



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

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**“Efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema
supercondutor BSCCO com elemento terra rara”**

VIVIAN DELMUTE RODRIGUES

Orientador: Prof. Dr. Claudio Luiz Carvalho

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

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP

Março/2011

FICHA CATALOGRÁFICA

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

R696e	<p>Rodrigues, Vivan Delmute. Efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema supercondutor BSCCO com elemento terra rara / Vivian Delmute Rodrigues. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2011. 74 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2011</p> <p>Orientador: Claudio Luiz Carvalho Inclui bibliografia</p> <p>1. Supercondutores – Propriedades elétricas. 2. Sistema supercondutor BSCCO. 3. Dopagem. 4. Temperatura crítica. 5. Altas temperaturas.</p>
-------	---



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

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema supercondutor BSCCO com elemento terra rara

AUTORA: VIVIAN DELMUTE RODRIGUES

ORIENTADOR: Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO

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

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

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

Prof. Dr. CARLOS YUJIRO SHIGUE
Departamento de Engenharia de Materiais / Escola de Engenharia de Lorena - USP

Data da realização: 11 de março de 2011.

"A percepção do desconhecido é a mais fascinante das experiências. O homem que não tem os olhos abertos para o misterioso passará pela vida sem ver nada." (Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me ajudado sempre, principalmente nas horas difíceis da minha vida.

A meus pais (Jair Rodrigues e Aparecida de Fátima Delmute Rodrigues), avó (Encarnação Roldan) e irmão (Douglas Delmute Rodrigues) pela dedicação, compreensão, amizade, carinho, apoio e pelo empenho na minha educação.

A meu orientador Prof. Dr. Claudio Luiz Carvalho, pela dedicação, compreensão e apoio durante todo o desenvolvimento do trabalho, sem o qual não seria possível a sua realização.

A minha grandíssima amiga, irmã de coração Jeane Batista de Carvalho por todos os anos de amizade, dedicação, apoio e carinho; a Jéssica Marta Nunes pela amizade e Edvan Rodrigues pelo carinho e apoio. Também ao Babinha e ao Harry nossos animaizinhos de estimação da República, que sempre nos alegram.

Aos meus grandes e velhos amigos de infância, Nilson Antônio Amadeu, Marcio Fernando Vieira de Almeida, Gisele Marin Matos por todos esses anos de amizade, no qual mesmo longe sempre me apoiaram e deram bons conselhos.

As minhas amigas de caminhada Gisele Aparecida de Souza, Layciane Aparecida Soares, Daiane Freitas, Milena Souza Oliveira e Juliana Jorge.

A todo o Grupo de Desenvolvimento e Aplicação de Materiais (GDAM) por toda a ajuda.

Aos professores doutores Hermes Adolfo de Aquino, Rafael Zadorosny, Jean Richard Dasnoy Marinho e Carlos Yujiro Shigue pelas sugestões e contribuições dadas para este trabalho.

A meus amigos de Graduação e Pós Graduação Diego da Silva Encarnação (Brocha), Ricardo Hidalgo Santin (Lóide), Paulo Vínicus dos Santos Rebeque (Bobby), Danilo Antônio da Silva (Cavalo), João Borges da Silveira, Glauco Garrido Almeida, Gustavo Quereza de Freitas, Élton José de Souza, Alex Otávio Sanches, Lilian Cardoso, Michel Jones da Silva (Pirica), Guilherme Botega Torsoni (Beavis), Alexandre Borges, Osvaldo Morales Morales e todos os outros colegas do programa de pós graduação pelo companheirismo.

Aos técnicos de laboratório Mário Pinto Carneiro Junior, Levi Jacinto Vieira Júnior e Gilberto Antônio de Brito por toda a colaboração e aos funcionários da

Seção Técnica de Pós Graduação, Onilda Naves de Oliveira Akasaki, Rafael Sordi da Silva e Márcia Regina Nagamachi Chaves que de forma indireta também colaboraram para o andamento do trabalho.

Ao Michel Jones da Silva (Pirica) pelas medidas de DRX realizadas.

Ao Guilherme Botega Torsoni pela ajuda nas medidas elétricas iniciais.

Ao senhor Heraldo Gallo (IFSC-USP) pelas medidas de MEV/EDS realizadas.

A CAPES por todo apoio financeiro.

RESUMO

Com a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica na década de 80, as propriedades elétricas desses materiais passaram a ser intensamente estudadas, principalmente por meio do processo de dopagem. Desta forma, este trabalho teve por objetivo estudar os efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema supercondutor BSCCO com fórmula estequiométrica $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, por meio da substituição do elemento terra rara (RE), lantânio (La), em sítios de Sr, onde $0 \leq x \leq 2,0$, em intervalos de 0,5. As soluções precursoras foram preparadas baseadas no método de Pechini, obtendo-se uma resina polimérica submetida a tratamento térmico de 200°C/10h, resultando em um material na forma de pó, o qual foi levado novamente a tratamento térmico entre 400°C a 810°C. Com o pó, foram preparadas pastilhas, submetendo-as a um novo tratamento térmico de 810°C/+31h. Para se conhecer as principais características das amostras, foram feitas a caracterização estrutural por meio da técnica de Difractometria de Raios X (DRX) para todos os tratamentos térmicos realizados; a caracterização elétrica, pelo método de quatro pontas dc; para a caracterização morfológica e química, a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), juntamente com a técnica de Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX); e medidas magnéticas ac e dc para a caracterização magnética das amostras. Os resultados apontaram uma degradação das propriedades de supercondução, além de mudanças estruturais, morfológicas e magnéticas com o aumento da concentração de dopante.

Palavras-chave: Sistema supercondutor BSCCO. Dopagem. Temperatura crítica. Propriedades elétricas.

ABSTRACT

With the discovery of high critical temperature superconductors in the 80s, the electrical properties of these materials became intensively studied, mainly through the doping process. Thus, the objective of this work was the study of the effects of doping on the electrical properties of BSCCO superconducting system with stoichiometric formula $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, by the substitution of rare earth element (RE), lanthanum (La) in the sites of Sr, where $0 \leq x \leq 2.0$, in interval of 0.5. The precursor solutions were prepared based by Pechini method, obtaining a polymer resin subjected to heat treatment at $200^\circ\text{C}/10\text{h}$, which results in a material in a powder. In sequence, further heat treatments between 400°C to 810°C were made. With the powder were prepared bulks by subjecting them to a new heat treatment at $810^\circ\text{C}/31\text{h}$. To know the main characteristics of the samples, structural characterization were made by the technique of X-Ray Diffraction (XRD) for all heat treated samples; the electrical characterization was made by the dc four probe method; for the morphological and chemical characterization by the technique of Scanning Electron Microscopy (SEM), together with the technique of Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX); and ac and dc magnetic measurements to magnetic characterization of the sample. The results shown a degradation of superconducting properties, as a consequence of structural, morphology and magnetic changes with the dopant concentration increase.

Keywords: BSCCO superconductor system. Doping. Critical temperature. Electrical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Resistividade do Mercúrio em função da temperatura ^[2]	12
Figura 2 - Processo ZFC de (a) a (d). Processo FC, Efeito Meissner-Ochsenfeld, de (e) a (g). ^[5]	13
Figura 3 - Curva da Magnetização em função do campo magnético aplicado para supercondutores (a) do tipo I (b) e do tipo II ^[2]	14
Figura 4 - Fluxo do campo magnético cercadas pelas correntes de supercondução ^[6]	15
Figura 5 - Formação dos pares de Cooper (a) e (b) interação elétron-fonôn, (c) pares de Cooper ^[10]	18
Figura 6 - Parâmetros que levam a perda da supercondutividade, altos H_C , I_C e T_C acima das quais as características supercondutoras são perdidas e o material retorna ao seu estado normal ^[2, 10]	19
Figura 7 - Corrente elétrica em um fio submetido a uma diferença de potencial(V) com uma seção transversal de área A ^[10, 13]	21
Figura 8 - Curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado, onde M_r é a magnetização remanente, M_s é a magnetização de saturação e H_c é o campo coercivo. ^[22]	24
Figura 9 - Evolução da temperatura crítica dos materiais supercondutores ^[23]	27
Figura 10 - (a) Célula unitária de uma estrutura perovskita ABO_3 e (b) estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 ^[24]	28
Figura 11 - (a) Esquema das camadas de condução e ligante no sistema supercondutor BSCCO, (b) as camadas de condução para as diferentes fases do sistema BSCCO, (c) estrutura cristalográfica da fase Bi-2212 do sistema BSCCO ^[12, 22, 26]	29
Figura 12 - Resistividade versus a temperatura para $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}Y_xCu_2O_{8+\delta}$ ^[42]	32
Figura 13 - Resistividade versus a temperatura para amostras de $Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr_2Ca_{0.5}R_{0.5}Cu_2O_y$ variando o elemento dopante ^[43]	33
Figura 14 - Fluxograma do processo de preparação das amostras dopadas com La.39	
Figura 15 - Desenho esquemático do sistema de medida elétrica.....	42
Figura 16 - Difratoograma de Raio X da amostra La (0).	44

