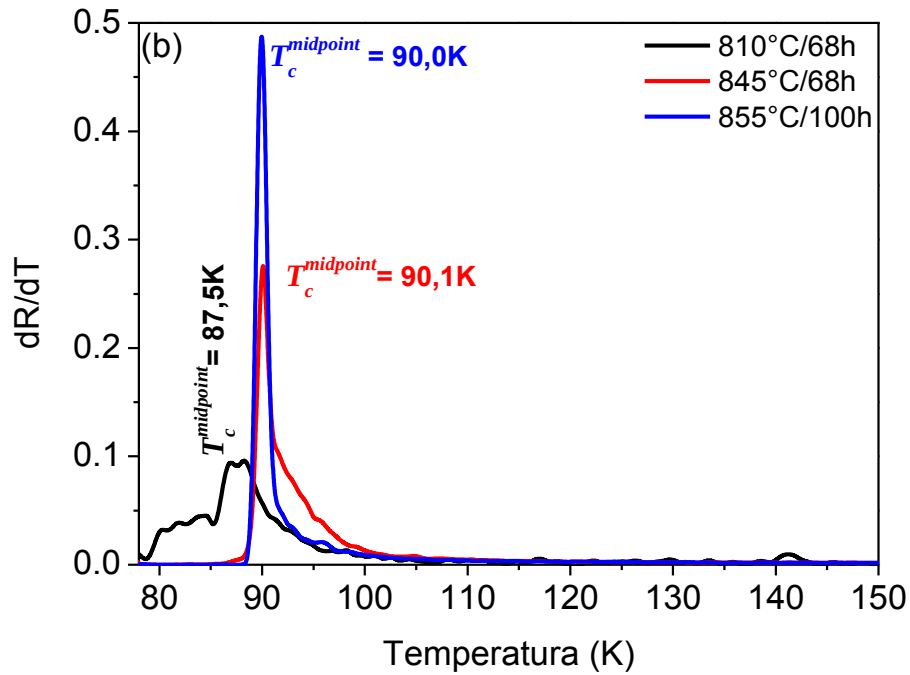
Desta forma, comparando esta amostra com a La(0) e a La(0,50), observamos que ela apresenta comportamentos distintos mesmo para uma composição nominal de substituintes nos sítios de Sr. A amostra La(0,50) apresenta um comportamento metálico em altas temperaturas e transição para o estado supercondutor em temperaturas próximas de 90,0K, o que não é verificado em Gd(0,50)_Sr. Logo, pode-se observar que o Gd como substituinte em sítios de Sr, degrada a amostra de uma forma mais efetiva em altas concentrações do que o La. Isto é independente do tratamento térmico ao qual foram submetidas. Por outro lado,

o tratamento térmico causa mudanças drásticas nas propriedades de transporte das amostras.

Para as amostras Gd(0,25)_Ca, as medidas elétricas indicaram um comportamento supercondutor em todos os tratamentos térmicos aos quais amostras foram submetidas. Estas medidas são apresentadas na Figura 60.

Figura 60: (a) Gráfico da resistência elétrica normalizada em 150K em função da temperatura para as amostras Gd(0,25)_Ca. (b) Gráfico de $dR/dT \times T$ para a determinação das T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c .





Fonte: Próprio autor.

Os valores da T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c são apresentados no Quadro 14. As amostras Gd(0,25)_Ca mostraram a presença majoritária da fase 2212, tendo Gd(0,25)_Ca_810°C/68h uma transição de fase em $T_c^{offset} = 78,7K$, Gd(0,25)_Ca_845°C/68h em $T_c^{offset} = 87,5K$ e Gd(0,25)_Ca_855°C/100h em $T_c^{offset} = 88,4K$. Com isso, há uma melhora nas T_c destas amostras com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Ainda, ΔT_c apresenta uma diminuição em seu valor, o que indica uma melhora da homogeneidade da amostra com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Neste caso, para as amostras Gd(0,25)_Ca, todos os tratamentos mostraram, assim como, na amostra La(0,25)_855°C/100h, altos valores da T_c^{onset} , o que como já mencionado, pode ser devido à dois fatores: (i) presença da fase 2223 e (ii) ou aumento da T_c da fase 2212 causado pelo processo de substituição (BIJU et al., 2007).

Quadro 14: Valores da T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c para as amostras Gd(0,25)_Ca nos diferentes tratamentos térmicos.

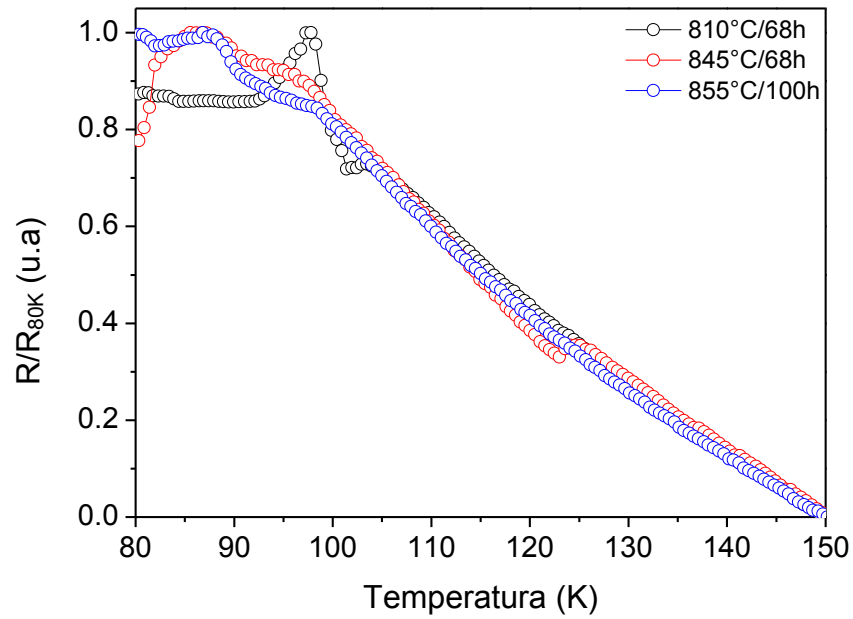
Amostra Gd(0,25)_Ca	Fase 2212			ΔT_c (K)
	T_c^{onset} (K)	$T_c^{midpoint}$ (K)	T_c^{offset} (K)	
810°C/68h	<u>95,6</u>	87,5	<u>78,7</u>	16,9
845°C/68h	<u>100,0</u>	90,1	<u>87,5</u>	12,5
855°C/100h	<u>98,8</u>	90,0	<u>88,4</u>	10,4

Fonte: Próprio autor.

Estas amostras apresentaram valores de T_c^{onset} , $T_c^{midpoint}$, T_c^{offset} e ΔT_c bem próximos aos da La(0,25), embora os sítios visados para a substituição sejam diferentes. Comparando com La(0) e La(0,25), a fase 2212 apresenta T_c superiores ou bem próximas quando analisadas para um mesmo tratamento térmico, porém não indicam transições em altas temperaturas da fase 2223. O que está de acordo com os resultados apresentados na caracterização estrutural para estas amostras, a qual indicou a presença majoritária da fase 2212 e, da fase 2223 em quantidades menores, sendo que esta última, aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

No caso das amostras Gd(0,50)_Ca, os gráficos R(T) são mostrados na Figura 61. Estas amostras não apresentaram comportamento supercondutor. Contudo, todas apresentaram mudanças de comportamento nas proximidades de $T = 91,6\text{K}$ para Gd(0,50)_Ca_810°C/68h e $T = 85,5\text{K}$ para as amostras Gd(0,50)_Ca_845°C/68h e Gd(0,50)_Ca_855°C/100h. Na faixa de temperatura trabalhada, não é possível determinar qual o tipo de comportamento que o material passa a apresentar abaixo de 77K.

Figura 61: Gráfico da resistência normalizada em $\approx 80\text{K}$ em função da temperatura para as amostras Gd(0,50)_Ca.



Fonte: Próprio autor.

A concentração de portadores de cargas por íons de Cu foi determinada pela Equação 17 para todas as amostras produzidas e que apresentaram comportamento supercondutor. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Concentração de portadores de carga (p) por íon de Cu nas amostras supercondutoras nos diferentes tratamentos térmicos. Os valores em negrito correspondem aos valores atribuídos à fase 2223.

Amostras	810°C/68h	845°C/68h	855°C/100h
La(0)	0,195	0,175	0,137
La(0,25)	0,102	0,105	0,113
La(0,50)	Não apresentou T_c^{offset}	0,109	0,109
Gd(0,25)_Sr	0,104	0,100	0,101
Gd(0,25)_Ca	0,101	0,110	0,111

Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostraram que apenas na amostra La(0)_855°C/100h os valores de p estão próximos aos valores encontrados na literatura, sendo eles $0,116 \leq p \leq 0,160$ portadores de carga por íon de Cu para o sistema Bi-2223. Não obstante, os valores encontrados para as demais amostras encontram-se próximos de 0,116. As amostras La(0)_810°C/68h e La(0)_845°C/68h apresentaram p acima de 0,160, este aumento pode ser devido à inserção de Pb em sítios de Bi, que causa um aumento no número de portadores de carga e, como consequência, tem-se o aumento da T_c^{onset} (BIJU et al., 2007). Nota-se que na amostra sem substituição química, há a diminuição do número de portadores de carga com o aumento da temperatura de tratamento térmico, isso pode estar associado à perda de Pb, ou ainda, à inserção de oxigênio nas camadas de Bi-O. As amostras com substituintes apresentaram diminuição de p , quando comparadas com a amostra La (0), o que está de acordo com a literatura. Para as amostras produzidas com o mesmo tratamento térmico, p não parece sofrer grandes alterações.

Assim, os resultados das medidas de transporte elétrico indicaram que, com o aumento da concentração de substituinte, há degradação das propriedades de supercondução nestes materiais. Tal fato pode ser observado pela diminuição da T_c nestas amostras quando comparadas com a da La(0) que, por sua vez, está associada com a diminuição do número de portadores de cargas por íon de Cu (p) abaixo de 0,116.

De acordo com Shabna *et al.* (2009), a deterioração da supercondutividade nestes tipos de supercondutores cupratos é atribuída à duas razões: (i) a primeira é

devida à diminuição da concentração de portadores de cargas nos planos de CuO_2 , como foi verificado, e, (ii) a segunda, é devida à localização das cargas, pois os íons substituintes são distribuídos de forma aleatória. As amostras com substituição de La em sítios de Sr se mostraram mais promissoras do que as amostras com Gd em sítios de Sr ou Ca, pois, em concentrações de $x = 0,50$ mol/g, as amostras com este substituinte não apresentam transição supercondutora dentro da faixa de temperaturas analisada.

Verifica-se que as amostras com substituintes apresentam melhoras de homogeneidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Quando tais amostras são analisadas com respeito aos diferentes tratamentos térmicos, nota-se que estes auxiliaram na formação da fase 2223 em La(0). No caso das amostras com substituintes, os tratamentos térmicos favoreceram a formação da fase 2212 com T_c relativamente maiores.

Estes resultados mostraram que, ao se aumentar as concentrações de substituintes na estrutura cristalina do material são necessários tratamentos térmicos em temperaturas superiores às empregadas na amostra sem substituinte. Assim, é possível obter amostras com boas propriedades, como formação de fases com T_c s relativamente maiores, maior homogeneidade e boa conectividade entre os grãos, já que a estabilidade das fases é alterada com a inserção de substituintes (BIJU *et al.*, 2007). No caso, os tratamentos térmicos podem auxiliar na homogeneidade das amostras, pois, ao se aumentar a temperatura desses tratamentos, fases secundárias formadas devido a inserção de substituintes são decompostas e, desta forma, auxiliam na formação das fases de alta temperatura.

5.2.2 Medidas de $V(I)$

Com as medidas de $V(I)$ foi possível obter informações a respeito da densidade de corrente de transporte das amostras que apresentaram comportamento supercondutor. As medidas foram obtidas em cerca de 78K. Assim, as Figuras 62, 63, 64, 65 e 66, mostram as respectivas curvas das amostras La(0), La(0,25), La(0,50), Gd(0,25)_Sr e Gd(0,25)_Ca.

Os valores da densidade de corrente elétrica foram determinados usando o critério de campo elétrico de $1\mu\text{V}/\text{cm}$, e pelas Equações 18 e 19. As dimensões das amostras são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6: Dimensões das amostras. Onde: L = distância entre os terminais da tensão e A = área da seção transversal da amostra.

<i>Amostra</i>	<i>Largura (cm) (±0,005cm)</i>	<i>Espessura (cm) (±0,005cm)</i>	<i>L (cm) (±0,005cm)</i>	<i>A (cm²)</i>	<i>J (A/cm²)</i>
<i>La(0)_810°C/68h</i>	0,48	0,07	0,10	0,034	0,03
<i>La(0)_845°C/68h</i>	0,70	0,10	0,13	0,070	0,16
<i>La(0)_855°C/100h</i>	0,47	0,08	0,10	0,038	1,01
<i>La(0,25)_810°C/68h</i>	0,51	0,10	0,10	0,051	0,02
<i>La(0,25)_845°C/68h</i>	0,50	0,10	0,11	0,050	0,46
<i>La(0,25)_855°C/100h</i>	0,88	0,08	0,22	0,070	0,53
<i>La(0,50)_810°C/68h</i>	0,59	0,10	0,09	0,059	0,02
<i>La(0,50)_845°C/68h</i>	0,75	0,08	0,15	0,060	0,07
<i>La(0,50)_855°C/100h</i>	0,83	0,09	0,11	0,075	0,07
<i>Gd(0,25)_Sr_810°C/68h</i>	0,63	0,10	0,15	0,063	0,16
<i>Gd(0,25)_Sr_845°C/68h</i>	0,68	0,08	0,13	0,054	0,32
<i>Gd(0,25)_Sr_855°C/100h</i>	0,66	0,10	0,13	0,066	0,38
<i>Gd(0,25)_Ca_810°C/68h</i>	0,52	0,10	0,13	0,052	0,05
<i>Gd(0,25)_Ca_845°C/68h</i>	0,68	0,10	0,12	0,068	1,44
<i>Gd(0,25)_Ca_855°C/100h</i>	0,68	0,09	0,11	0,061	1,51

Fonte: Próprio autor.

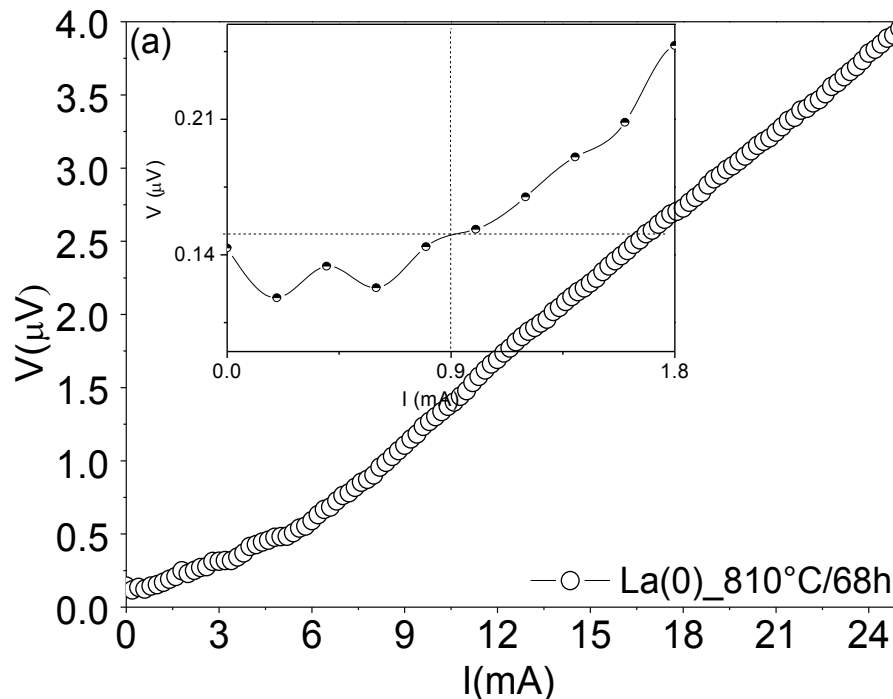
As curvas $V(I)$ das amostras La(0)_810°C/68h, La(0)_845°C/68h, La(0,25)_810°C/68h, La(0,50)_810°C/68h, La(0,50)_845°C/68h, La(0,50)_855°C/68h e Gd(0,25)_Ca_810°C/68h mostraram que estas apresentam comportamento resistivos. Isto pode estar associado ao fato destas amostras não terem completado a transição supercondutora na temperatura mínima que se conseguiu realizar o experimento. Já as amostras La(0)_855°C/100h, La(0,25)_845°C/68h,

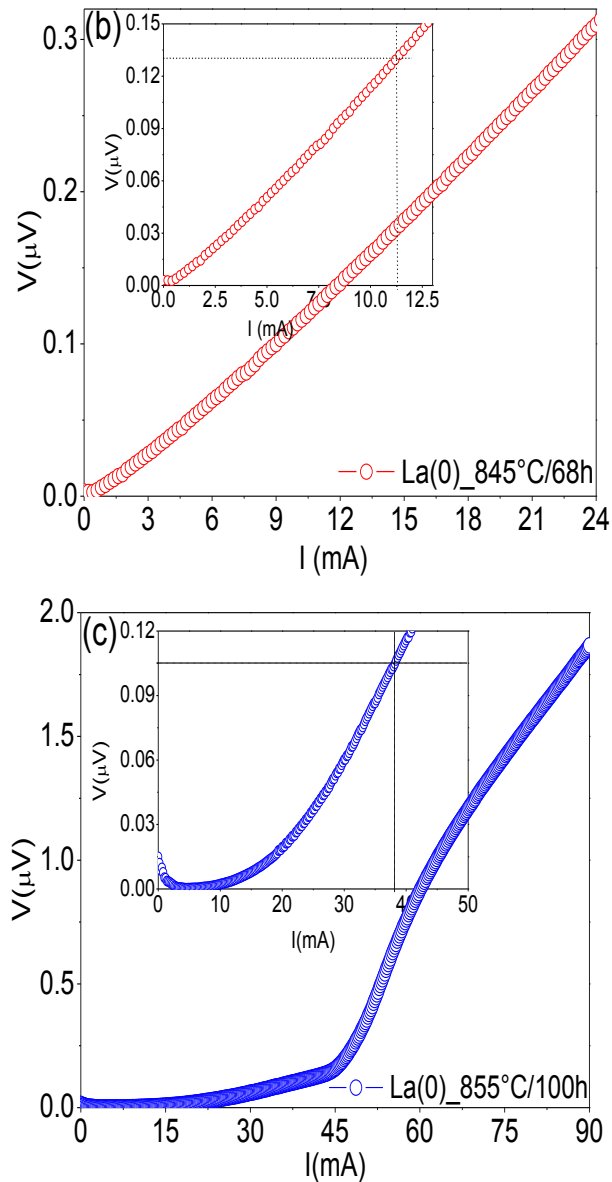
La(0,25)_855°C/100h, Gd(0,25)_Sr_845°C/68h, Gd(0,25)_Sr_855°C/100h, Gd(0,25)_Ca_845°C/68h e Gd(0,25)_Ca_855°C/100h apresentam curvas $V(I)$ característica de amostras supercondutoras. Todos esses comportamentos estão de acordo com as medidas de $R(T)$.

De acordo com Jones e Jenkins (1995), o método para a determinação de I_c nas curvas $V(I)$ com comportamento resistivo e supercondutor são os mesmos. Assim, vale ressaltar que o termo densidade de corrente de transporte, J , será usado para as amostras com características resistivas, enquanto que, para as amostras com características supercondutoras foram obtidos os valores da densidade de corrente crítica, J_c .