Figura 17 - Difratoograma de Raios X da amostra La (0,5).....	45
Figura 18 - Difratoograma de Raios X da amostra La (1,0).....	45
Figura 19 - Difratoograma de Raios X da amostra La (1,5).....	46
Figura 20 - Difratoograma de Raios X da amostra La (2,0).....	46
Figura 21 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras obtidas, as linhas verticais pontilhadas apontam algum tipo de mudança na característica dos picos quando comparadas a amostra pura La(0).....	47
Figura 22 - Resistência elétrica normalizada (122K) X temperatura (K) para as amostras La(0) e La(0,5).....	49
Figura 23 - Resistência normalizada (78K) X temperatura (K) para a amostra La(1,0).....	51
Figura 24 - Resistência normalizada (78K) X temperatura (K) para a amostra La(1,5).....	51
Figura 25 - Resistência normalizada (78K) X temperatura (K) para a amostra La(2,0).....	52
Figura 26 - Voltagem em função da Corrente Elétrica (V _{xl}) da amostra La(0), a linha pontilhada apresenta o valor da corrente crítica (I _C), com a região ampliada.....	54
Figura 27 - Voltagem em função da Corrente Elétrica (V _{xl}) da amostra La(0,5), com a região ampliada.....	54
Figura 28 - Imagens de MEV para as amostras (a) La(0), (b) La(0,5), La(1,0), La(1,5) e La(2,0).....	56
Figura 29 - Razão Estequiométrica dos elementos em função do aumento da concentração de dopante na fase (Bi,Pb)-2223 obtidas por EDX	59
Figura 30 - Susceptibilidade ac da amostra La(0) em campo de 0,01Oe e 0,05Oe..	60
Figura 31 - Suscetibilidade ac da amostra La(0,5) em campo de 0,01Oe e 0,1Oe...	61
Figura 32 - Laços de histerese para a amostra La(0) em T=65K.....	62
Figura 33 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado em T=65K.	63
Figura 34 - Loop de histerese para a amostra La(0,5) em T=40K.....	64
Figura 35 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado em T=40K.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Reagentes utilizados e seus respectivos pesos molares.	36
Tabela II - Quantidade de etilenodiamina e pH das soluções precursoras.	38
Tabela III - Valores da T_C e ΔT para as amostras La(0) e La(0,5)	50
Tabela IV - Dimensões das amostras La(0) e La(0,5).	53
Tabela V - Razões estequiométricas obtida para as amostras pura e dopada com La na análise de EDX.	57
Tabela VI - Valores de d e da massa das amostras usadas para as medidas magnéticas.	63

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO TEÓRICA	12
1.1	SUPERCONDUTIVIDADE	12
1.2	EFEITO MEISSNER-OCHSENFELD	13
1.3	TEORIAS SOBRE A SUPERCONDUTIVIDADE: UM BREVE HISTÓRICO ..	15
1.3.1	TEORIA DE GINZBURG-LANDAU	16
1.3.2	TEORIA BCS	17
1.4	PERDA DA SUPERCONDUTIVIDADE	18
1.5	PROPRIEDADES ELÉTRICAS	19
1.5.1	CORRENTE ELÉTRICA E DENSIDADE DE CORRENTE	19
1.6	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	22
1.6.1	<i>SUPERCONDUTORES GRANULARES E DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA (J_c)</i>	<i>23</i>
1.6.2	<i>MODELO DE BEAN</i>	<i>24</i>
1.7	SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA	25
1.8	SISTEMA SUPERCONDUTOR BSCCO	27
1.9	DOPAGEM	30
1.10	A DOPAGEM NO SISTEMA SUPERCONDUTOR BSCCO	31
1.10.1	<i>DOPAGEM NA FASE Bi-2212</i>	<i>32</i>
1.10.2	<i>DOPAGEM NA FASE Bi-2223</i>	<i>34</i>
2	OBJETIVOS	35
3	MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1	REAGENTES UTILIZADOS	36
3.2	MÉTODO DE PECHINI	37
3.3	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS	37
3.4	PROCESSOS DE CALCINAÇÃO E SINTERIZAÇÃO	39
3.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	40
3.5.1	<i>DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)</i>	<i>40</i>
3.5.2	<i>MEDIDAS ELÉTRICAS</i>	<i>41</i>
3.5.3	<i>MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)</i>	<i>42</i>
3.5.4	<i>ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)</i>	<i>43</i>

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)	44
4.2	MEDIDAS ELÉTRICAS	48
4.2.1	<i>RESISTÊNCIA X TEMPERATURA</i>	<i>48</i>
4.2.1	<i>DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA (J_c)</i>	<i>53</i>
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	55
4.4	ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX).....	57
4.4	MEDIDAS MAGNÉTICAS	59
4.4.1	<i>MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE AC</i>	<i>59</i>
4.4.2	<i>LAÇOS DE HISTERESE MAGNÉTICA</i>	<i>62</i>
5	CONCLUSÕES	67
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	69
	REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1 SUPERCONDUTIVIDADE

Com a liquefação do hélio, em 1908, Heike Kamerlingh-Onnes pode estudar a influência de baixíssimas temperaturas nas propriedades elétricas de alguns materiais. Em 1911, estudando amostras de platina e ouro de alta pureza, Onnes descobriu que em temperaturas muito baixas a resistência elétrica alcançava um valor limite, chamada de resistência elétrica residual, que dependia da pureza da amostra: quanto mais pura, menor a resistência elétrica residual ^[1, 2].

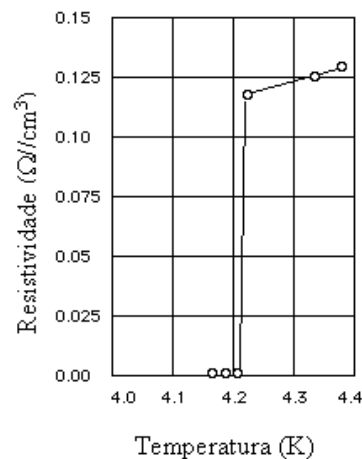


Figura 1 - Resistividade do Mercúrio em função da temperatura ^[2].

Kamerlingh-Onnes acreditava que para metais extremamente puros, a resistência residual poderia desaparecer, de forma que passou a estudar o comportamento elétrico do mercúrio, que podia ser obtido com altíssima pureza na época ^[1]. Ele verificou que, ao resfriar o mercúrio com hélio líquido, a resistência elétrica deste material caía abruptamente a zero, na temperatura de 4,2K, chamada de temperatura crítica (T_C), fenômeno que ele chamou de supercondutividade (Figura 1) ^[1, 2].

A liquefação do hélio lhe rendeu o prêmio Nobel de física em 1913, mostrando sua importância para a descoberta do fenômeno de supercondução, no qual se exige baixíssimas temperaturas, principalmente para os elementos metálicos estudados na época ^[1, 2].

1.2 EFEITO MEISSNER-OCHSENFELD

Os supercondutores apresentam duas propriedades importantes: a resistividade nula e o diamagnetismo perfeito.

Existem dois procedimentos diferentes que, quando adotados, estão relacionadas ao diamagnetismo perfeito em supercondutores, o *Zero Field Cooling* (ZFC) e o *Field Cooling* (FC) [3, 4]. No ZFC (Figura 2(a) a Figura 2(d)), o material é resfriado abaixo de T_C e então submetido a um campo magnético, o qual é excluído do interior do supercondutor [3, 4]. Já no FC, também conhecido como efeito Meissner-Ochsenfeld, observado pela primeira vez em 1933, pelos cientistas alemães Karl W. Meissner (1891-1959) e Robert Ochsenfeld (1901-1993), um supercondutor, ao ser resfriado a uma temperatura abaixo da temperatura crítica, T_C , e na presença de um campo magnético externo, as linhas de indução são expulsas do material [1, 2, 3]. Embora os procedimentos ZFC e o FC conduzam ao mesmo resultado, que é a ausência do fluxo magnético no interior do material, estes processos não são equivalentes, Figura 2(e) a 2(g), para isto basta repetirmos os mesmos procedimentos para um supercondutor com um buraco central e também para um condutor perfeito idealizado [3].

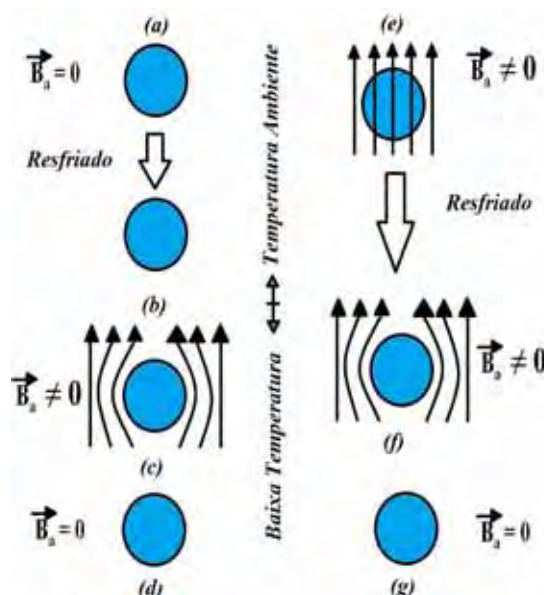


Figura 2 - Processo ZFC de (a) a (d). Processo FC, Efeito Meissner-Ochsenfeld, de (e) a (g).^[5]

O efeito Meissner-Ochsenfeld é diferenciado para os dois tipos básicos de supercondutores, os do tipo I e do tipo II. Em um supercondutor do tipo I, o efeito

Meissner-Ochsenfeld é completo, enquanto que os supercondutores do tipo II, apresentam um efeito Meissner de forma parcial, ou seja, até um determinado campo magnético aplicado, o material apresenta um efeito Meissner-Ochsenfeld completo [1, 2]. Este campo magnético é chamado de campo crítico inferior, H_{C1} . Porém, acima de H_{C1} , o material passa a apresentar uma penetração parcial do fluxo magnético em seu interior, estado este denominado estado misto, pelo fato de exibir regiões no estado de supercondução e no estado normal. O estado misto persiste até um campo magnético conhecido por campo crítico superior, H_{C2} , acima do qual o material passa para o estado normal (Figura) [1, 2].

O campo magnético crítico (H_C) em supercondutores do tipo I, geralmente são muito pequenos, o que impossibilita a aplicação prática desses supercondutores. Em supercondutores do tipo II, apesar de terem pequenos H_{C1} , apresentam H_{C2} de até 100 vezes maior que H_{C1} , o que possibilita maior facilidade de aplicação [1, 2].

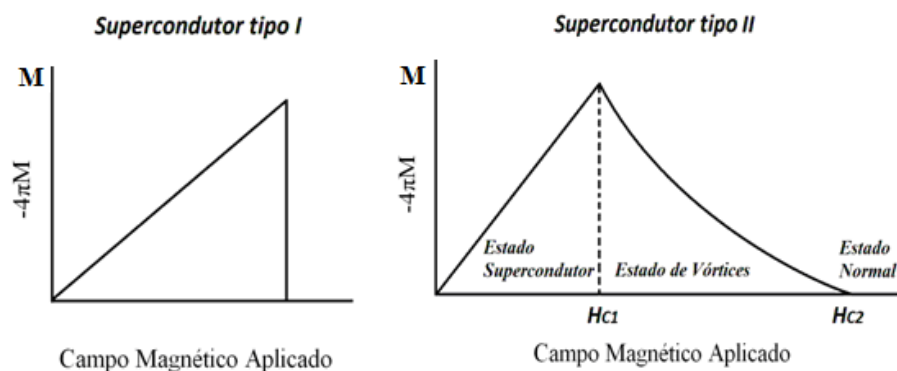


Figura 3 - Curva da Magnetização em função do campo magnético aplicado para supercondutores (a) do tipo I (b) e do tipo II [2].

Nos supercondutores do tipo II, na região de estado misto, ou no estado de vórtices, o fluxo de campo magnético penetra no material de forma quantizada, podendo ser representado por estruturas em forma de tubos, chamadas vórtices. Os vórtices são regiões no estado normal cercadas por regiões no estado supercondutor onde existe a presença de supercorrentes, distribuídas de modo a formar uma rede hexagonal, chamada de Rede de Abrikosov, como ilustrado na Figura [1, 3, 4].

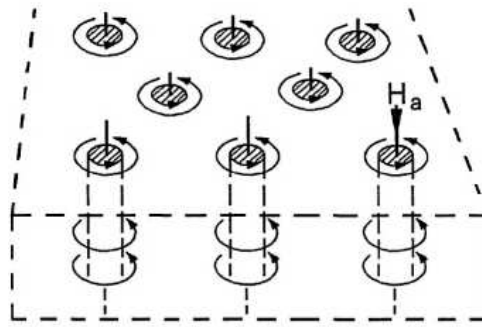


Figura 4: Fluxo do campo magnético cercadas pelas correntes de supercondutção ^[6].

1.3 TEORIAS SOBRE A SUPERCONDUTIVIDADE: UM BREVE HISTÓRICO

Uma das grandes dificuldades enfrentadas depois da descoberta da supercondutividade foi o entendimento deste fenômeno. A primeira teoria fenomenológica foi a teoria dos dois fluidos, proposta por Cornelis Jacobus Gorter (1907-1980) e Hendrik Brugt Gerhard Casimir (1909-2000) em 1934 ^[7, 8]. Essa teoria explicava a supercondutividade no material devido a presença de dois fluidos, um fluido supercondutor e outro normal, que descreviam a mudança de um estado para outro, ou seja, para $T < T_C$ o material se apresentaria no estado de supercondutção com a presença predominante do fluido supercondutor ^[7, 8]. Ao se aumentar a temperatura, acima de T_C ($T > T_C$), o fluido supercondutor diminui e o fluido normal torna-se predominante apresentando estado normal ^[7, 8].

Em 1935, os irmãos Fritz Wolfgang (1900-1954) e Heinz (1907-1970) London, baseados na teoria de dois fluidos, e em observações experimentais do Efeito Meissner, propuseram um conjunto de equações, que posteriormente foram chamadas de equações de London ^[1, 2]. Dessas equações, um parâmetro importante chamado de comprimento de penetração de London (λ_L) foi obtido. Esse parâmetro fornece a distância em que o campo magnético penetra no material supercondutor, que depende de cada material, e é dado pela Equação 1:

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

Onde:

m é a massa efetiva do elétron

μ_0 é a permeabilidade do vácuo

n_s é a densidade de elétrons supercondutores

e é a carga do elétron.

1.3.1 TEORIA DE GINZBURG-LANDAU

Em 1950, Vitaly Lazarevich Ginzburg (1916- 2009) e Lev Davidovich Landau (1908-1968) propuseram uma nova teoria fenomenológica para explicar a supercondutividade, a qual tinha suas raízes na teoria dos irmãos London e na mecânica quântica. Na teoria de Ginzburg-Landau os “superelétrons” não estariam distribuídos uniformemente como na teoria dos irmãos London ^[8, 9].

A Teoria de Ginzburg-Landau baseou-se no fato de que no estado supercondutor os elétrons de condução do metal formariam um superfluido que com a diminuição da temperatura o comportamento supercondutor estaria presente, com o aumento da temperatura esses elétrons do superfluido evaporariam e a supercondutividade seria perdida, de modo que o material se encontraria no estado normal ^[9].

Esta teoria forneceu parâmetros físicos, dentre os quais κ , chamado de parâmetro de Ginzburg-Landau, que é dado pela razão entre a profundidade de penetração (λ) e o comprimento de coerência (ξ) ^[1, 3, 7, 8].

O comprimento de coerência (ξ) foi introduzido por Pippard em 1953. O ξ é uma medida característica de cada supercondutor e estabelece a distância em que a densidade de portadores pode variar no interior do material ^[4]. Já a profundidade de penetração (λ), descreve a profundidade em que o campo magnético penetra no interior do material supercondutor ^[1, 3].

O valor do parâmetro κ leva a existência de dois tipos de supercondutores, os do tipo I com valores de $\kappa < (1/\sqrt{2})$, e do tipo II, com valores de $\kappa > (1/\sqrt{2})$, com uma densidade de energia superficial positiva e negativa, respectivamente ^[1, 3, 4, 7, 8]. A existência destes dois tipos de supercondutores foi proposta em 1957, por Abrikosov ^[1, 7, 8].

A teoria de Ginzburg-Landau, por um longo tempo não recebeu a devida atenção, foi somente com o desenvolvimento da teoria microscópica que sua teoria fenomenológica foi reconhecida ^[1]. Essa teoria explica bem o comportamento dos supercondutores do tipo II ^[1, 3].

1.3.2 TEORIA BCS

Em 1957, uma teoria microscópica de primeiro princípios foi proposta para tentar explicar a supercondutividade, por John Bardeen (1908-1991), Leon Cooper (1930), e John Robert Schrieffer (1931), conhecida como teoria BCS (iniciais de seus criadores). Essa teoria se baseia no fato de que a supercondutividade acontece devido à forte interação dos elétrons com a rede do material, na qual dois elétrons seriam fracamente ligados entre si, formando os pares de Cooper ^[1, 9, 10, 11]. Como consequência desta fraca ligação entre os pares, eles estariam constantemente sendo desfeitos e refeitos com diferentes elétrons, em baixas temperaturas ^[1, 9].