Os gráficos de $V(I)$ das amostras La(0)_810°C/68h e La(0)_845°C/68h, como mencionado, indicaram que estas amostras são resistivas, como pode ser observado pelas características de suas curvas na Figura 62(a) e 62(b), respectivamente. A curva $V(I)$ para a amostra La(0)_810°C/68h apresenta um leve desvio da linearidade da curva para valores abaixo de 6 mA. Ambas as amostras indicaram comportamento supercondutor nas curvas $R(T)$, heterogeneidade da amostra e transições para o estado supercondutor próximas de 77K.

Figura 62: Gráfico de $V(I)$ para a amostra La(0) levadas ao tratamento térmico em (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.





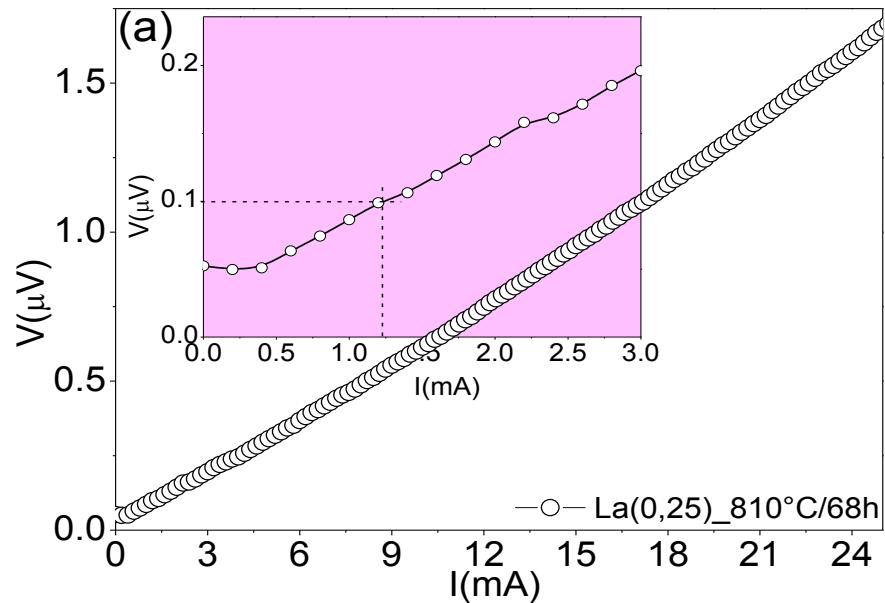
Fonte: Próprio autor.

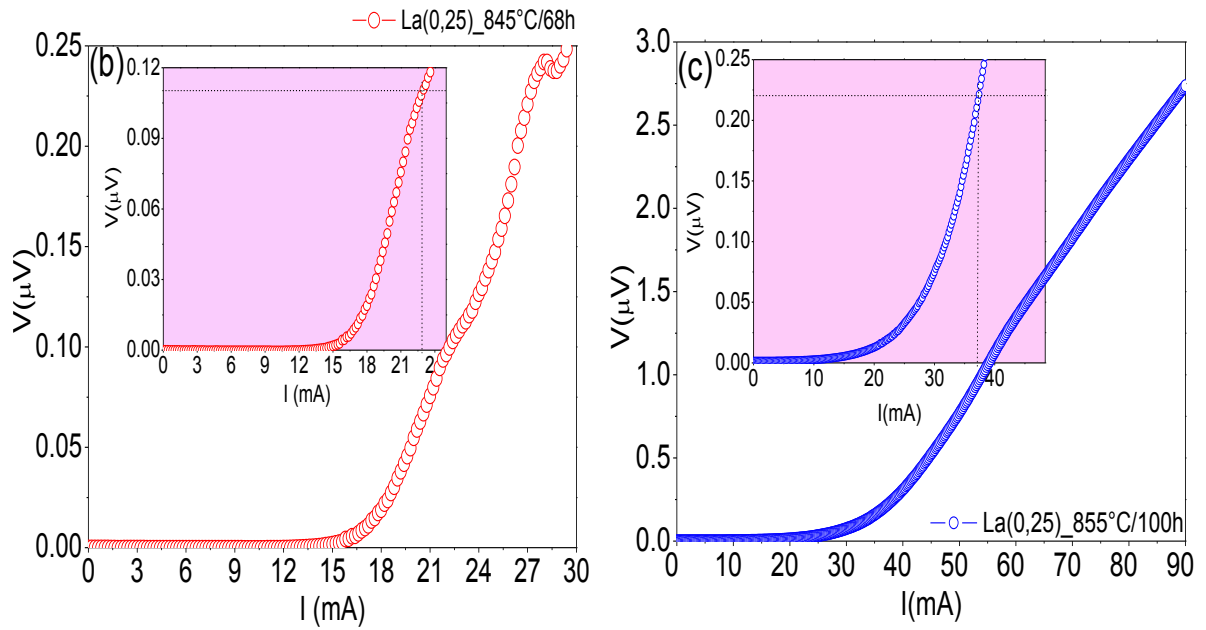
A amostra La(0)_855°C/100h, Figura 62(c), apresenta uma curva característica de um material supercondutor. Todas as informações das dimensões da amostra, bem como o valor de J_c estão apresentadas na Tabela 6. Os *insets* das Figuras são uma ampliação da região próxima ao valor de I_c .

Os valores calculados para J nas amostras La(0) foram de 0,03 A/cm²; 0,16 A/cm² e $J_c = 1,01$ A/cm² para os tratamentos térmicos em 810°C/68h, 845°C/68h e 855°C/100h, respectivamente. Os resultados desta amostra indicam que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, há uma melhora nas suas propriedades elétricas, ou seja, a percolação da corrente elétrica pelo material é alterada, o que indica melhoras na conectividade entre os grãos.

Para o caso da La(0,25), observa-se que no tratamento térmico em 810°C/68h, a amostra apresenta uma curva $V(I)$ característica de materiais resistivos, Figura 63(a), o que indica que nestes há uma certa dificuldade para a percolação da corrente elétrica. Isto se deve, provavelmente, à heterogeneidade da amostra, ocasionada pela presença de materiais de diferentes características entre os grãos, *weak links*. Estas amostras apresentaram o valor de $J = 0,02 \text{ A/cm}^2$, enquanto as amostras La(0,25)_845°C/68h e La(0,25)_855°C/100h indicaram curvas de $V(I)$ características de materiais com características supercondutoras com boa homogeneidade, Figura 63(b) e 63(c). Os valores de J_c foram de $0,46 \text{ A/cm}^2$ e $0,53 \text{ A/cm}^2$, para as referidas amostras respectivamente. Comparando-as entre si, pode-se dizer que aquelas levadas ao recozimento em 845°C/68h e 855°C/100h apresentam melhores propriedades elétricas e, portanto, melhor conectividade entre os grãos.

Figura 63: Gráfico de $V(I)$ para a amostra La(0,25) levadas ao tratamento térmico em (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.

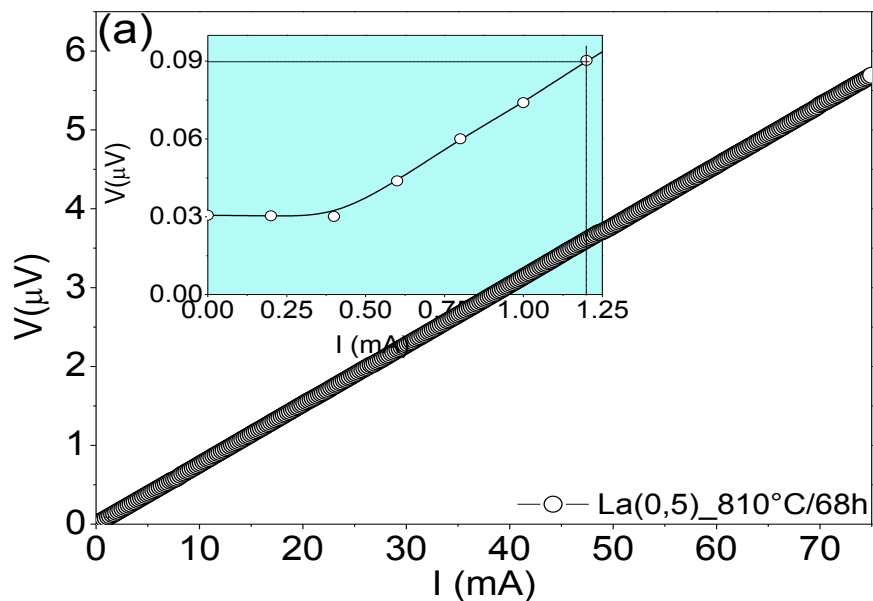


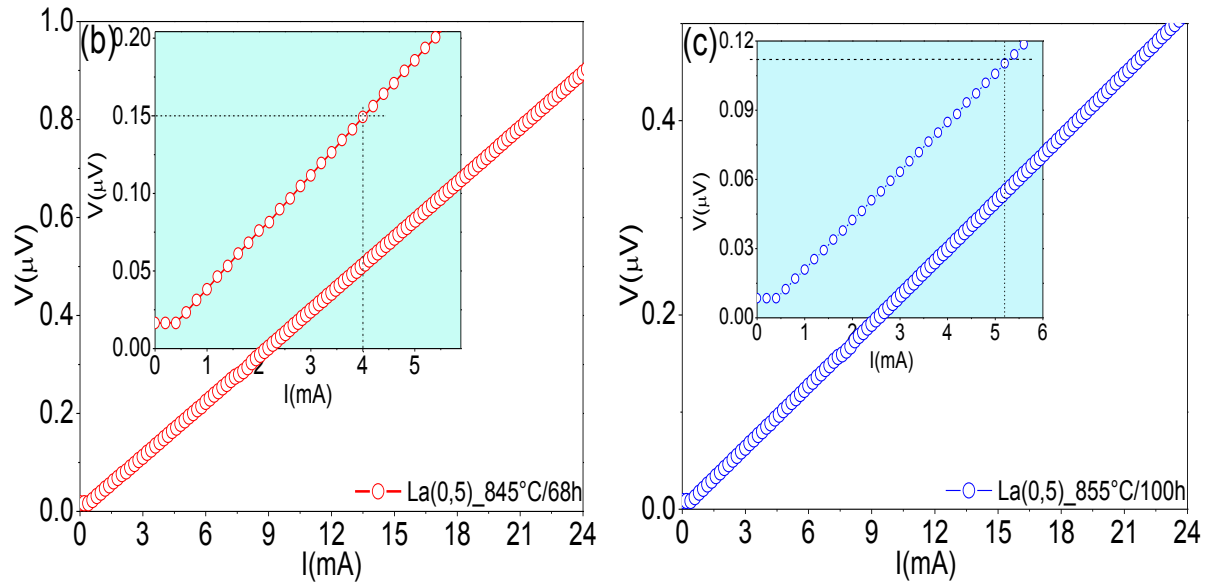


Fonte: Próprio autor.

Para as amostras $La(0,50)$ observa-se que, em todos os tratamentos, as curvas $V(I)$ indicam que elas são resistivas não apresentando melhoras significativas em suas propriedades elétricas, Figuras 64(a), 64(b) e 64(c). Os valores de J para estas amostras são de $0,02 A/cm^2$, $0,07 A/cm^2$ e $0,07 A/cm^2$.

Figura 64: Gráfico de $V(I)$ para a amostra $La(0,50)$ levadas ao tratamento térmico em (a) $810^{\circ}C/68h$, (b) $845^{\circ}C/68h$ e (c) $855^{\circ}C/100h$.

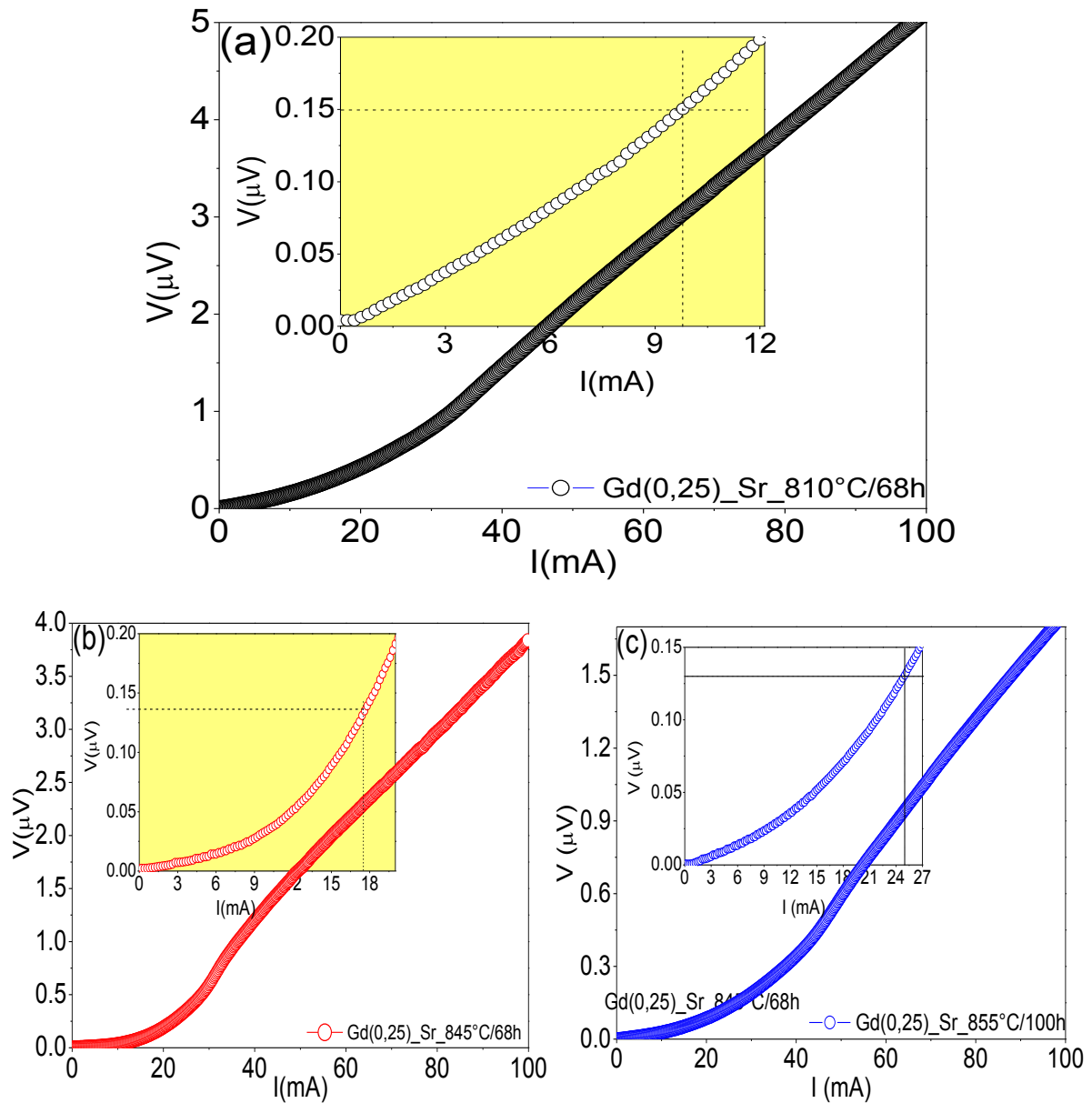




Fonte: Próprio autor.

Para as amostras $\text{Gd}(0,25)\text{-Sr}$, Figura 65, observa-se valores de J_c de $0,16 \text{ A/cm}^2$, $0,32 \text{ A/cm}^2$ e $0,38 \text{ A/cm}^2$ para os tratamentos térmicos em $810^\circ\text{C}/68\text{h}$, $845^\circ\text{C}/68\text{h}$ e $855^\circ\text{C}/100\text{h}$, respectivamente. A amostra $\text{Gd}(0,25)\text{-Sr}_{810^\circ\text{C}/68\text{h}}$, Figura 65(a), apresentou valores de J_c superiores aos das amostras $\text{La}(0)$, $\text{La}(0,25)$ e $\text{La}(0,50)$, o que pode, em primeiro momento, ser qualitativamente verificado ao comparar as curvas $V(I)$ destas amostras, Figura 62(a), Figura 63(a) e Figura 64(a), respectivamente. Percebe-se então, que estas amostras são mais heterogêneas do que as amostras $\text{La}(0,25)$ quando comparados os tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas.

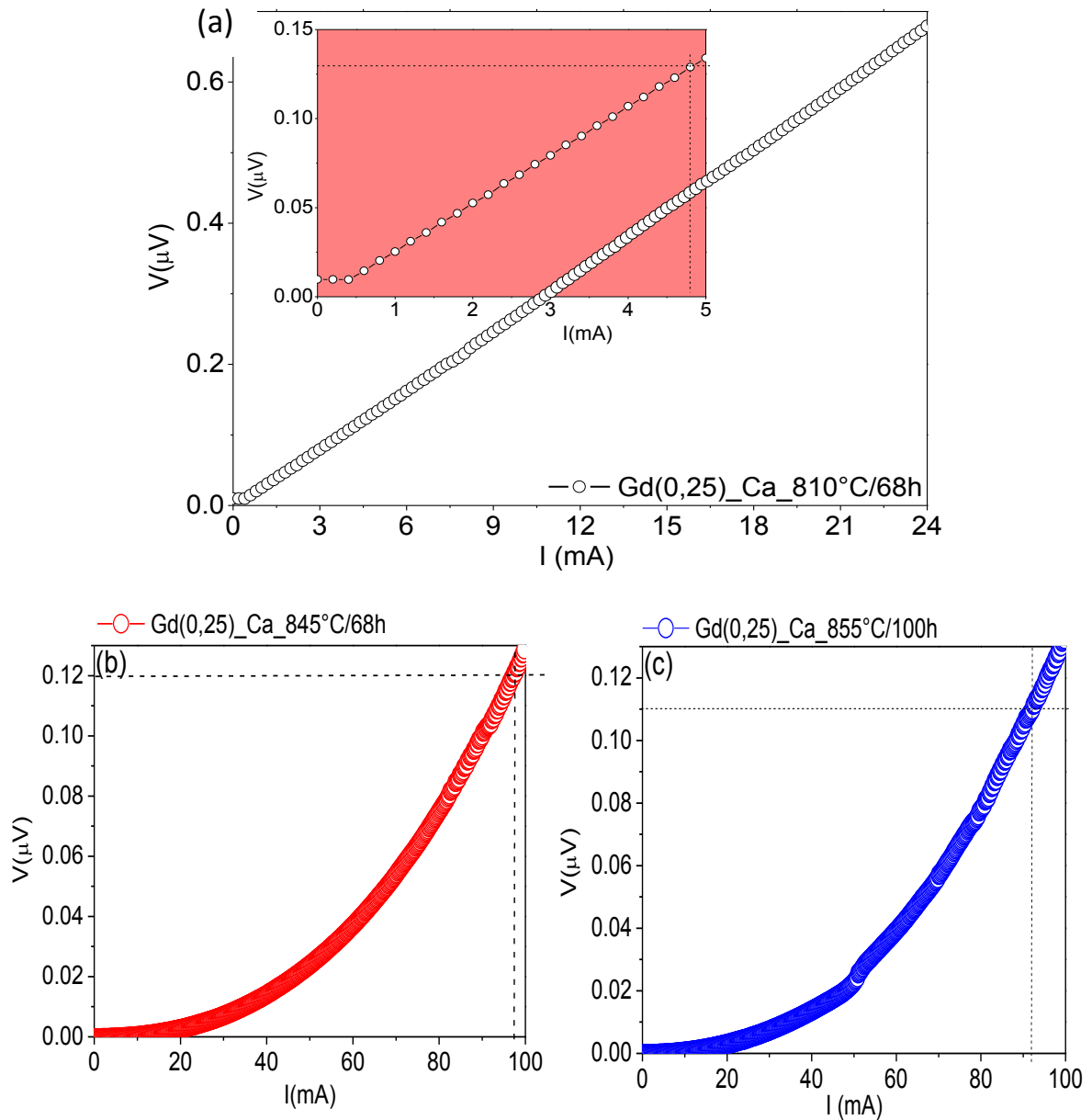
Figura 65: Gráfico de $V(I)$ para a amostra Gd(0,25)_Sr levadas ao tratamento térmico em (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 66(a), a amostra Gd(0,25)_Ca_810°C/68h apresenta um comportamento resistivo com $J = 0,05 \text{ A/cm}^2$. As amostras tratadas em 845°C/68h e 855°C/100h, Figura 66(b) e 66(c), apresentam J_c de $1,44 \text{ A/cm}^2$ e de $1,51 \text{ A/cm}^2$. As curvas de $V(I)$ dessas amostras são praticamente idênticas, indicando que não houve mudanças significativas com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Figura 66: Gráfico de $V(I)$ para a amostra Gd(0,25)_Ca levadas ao tratamento térmico em (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.