A Figura 5 mostra um esquema básico de como ocorre a formação dos pares de Cooper. Um elétron que se move próximo aos íons positivos da rede (Figura 5(a)), tem seu movimento alterado, assim como a rede de íons positivos, por meio de uma interação atrativa entre eles, na qual o elétron emite um fônon ao interagir com a rede de íons positivos ^[11]. Um outro elétron que está próximo desta região, sofrerá uma interação atrativa com a rede se ligando fracamente com o primeiro elétron (Figura 5(b) e 5(c)) formando assim um par de Cooper ^[11].

Os elétrons que formam os pares de Cooper possuem algumas características, tais como spins antiparalelos e, na ausência de um campo elétrico externo, os dois elétrons têm momentos lineares de mesma intensidade e direções opostas ^[11].

De acordo com Machado (2005) ^[11] é isso que permite um elétron formar um par com qualquer outro elétron, de tal forma a apresentar momento linear total nulo, e um alto ordenamento, que se mantêm quando um campo elétrico externo é aplicado, produzindo supercorrentes com o mesmo movimento ordenado quando o campo elétrico está ausente, esses efeitos são responsáveis pelo aparecimento da resistência elétrica no material em baixas temperaturas e pelo fenômeno da supercondutividade.

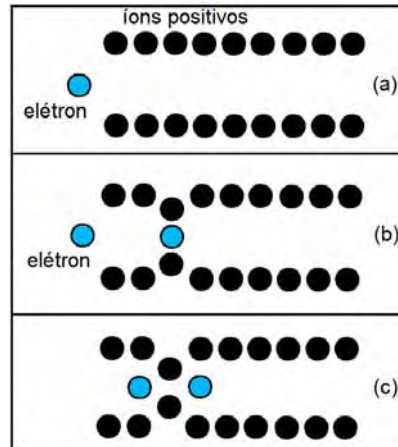


Figura 5 - Formação dos pares de Cooper (a) e (b) interação elétron-fonôn, (c) pares de Cooper ^[10].

Contudo, de acordo com a Teoria BCS, em altas temperaturas, a agitação térmica da rede é tão forte que não permite que os pares de Cooper sejam formados, impedindo que um processo ordenado, como é o caso da supercondutividade, ocorra. Desta forma, os pares de Cooper se desfazem, e, quando se atinge a temperatura crítica, T_C , os elétrons não estão mais ligados ^[1, 8, 9].

Em 1972, Bardeen, Cooper e Schrieffer receberam o prêmio Nobel pela teoria BCS, a qual explica muito bem as observações experimentais dos supercondutores do tipo I ^[1, 2].

1.4 PERDA DA SUPERCONDUTIVIDADE

Como descrito na seção 1.3.2, a supercondutividade pode ser destruída devido à quebra dos pares de Cooper, de forma que o material retornará ao seu estado normal.

Contudo, essa quebra dos pares de Cooper pode ser provocada pela aplicação de um elevado campo magnético, altas correntes de transporte ou mesmo elevando-se a temperatura acima da T_C . Os valores máximos de campo magnético, corrente elétrica e temperatura que um material supercondutor pode apresentar para se manter no estado supercondutor são chamados de campo crítico (H_C), corrente crítica (I_C) e temperatura crítica (T_C), respectivamente, cujos valores dependem de cada material (Figura (5)) ^[10, 12].

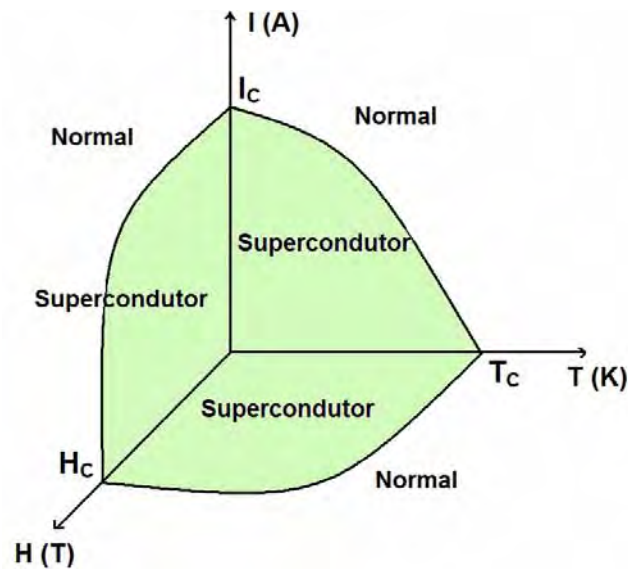


Figura 6 - Parâmetros que levam a perda da supercondutividade, altos H_C , I_C e T_C acima das quais as características supercondutoras são perdidas e o material retorna ao seu estado normal [2, 10].

1.5 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

1.5.1 CORRENTE ELÉTRICA E DENSIDADE DE CORRENTE

A facilidade com que os materiais conduzem a corrente elétrica é uma questão importante devido ao fato de, se buscar desempenhos cada vez melhores, associados a materiais e produtos elétricos que apresentem menores gastos de energia para a realização de sua função.

O desempenho dos materiais e produtos elétricos está fortemente relacionado à dissipação de energia, devido ao Efeito Joule, que é consequência natural da resistência à passagem de corrente elétrica transportada por um material [1, 11, 12].

Com o surgimento dos supercondutores, o transporte de corrente elétrica com pouquíssima, ou nenhuma, dissipação de energia, tornou-se um horizonte a ser alcançado por diversos pesquisadores na produção de materiais, tais como fios e cabos baseados em óxidos supercondutores de alta temperatura crítica, o que pode ser observado com o surgimento crescente de pesquisas visando tais materiais [1, 12].

Os supercondutores apresentam a característica de conduzir corrente elétrica sem dissipação de energia, pelo fato de não apresentarem resistência à passagem

de corrente elétrica, por isso, eles se tornaram importantes em diversas pesquisas [1].

A corrente elétrica (I) está relacionada com a quantidade de carga (Q) que flui pelo material por determinado tempo (t), dada pela relação [12, 13]:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

A dificuldade com que esses portadores fluem pelo material, é denominada de resistência elétrica (R), e é dependente do material, e também de sua geometria [13, 14].

Podemos relacionar a corrente elétrica (I) com a resistência elétrica, pela aplicação de uma diferença de potencial (V), por meio da equação:

$$V = IR \quad (3)$$

As unidades no SI são o volt (V), ampère (A) e ohm (Ω), para a diferença de potencial, a corrente elétrica e resistência elétrica, respectivamente [12, 13].

Considerando um fio de seção transversal A e comprimento L em que existe um fluxo de corrente elétrica, devido à aplicação de uma diferença de potencial, como apresentado na Figura 7, podemos relacionar a resistência elétrica (R) com a resistividade elétrica do material (ρ) pela equação:

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (4)$$

A resistividade elétrica (ρ) é uma medida da resistência sofrida pelos portadores de carga de fluírem pelo material, sendo uma propriedade intrínseca do mesmo [13, 14]. A unidade no SI para a resistividade elétrica (ρ) é o ohm.metro ($\Omega.m$).

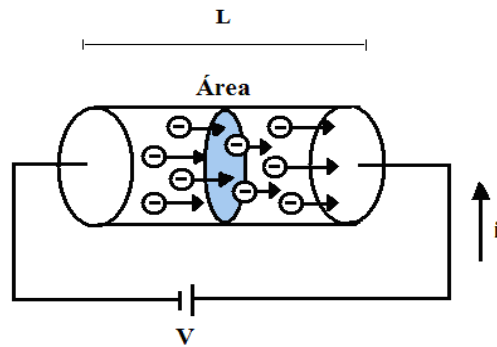


Figura 7 - Corrente elétrica em um fio submetido a uma diferença de potencial (V) com uma seção transversal de área A ^[10, 13].

A corrente elétrica (I) por unidade de área (A) da seção transversal do fio de um material, é chamada de densidade de corrente (J), e pode ser expressa como:

$$J = \frac{I}{A} \quad (5)$$

Podemos relacionar a resistividade elétrica (ρ) e a densidade de corrente elétrica (J), pela equação:

$$J = \frac{E}{\rho} \quad (6)$$

onde E é o campo elétrico.

A resistividade elétrica e a densidade de corrente (J) exercem um papel importante na busca de novos supercondutores. Atualmente, busca-se melhoras efetivas na densidade de corrente crítica (J_C), o que possibilita uma maior diversidade de aplicações.

A densidade de corrente crítica (J_C) em um supercondutor é a densidade de corrente elétrica máxima que esse material consegue suportar no estado supercondutor, acima de tal valor o material é levado ao estado normal ^[1, 3]. A densidade de corrente crítica (J_C) diminui com o aumento da temperatura e com o campo magnético aplicado. Um comportamento semelhante pode ser verificado para a dopagem, isto é, com o aumento da concentração de material dopante a densidade de corrente crítica aumenta até uma pequena concentração e decai para valores acima destes em temperaturas abaixo de T_C ^[3, 12].

1.6 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

O melhor entendimento das propriedades magnéticas dos materiais nos permite alterar e, em alguns casos, moldar tais propriedades de acordo com a necessidade requerida ^[13]. As propriedades magnéticas estão em constante uso em dispositivos tecnológicos atuais, daí a importância de um melhor entendimento destas propriedades ^[13].

Os materiais supercondutores são materiais diamagnéticos, que apresentam características distintas dependendo se do tipo I ou do tipo II, quando submetidos à presença de um campo magnético aplicado.

Se considerarmos um material submetido a um campo magnético (**H**), que é gerado por uma bobina cilíndrica (solenóide), uma magnetização (**M**) surge em resposta a tal campo na amostra ^[3, 13, 14, 15]. Os campos de indução magnética **B** e o campo magnético **H** estão relacionados com **M** da seguinte forma ^[3, 13, 14, 15]:

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (7)$$

Onde:

μ_0 é a permeabilidade do vácuo.

A magnetização (**M**) e o campo magnético aplicado (**H**) estão relacionados com a susceptibilidade magnética (χ). A susceptibilidade magnética é a medida de como a magnetização varia com a variação do campo magnético aplicado sendo definida como ^[3, 13, 15, 16, 17]:

$$\chi = \partial \mathbf{M} / \partial \mathbf{H} \quad (8)$$

Para materiais supercondutores a $\chi = -1$, no Sistema Internacional de Unidades (SI), característica de materiais diamagnéticos, e o campo magnético aplicado nesses materiais dependem da geometria e pureza da amostra ^[3, 4, 15, 18].

1.6.1 SUPERCONDUTORES GRANULARES E DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA (J_C)

Os supercondutores granulares são constituídos basicamente, de duas regiões, a região inter e intragranular ^[18]. Os supercondutores de alta temperatura crítica apresentam tais características.

Nos supercondutores granulares, os grãos do material estão dispostos em uma matriz, que estão fracamente ligados com os grãos vizinhos por um material intergranular, os “*weak-links*”, com propriedades que dependem muito do processamento do material ^[17, 19]. Essas ligações entre os grãos afetam a densidade de corrente crítica dos supercondutores, pois a distância entre os grãos, ou seja, da região intergranular, são maiores que o comprimento de coerência (ξ), o que dificulta o tunelamento ^[18].

Quando submetidas a um campo magnético, esses materiais oferecem como resposta a soma das contribuições associadas da região intergrãos, contribuição extrínseca, e a região intragrãos (os grãos), contribuição intrínseca do material supercondutor ^[3, 4, 15, 17].

Em supercondutores, a suscetibilidade ac apresenta uma componente real (χ') e uma imaginária (χ''). Dada por:

$$\chi = \chi' + i \chi'' \quad (9)$$

A componente real está relacionada ao processo diamagnético, associado as correntes de blindagem, enquanto a parte imaginária ao processo dissipativo de energia ^[4, 15].

A componente χ' permite obter a T_C associada às fases de transição da componente intragranular e outra a T_C^* associada a componente intergranular. O pico em χ'' esta associado a componente intragranular (T_C) e o outro pico a componente de acoplamento intergranular (T_C^*), a amplitude e a largura do pico estão relacionados às forças de aprisionamento do campo magnético ^[15].

Laços (*Loops*) de histerese magnética também são úteis para a análise de perdas de energia. Materiais com alta perda de energia apresentam grandes áreas de histerese, enquanto baixas perdas de energia, associa-se pequenas áreas de

histerese. A histerese representa o volume de energia dissipada por ciclo de campo [13, 15].

Por meio de gráficos de magnetização pelo campo magnético aplicado, laços de histerese (Figura 8), é possível obter ΔM , e por meio de modelos de estado crítico, determinar a densidade de corrente crítica (J_C) no material supercondutor [15].

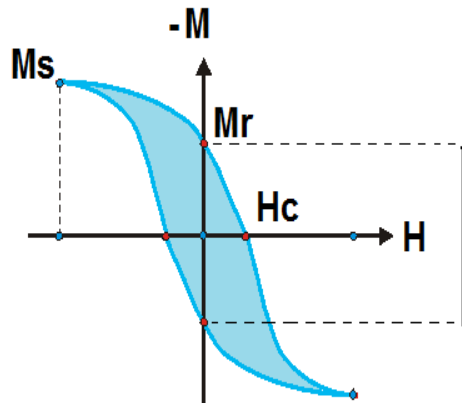


Figura 8 - Curva de Magnetização em função do campo magnético aplicado, onde M_r é a magnetização remanente, M_s é a magnetização de saturação e H_c é o campo coercivo. [20]

A densidade de corrente crítica (J_C) é uma grandeza extrínseca, ou seja, ela depende de fatores externos tais como a síntese e processamento do material, e pode ser afetada por alguns fatores tais como a microestrutura e tipos de defeitos da amostra [4, 15, 18].

1.6.2 MODELO DE BEAN

O modelo de estado crítico mais simples utilizado para a determinação da densidade de corrente crítica é o modelo de Bean, proposto em 1964 [17, 18]. Esse modelo propõe que o campo magnético penetra na amostra de forma linear, de tal forma que a densidade de corrente crítica do supercondutor nessa região é constante [17, 18].

Situações frequentes como o aprisionamento de campo magnético para uma amostra supercondutora podem ser explicadas pelo modelo de Bean, contudo esse modelo não relaciona as correntes de blindagem com a variação do módulo do campo em função da posição e, além disso, não explica o movimento dos vórtices [17, 18].

Neste trabalho, utilizou-se para a determinação de J_C , a equação do modelo de Bean dada por ^[3]:

$$J_C = \frac{30 \Delta M}{d} \quad (10)$$

Onde:

d é o diâmetro dos grão da amostra em cm

ΔM é a diferença de magnetização.

1.7 SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

Depois da descoberta da supercondutividade por Kamerlingh-Onnes em 1911, vários materiais metálicos foram estudados. Verificou-se que uma grande parte dos elementos da tabela periódica apresentava propriedades supercondutoras, porém, as temperaturas críticas eram muito baixas. Até o início da década de 80, o composto intermetálico Nb_3Ge era o material de T_C mais alta, com 23,2K ^[9, 11, 12], o que estava de acordo com os cálculos teóricos da teoria BCS, na qual estimava que a máxima T_C alcançada por um material supercondutor estaria próxima de 30K ^[12].

Porém, em 1986, um novo grupo de materiais foi descoberto pelos cientistas Georg Bednorz e K. Alexander Müller. Ao sintetizarem alguns óxidos do sistema $Ba_xLa_{5-x}CuO_{5(3-y)}$ descobriram que, com $x=0,75$, o sistema apresentava uma transição para o estado supercondutor, com T_C entre 30 e 37K, maior do que a previsão da teoria BCS ^[9, 12, 21]. Com análises posteriores, verificaram que essa T_C era resultado da presença de três fases, dentre elas o $La_{2-x}Ba_xCuO_{4-y}$ (LBCO), que era responsável pela alta T_C ^[9, 12, 21]. Berdnorz e Müller receberam o prêmio Nobel, em 1987, devido à importância da descoberta desses supercondutores cerâmicos.

Em 1987, C. W. Chu, da Universidade de Houston, observou que esse mesmo sistema, o $La_2Ba_2CuO_4$, poderia ter a sua T_C ainda maior com o aumento da pressão interna do material, devido a variações no tamanho dos átomos ^[8]. Assim, a substituição do La^{3+} pelo Y^{3+} em tal sistema, resultou no sistema $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO), com $T_C=92K$. Mais tarde, diferentes substituições foram feitas nesse sistema com elementos da família das terras raras, como o Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm,

Yb, etc, porém não foram obtidas melhoras significativas na T_C , que ficou entre 90 e 94K [9, 12, 21].

O sistema YBCO foi o primeiro material supercondutor a apresentar sua T_C superior a temperatura do nitrogênio líquido (77K), o que foi uma grande vantagem obtida com a descoberta desses novos materiais, pois o nitrogênio líquido é obtido muito mais facilmente, além de ser mais barato do que o hélio líquido [9, 12, 21].

Neste mesmo ano, um novo sistema supercondutor de alta temperatura foi descoberto, o sistema Bi-Sr-Cu-O, por Michel e colaboradores, com T_C entre 7K e 22K [6, 9, 12, 21, 22]. Maeda, Tarascon e colaboradores, em 1988, baseados nessa descoberta incluíram simultaneamente o Sr e o Ca nesse sistema, Bi-Sr-Cu-O, conseguindo alcançar uma T_C de aproximadamente 110K [8, 12, 21, 22]. No mesmo ano, Maeda verificou que esse material possuía diferentes fases supercondutoras, no qual se diferenciavam, de acordo com o número de planos de CuO_2 em sua estrutura cristalina [1, 8, 9, 12, 21].