Fonte: Próprio autor.

Os valores de J_c para Gd(0,25)_Ca_845°C/68h e Gd(0,25)_Ca_855°C/100h são bem superiores aos das demais amostras. Com isso, pode-se concluir que a substituição de Gd em sítios de Ca em pequenas concentrações melhora a densidade de corrente elétrica, a homogeneidade da amostra e a conectividade entre os grãos com muito mais efetividade do que nas amostras sem substituições, ou com substituições com La.

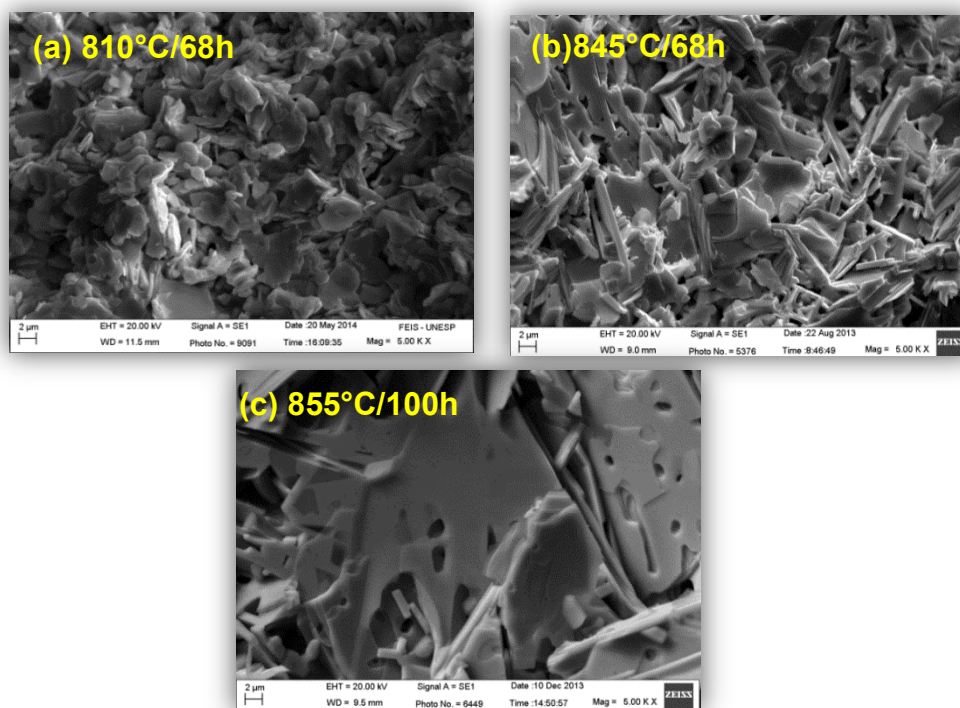
Desta forma, podemos concluir que os resultados indicam que a composição nominal de substituintes em sítios de Sr e Ca aumentam levemente J quando comparadas as amostras tratadas em 810°C/68h, 845°C/68h e 855°C/100h. Nota-se que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, há um aumento no valor da densidade de corrente elétrica, o que indica que este favorece a conectividade entre os grãos, diminuindo a porosidade e a presença de fases secundárias, as quais prejudicam a homogeneidade da amostra. A substituição de Gd em sítios de Ca na concentração de $x = 0,25$ mol/g, se mostrou promissora devido aos altos valores de J_c .

5.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Neste trabalho, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para a análise microestrutural da amostra, a fim de analisar o formato, o tamanho e as características dos grãos presentes nas amostras estudadas. Tais análises foram feitas tanto com relação ao tratamento térmico empregado, quanto à influência dos substituintes na morfologia dos grãos. As micrografias foram feitas em regiões fraturadas do material onde, um pequeno pedaço dessa região foi fixado no porta-amostra com tinta prata. Esta é utilizada para possibilitar o escoamento de cargas que podem se acumular na superfície da amostra, já que esta é isolante em temperatura ambiente e, conseqüentemente, causa problemas na obtenção das imagens. As imagens foram feitas com um aumento de 5000 vezes no microscópio eletrônico de varredura da ZEISS, modelo EVO LS15, do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, no Departamento de Química e Física da UNESP- Ilha Solteira.

Na Figura 67 são apresentadas as imagens das micrografias para a amostra La(0).

Figura 67: Micrografias de MEV para as amostras La(0) levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com a Figura 67(a), pode-se observar que na amostra tratada a 810°C/68h, há a presença de aglomerados de pequenas placas e grãos, os quais apresentam vários formatos com dimensões variadas. De acordo com Constantinescu *et al.* (1994), o formato dos grãos do sistema BSCCO pode variar, apresentando-se em formas de placas laminares, agulhas e flocos. Estas variações estão ligadas à composição nominal do material. As placas nesta amostra apresentaram dimensões médias de $[(5,3 \times 3,4) \pm 0,4] \mu\text{m}^2$.

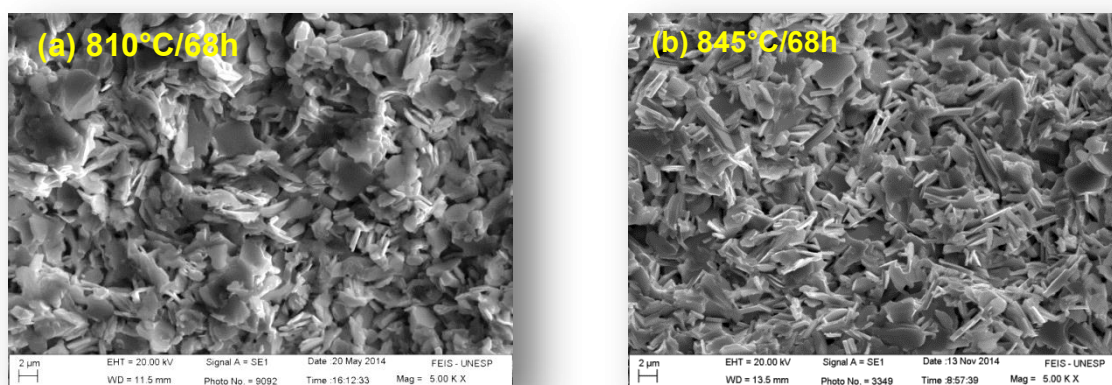
Nas amostras tratadas em 845°C/68h, observa-se, na Figura 67(b), a presença de placas orientadas aleatoriamente com dimensões médias de $[(10,8 \times 4,5) \pm 0,2] \mu\text{m}^2$, enquanto que a amostra tratada em 855°C/100h, Figura 67(c), apresenta placas com dimensões médias de $[(27,6 \times 19,5) \pm 0,2] \mu\text{m}^2$. Nesta amostra, é possível que tenha ocorrido uma fusão do material, ao menos de forma parcial, devido à característica apresentada pelas placas, ou seja, observa-se uma adesão entre elas. Com isso, verifica-se que a fusão parcial ocorrida nesta amostra, melhorou a conectividade entre os grãos e, conseqüentemente, diminuiu a

porosidade da amostra, melhorando as suas propriedades de transporte no estado supercondutor (KUMAR et al., 2013).

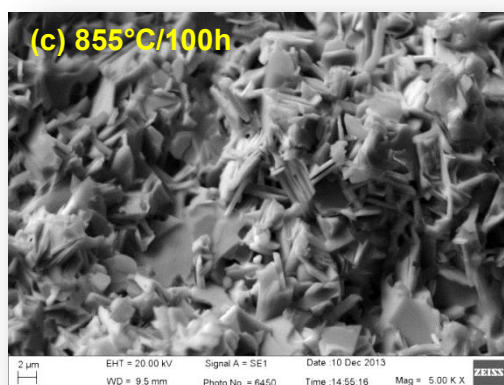
Para $\text{La}(0,25)_{810^\circ\text{C}/68\text{h}}$, observou-se a presença de grãos em forma de placas e flocos, com dimensões um pouco inferiores às encontradas na $\text{La}(0)$. A dimensão média dos grãos é da ordem de $[(3,2 \times 3,1) \pm 0,4] \mu\text{m}^2$ distribuídos aleatoriamente ao longo da superfície da amostra, Figura 68(a). De acordo com Padam et al. (1991), grãos em flocos estão associados à fase 2212, embora haja bastante divergência na literatura.

A amostra $\text{La}(0,25)_{845^\circ\text{C}/68\text{h}}$, apresentou grãos na forma de placas, como pode-se observar na Figura 68(b). Estas, com dimensões inferiores se comparadas com as dimensões dos grãos da amostra $\text{La}(0)$ submetida ao mesmo tratamento térmico. O tamanho médio destes grãos é da ordem de $[(2,1 \times 1,8) \pm 0,1] \mu\text{m}^2$. Já no caso da amostra com tratamento em $855^\circ\text{C}/100\text{h}$, Figura 68(c), os grãos apresentaram a forma de placas com tamanhos um pouco maiores, $[(3,3 \times 2,2) \pm 0,5] \mu\text{m}^2$. Este aglomerado de placas pouco poroso, indica que há uma melhor conectividade entre os grãos (quando comparados aos tratamentos anteriores). Característica esta, que explica as respostas nas medidas elétricas com ΔT_c mais estreitos.

Figura 68: Micrografias de MEV para as amostras $\text{La}(0,25)$ levadas ao tratamento térmico de (a) $810^\circ\text{C}/68\text{h}$, (b) $845^\circ\text{C}/68\text{h}$ e (c) $855^\circ\text{C}/100\text{h}$.



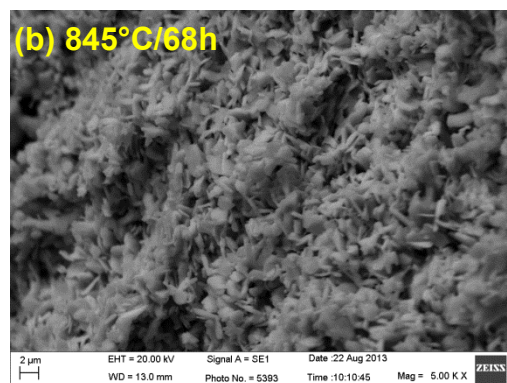
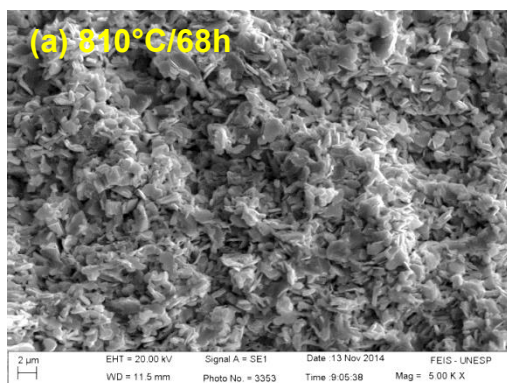
Fonte: Próprio autor.

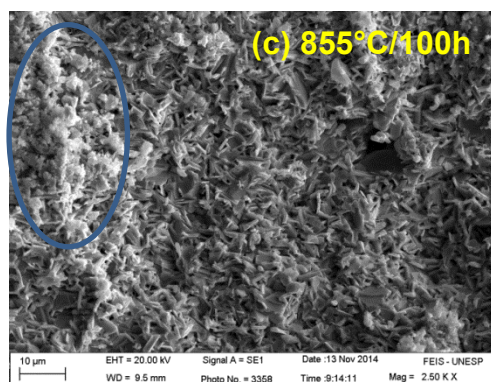


Fonte: Próprio autor.

Na Figura 69(a), é apresentada a micrografia da La(0,50)_810°C/68h. Nota-se a presença de grãos na forma de pequenas placas de dimensão média de $[(2,1 \times 1,5) \pm 0,3] \mu\text{m}^2$. Na figura 69(b), observa-se que a amostra La(0,50) contém grãos na forma de flocos com o tamanho de $[(1,2 \times 1,0) \pm 0,5] \mu\text{m}^2$. No caso do tratamento em 855°C/100h, Figura 69(c), observa-se a presença de placas da ordem de $[(3,0 \times 1,6) \pm 0,9] \mu\text{m}^2$, as quais estão orientadas aleatoriamente. Dessa forma, observamos que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico ocorre um ligeiro crescimento dos grãos. Contudo, a substituição química de La em sítios de Sr, faz com que o tamanho dos grãos diminua drasticamente quando comparados com La(0,25). Os grãos também apresentam mudanças significativas em seus formatos e tamanhos se comparados com La(0). Na área circulada na Figura 69(c), observa-se o crescimento de aglomerados de fases secundárias com aspectos bem diferentes dos grãos associados às fases 2212 e 2223.

Figura 69: Micrografias de MEV para as amostras La(0,50) levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.

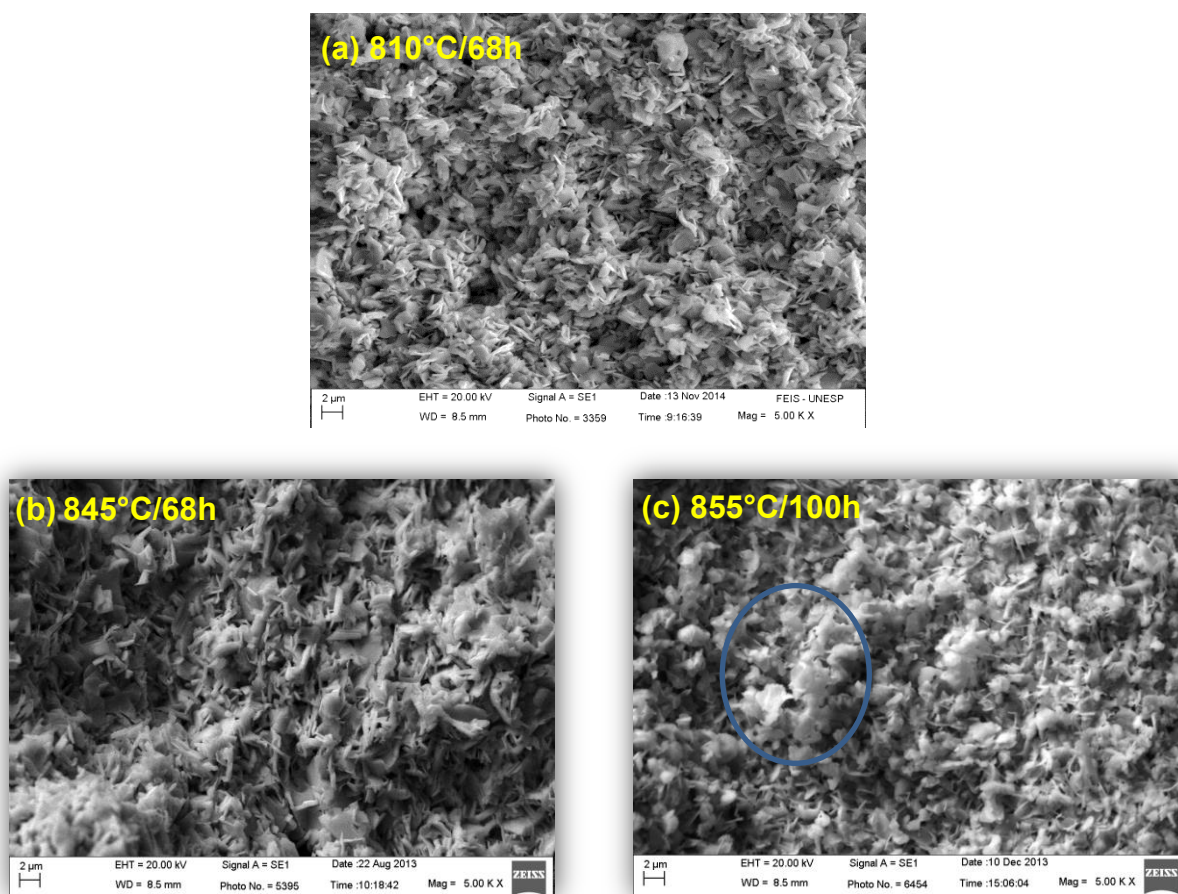




Fonte: Próprio autor.

Na amostra $\text{La}(0,75)$ tratada em $810^\circ\text{C}/68\text{h}$, Figura 70(a), observa-se a presença de placas com dimensões médias de $[(1,8 \times 1,4) \pm 0,3] \mu\text{m}^2$. Já em $\text{La}(0,75)_{845^\circ\text{C}/68\text{h}}$, Figura 70(b), nota-se a presença de grãos na forma de flocos e placas, os quais apresentam dimensões da ordem de $[(2,3 \times 2,1) \pm 0,6] \mu\text{m}^2$. A amostra tratada a $855^\circ\text{C}/100\text{h}$ apresentou tamanhos de grãos da ordem de $[(2,0 \times 1,3) \pm 0,7] \mu\text{m}^2$, Figura 70(c). Para esta amostra, observa-se que há a presença de grãos no formato de pequenas placas, flocos e agulhas que estão espalhados aleatoriamente sobre a área analisada. Assim, podemos associá-los a diferentes composições. De acordo com Khalil (2001), os grãos em formato de agulhas estão associados à fase 2223 e encontram-se desconectados dos demais grãos pelo fato de se encontrarem em quantidades minoritárias. Na área circulada da Figura 70(c), observa-se um aglomerado de grãos associados à presença de fases secundárias.

Figura 70: Micrografias de MEV para as amostras La(0,75) levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.



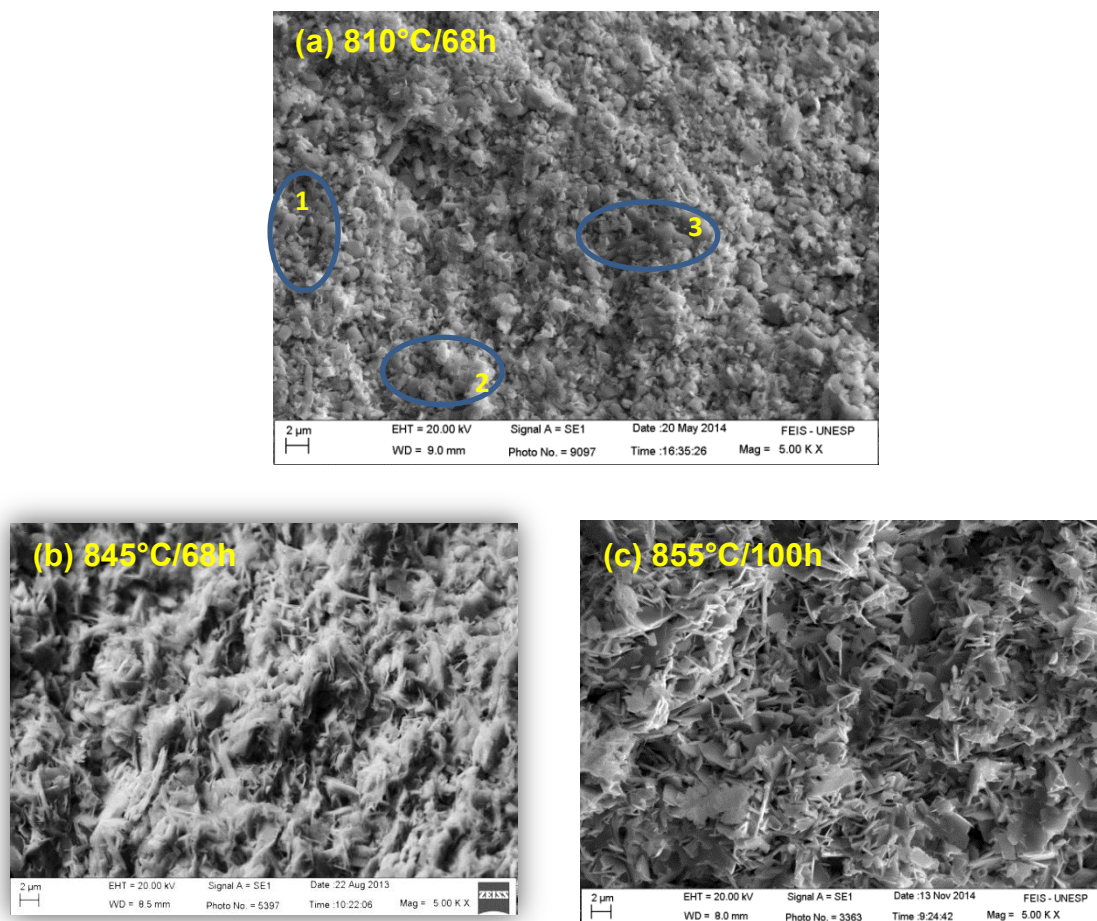
Fonte: Próprio autor.