Esse sistema (Bi-Sr-Ca-Cu-O) abriu as portas para a investigação de novos materiais com estruturas semelhantes, tal como o sistema $\text{Tl}_1\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, descoberto por Sheng e Hermam, em 1988, que também apresentava uma variada quantidade de fases supercondutoras com T_C na faixa de 25K a 122K (Tl-1223). E o $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ ($n=3$, $T_C = 133\text{K}$), descoberto por Schilling, na década de 90 [8, 12].

Esses óxidos supercondutores baseados no Tl e Hg, apesar de apresentarem altas T_C , apresentam algumas limitações de uso e produção devido à alta toxicidade e à volatilidade dos materiais envolvidos na sua síntese [12, 21].

Na Figura 9, podemos observar a evolução do valor da temperatura crítica de alguns dos materiais supercondutores nos anos seguintes. O mais alto valor de T_C , é do sistema baseado no Hg, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, que quando submetidos a altas pressões, pode alcançar até 168K [14, 21]. Nos anos posteriores a 2000, observa-se que a dopagem desempenha um papel relevante na busca de se obter altas temperaturas.

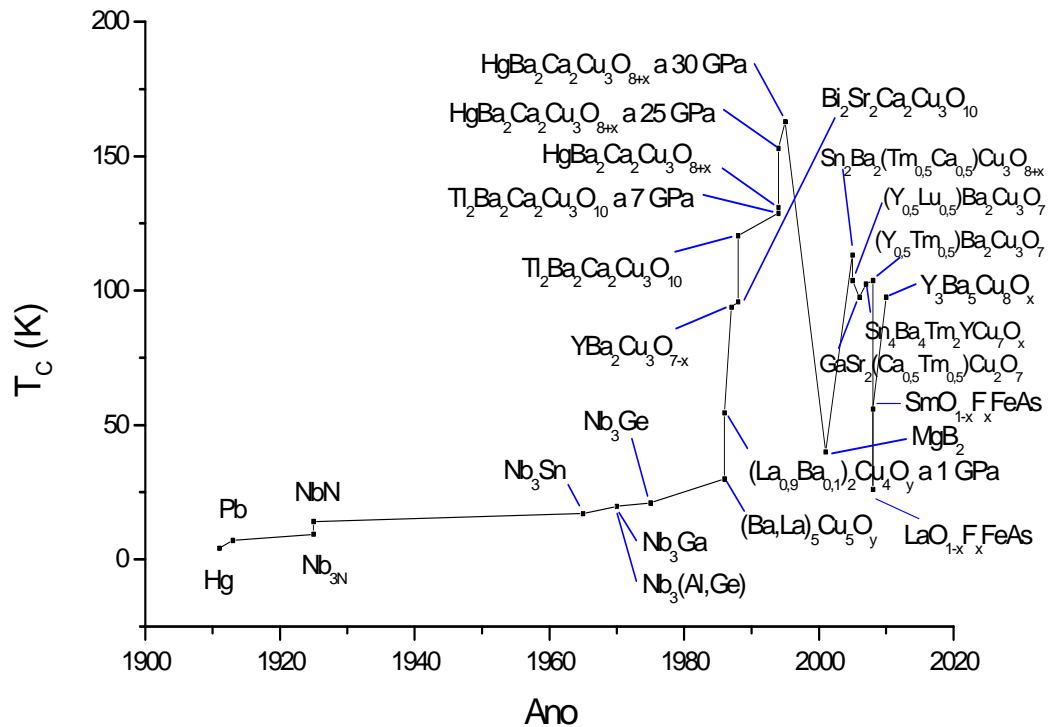


Figura 9 - Evolução da temperatura crítica dos materiais supercondutores [23].

Apesar das várias perguntas ainda não terem sido respondidas sobre esses materiais, as descobertas desses sistemas supercondutores de alta T_c possibilitaram avanços em alguns setores científico-tecnológicos [1]. Atualmente, por exemplo, utilizam-se esses materiais e algumas ligas intermetálicas supercondutoras em aparelhos de ressonância magnética, ímãs supercondutores, aceleradores de partículas, e existem previsões para circuitos supercondutores e trens de levitação magnética dentro de décadas, além de estudos que visam à produção de fios, cabos e transformadores supercondutores entre outros dispositivos demonstrando a busca para a aplicação desses novos materiais [1, 12].

1.8 SISTEMA SUPERCONDUTOR BSCCO

O sistema BSCCO é assim chamado devido a sua composição (Bi-Sr-Ca-Cu-O). Neste sistema, temos uma estrutura do tipo Ruddlesden-Popper (1957), cuja característica básica é a alternância entre blocos *perovskita* e unidades *rock salt* (estrutura do cloreto de sódio) [1, 21, 22, 24].

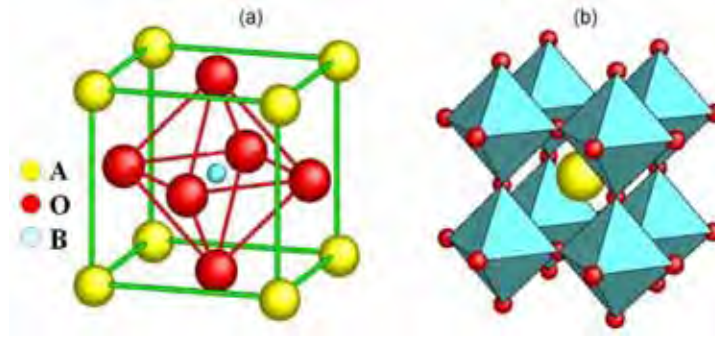
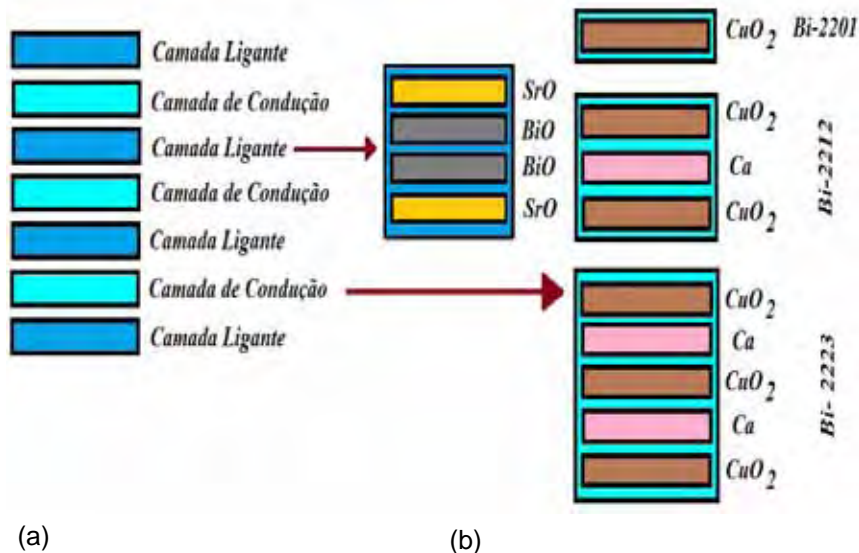


Figura 10 - (a) Célula unitária de uma estrutura perovskita ABO_3 e (b) estrutura visualizada a partir dos octaedros BO_6 [24].

A estrutura perovskita possui fórmula química dada por ABO_3 , onde A e B são cátions metálicos e O são ânions não metálicos (Figura 10(a) e (b)) [12, 21, 22, 24]. No sistema BSCCO existe a alternância entre os blocos perovskita formados pelos cátions de Sr^{2+} (cátions A), os íons de Ca^{2+} (os cátions B) e os ânions de oxigênio (O^{2-}), ou seja, a estrutura perovskita $Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$, e as seções *rock salt*, são dadas pelas bicamadas de Bi_2O_3 [12, 21, 22, 24, 25].

A Figura 11(a) mostra um esquema dos tipos de camadas presentes nesses materiais, elas são as camadas ligantes e as de condução.



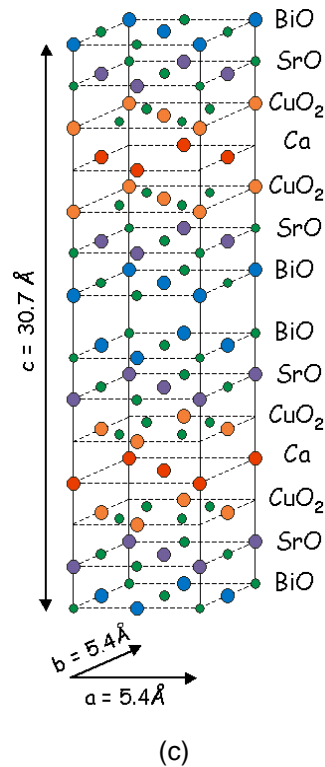


Figura 11 - (a) Esquema das camadas de condução e ligante no sistema supercondutor BSCCO, (b) as camadas de condução para as diferentes fases do sistema BSCCO, (c) estrutura cristalográfica da fase Bi-2212 do sistema BSCCO ^[12, 22, 26].

As camadas ligantes, também chamadas de *camadas de reservatório de cargas*, desempenham a função de armazenar a carga necessária para o processo de supercondução, além de estabilizar a estrutura cristalina ^[1, 12]. Por outro lado as camadas de condução, são formadas pelos planos de CuO_2 , em que cada íon de cobre (Cu^{2+}) é cercado por quatro íons de oxigênio (O^{2-}), esses planos são mantidos unidos pela presença dos íons de cálcio (Ca^{2+}) que estão localizados entre eles na estrutura cristalina ^[12]. As *camadas de condução* são responsáveis pelo transporte de elétrons. Quando a temperatura está acima da 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 formam os pares de Cooper, transportando uma corrente de supercondução nesses planos ^[1, 12].

No sistema BSCCO, as camadas de reservatório de cargas são formadas pela presença dos planos de BiO e SrO e as de condução são referentes aos planos de CuO_2 , separadas por Ca, como mostrado na Figura 11(b) ^[1, 12, 22]. O sistema é representado pela 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 presentes entre os planos de BiO , podendo variar de 1 a 4 o que dá origem às diferentes fases supercondutoras desse sistema [1, 12, 21, 22, 25]. Essas fases são a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ (Bi-2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (Bi-2234), que apresentam T_C dentro dos intervalos 7-22K, 75-94K, 100-120K e 90K, respectivamente [1, 12, 21, 22, 25].

As fases, Bi-2201 e Bi-2212 apresentam estrutura cristalina ortorrômbica, com parâmetros de rede que variam levemente de acordo com a substituição catiônica [22, 25]. Os valores dos parâmetros de rede da fase Bi-2201 gira em torno de $a=5,362\text{Å}$, $b=5,374\text{Å}$ e $c=24,622\text{Å}$ e para a fase Bi-2212 o parâmetro de rede fica em torno de $a=5,414\text{Å}$, $b=5,418\text{Å}$ e $c=30,89\text{Å}$ [22, 27]. As outras duas fases, a Bi-2223 e Bi-2234, apresentam estrutura cristalina pseudo-tetragonal, com parâmetros de rede de aproximadamente $a = b = 3,814\text{Å}$ e $c=37\text{Å}$, para a fase Bi-2223, e $a = b = 3,828\text{Å}$ e $c=44,34\text{Å}$, para a fase Bi-2234 [22, 25].

1.9 DOPAGEM

A dopagem pode ser definida como um processo de inserção de pequenas quantidades de impurezas na estrutura do material, pela adição de um determinado elemento químico, a fim de se obter mudanças específicas nas propriedades do material [10].

Desde a descoberta dos supercondutores, buscam-se critérios para a dopagem ou a completa substituição de um determinado elemento por outro na estrutura do material, a fim de se obter melhoras significativas em suas propriedades. Contudo não há um critério específico para a realização de tais dopagens ou substituições desses sistemas por elementos específicos.

Nos supercondutores de alta temperatura crítica a dopagem geralmente é realizada pela substituição em determinadas concentrações estequiométricas de átomos nos planos de reservatórios de carga. Esses átomos dopantes geralmente são diferentes daqueles presentes na sua estrutura cristalina original apresentando estados de ionização diferentes, que pode doar ou retirar elétrons dos planos de condução [28].

De acordo com Torsoni (2008) [10] há uma variada quantidade de processos de dopagem que são totalmente dependentes do material que será dopado, do

dopante e das características da amostra desejada existem. Um desses processos muito utilizado é o processo de dopagem por mistura. Este processo requer a mistura, nas quantidades estequiométricas específicas, do material dopante com o material a ser dopado, ambos na forma de pó, onde posteriormente é realizado o processo de calcinação e sinterização para a formação da fase desejada [10, 25].

1.10 A DOPAGEM NO SISTEMA SUPERCONDUTOR BSCCO

Com relação a dopagem dos sistemas supercondutores de alta T_C , em especial no sistema BSCCO, existem numerosas pesquisas referentes às melhorias das suas propriedades de supercondução, estrutural, mecânica, elétrica, entre outras, por meio do processo de dopagem [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Com a descoberta dos primeiros óxidos supercondutores de alta temperatura crítica, houve um crescente estudo desses materiais, e a dopagem foi um dos principais recursos para algumas das descobertas mais recentes [1, 12, 21, 46].

O sistema BSCCO é um forte candidato a diversos estudos e a futuras aplicações, devido à alta T_C de algumas de suas fases, além de oferecer uma facilidade de síntese maior quando comparados a outros sistemas supercondutores, pois não requerem o uso de elementos químicos de alta volatilidade e toxicidade, como os sistemas dependentes do Tl e Hg [1, 12].

As fases mais estudadas atualmente são as fases 2212 e a 2223, pois oferecem alta T_C . Dentre essas duas fases, a fase 2212 é a mais estudada, pois além da alta T_C , apresenta também alta estabilidade, ao contrário da fase 2223, em que, geralmente se realiza a dopagem com Pb em sítios de Bi, a fim de se obter uma maior estabilidade. Essa substituição com Pb alivia as tensões internas da estrutura do material, além de aumentar a concentração de buracos nos planos de condução [27].

Geralmente os materiais dopantes do sistema BSCCO são os elementos terra rara [27, 29-37, 47], alguns metais alcalinos e alcalinos terrosos e elementos de transição, tais como o Na, Li, Ba, Zn, Y, V, Fe, Hg, Pb [39-42]. Esses elementos podem ocupar sítios do Bi, Sr, Ca ou Cu na estrutura BSCCO, dependendo das propriedades que busca-se melhorar.

1.10.1 DOPAGEM NA FASE Bi-2212

A dopagem na fase Bi-2212 pode ocorrer em diferentes sítios da estrutura cristalina do sistema supercondutor, dentre eles do Bi, Sr, Ca ou Cu. Estudos realizados, com dopagem desse sistema usando elementos terra rara, tem mostrado que pode-se obter algumas mudanças em suas propriedades de supercondução, estrutural, mecânica, entre outras [29-37, 42, 48]. Estas mudanças podem oferecer um melhor entendimento sobre as propriedades estruturais, supercondutoras e a concentração de portadores de cargas desses óxidos supercondutores de alta temperatura crítica [29].

Alguns trabalhos, como o de Jin e Kötztler (1999) [29], Mishra (2008) [30], Pignon et al. (2007) [42] e Sangeetha et al. (1999) [48], mostram algumas conseqüências da dopagem de elementos químicos em sítios de Ca. Os trabalhos mostraram que a concentração dopante afeta significativamente as propriedades de supercondução diminuindo a T_C do sistema BSCCO, o que pode ser verificado na Figura 12. Até mesmo em fases codopadas com Pb, ou seja, fase na qual foi adicionado Pb em sítios de Bi em pequenas concentrações estequiométricas, a fim de se estabelecer uma maior estabilidade na formação da fase, o comportamento é o mesmo, além de indicar mudanças nos portadores de carga.

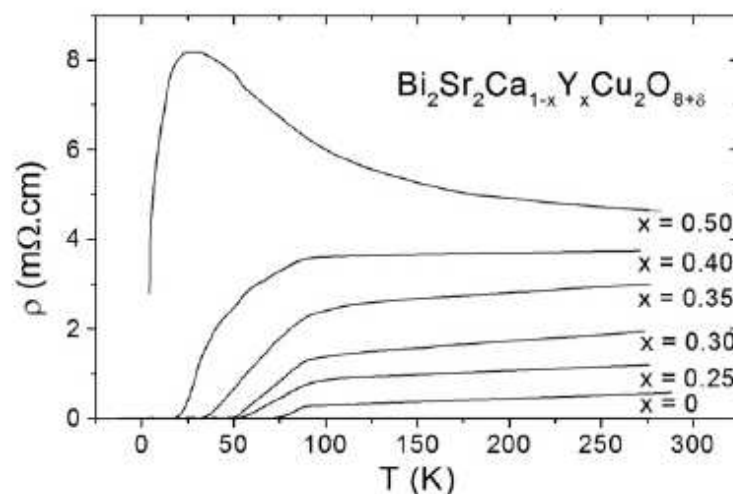


Figura 12 - Resistividade versus a temperatura para Bi₂Sr₂Ca_{1-x}Y_xCu₂O_{8+δ} [42].