No caso das amostras La(1,00), observou-se que todas apresentaram grande degradação com relação ao formato e tamanho dos grãos, quando comparadas com as outras amostras. Na Figura 71(a), referente à amostra tratada a 810°C/68h, é possível observar a presença de placas (1), grãos esféricos (2) e regiões onde parece ter ocorrido a fusão de material (3). As placas apresentaram dimensões de $[(1,5 \times 1,2) \pm 0,6] \mu\text{m}^2$. Para os tratamentos térmicos a 845°C/68h e 855°C/100h, as amostras apresentaram grãos na forma de flocos, Figura 71(b) e 71(c). Estas apresentam tamanhos de grãos bem inferiores aos das demais amostras, porém, observa-se que, com relação à amostra tratada a 810°C/68h, esta tem uma maior homogeneidade nos formatos dos grãos.

As dimensões dos grãos em La(1,00)_845°C/68h não foram calculadas devido ao formato associado a eles, o que torna difícil mensura-los. Já a amostra La(1,00)_ 855°C/100h apresenta grãos em formas de flocos com dimensões de

$[(3,0 \times 2,3) \pm 0,6] \mu\text{m}^2$, valores bem superiores aos das amostras tratadas em $810^\circ\text{C}/68\text{h}$ e $845^\circ\text{C}/68\text{h}$. Logo, pode-se afirmar que os grãos são altamente alterados em suas dimensões e formatos com o aumento do tratamento térmico.

Figura 71: Micrografias de MEV para as amostras La(1,00) levadas ao tratamento térmico de (a) $810^\circ\text{C}/68\text{h}$, (b) $845^\circ\text{C}/68\text{h}$ e (c) $855^\circ\text{C}/100\text{h}$.



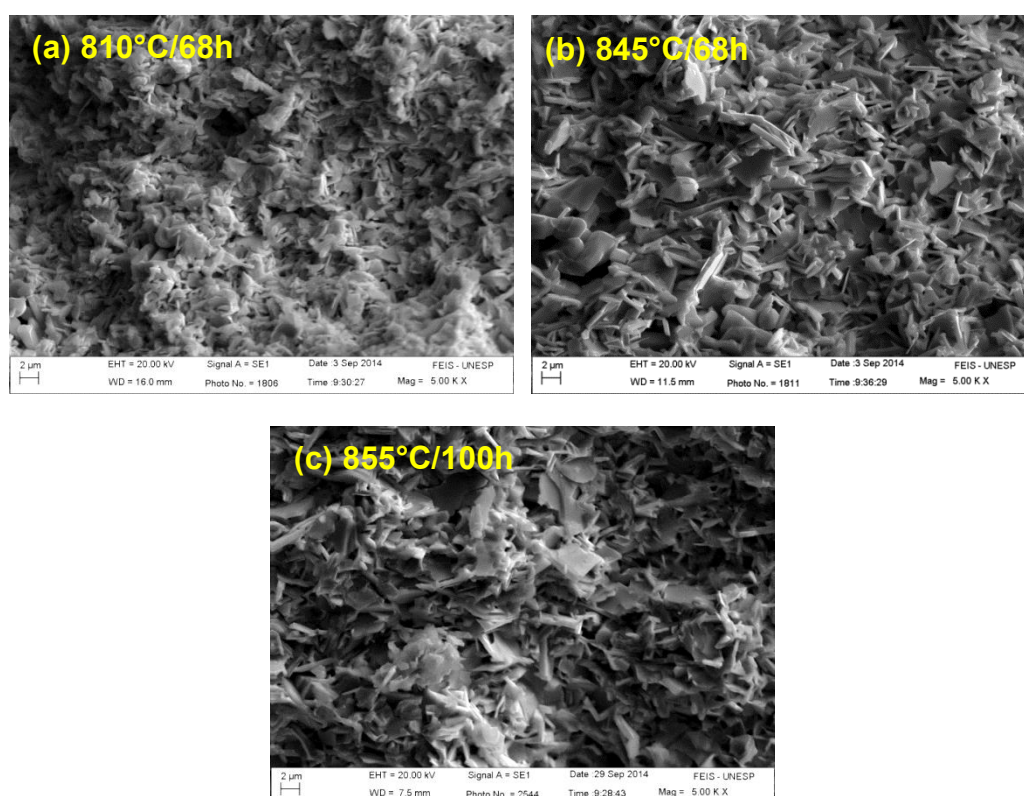
Fonte: Próprio autor.

As amostras com substituição de Gd em sítios de Sr são apresentadas nas Figuras 72 e 73, respectivamente.

Na amostra Gd(0,25)_Sr_810°C/68h há a presença de grãos em diversos formatos distribuídos aleatoriamente pela área analisada. Nota-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, há um aumento do tamanho dos grãos. Assim, para a amostra tratada a $810^\circ\text{C}/68\text{h}$ têm-se placas com dimensões da ordem de $[(2,0 \times 1,5) \pm 0,9] \mu\text{m}^2$, para aquela tratada a $845^\circ\text{C}/68\text{h}$, $[(4,0 \times 4,3) \pm 0,5] \mu\text{m}^2$ e para a amostra tratada a $855^\circ\text{C}/100\text{h}$, $[(4,5 \times 2,6) \pm 0,4] \mu\text{m}^2$.

Comparando estas amostras com a La(0) nos mesmos tratamentos térmicos, nota-se que houve uma diminuição dos tamanhos dos grãos. Houve, também, a degradação da morfologia das amostras. Contudo, quando comparadas com a La(0,25), os tamanhos apresentados pelos grãos são relativamente maiores. Estes resultados estão de acordo com as caracterizações elétricas, que mostram o aumento da T_c e dos valores de J_c .

Figura 72: Micrografias de MEV para as amostras Gd(0,25)_Sr levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.

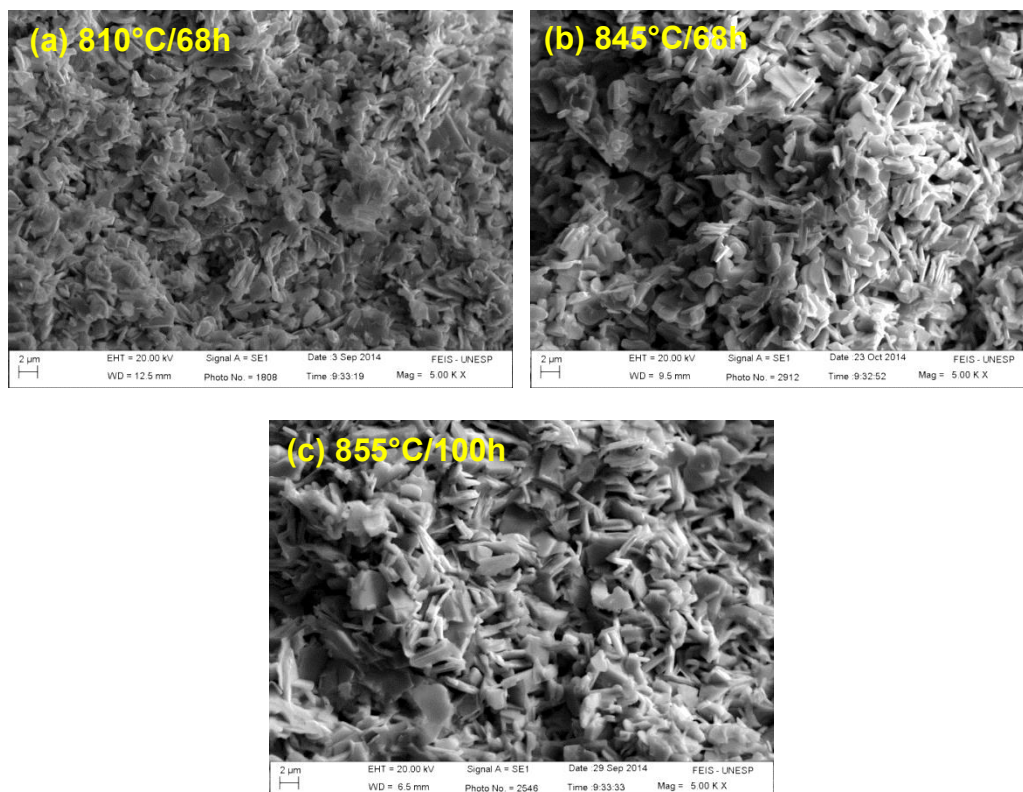


Fonte: Próprio autor.

A Figura 73(a) mostra a presença de pequenas placas na amostra Gd(0,50)_Sr_810°C/68h. Estas estão distribuídas aleatoriamente pela área analisada, assim como acontece com Gd(0,50)_Sr_845°C/68h e Gd(0,50)_Sr_855°C/100h na Figura 73(b) e 73(c), respectivamente. Estas placas apresentaram dimensões da ordem de $[(2,6 \times 2,0) \pm 0,3] \mu\text{m}^2$ para o tratamento térmico a 810°C/68h, $[(2,6 \times 2,1) \pm 0,1] \mu\text{m}^2$ para 845°C/68h e $[(4,2 \times 3,2) \pm 0,3] \mu\text{m}^2$ para 855°C/100h. Nota-se que as amostras melhoraram suas características

morfológicas (crescimento dos grãos) com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

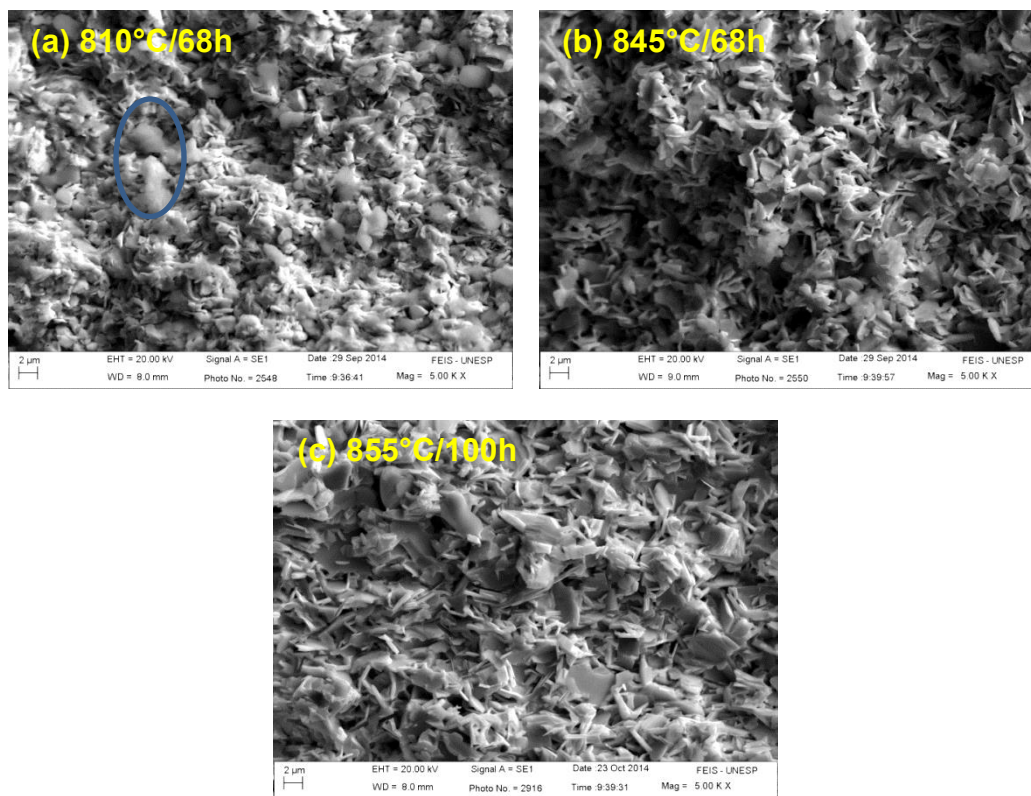
Figura 73: Micrografias de MEV para as amostras Gd(0,50)_Sr levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.



Fonte: Próprio autor.

As Figuras 74 e 75, apresentam as micrografias para as amostras Gd(0,25)_Ca e Gd(0,50)_Ca, respectivamente. Quando comparados os tratamentos térmicos em que estas amostras foram submetidas, observa-se que existem mudanças nas suas características morfológicas. A Figura 74(a) mostra um aspecto bastante heterogêneo com relação ao formato e aos tamanhos de grãos. Observa-se regiões, como destacada na área circulada da Figura 74(a). Nessas regiões, é aparente a ocorrência de uma fusão de material na amostra, distribuídas juntamente com aglomerados de grãos na forma de flocos. Nestas amostras os formatos dos grãos não possibilitaram a determinação dos seus tamanhos.

Figura 74: Micrografias de MEV para as amostras Gd(0,25)_Ca levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.



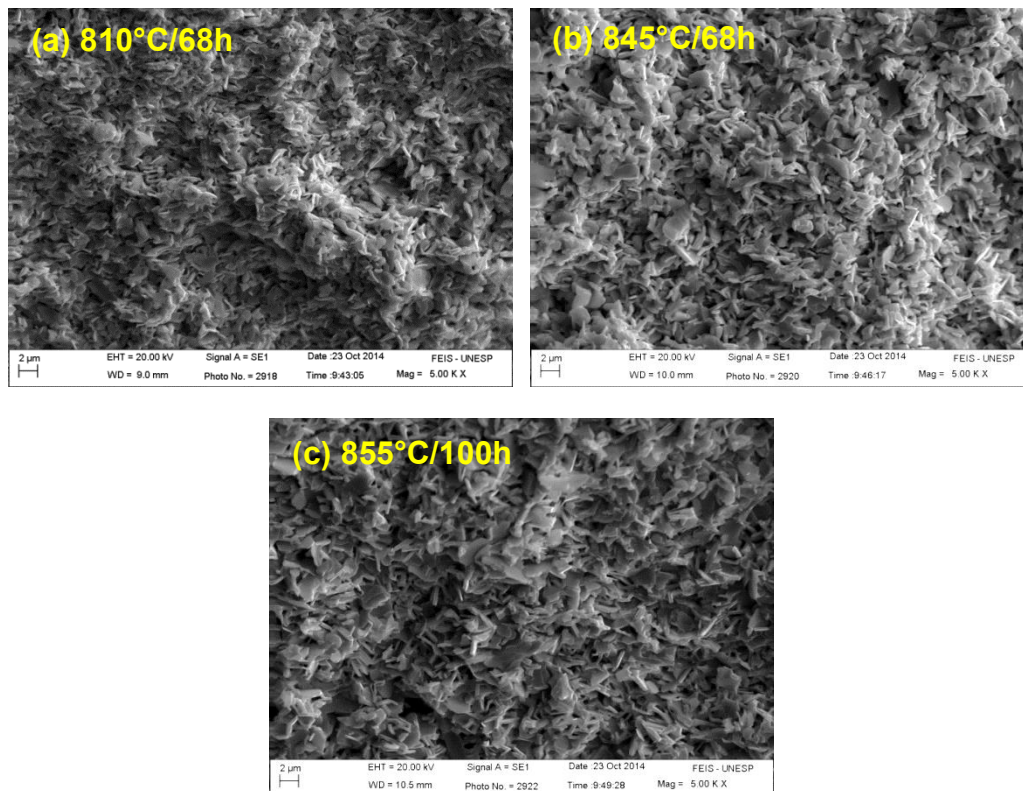
Fonte: Próprio autor.

As amostras da Figura 74(b) e 74(c), apresentaram crescimento de grãos na forma de placas com dimensões de $[(2,5 \times 2,3) \pm 0,3] \mu\text{m}^2$ para Gd(0,25)_Ca_845°C/68h e $[(4,8 \times 3,6) \pm 0,4] \mu\text{m}^2$ para Gd(0,25)_Ca_855°C/100h.

Nas amostras Gd(0,50)_Ca, Figura 75, os tamanhos dos grãos foram da ordem de $[(2,2 \times 1,5) \pm 0,7] \mu\text{m}^2$ para Gd(0,50)_Ca_810°C/48h, $[(2,3 \times 1,8) \pm 0,6] \mu\text{m}^2$ para Gd(0,50)_Ca_845°C/68h e $[(2,8 \times 2,2) \pm 0,3] \mu\text{m}^2$ para Gd(0,50)_Ca_855°C/100h.

Assim como nas amostras com substituição de La e Gd em sítios de Sr, as amostras com substituição de Gd nos sítios de Ca mostraram degradação das propriedades morfológicas das amostras. Este fato pode ser verificado quando comparado o formato e o tamanho dos grãos com o aumento da composição nominal do substituinte com aqueles das amostras La(0).

Figura 75: Micrografias de MEV para as amostras Gd(0,50)_Ca levadas ao tratamento térmico de (a) 810°C/68h, (b) 845°C/68h e (c) 855°C/100h.



Fonte: Próprio autor.

Desta forma, os resultados indicam que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os tamanhos dos grãos aumentam, sendo esse crescimento maior em amostras sem substituintes. Este comportamento é devido ao fato dos elementos substituintes interferirem nas características morfológicas da amostra, o que pode ser observado quando comparadas as amostras com diferentes composições de substituintes em um mesmo tratamento térmico. Isto está de acordo com os trabalhos de Veal *et al.* (1988) e Sedky (2008). Veal *et al.* (1988) destaca que alterações na quantidade de Sr afeta de forma significativa a estabilidade de fase, em especial da 2223. Sedky (2008), por sua vez, ressalta que substituições de elementos químicos com grande tamanho iônico em sítios de Ca, levam à diminuição do contato intergranular, resultando na diminuição da formação de fases.

Pelos resultados expostos, tem-se que a obtenção de amostras com substituintes com boas características morfológicas (independente dos sítios em que ocorra a substituição) requerem tratamentos térmicos em temperaturas

relativamente maiores às temperaturas nas quais as amostras sem substituição são submetidas.

5.4 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x, EDX, foi usada para a análise química das amostras, o que permitiu calcularmos a composição das amostras produzidas e compará-las com a composição nominal desejada.

Para a realização das medidas, foi necessária a preparação das amostras de forma adequada para uma boa precisão dos dados. Esta técnica requer que as amostras apresentem superfícies planas e polidas, pois superfícies irregulares podem afetar as trajetórias dos raios-X, o que dificulta a detecção dos mesmos pelo detector (MALISKA, 1997). Devido a isso, um pedaço de cada pastilha foi separado e embutido em um molde com resina acrílica. Após a secagem, cada amostra foi polida até que apresentasse uma superfície plana. Cada molde de resina acrílica foi fixado em um suporte metálico, com tinta prata e levado ao equipamento, a área de análise foi de aproximadamente $4,0 \times 10^{-2} \text{ mm}^2$.

Estas medidas foram feitas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do Departamento de Química e Física da Unesp - Ilha Solteira com um espectrômetro da Oxford Instruments – Inca X-act da Zeiss.

A composição nominal obtida nas análises de EDX para cada amostra está apresentada no Quadro 15.

As composições nominais esperadas são:

- $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00-x}\text{La}_x\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$, com $x = 0, 0,25, 0,50, 0,75$ e $1,00$ mol/g;
- $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$ com $x = 0,25$ e $0,50$ mol/g e
- $\text{Bi}_{1,60}\text{Pb}_{0,40}\text{Sr}_{2,00}\text{Ca}_{2,00-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_{3,00}\text{O}_{10+\delta}$ com $x = 0,25$ e $0,50$ mol/g.

Para o caso das amostras tratadas a $810^\circ\text{C}/68\text{h}$, observamos que elas apresentaram composição nominal próxima ao esperado, o que indica que os elementos químicos substituintes parecem efetivamente estar ocupando os sítios de Sr. Os elementos Ca e Cu foram os elementos constituintes em que se verificou as

maiores variações na composição nominal, e em alguns casos a concentração de Bi+Pb e Sr. Os valores obtidos podem ser observados no Quadro 15.

Quadro 15: Composição nominal medida de todas as amostras nos diferentes tratamentos térmicos efetuados.

Amostra	810°C/68h
La(0)	Bi _{1,65} Pb _{0,29} Sr _{1,98} Ca _{2,44} Cu _{2,64} O _y
La(0,25)	Bi _{1,70} Pb _{0,25} Sr _{1,71} La _{0,23} Ca _{2,40} Cu _{2,72} O _y
La(0,50)	Bi _{1,79} Pb _{0,27} Sr _{1,59} La _{0,46} Ca _{2,26} Cu _{2,64} O _y
La(0,75)	Bi _{1,82} Pb _{0,31} Sr _{1,32} La _{0,72} Ca _{2,20} Cu _{2,63} O _y
La(1,00)	Bi _{1,69} Pb _{0,30} Sr _{0,98} La _{0,96} Ca _{2,19} Cu _{2,89} O _y
Gd(0,25)_Sr	Bi _{1,78} Pb _{0,12} Sr _{1,83} Gd _{0,27} Ca _{2,09} Cu _{2,90} O _y
Gd(0,50)_Sr	Bi _{1,70} Pb _{0,25} Sr _{1,66} Gd _{0,49} Ca _{2,12} Cu _{2,78} O _y
Gd(0,25)_Ca	Bi _{1,75} Pb _{0,29} Sr _{2,06} Ca _{1,90} Gd _{0,27} Cu _{2,70} O _y
Gd(0,50)_Ca	Bi _{1,79} Pb _{0,27} Sr _{2,09} Ca _{1,73} Gd _{0,50} Cu _{2,63} O _y
	845°C/68h
La(0)	Bi _{1,73} Pb _{0,18} Sr _{2,03} Ca _{2,20} Cu _{2,85} O _y
La(0,25)	Bi _{1,68} Pb _{0,14} Sr _{1,77} La _{0,22} Ca _{2,33} Cu _{2,57} O _y
La(0,5)	Bi _{1,66} Pb _{0,14} Sr _{1,54} La _{0,44} Ca _{2,34} Cu _{2,87} O _y
La(0,75)	Bi _{1,74} Pb _{0,15} Sr _{1,36} La _{0,68} Ca _{2,29} Cu _{2,78} O _y
La(1,0)	Bi _{1,74} Pb _{0,13} Sr _{1,06} La _{0,92} Ca _{2,34} Cu _{2,80} O _y
Gd(0,25)_Sr	Bi _{1,74} Pb _{0,12} Sr _{2,04} Gd _{0,25} Ca _{2,06} Cu _{2,77} O _y
Gd(0,50)_Sr	Bi _{1,71} Pb _{0,21} Sr _{1,57} Gd _{0,50} Ca _{2,28} Cu _{2,73} O _y
Gd(0,25)_Ca	Bi _{1,85} Pb _{0,21} Sr _{2,18} Ca _{1,95} Gd _{0,26} Cu _{2,55} O _y
Gd(0,50)_Ca	Bi _{1,74} Pb _{0,27} Sr _{2,03} Ca _{1,73} Gd _{0,51} Cu _{2,73} O _y
	855°C/100h
La(0)	Bi _{2,21} Pb _{0,17} Sr _{2,18} Ca _{1,82} Cu _{2,63} O _y
La(0,25)	Bi _{1,70} Pb _{0,27} Sr _{1,85} La _{0,23} Ca _{2,25} Cu _{2,72} O _y
La(0,5)	Bi _{1,66} Pb _{0,31} Sr _{1,57} La _{0,46} Ca _{2,24} Cu _{2,77} O _y
La(0,75)	Bi _{1,62} Pb _{0,20} Sr _{1,30} La _{0,66} Ca _{2,36} Cu _{2,86} O _y
La(1,0)	Bi _{1,74} Pb _{0,19} Sr _{1,09} La _{0,91} Ca _{2,45} Cu _{2,62} O _y
Gd(0,25)_Sr	Bi _{1,81} Pb _{0,19} Sr _{2,02} Gd _{0,26} Ca _{2,15} Cu _{2,57} O _y

Gd(0,50)_Sr	Bi _{1,77} Pb _{0,23} Sr _{1,65} Gd _{0,50} Ca _{2,24} Cu _{2,61} O _y
Gd(0,25)_Ca	Bi _{1,81} Pb _{0,19} Sr _{2,10} Ca _{2,02} Gd _{0,26} Cu _{2,61} O _y
Gd(0,50)_Ca	Bi _{1,62} Pb _{0,16} Sr _{2,08} Ca _{1,62} Gd _{0,47} Cu _{2,88} O _y

Fonte: Próprio autor.

No caso do Ca, observou-se um excesso em torno de 20% para a amostra La(0); 22% para La(0,25); 10% para La(0,50) e La(1,0); 4,5% para Gd(0,25)_Sr; 6% para Gd(0,50)_Sr; 8,5% para Gd(0,25)_Ca e 11,5% para Gd(0,50)_Ca. Já o Cu apresentou uma redução de 12% para as amostras La(0), La(0,50), La(0,75) e Gd(0,50)_Ca, 9% para La(0,25), aproximadamente 4% para La(1,0), 3,3% para Gd(0,25)_Sr, 7,3% para Gd(0,50)_Sr e 10% para Gd(0,25)_Ca. De acordo com Abbas *et al.* (2012), longos tempos de sinterização levam à perda de Cu. Estas variações também podem ser explicadas devido à presença de fases secundárias como Ca₂PbO₄ que não são incorporadas durante a formação da fase 2223 (TOLEDANO *et al.*, 1995).

Para o caso das amostras tratadas a 845°C/68h, nota-se que estas apresentaram valores abaixo do esperado de Bi+Pb. Assim, obteve-se as seguintes variações: 4,5% na amostra La(0); 9% para La(0,25); 7,5% para La(0,5); 5,5% para La(0,75); 6,5% para La(1,0); 7% para Gd(0,25)_Sr e 4% para Gd(0,50)_Sr. Para as demais amostras, Gd(0,25)_Ca e Gd(0,50)_Ca, verificou-se uma composição nominal bem próxima da ideal, apresentando a composição de Bi+Pb de aproximadamente 3% e 0,5% acima da ideal, respectivamente. Esta pequena variação na quantidade destes dois elementos químicos pode ser atribuída à volatilidade dos mesmos. De acordo com Massalker *et al.* (1993), o Pb apresenta alta volatilidade e o Bi, em exposições prolongadas acima de 840°C, também pode sofrer algumas variações, porém, neste caso, o Pb parece ser o principal responsável pela variação da composição nominal. É importante ressaltar que foram verificadas fases secundárias compostas de Sr_{4,30}Ca_{1,65}Cu_{0,32}O_y e Pb_{2,61}Sr_{1,89}Ca_{1,71}O_y nas amostras La(0)-845°C/68h, o que está de acordo com as análises de DRX.

As amostras, em geral, indicaram um pequeno excesso na composição nominal de Ca e uma composição abaixo da esperada para o Cu, sendo tais variações respectivamente de 10% e 5% para La(0); 16% e 14% para La(0,25); 17% e 4% para La(0,5); 14% e 7% para La(0,75); 17% e 7% para La(1,0); 3% e 4,3%

para Gd(0,25)_Sr; 14% e 9% para Gd(0,50)_Sr; 10,5% e 15% para Gd(0,25)_Ca e 12% e 9% para Gd(0,50)_Ca. Tais variações se devem, provavelmente, à presença de fases secundárias. Nestas amostras, a composição de Sr+La ficaram de acordo com a composição nominal esperada.

A variação com a composição nominal de Sr+Gd foi de 14,5% acima da esperada para Gd(0,25)_Sr. Já para o caso de Ca+Gd, observa-se que está 9% acima da composição nominal ideal na amostra Gd(0,25)_Ca, contudo, nas amostras Gd(0,50) em sítios de Sr e Ca, seus valores estão muito próximos da composição ideal. Vale ressaltar que, de acordo com Veal et al. (1988), a formação da fase 2223 é muito sensível à quantidade de Sr em sua composição. Veal et al. (1988) também indica que a pureza da fase está ligada à deficiência de Sr neste material e à presença de pouca quantidade de Ca.

Nas amostras tratadas em 855°C/100h, verifica-se que La(0) apresenta um excesso de Bi+Pb da ordem de 22% e 9% de Sr. Nesta amostra não foi verificado o excesso de Ca se comparada com as outras amostras, isto é, ao tratar a amostra em 810°C/68h, e depois, recozê-la em 855°C/100h, as fases secundárias compostas de Ca são incorporadas na formação da fase 2223. De acordo com Toledano *et al.* (1993), a presença de excessos de Ca acelera a formação da fase 2223, e ainda, quando as amostras são tratadas em torno de 855°C em tempos superiores a 17h, a presença da fase 2223 é favorecida. Isso pode explicar a alta formação dessa na amostra La(0) e que foi submetida a tratamento térmico em 855°C/100h. Toledano *et al.* (1995) destaca, também, que o excesso de Ca induz a diminuição da temperatura de fusão do material em torno de 15°C a 20°C, o que parece explicar de forma satisfatória a característica morfológica da amostra La(0) submetida ao tratamento térmico em 855°C/100h, onde houve a fusão parcial do material.

Para as amostras com substituintes no tratamento térmico de 855°C/100h observa-se a diminuição da composição nominal de Bi+Pb de 4% para La(0,25) e La(1,0); 9% para La(0,5) e La(0,75) e 11% para Gd(0,50)_Ca. As demais amostras apresentam a composição ideal. Nas amostras La(0,75), foi verificada a presença de regiões ricas em Cu ($\text{Sr}_{0,89}\text{La}_{0,52}\text{Ca}_{1,79}\text{Cu}_{5,46}\text{O}_y$) e, na amostra Gd(0,50)_Sr, foram verificadas regiões com composição nominal de $\text{Bi}_{0,93}\text{Pb}_{0,15}\text{Sr}_{1,24}\text{Gd}_{0,44}\text{Ca}_{2,28}\text{Cu}_{3,96}\text{O}_y$. Para o Ca e Cu, temos uma variação da composição nominal ideal, respectivamente, de 12,5% e 9,3% para La(0,25); 12% e 7,7% para La(0,5); 18% e

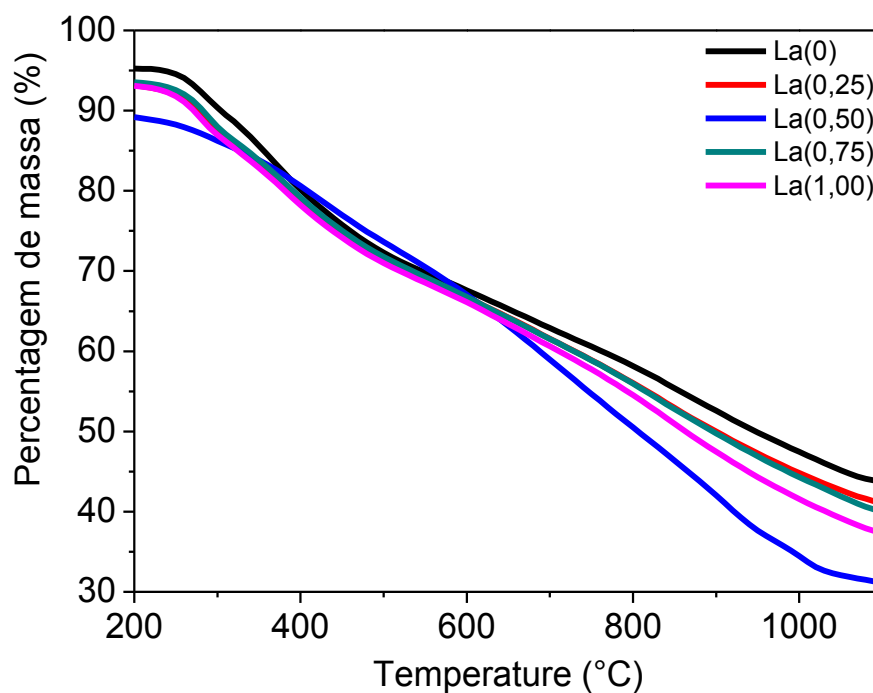
4,7% para La(0,75); 22,5% e 12,7% para La(1,0); 7,5% e 14,3% para Gd(0,25)_Sr; 12% e 13% para Gd(0,50)_Sr; 14% e 13% para Gd(0,25)_Ca e 4,5% e 4% para Gd(0,50)_Ca. Mesmo após longos tempos de tratamentos térmicos, o Ca ainda apresentou estequiometrias acima da sua composição nominal, o que indica a presença de fases secundárias compostas de Ca. De acordo com Padam *et al.* (1991), é inevitável a formação dessas fases secundárias com excesso de Ca, o que explica a presença destas nos difratogramas de raios-X.

5.5 A ANÁLISE TÉRMICA

As análises térmicas das amostras preparadas foram feitas pela técnica de Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). As medidas foram realizadas em um equipamento da TA Instrument SDT Q600 V20.9 no Laboratório de Análise Térmica (DSC), do Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira/SP. Os parâmetros usados nas medidas foram taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de ar na faixa de temperaturas de 200°C a 1100°C. Foram usados cerca de 10mg dos pós de cada amostra os quais, estavam pré-tratados a 200°C/10h.

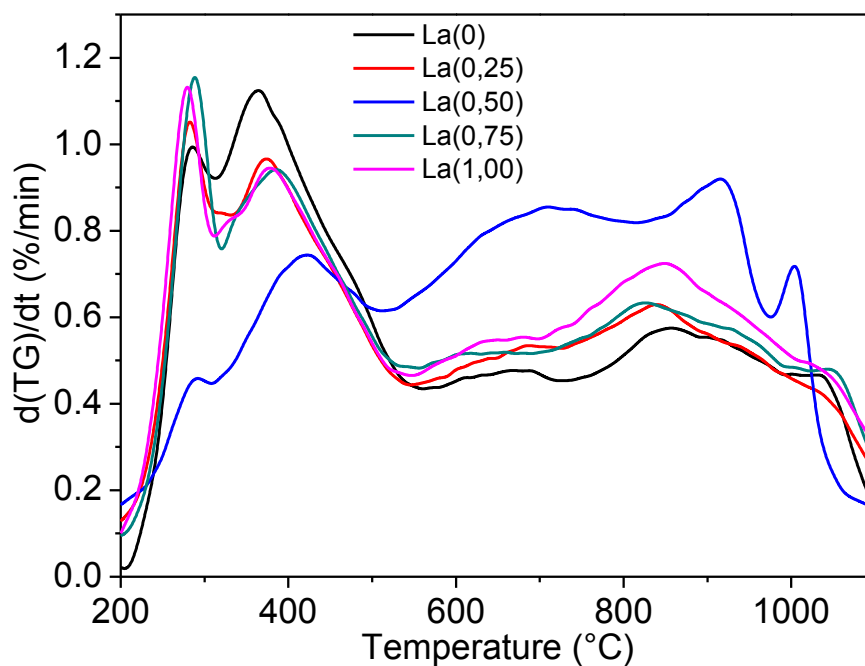
Nas Figuras 76 e 77 são apresentados os gráficos da TG e DTG, respectivamente, para a amostra La(0) e para as amostras com substituição de La nos sítios de Sr. Vale ressaltar, que, entre 30°C-200°C, todas as amostras sofreram perda de massa devido à eliminação de água e compostos orgânicos usados para a preparação do material. Estes não foram totalmente eliminados durante o processo de calcinação e, no caso da água, esta proveniente de contato com a umidade do ar.

Figura 76: Gráfico de TG da amostra La(0) e as amostras com substituição com La em sítios de Sr.



Fonte: Próprio autor.

Figura 77: Gráfico de DTG da amostra La(0) e as amostras com substituição com La em sítios de Sr.



Fonte: Próprio autor.

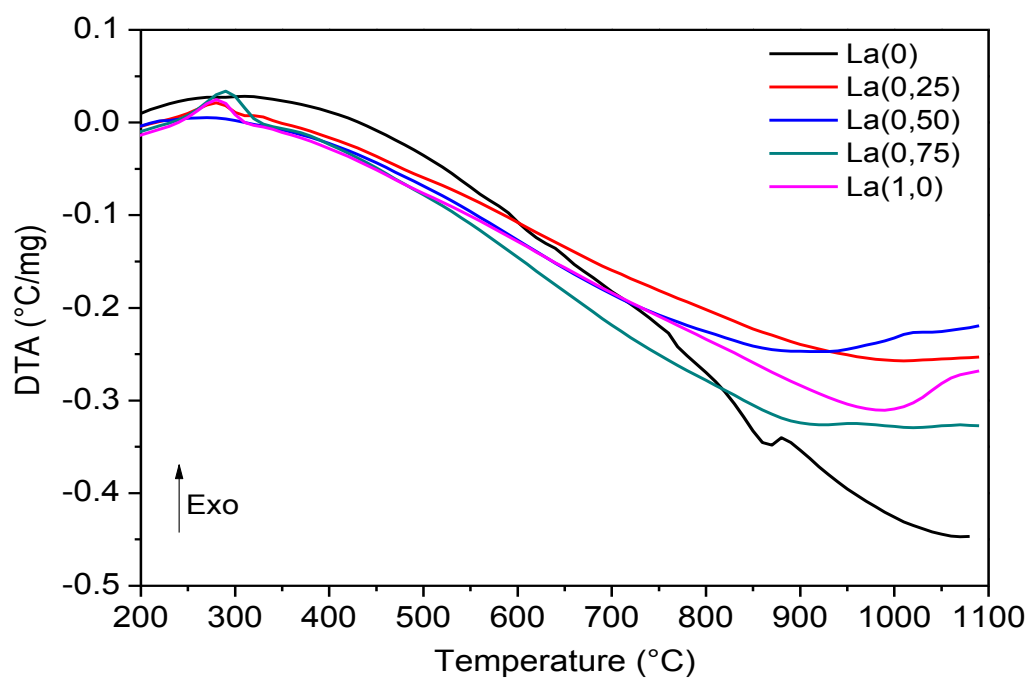
As amostras apresentaram uma evolução térmica similar entre si, com exceção da amostra La(0,50). Verifica-se na Figura 77, que os dois primeiros picos, entre 200°C e 560°C, estão associados à eliminação de compostos orgânicos e à degradação do polímero (RAO *et al.*, 1993). Processo no qual a massa decai cerca de aproximadamente 30%. No processo total, foi verificada uma perda de massa de 51,24%, 52,12%, 68,34%, 59,58% e 62,27%, para La(0), La(0,25), La(0,50), La(0,75) e La(1,00), respectivamente.

Na Figura 77 nota-se que há a presença de picos nas seguintes faixas de temperaturas: 200°C a 320°C, 320°C a 560°C, 560°C a 735°C e 735 a 995°C. Já para La (0,50), com exceção dos dois primeiros picos, as faixas de ocorrência dos picos estão entre: 560°C a 830°C, 830°C a 974°C e 976°a 1080°C. O conhecimento desses intervalos de temperatura nos fornece informações sobre as faixas de decomposições térmicas do material (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

O intervalo entre 320°C e 560°C é compreendido pela degradação do polímero e a cristalização da fase 2201; de 560°C e 735°C ocorre o processo de oxidação (NILSSON, 2009) e formação da fase 2201, Ca_2PbO_4 , $(\text{Sr,Ca})_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ e fase 3321. Picos entre 735°C e 995°C são atribuídos à vários processos de decomposição do sistema BSCCO, entre eles os do Ca_2PbO_4 ($\approx 820^\circ\text{C}$), $(\text{Sr,Ca})_{12}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\approx 730^\circ\text{C}$), fase 3321 ($\approx 835^\circ\text{C}$), fase 2201+CaO+CuO e 2212+CaO+CuO ($\approx 840^\circ\text{C}$), fases 2212 e 2223 (estas se decompõem coexistindo com a fase líquida em $\approx 900^\circ\text{C}$, e, também, devido às perdas de Pb e Bi (BALCI *et al.*, 2001; MASSALKER *et al.*, 1993). A perda de massa acima de 850°C nos DTG indica que não houve efetiva perda de massa de Pb e Bi.

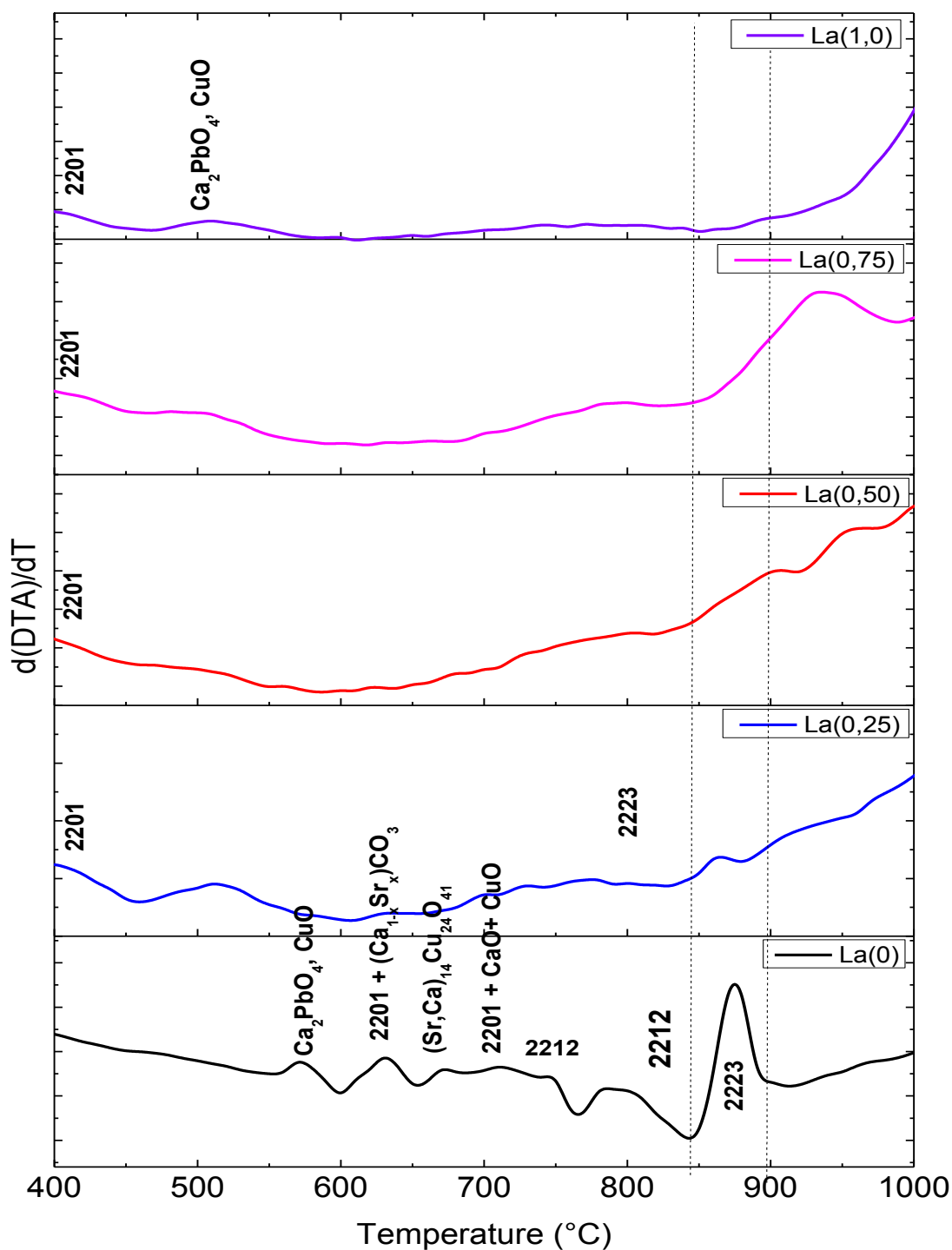
Para facilitar a visualização das curvas de DTA foi feita a derivada dessas. Uma das causas prováveis da dificuldade em se visualizar processos de cristalização, fusão, entre outros, é a grande quantidade de carbono presente nas amostras, já que, os pós analisados não receberam tratamento prévio para eliminação deste elemento. As curvas obtidas para as amostras La e La(x)_Sr são mostradas na Figura 78 e Figura 79. Nesta Figura, é possível observar que há um pico entre 370°C e 450°C. Este pico está associado com o início da formação da fase 2201 e se tornam mais largos nas amostras com substituintes.

Figura 78: (a) Gráfico da DTA da amostra La(0) e as amostras com substituição com La em sítios de Sr.



Fonte: Próprio autor.

Figura 79: Gráfico da derivada da DTA da amostra La(0) e as amostras com substituição com La em sítios de Sr.



Fonte: Próprio autor.

O pico entre 468°C e 600°C, que pode estar associado à cristalização da fase Ca_2PbO_4 e CuO (WONG-NG e FREIMAN, 1994), se torna mais largo com o processo de substituição química. A formação de Ca_2PbO_4 se dá em aproximadamente 571°C

(WONG-NG; FREIMAN, 1994). Este pico também está associado ao crescimento da fase secundária Ca_2CuO_3 (MASSALKER et al., 1993).

Os picos que são bem definidos na faixa de 600°C a 845°C para a amostra La(0), com o aumento da concentração de substituintes, se tornam largos, ou seja, é de difícil identificação para as amostras com $x > 0,25$ mol/g de La. Particularmente, esta faixa de temperaturas está associada à cristalização das fases 2201 + $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CO}_3$ (600°C - 700°C), $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\approx 700^\circ\text{C}$), 2201 + CaO + CuO, as quais são necessárias para iniciar a formação da fase 2212 em pequena quantidade a partir de 730°C. Contudo, esta fase estará presente, em grande quantidade, em cerca de 820°C (BALCI et al., 2001; WONG-NG; FREIMAN, 1994).

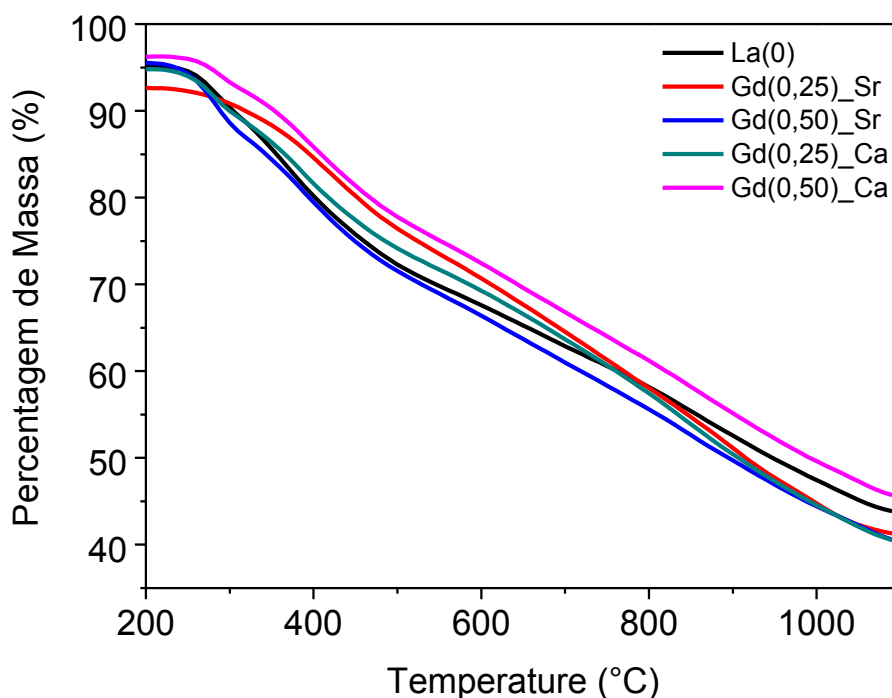
Na região entre 800°C e 896°C, observa-se um pico bem definido em aproximadamente 875°C. Este intervalo está associado à região de cristalização da fase 2223 e também de fusão (*melting*) do material, onde a fase 2223 coexiste com a 2212 e uma fase líquida. Acima de 900°C, há a decomposição desta fase e a coexistência de 2212, 2223, 2201 e fases secundárias como $(\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_3$ e Ca_2PbO_4 (BIGANSOLI, 2005; STROBEL et al., 1990). Esta região é bastante alterada para as amostras com composição nominal de La acima de 0,25 mol/g. Verifica-se que, em todas as amostras, o pico associado a esta região inicia-se em $T_{\text{inicial}} \approx 845^\circ\text{C}$. Na amostra La(0), o pico está localizado entre $T_{\text{inicial}} \approx 845^\circ\text{C}$ e $T_{\text{final}} \approx 896^\circ\text{C}$ (é identificado na Figura 79, pelas linhas pontilhadas), tornando-se mais largos para as demais amostras com substituintes, sendo as $T_{\text{final}} \approx 904^\circ\text{C}$, 935°C e 1038°C para La(0,50), La(0,75) e La(1,00), respectivamente.

Estas temperaturas são extremamente altas e geralmente estão associadas à decomposição de fases e à existência de 2212+2223 e fases secundárias como $(\text{Ca}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_3$ e Ca_2PbO_4 e fase 2201 (BIGANSOLI, 2005; STROBEL et al. 1990), como já mencionado. Estes resultados sugerem que, a formação da fase 2223 é desfavorecida para temperaturas mais elevadas nas amostras com composição nominal até $x = 0,50$ g/mol. Pois, sabe-se que, de acordo com os resultados obtidos das análises de DRX, as amostras La(0) apresentaram formação de fase 2223 e fusão parcial dentro da faixa de temperaturas de 845°C a 855°C, o que está plausivelmente de acordo com os dados obtidos nos DTA. Nas demais amostras, os difratogramas indicaram a presença majoritária da fase 2212, esta é formada na faixa de temperaturas que abrangem os picos entre 600°C e 845°C e presentes em

todas as amostras, o que está de acordo com os dados de DTA. O aumento na presença da fase 2201 e fases secundárias, compostas por Ca-Cu-O e Ca-Sr-Cu-O, estão de acordo com estes resultados. Isto se deve ao fato de que em altas temperaturas, estas fases secundárias voltam a reaparecer devido a decomposição das fases 2212 e 2223 na faixa de temperatura destes picos (STROBEL et al., 1990).

Para as amostras com substituição de Gd, as Figuras 80 e 81 apresentam as curvas de TG e DTG, respectivamente. Novamente são colocados os dados da amostra La(0) para comparação. Entre 30°C e 200°C, todas as amostras sofreram perda de massa, assim como as outras analisadas. Há uma evolução térmica similar entre as diferentes amostras, como pode ser observado no gráfico da DTG, na Figura 79.

Figura 80: Gráfico de TG da amostra La(0) e as amostras com substituição de Gd em sítios de Sr e Ca.



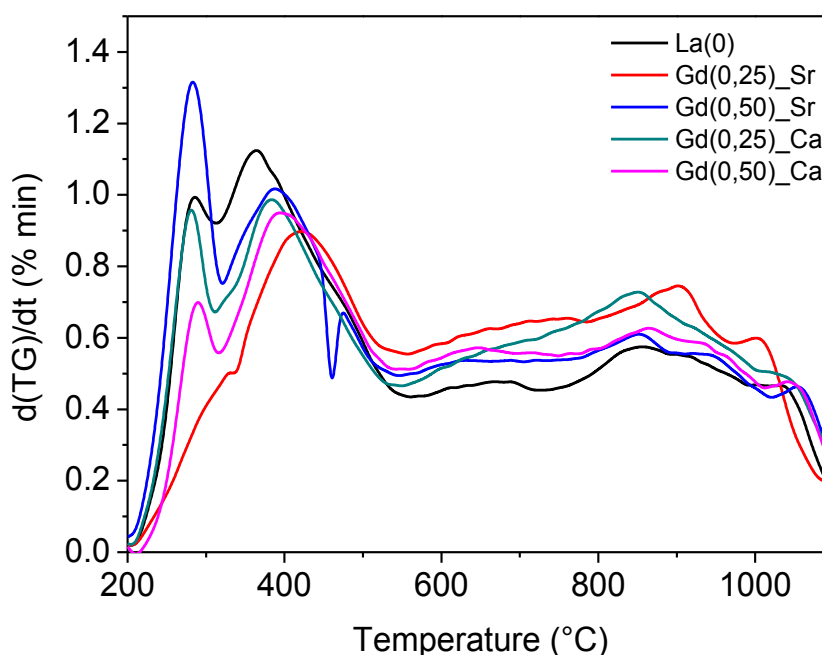
Fonte: Próprio autor.

Os dois primeiros picos, entre 200°C e 560°C, assim como em La(0), estão associados à eliminação de compostos orgânicos e à degradação do polímero (RAO et al., 1993). Observa-se que existe um deslocamento dos picos para maiores

valores de temperatura; isto sugere alterações na estabilidade térmica do material com a inserção de substituintes, como pode ser observado na Figura 81.

No fim do processo, é verificada uma perda de massa de 51,24%, 51,41%, 54,99%, 54,36% e 50,58% para La(0), Gd(0,25)_Sr, Gd(0,50)_Sr, Gd(0,25)_Ca e Gd(0,50)_Ca, respectivamente.

Figura 81: Gráfico de DTG da amostra La(0) e as amostras com substituição com Gd em sítios de Sr e Ca.



Fonte: Próprio autor.

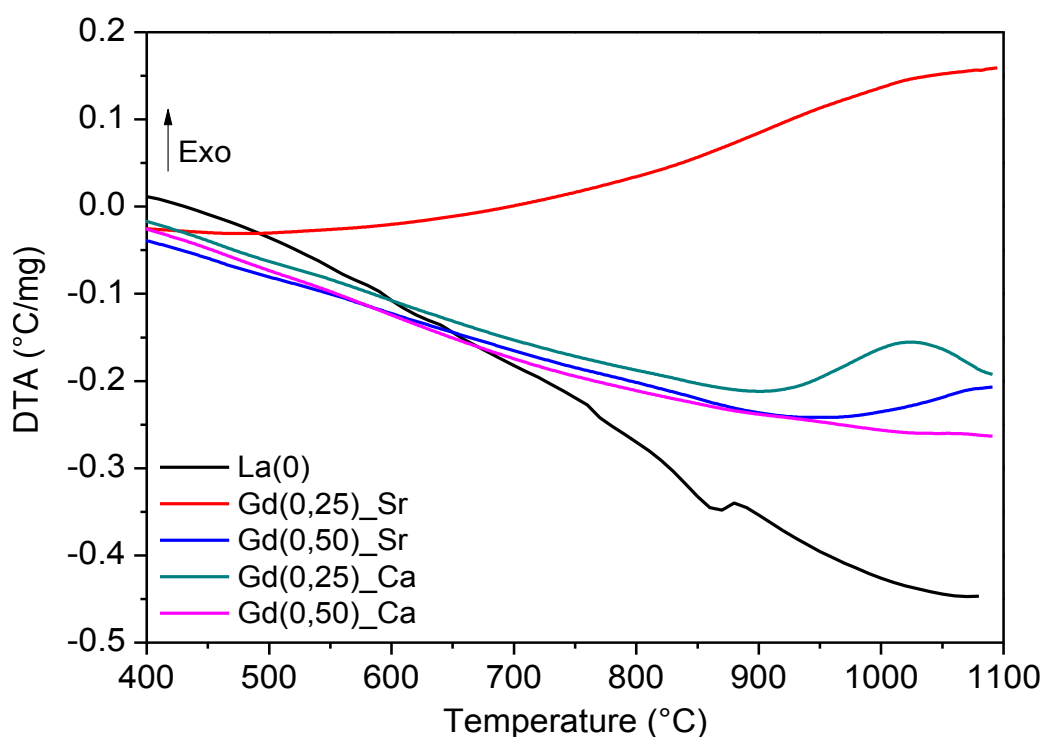
Na Figura 82, nota-se que há a presença de picos nas mesmas faixas de temperaturas presentes nas amostras com substituição de La. Estas temperaturas também estão associadas às faixas de decomposições térmicas deste sistema supercondutor. Nesta figura é apresentado o gráfico da DTA e da derivada da curva de DTA, Figura 82 e Figura 83, respectivamente.

O pico entre 370°C e 450°C pode ser atribuído à cristalização da fase 2201, além da degradação do polímero e eliminação de compostos orgânicos nesta faixa de temperaturas. Este pico é bem mais pronunciado nas amostras com altas composições de substituintes ($x = 0,50$ mol/g). O pico em aproximadamente 508°C, está relacionado ao crescimento das fases secundárias Ca_2CuO_3 (MASSALKER et al., 1993), Ca_2PbO_4 e CuO (WONG-NG; FREIMAN, 1994). Para as amostras com

substituintes, os picos se tornam mais largos, o que pode ser verificado para Gd(0,50)_Sr e Gd(0,50)_Ca.

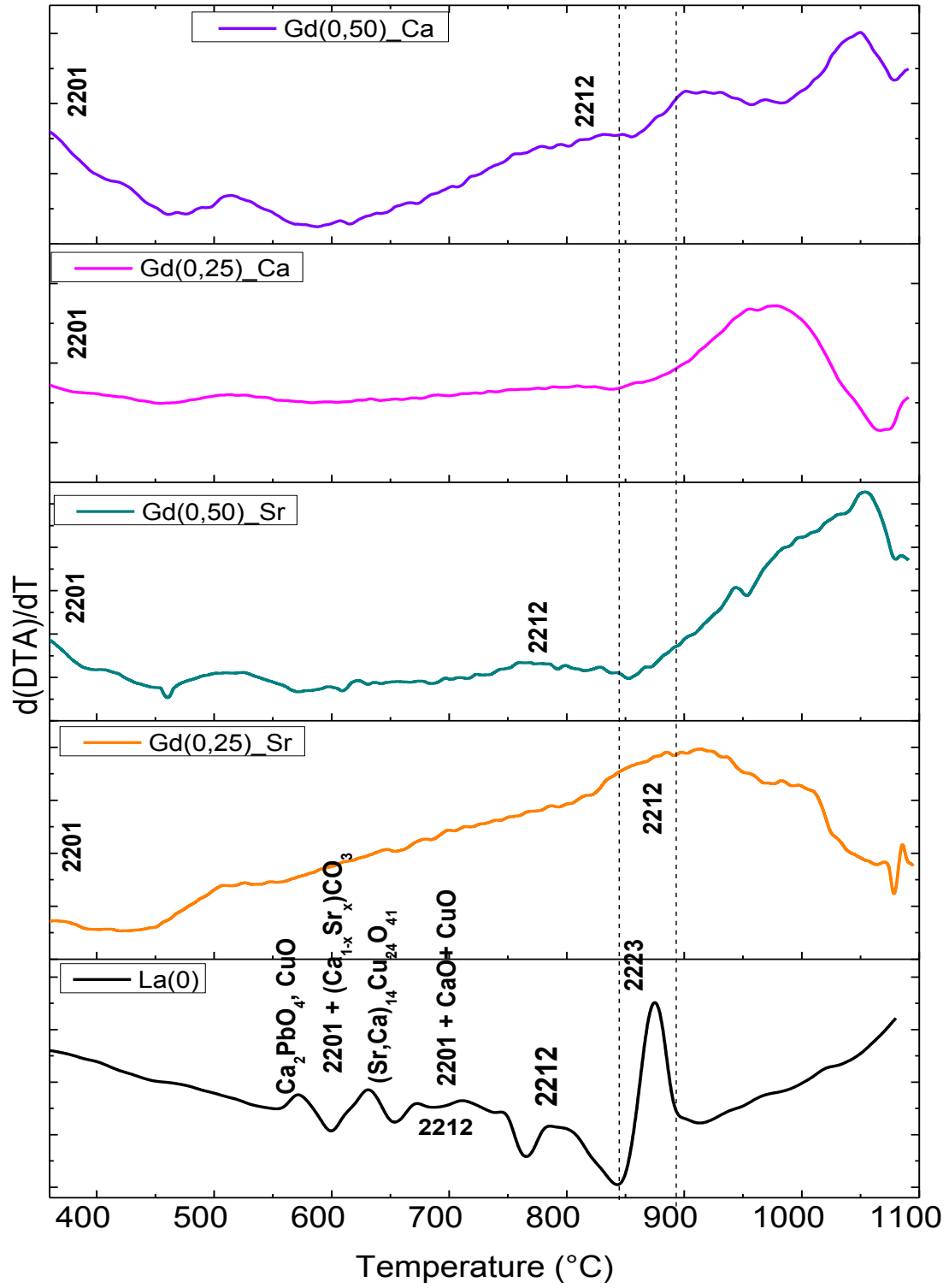
Os picos que estão bem definidos na faixa de 600°C a 820°C em La(0), são de difícil observação nas amostras Gd(0,25)_Sr e Gd(0,50)_Ca, porém as curvas de DTG sugerem que há decomposições e a presença de compostos formados nesta faixa de temperaturas. Esta também está associada à cristalização de 2201 + $\text{Ca}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{CO}_3$ (600°C - 700°C), $(\text{Sr,Ca})_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ ($\approx 700^\circ\text{C}$), 2201 + CaO + CuO para iniciar a formação da fase 2212 em pequena quantidade em 730°C estando presente em grande quantidade em 824°C (BALCI et al., 2001; WONG-NG; FREIMAN, 1994).

Figura 82: (a) Gráfico da DTA da amostra La(0) e as amostras com substituição com Gd em sítios de Sr e Ca.



Fonte: Próprio autor.

Figura 83: Gráfico da derivada da curva de DTA da amostra La(0) e as amostras com substituição com Gd em sítios de Sr e Ca.



Fonte: Próprio autor.

Entre 800°C e 1100°C, assim como nas amostras com substituição de La, é a região onde se observa as maiores alterações. As amostras Gd(0,25)_Sr, Gd(0,5)_Sr, Gd(0,25)_Ca e Gd(0,50)_Ca apresentaram um deslocamento do pico na faixa de 845°C - 896°C (La(0)) para a faixa de temperaturas entre 821°C - 970°C, 853°C - 952°C e 855°C - 958°C, respectivamente. Isto indica que as temperaturas para a formação da fase 2223 são deslocadas para valores maiores. Estes picos de altas temperaturas para amostras sem substituição estão relacionados à decomposição das fases supercondutoras e à formação de fases secundárias e a fase 2201 (BIGANSOLI, 2005; STROBEL *et al.* 1990). Estas amostras, comparadas com aquelas com substituição com La, apresentaram estes picos em faixas de temperaturas bem maiores, indicando que o Gd afeta de forma mais efetiva a estabilidade de formação de fases, principalmente em altas composições nominais, para $x > 0,25$ mol/g.

Os resultados de DRX para estas amostras indicaram a presença da fase 2212 em maior quantidade para tratamentos térmicos de 855°C/100h, e indícios da presença da fase 2201 e fases secundárias que são resultados da degradação das fases de maior T_c . A amostra Gd(0,25)_Ca apresentou o DTA com pico exotérmico bem definido acima de 845°C, indicando um processo de cristalização.

Logo, podemos concluir das análises térmicas, que a substituição química, tanto com La quanto com Gd, não favorece a formação da fase 2223. Tais substituições provocam um deslocamento das temperaturas de formação da fase 2223 e da temperatura de *melting* dos materiais para valores maiores com relação à amostra sem substituinte. Em altas temperaturas, a formação de fases secundárias e fase 2201 (formadas pela decomposição das fases de maiores T_c) são favorecidas. Assim, o aumento da temperatura de tratamento térmico se mostra viável para concentrações de até $x = 0,50$ mol/g, pois estas ainda mostram evidências de formação de fases de alta T_c .

6 CONCLUSÃO

Podemos concluir neste trabalho que foi possível obter amostras com a presença majoritária da fase 2223 para amostras sem substituinte (La(0)), sendo T_c^{onset} desta em torno de 118K. O tratamento térmico mais viável para a obtenção de fases de alta T_c foi o de 855°C/100h, tanto para as amostras sem substituintes, que mostram uma transição de fase característica da fase 2223 apenas, quanto para aquelas com substituintes. Nestas últimas, foram obtidas melhoras em suas propriedades de supercondução, apresentando T_c associadas à fase 2212 para pequenas concentrações de substituintes, isto é, $x = 0,25$ e $0,50$ mol/g, como foi o caso das amostras Gd(0,25)_Ca_845°C/68h e Gd(0,25)_Ca_855°C/100h, que apresentaram valores de J_c superiores a amostra La(0)_855°C/100h. Assim, observou-se nas amostras com substituinte, uma diminuição da concentração dos portadores de carga por íon de Cu quando comparadas com as amostras sem substituintes e melhores propriedades morfológicas.

Os resultados indicaram que a substituição de Sr por La, ou de Sr/Ca por Gd, ocasiona uma degradação das propriedades de supercondução com o aumento de substituintes, isso, para todos os tratamentos térmicos estudados. Contudo, analisando individualmente as amostras, estas sofrem melhorias (com relação às propriedades supercondutoras) com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Vale ressaltar, que este aumento de temperatura é tão efetivo quanto menor é a concentração de substituinte.

Os difratogramas indicaram que o La e o Gd foram incorporados à estrutura cristalina do material. As microestruturas se mostraram sensíveis à inserção destes substituintes, ocasionando variações no parâmetro de rede c que são causadas por alterações nos comprimentos de ligação dos planos de CuO_2 e, também, às variações na concentração de cargas dos planos de Bi-O. Isto leva a uma diminuição da repulsão entre os planos de Bi-O e, também, diminui os parâmetros de rede a e b que estão associados à mudanças nos comprimentos de ligação dos planos de CuO_2 .

No caso das caracterizações morfológicas, elas indicaram que amostras com substituintes apresentam uma degradação das suas propriedades microestruturais. Verificou-se a diminuição do tamanho dos grãos e uma menor conectividade entre eles, o que sugere maior porosidade com o aumento da concentração de

substituinte. Foi observado que as propriedades morfológicas destas amostras, tratadas a 855°C/100h, sofreram algumas alterações, sugerindo que o aumento da temperatura de tratamento térmico destas pode melhorar o crescimento e a conectividade dos grãos.

Um dos grandes resultados deste estudo foi mostrar que os processos de substituição alteram drasticamente as temperaturas de tratamento térmico que tais amostras precisam para que as fases supercondutoras com melhores características sejam formadas. Tal conclusão é reforçada pelos resultados de DTA. Estes mostraram que nas amostras com substituintes, a estabilidade térmica é alterada. Consequentemente, para se obter resultados próximos aos das amostras sem substituição, são necessários tratamentos térmicos em temperaturas relativamente maiores. Um forte indicativo disso foi a ocorrência de uma fusão parcial do material somente na amostra sem substituinte, tal como pode ser verificado, nos DRX ou mesmo nas micrografias de MEV.

As mudanças nos difratogramas das amostras de acordo com o tratamento térmico levam a reforçar que aquelas sem substituição são sensíveis ao tratamento empregado. Contudo, as amostras com substituintes sofrem pequenas alterações com o aumento da concentração de substituintes, e melhoras em suas propriedades de supercondução e microestruturais, que só são possíveis, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Estas alterações também podem ser verificadas nas análises das curvas de DTA.

A análise química mostrou pequenas variações na composição nominal das amostras estudadas. Essas medidas também indicaram que tanto o La, quanto o Gd, ocuparam os sítios visados. Todas as amostras apresentaram excesso de Ca e relativa diminuição de Cu, o que pode estar associado à presença de fases secundárias, tais como o Ca_2PbO_4 , compostos de Ca-Cu-O e Sr-Ca-Cu-O. De acordo com os trabalhos de Toledano *et al.* (1995), o excesso de Ca é o motivo mais adequado que pode explicar a boa formação da fase 2223 na amostra La(0), e também, o processo de fusão parcial. Ressaltando que o excesso de Ca leva à uma diminuição da temperatura de fusão entre 15 e 20°C.

Desta forma, concluímos que, para se ter boas características supercondutoras em amostras com substituições químicas são necessários estudos prévios relativos a diferentes temperaturas de tratamentos térmicos. O aumento

dessas temperaturas resultou em melhorias em várias propriedades das amostras, como aumento de T_c , de J_c , melhora da conectividade entre os grãos entre outras. Vale ressaltar que o estudo de amostras com substituintes são relevantes, pois como demonstrado neste trabalho, algumas propriedades destes sistemas são melhoradas para pequenas composições nominais quando comparadas ao material sem substituinte. Isto ocorreu para as amostras Gd(0,25)_Ca_845°C/68h e Gd(0,25)_Ca_855°C/100h, as quais que apresentaram valores de J_c maiores do que os da amostra sem substituição química, assim como valores de T_c dentro dos valores característicos dos sistema BSCCO.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros seria a ampliação da análise das propriedades deste sistema supercondutor com substituintes visando informações a respeito da estrutura química e física por meio da Espectroscopia Raman. As medidas de Espalhamento Raman identificam os diferentes modos vibracionais e a mobilidade dos átomos de oxigênio nestes materiais, já que estes desempenham um papel importante nestes materiais. Além disso, tal técnica pode evidenciar a influência do substituinte na estrutura cristalina do material. Isto poderá contribuir, de sobremaneira, para as pesquisas visando este sistema supercondutor, já que, a identificação dos modos vibracionais nestes materiais, ainda gera muitas controvérsias. Também destacamos que medidas de susceptibilidade magnética e magnetização, são de fundamental importância no estudo de materiais supercondutores e, sendo possível, é desejável que estudos com tais técnicas sejam realizadas. Essas técnicas de magnetometria são essenciais para se obter informações sobre a densidade de corrente crítica inter e intragranulares e as temperaturas de transição de forma global, já que as medidas elétricas podem se restringir apenas à superfície das amostras.

Outro estudo que pode ser realizado é o de ampliar a faixa de tratamento térmico destas amostras e mesmo trabalhar com dopantes em concentrações menores, entre $x = 0$ e 0.25 .

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M. M.; ABASS, L. K.; SALMAN, U. Influences of sintering time on the T_c of $Bi_{2-x}Cu_xPb_{0,3}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ high temperature superconductors. **Energy Procedia**, Amsterdam, v. 18, p. 215-224, 2012.
- AKSAN, M. A.; YAKINCI, M. E. Synthesis and characterization of Er-substituted Bi-2223 HT_C glass ceramic superconductors. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 385, n. 1-2, p.33-43, 2004.
- AKSAN, M. A.; ALTIN, S.; BALCI, Y.; YAKINCI, M. A. Structural characterization and transport properties of the HT_C $Bi_2Sr_2(Ca, Cd)Cu_2O_{8+\delta}$ glass ceramic rods. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 106, n. 2-3, p.428-436, 2007.
- ANIS-UR-REHMAN, M.; MAQSOOD, A. Study of the thermal behavior of Bi(Pb)Sr(Ba)-2223 high- T_c granular superconductors. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 418, n. 3-4, p.121-130, 2005.
- ANIS-UR-REHMAN, M.; MUBEEN, M. Synthesis and enhancement of current densities in cerium doped Bi(Pb)Sr(Ba)-2223 high T_C superconductor. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 162, n. 19-20, p.1769-1774, 2012.
- AMARAL, D. **Otimização das condições de síntese de amostras cerâmicas do composto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ através do Método Pechini para preparação de amostras cerâmicas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$** . 2007. 84 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007.
- ARENS, P. L. **A study on the differential thermal analysis of clays and clays minerals**. [S. l.]: The Hague, 1951.
- ARSLAN, A.; KORALAY, H.; ÇAVDAR, S; GÜNEN, A. Crystallization kinetic studies on $Bi_{1,75}Pb_{0,25}Sr_2Ca_2Cu_{3-x}Sn_xO_8$ glass-ceramic by using non-isothermal technique. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 358, n. 9, p.1190-1195, 2012.
- BIGANSOLLI, A.R. **Avaliação da influência dos perfis de tratamento térmico na síntese, orientação cristalográfica e texturização de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (Bi-2212)**. 2005. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.
- BIJU, A.; GURUSWAMY, P.; SYAMAPRASAD, U. Influence of Pb on structural and superconducting properties of rare earth modified $Bi_2Sr_2CaCu_2O_y$. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, n. 466, p.23-28, 2007.
- BIJU, A; VINOD, K; ALOYSIUS, R.P.; SYAMAPRASAD, U. Improved superconducting properties by La addition in (Bi,Pb)-2212 bulk superconductor. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 431, n. 1-2, p.49-55, 2007.

BIJU, A.; KUMAR, R.G. A.; ALOYSIUS, R. P.; SYAMAPRASAD, U. Structural and superconducting properties of $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{1,1}\text{Cu}_{2,1}\text{O}_y$ system. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 449, n. 2, p.109-115, 2006.

BIJU, A.; ALOYSIUS, R. P.; SYAMAPRASAD, U. Enhanced critical current density in Gd-added (Bi,Pb)-2212 bulk superconductor. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 18, p.1454-1459, 2005.

BOORSE, H. Some Experimental Aspects of Superconductivity. **Annual meeting AAPT**. New York, 1958. Disponível em: <sites.fas.harvard.edu/~phys191r/References/e2/boorse1958.pdf>. Acesso: 10 mar. 2015.

BUCKEL, R; KLEINER, R. **Superconductivity: fundamentals and applications**. 2. ed. rev. ampl. Spokane: Wiley-VCH, 2004.

BALCI, Y.; CEYLAN, M.; YAKINCI, M.E. An investigation on the activation energy and the enthalpy of the primary crystallization of glass-ceramic Bi-rich BSCCO HT_c superconductors. **Materials Science and Engineering B**, New York, v. 86, n. 1, p. 83-91, 2001.

BHATTACHARYA, R. N.; PARANTHAMAN, M. P. **High temperature superconductivity**. Spokane: Wiley-VCH, 2010.

BINDELL, J.B. **Encyclopedia of materials characterization surfaces, interfaces, thin films: sem scanning electron microscopy**. New York: Butterworth-Heinemann, 1992.

BLEICHER, L.; SASAKI, J.M. **Introdução à difração de raios-x em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000. Disponível em:<<http://www.raiosx.ufc.br/site/wp-content/uploads/downloads/2013/01/apostila.pdf>>. Acesso em: 01 abr. 2014.

BRIGGS, A.; BELAMY, B. A.; DENTON, I.E.; PERKS, J. M. Preparation of single phase bismuth-based 2212 and 2223 superconducting oxides and quantitative x-ray diffraction analysis of 2212 and 2223 phase mixtures. **Journal of the Less-Common Metals**, Amsterdam, v. 164-165, p. 559-567, 1990.

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

CHEN, F. H.; KOO, H. S.; TSENG, T. Y.; LIU, R. S.; WU, P. T. Preparation of high- T_c superconducting oxide in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system by oxalate gel processing. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 8, n. 6,7, p. 228-232, 1989.

CHEN, F.H.; KOO,H.S.; WU, S.C.; TSENG, T.Y. Characteristics of the High- T_c superconducting Bi-Pb-Sr-Ca-Cu oxides derived from an ethylenediaminetetraacetic acid precursor. **Journal American Ceramic Society**, Malden, v. 75, p. 96-102, 1992.

CHEN, F.H.; KOO, H.S.; WU, S.C.; TSENG, T.Y. Copper valency of superconducting phases in the Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 197, n. 1-2, p.151-156, 1992.

CHEN, X. H. Effects of Doping on phonon Raman scattering in the Bi-based 2212 system. **Physical Review B**, College Park, v. 58, n. 9, p.5868-5872, 1998.

CONSTANTINESCU, F.; HOLIASTOU, M.; NIARCHOS, D.; NICOLAIDES, G. K.; VASILIU, F.; BUNESCU, C.; ALDICA, G. Relation of starting precursors to the resulting high- T_C phases in the Pb and Sb doped Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Journal Materials Research**, New York, v. 9, n. 2, p. 292-296, 1994.

CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-ray Diffraction**. 3. ed. Massschusetts: Addison-Wesley, 2001.

CYROT, M. Theory of Ginzburg-Landau for superconductors. **Reports Progress Physics**, Bristol, n. 36, p.103-158, 1973.

DOI, T. **Chemical processing of ceramics**: synthesis and processing of high-temperatura superconductors. 2. ed. New York: Taylor and Francis, 2005.

EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica**: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas. Rio de Janeiro: Campus, 1979.

EKIN, J.W. **Experimental techniques for low temperature measurements: critical-current measurements**. 4. ed. Oxford: Oxford University, 2011.

FIGUEIRA, P.; PRONTO, A. G.; VILHENA, N.; PINA, J. M. Electric and magnetic properties measurement and analysis of a conventional and a superconducting power transformer. **Journal of Physics: Conference Series**, Bristol, 507, p. 1-4, 2014. Doi:10.1088/1742-6596/507/3/032015.

FREITAS, O. J. **Propriedades físicas do supercondutor MgB_2** . 115 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2005.

FUJITA, S.; GODOY, S. **Theory of high temperature superconductivity**. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001.

GAUDÉ, J.; PEÑA, O.; CALVARIN, G.; CAREL, C. Na alternative route to the preparation of the superconductor $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_8$. **Materials Letter**, Amsterdam, v.11, n. 10, p. 10-12, 1991.

GARNIER, V.; CAILLARD, R.; DESGARDIN, G. $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$ ceramic synthesized using a polymer matrix method. **Journal of the European Ceramic Society**, London, n. 21, p. 1139-1142, 2001.

GEISS, R. H. **Encyclopedia of materials characterization surfaces, interfaces, thin films**: EDS Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy. New York: Butterworth-Heinemann, 1992.

GINZBURG, V. L.; ANDRYUSHIN, E. A. **Superconductivity**. 6. ed. New York: World Scientific, 2004.

GOODRICH, L. F; BRAY, S. L. High T_c superconductors and critical current measurement. **Cryogenics**, Kidlington, v. 30, n. 8, p. 667-677, 1990.

GRITZNER, G.; BERNHARD, K. $Pb_{0,3}Bi_{1,7}Ca_xSr_{4-x}Cu_3O_y$ and $Pb_{0,4}Bi_{1,6}Ca_xSr_{4-x}Cu_3O_y$ superconductors from coprecipitated oxalate precursors. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 181, n. 1-3, p. 201-205, 1991.

GUL, I. H. et al. Effect of vanadium and barium on the Bi-based (2223) superconductors. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 432, n. 1-2, p. 71-80, 2005.

HALIM, S. A.; KHAWALDEH, S. A.; MOHAMED, S. B.; AZHAN, H. Superconducting properties of $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_2Cu_3O_y$ system derived via sol-gel and solid state routes. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 61, n. 3, p.251-259, 1999.

HIRIUCHI, S.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E. **Bismuth-based high temperature superconductors: Crystal Structure**. Paris: Marcel Dekker, 1996.

HOFFMAN LAB. **Iron pnictide superconductors**. [S. l.], 2013. Disponível em: <<http://hoffman.physics.harvard.edu/materials/Pnictides.php>>. Acesso em: 01 nov. 2013.

IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz Editorial, 2004.

IQBAL, M. J.; MEHMOOD, R. Improvement in high- T_C phase formation in (thallium-antimony) doped bismuth-based superconducting materials. **Journals of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 477, n. 1, p.386-390, 2009.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Chemical analysis introduction to x-ray powder diffractometry**. New York: Wiley&Sons, 1996.

JEREMIE, A.; FLÜKIGER, R. Similarities in Bi,Pb(2223) formation starting from different precursors. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, n. 267, n. 1-2, p. 10-18, 1996.

JÉROME, D. The development of organic conductors: organic superconductors. **Solid State Sciences**, Amsterdam, v. 10, p. 1692-1700, 2008.

JONES, H.; JENKINS, R.G. **High-Temperature superconducting materials science and engineering**: transport critical currents. Amsterdam: Elsevier, 1995.

KHALIL, S. M. Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 62, n. 1-2, p. 457-466, 2001.

KHARE, N. **Handbook of high-temperature superconductor electronics: introduction to high-temperature superconductors**. Paris: Marcel Dekker, 2003.

KAKIHANA, M. Sol-gel preparation of High Temperature Superconducting Oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, New York n. 7, p. 7-55, 1996.

KIM, S. H.; KIM, Y. Y.; LEE, S. L.; KIM, K. H. Thermodynamic study of the effects of Pb-addition on the formation of the 2223 phase in the Bi-based superconductor system. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 196, n. 1-2, p.27-33, 1992.

KITAGUCHI, H.; DOI, I. Formation of Bi,Pb-2223 and microstructural evolution in Pb-Ca-Cu deposited Bi-2212(001) single crystal by heat treatment. **Physics Procedia**, Tokyo, v. 45, p. 69-72, 2013.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KORALAY, H.; CAVDAR, S.; AKSAN, M.A. Kinetics of non-isothermal crystallization of $\text{Bi}_3\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{3-x}\text{Sn}_x\text{O}_{10+\delta}$ glass-ceramics. **Physica B**, Amsterdam, v. 405, p. 4801-4805, 2010.

KUMAR, J.; SHARMA, D.; AHLUWALIA, P.K.; AWANA, V.P.S. Enhanced superconducting performance of melt quenched $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) superconductor. **Materials Chemistry and Physics**, Lausanne, v. 139, p. 681-688, 2013.

LEE, W-H.; KONDO, H.; HOSONO, H.; ABE, Y. Superconducting $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ Glass-Ceramics with Different Melting Histories. **Journal Japanese Appl. Physics**, Tokyo, v. 32, p. 1082-1090, 1993.

LEBED, A. **The physics of organic superconductors and conductors**. New York: Springer Series in Materials Science, 2008.

LESSING, P.A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, v. 68, n.5, p. 1002-1007, 1989.

LIU, M. L.; WANG, D. S. Preparation of LA1-ZSRZCO1-YFEYO3-X thin-films, membranes, and coatings on dense and porous substrates. **Journal of Materials Research**, New York, v. 10, n. 12, p. 3210-3221, 1995.

MACHADO, K. D. **Teoria do eletromagnetismo**. 2. ed. Ponta Grossa: UEPG, 2005. 2 v.

MACKENZIE, R.C. Nomenclature in thermal analysis. **Thermochimica Acta**, Amsterdam, v. 28, p. 1-6, 1979.

MAEDA, H. **Bismuth-based high temperature superconductors: Discovery and Progress in Bi-based oxide high- T_c superconductors**, Schlieren: CRC, 1996.

MAEDA, H.; TAGANO, K. (Ed.). **Bismuth-based high-temperature superconductors**. New York: Library Of Congress Cataloging-in-publication Data, 1996.

MAKSIMOV, E. G. About Ginzburg-Landau, and a bit about others. **Physics Uspekhi**, London, v. 53, n. 11, p. 1185-1190, 2010.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1997. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 01 abr. 2014.

MAJEWSKI, P. J. **Bismuth-based high temperature superconductors: Phase Equilibria and Crystal Chemistry of the High-Temperature Superconducting Compounds of the System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$** . Schlieren: CRC, 1996.

MARCONI, D.; LING, C.; POP, A.V. The influence of the pelletization pressure on normal and superconducting properties of (Bi,Pb):2223 bulk system. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 579, p. 355-359, 2013.

MARINKOVIC, B. H.; XIA, S. K.; SERRA, E. T.; RIZZO, F. Influence of processing parameters of partial-melting process on phase assemblage, microstructure and superconducting properties of Bi-2212 bulk materials. **Materials Chemistry and Physics**, v. 91, n. 2-3, p. 301-312, 2005.

MARTINEZ, L. G. **Estudo da estrutura cristalina do composto supercondutor $\text{Hg}_{1-x}\text{Re}_x\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ - Hg, Re-1223**. 2005, 140 f. Tese (Doutorado) – Tecnologia Nuclear-Materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo-SP, 2005.

MASSALKER, Y.; SEMBIRA, A.N.; BARAM, J.C. Characterization of superconducting BiSrCaCuO (2212 and 2223) from amorphous plates by splat quenching. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 209, n. 1-3, p. 295-299, 1993.

MATHEIS, D. P.; SNYDER, R. L. The crystal structures and powder diffraction patterns of the bismuth and thallium ruddlesden-popper copper oxide superconductors. **Powder Diffraction**, New York, v. 5, n. 1, p. 08-25, 1990.

MATSUMOTO, K. **High Temperature Superconductors: General Theory of High- T_c Superconductors**. Weinheim: WILEY-VCH, 2010.

MOTA, M. **Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica**. 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Departamento de Física, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Altliber, 2009.

MURALIDHAR, M.; SATYAVATHI, S.; HARI BABU, V.; PENA, O.; SERGENT, M. Effect of Ca_2PbO_4 on the formation of the (2223) phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system. **Materials Science and Engineering: B**, Amsterdam, v. 20, n. 3, p. 312-317, 1993.

NAKAMURA, Y.; SHIOIRI, T.; KURIHARA, C.; MACHIDA, T.; INADA, R.; OOTA, A. Effect of phase assemblage of precursor on the fabrication process and properties of Bi-2223 tape sheathed with Ag-alloy. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 468, n. 15-20, p.1760-1763, 2008.

NILSSON, A.; GRUNER, W.; ACKER, J.; WETZIG, K. Critical aspects on preparation of the Bi-2223 glassy precursor by mel-process. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 354, n. 10-11, p. 839-847, 2008.

NILSSON, A.; GRUNER, W.; ACKER, J.; WETZIG, K. Glass-ceramic route of BSCCO superconductors- Fabrication of amorphous precursor. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 460-462, p.1331-1332, 2007.

NILSSON, A. **BSCCO superconductors processed by the glass-ceramic route: Critical aspects of process, Crystallization and incorporation of oxygen, Composition dependence on phase formation**. 2009. 130 f. Dissertation (Doctorate) - Techn Univ., Dresden, 2009. Disponível em: <http://www.qucosa.de/fileadmin/data/qucosa/documents/2457/Dissertation_A.Nilsson.pdf> . Acesso em: 16 abr. 2014.

NOBELPRIZE.ORG. **Sir Venkata Raman**: biographical. [S. l.], 2014. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1930/raman-bio.html>. Acesso em: 12 jan. 2014.

OWENS, F. J.; POOLE JUNIOR, C. P. **The new superconductors**. New York: Plenum, 1996.

PADAM, G. K.; TRIPATHI, R. B.; SHARMA, M.; SURI, D. K.; RAO, S. U. M.; NAGPAL, K. C.; DAS, B. K. Transformation of 2212 to 2223 phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Solid State Communications**, Oxford, v. 80, n. 4, p. 271-275, 1991.

PANDEY, D.; MAHESH, R.; TIWARI, V.S.; SINGH, A.K.; KAK, S.K. Zero Resistivity at 122K in Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O system. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 75, n. 6, p. 499-502, 1990.

PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**: U.S. Patent n.3.330.697. [S. l.: s. n.], 1967.

PENG, Z. C.; 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, 1998.

PEROVSKITA: estruturas ferroelétricas. [S.l.: s.n.], 2008. Disponível em: <<http://ferroeletricos.com/perovskita.html>>. Acesso em: 06 jul. 2010.

PRESLAND, M. R.; TALLON, J. L.; BUCKLEY, R. G.; LIU, R. S.; FLOWER, N. E. General trends in oxygen stoichiometry effects on T_c in Bi and Tl superconductors. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 176, n. 1-3, p. 95-105, 1991.

PIGNON, B.; AUTRET-LAMBERT, RUYTER, A.; DECOURT, R.; BASSAT, J.M.; MONOT-LAFFEZ, I.; AMMOR, L. Study of the yttrium and zinc substitutions effects in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ compounds by transport measurements. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, n. 468, n. 11-12, p. 865-871, 2008.

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

QURESHI, A. H.; ARSHAD, M.; DURRANI, S. K.; WAQAS, H. Impact of Pb substitution on the formation of high T_c superconducting phase in BSCCO system derived through sol-gel process. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapest, v. 94, n. 1, p. 175-180, 2008.

RAO, C. N. R.; NAGARAJAN, R.; VIJAYARAGHAVAN, R. Synthesis of cuprate superconductors. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 6, n. 1, p. 1-22, 1993.

ROCHA, R. A. **Obtenção e caracterização de eletrólitos sólidos de céria-gadolínia**. 2001. 104 f. Dissertação (Mestrado Tecnologia Nuclear - Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

RODRIGES, V. **Efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema supercondutor BSCCO com elemento terra rara**. 2011. 74 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2011.

RONG, L.; XIANHUI, C.; ZUYAO, C.; YITAI, Q. Principal factors on T_{ce} in pure Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 72, n. 12, p. 1173-1176, 1989.

SALEH, S.A. Studies on sintering effect on the structural and transport properties of (2223) phase. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 444, n. 1-2, p. 40-44, 2006.

SANGEETHA, M.; NAGABHUSHANAM, M.; HARI BABU, V.; BENIERE, F.; PENA, O. Metal-insulator transition in $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ solid solutions. **Materials Science And Engineering B**, New York, v. 58, n. 3, p.258-262, 1999.

SARUN, P. M.; VINU, S.; SHABNA, R.; BIJU, A.; SYAMAPRASAD, U. Microstructural and superconducting properties of Yb-substituted (Bi-Pb)-2212 superconductor sintered at different temperatures. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 472, n. 1-2, p. 13-17, 2009.

SASTRY, P. V. P. S. S.; YAKHMI, J. V.; IYER, R. M. Superconducting behavior of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Sb}_{0.1}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{2.8}\text{O}_x$. **Solid State Communications**, Kidlington, v. 71, n. 11, p. 935-938, 1989.

SATO, K.; KOBAYASHI, S.; NAKASHIMA, T. Present status and future perspective of bismuth-based high-temperature superconducting wires realizing application systems. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 51, n. 1R, p. 01-13, 2012. Doi: 10.1143/JJAP.51.010006.

SHABNA, R.; SARUN, P. M.; VINU, S.; SYAMAPRASAD, U. Structural and electrical properties of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_{8+\delta}$ system across the metal to insulator transition. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, n. 481, p. 797-801, 2009.

SEDKY, A. On the influence of rare-earth substitution for Ca in $\text{Bi(Pb)}:2212$ superconducting system. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 468, n. 14, p. 1041-1046, 2008.

SEDKY, A. The impact of Y substitution on the 110K high T_c phase in a $\text{Bi(Pb)}:2223$ superconductor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 70, n. 2, p. 483-488, 2009.

SEDKY, A.; AL-BATTAT, W. Effect of Y substitution at Ca site on structural and superconducting properties of Bi-2212 superconductor. **Physica B: Condensed Matter**, n. 410, p. 227-232, 2013.

SOUZA, E.J. **Fabricação e caracterização de fios supercondutores do sistema BSCCO pelo método Power-In-Tube (PIT)**. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, 2011.

SPAGNOL, P. D.; VARELA, J. A.; BERTOCHI, M. A. Z.; ESTOJANOVIC, B. D.; TEBCHERANI, S. M. Effect of precursor solution on the formation of perovskite phase of $\text{Pb(Mg-1/Nb-3(2/3))O-3}$ thin films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 410, n. 1-2, p. 177-182, 2002.

SUPERCONDUCTORS.ORG. Atypical superconductors and the future. [S. l], 2013. Disponível em: <<http://www.superconductors.org/atypical.htm#boro>>. Acesso: 01 dez. 2013.

STROBEL, P.; FOURNIER, T. Phase diagram studies in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 10, n. 7, p. 519-525, 1990.

SUN, Y.; OH, I.; LEE, L.Y. Synthesis of high purity 110K phase in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O superconductor by the sol-gel method. **Korean J. of Chem. Eng.**, Washington, v. 14, n. 1, p. 59-63, 1997.

SUN, J.; WATANABE, H.; HAMABE, M.; KAWAHARA, T.; YAMAGUCHI, S. Critical current measurement of HTS tape relating with cable structure for a DC

power cable. **Journal of Physics: Conference Series**, Bristol, v. 507, p. 01-04, 2014. Doi: 10.1088/1742-6596/507/2/022038.

TAGHIPOUR, J.; ABBASI, H.; SEDGHI, H. The effect of Sb substitution on properties of $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ superconductors. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 405, n. 5, p. 1349-1352, 2010.

TAI, L.; LESSING, P. Modified resin-intermediate processing of perovskite powders: part i. optimization of polymeric precursors. **Journal of Material Research**, New York, v. 7, n. 2, p. 502-510, 1992.

TAMPIERI, A.; CELOTTI, G.; LESCA, S.; BEZZI, G.; LA TORRETTA, T. M. G.; MAGNANI, G. Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O (2223) superconductor prepared by improved sol-gel technique. **Journal of the European Ceramic Society**, London, n. 20, p. 119-126, 2000.

TAMPIERI, A.; CELOTTI, G. Bi-2223 bulk superconductor with oriented texture and high transport critical current. **Superconductors Science Technological**, Bristol, v. 13, n. 8, p. 1113-1119, 2000.

TAVARES, P. **Sistemas supercondutores**. Vila Real: UTDA, 2003. Disponível em: <http://home.utad.pt/~ptavares/t_cap2.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2009.

TERZIOGLU, C.; AYDIN, H.; OZTURK, O.; BEKIROGLU, E.; BELENLI, I. The influence of Gd addition on microstructure and transport properties of Bi-2223. **Physica B: Condensed Matter**, Amsterdam, v. 403, n. 19-20, p. 3354-3359, 2008.

TINKHAN, M. **Introduction to Superconductivity**. 2. ed. New York: Dover, 1996.

TSUNETO, T. **Superconductivity and superfluidity**. New York: Cambridge University, 2005.

TOLÉDANO, J. C.; STROBEL, P.; MORIN, D.; SCHNECK, J.; VACQUIER, G.; MONNEREAU, V.; BARNOLE, V.; PRIMOT, J.; FOURNIER, T. Phase diagram of the system $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ - CaCuO_2 above 825°C. **Applied Superconductivity**, Kidlington, v. 1, n. 3-6, p. 581-589, 1993.

TOLÉDANO, J. C.; MORIN, D.; SCHNECK, J.; FAQIR, H.; MONNEREAU, O.; VACQUIER, G.; STROBEL, P.; BARNOLE, V. Stability of the 2223 phase in the lead-substituted bismuth cuprates. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 253, n. 1-2, p. 53-62, 1995.

TONEY, M. F. **Encyclopedia of Materials Characterization Surfaces, Interfaces, Thin Films: XRD X-Ray Diffraction**. New: Butterworth-Heinemann, 1992.

TRONG ON, D.; SATO, O.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K. Change of the critical temperature of high- T_c single (2223) phase Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductors by intercalation process. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Kidlington, v. 60, n. 7, p. 883-890, 1999.

TORSONI, G. B. **Estudo da influência do tratamento térmico em filmes supercondutores, do sistema BSCCO obtido pela técnica de spin-coating**. 2012. 144 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

VEAL, B. W.; CLAUS, H.; DOWNEY, J. W.; PAULIKAS, A. P.; VANDERVOORT, K. G.; PAN, J. S.; LAM, D. J. Preparation and characterization of the 110K superconducting phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O phase. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, v. 156, n. 4, p. 635-640, 1988.

VINU, S.; SARUN, P.M.; SHABNA, R.; BIJU, A.; GURUSWAMY, P.; SYAMAPRASAD, U. Influence of sintering temperature on microstructure, critical current density and pinning potential of superconducting $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{1.8}\text{Dy}_{0.2}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_{8+\delta}$ ceramics. **Solid State Science**, Amsterdam, v. 11, n. 6, p. 1150-1155, 2009.

WONG-NG, W.; COOK, L.P.; JIANG, F.; GREENWOOD, W.; BALACHANDRAN, U.; LANAGAN, M. Subsolidus phase equilibria of coexisting high- T_C Pb-2223 and 2212 superconductors in the (Bi, Pb)-Sr-Ca-Cu-O system under 7,5% O_2 . **Journal of Materials Research**, New York, v. 12, n. 11, p. 2855-2865, 1997.

WONG-NG, W. **Handbook of superconductivity: phase diagrams**. San Diego: Academic, 2000.

WONG-NG, W.; FREIMAN, S. W. High T_C superconducting Bi-Sr-Ca-Cu-O glass ceramics: a review. **Applied Superconductivity**, Kidlington, v. 2, n. 3/4, p.163-180, 1994.

YAKINCI, M. E.; AKSOY, I.; OZDES, A. Crystallisation kinetics for melt quenched $\text{Bi}_{1.4}\text{Tl}_{0.6}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ superconducting glass-ceramic. **Physica C: Superconductivity**, Amsterdam, n. 235-240, p. 959-960, 1994.

YILDIRIM, G. Beginning point of metal to insulator transition for Bi-2223 superconducting matrix doped with Eu nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 578, p. 526-535, 2013.

YAMASHITA, T.; IIYUSHECHKIN, A. Y.; TALBOT, P. Effect of heat treatment and bend strain on the J_c of Ag-sheathed Bi-2212 tape. **Superconductor Science and Technological**, Bristol, v. 13, n. 12, p. 1575-1579, 2000.

YOSHIZAWA, S.; SATOH, M.; HASEYAMA, S. **Bismuth-based high temperature superconductors: Preparation of Precursor Powders**. Schlieren: CRC, 1996.

ZHANG, Z.; ZHOU, F.; LAVERNIA, E.J. On the analysis of grain size in bulk nanocrystalline materials via x-ray diffraction. **Metallurgical and Materials Transactions**, New York, v. 24, n. 6, p.1349-1355, 2003.

ZHU, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, H.; ZHANG, M.; QIU, M.; YUAN, W. Inductance and current distribution analysis of a prototype hts cable. **Journal of Physics: Conference Series**, Bristol, v. 507, p. 01-06, 2014. Doi: 10.1088/1742-6596/507/2/022047.