Também foi verificada por Sedky (2008) ^[43] estudando essa mesma fase supercondutora, porém com fórmula estequiométrica $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.50}\text{R}_{0.50}\text{Cu}_2\text{O}_y$, que com o aumento do raio iônico do elemento dopante tem-se a diminuição da T_C , esse comportamento pode ser verificado na Figura 13, apresentada por Sedky, onde o raio iônico do $\text{La}(1,03\text{Å}) > \text{Nd}(0,99\text{Å}) > \text{Gd}(0,94\text{Å}) > \text{Y}(0,90\text{Å})$.

Essa diminuição de T_C , demonstra que o sistema apresenta uma diminuição dos portadores de carga nos planos de CuO_2 , que são afetados devido a dopagem com elementos de cátions trivalentes no lugar do Ca, que apresenta bivalência, além de mudanças nos parâmetros de rede devido ao tamanho iônico dos elementos dopantes que, quando introduzidos no sistema, induzem um aumento na tensão estrutural ^[42, 43].

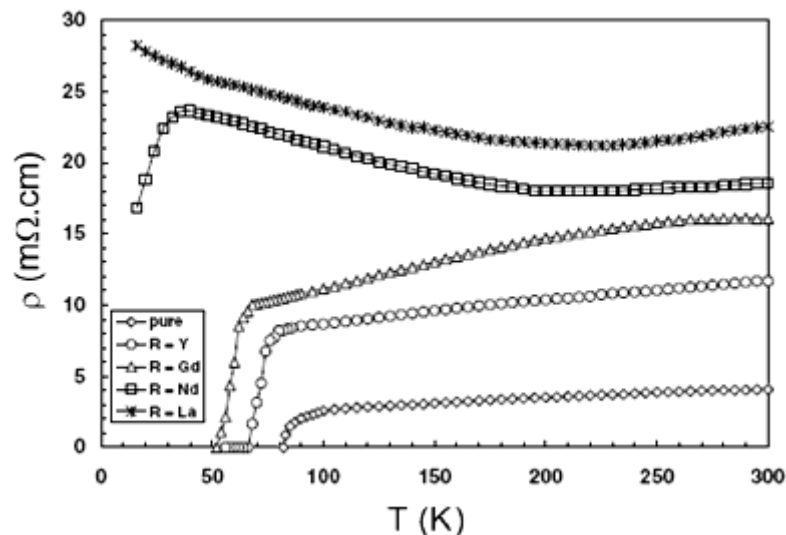


Figura 13 - Resistividade versus a temperatura para amostras de $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.5}\text{R}_{0.5}\text{Cu}_2\text{O}_y$ variando o elemento dopante ^[43].

A T_C pode ser alterada de outras formas além da substituição de elementos dopantes, como por exemplo, pelas características das ligações, e até mesmo pelo excesso (δ) da concentração de oxigênio na fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ (Bi-2212), no qual estão fortemente relacionadas à alterações na densidade de portadores de cargas nos planos de condução do CuO_2 ^[42].

A dopagem em sítios de Sr com elementos terra rara, na fase Bi-2212, mostra que esses materiais apresentam mudanças em algumas propriedades supercondutoras, elétrica e estrutural, para determinadas concentrações específicas

[31, 32, 33 - 36]. As melhores concentrações dopantes, de acordo com alguns trabalhos desenvolvidos, se encontram aproximadamente entre $0 \leq x \leq 0,5$ [31, 32, 33 - 36], embora, no caso do La, por exemplo, essa concentração pode apresentar faixas maiores ($0 \leq x \leq 0,7$) [35]. Acima dessas concentrações, em alguns sistemas codopados com Pb e também a dopagem com um determinado elemento químico em sítios de Sr, Ca ou Cu [49], o material perde suas características de supercondutor e ocorre uma transição metal-isolante, de forma que o material passa a apresentar comportamento isolante, devido a diminuição na concentração de portadores de carga.

Para a densidade de corrente, o valor crítico da concentração estequiométrica parece estar entre 0,1 e 0,2, no qual J_C apresenta altos valores para diferentes elementos dopantes, como por exemplo para o La, Gd, Yb e Eu, para a fase codopada com Pb [32, 35, 37].

A dopagem em sítios de Cu, estudadas por Biju et al. (2006) [37] e Pignon et al. (2008) [42], apontaram que as propriedades supercondutoras do sistema supercondutor BSCCO são alteradas de forma significativa, devido ao fato desse fenômeno estar fortemente relacionado aos planos de condução, planos de CuO_2 , alterando a concentração de portadores de cargas.

1.10.2 DOPAGEM NA FASE Bi-2223

O efeito da dopagem da fase Bi-2223 é muito similar ao que ocorre com a dopagem da fase Bi-2212, e geralmente essa fase requer a dopagem com Pb em sítios de Bi, a fim de se obter mudanças na estabilidade da fase, que geralmente é instável. Existem poucos estudos sobre a adição de elementos terra rara nessa fase de supercondução [38].

Estudos realizados por Matsumoto et al. (1999) [40], Mishra et al. (1998) [45], Gul et al. (2005) [39], Kalil (2005) [41], Terzioglu et al. (2008) [38] e Sedky (2009) [44], apontaram que a dopagem diminui a temperatura crítica com o aumento da quantidade de dopante, além de diminuições na J_C e mudanças na sua morfologia.

2 OBJETIVOS

Este trabalho, teve por objetivo estudar os efeitos da dopagem nas propriedades elétricas (densidade de corrente, J_c , e resistividade elétrica, ρ) do sistema supercondutor BSCCO, apresentando fórmula estequiométrica geral $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, por meio da substituição do elemento terra rara (RE) lantânio (La) em sítios de estrôncio (Sr), para $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5$ e $2,0$; além de analisar algumas de suas características morfológicas e magnéticas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES UTILIZADOS

Neste trabalho, buscou-se estudar a fase (Bi,Pb)-2223 do sistema supercondutor BSCCO, com fórmula estequiométrica $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2-x}\text{RE}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$, com diferentes razões estequiométricas do elemento terra rara La, em que $x = 0; 0,5; 1,0; 1,5$ e $2,0$, com a substituição em sítios de Sr. A fase Bi-2223 é a fase de mais alta temperatura crítica do sistema BSCCO, além de apresentar boas propriedades para a aplicações, como altos campos magnéticos e densidade de corrente crítica. As amostras foram preparadas baseadas no Método de Pechini. Foram utilizados os compostos químicos apresentados na Tabela I.

Tabela I - Reagentes utilizados e seus respectivos pesos molares.

Composto Químico	Fórmula Química	Procedência	Massa Molar (g/mol)
Carbonato de bismuto	Bi_2CO_5	Vetec, 81%	509,97
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	Vetec, 97%	147,63
Carbonato de cálcio	CaCO_3	Vetec, 99%	100,09
Carbonato de cobre	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Vetec, 56%	221,12
Carbonato de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Vetec	775,63
Carbonato de lantânio	$\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Apachechemicals, 99,99%	475,86
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

Foram feitos cálculos estequiométricos, de forma a obter a quantidade de 5 gramas de material para cada concentração de dopante.

3.2 MÉTODO DE PECHINI

O método de Pechini para a preparação das soluções precursoras, pode ser entendido pela formação de quelatos na dissolução de carbonatos ou nitratos metálicos (Bi_2CO_5 , SrCO_3 , CaCO_3 , $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ e $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ em um ácido hidrocarboxílico, no caso, o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), em uma proporção ácido cítrico-metal de 3:1 mol, com a adição de um poliol, que visa uma melhor distribuição dos cátions na estrutura polimérica, no caso, o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$), na proporção de 3:2 mol de etilenoglicol-ácido cítrico, com posterior aquecimento da solução em torno de 80-90°C formando assim uma solução polimérica precursora [10, 46].

3.3 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

Depois de calculada a massa de cada carbonato necessária sua pesagem em uma balança analítica modelo AY220 da Shimadzu Corporation ($\pm 0,1\text{mg}$), iniciou-se a preparação da solução precursora, com a diluição de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) em água destilada, com o auxílio de um agitador magnético modelo 752A da Fisaton, a qual foram adicionados após a dissolução o SrCO_3 e o CaCO_3 .

Separadamente, diluiu-se o $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ e o Bi_2CO_5 , em água destilada e ácido nítrico, em agitação magnética. Foram, então adicionados separada e seguidamente, na solução de ácido cítrico, SrCO_3 e CaCO_3 .

Em seguida, adicionou-se o $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ e o $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ respectivamente, que foram dissolvidos em água destilada e ácido nítrico em agitação magnética, constituindo a primeira etapa da preparação da solução precursora.

Na segunda etapa, foi feita a adição de etilenodiamina lentamente ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$) na solução descrita acima, com o objetivo principal de diminuir a acidez da solução, até alcançar um pH entre 8 e 9, medido em um pHmetro mPA 210 da MsTecnopon, e se observar uma coloração roxa sem precipitado.

A quantidade de etilenodiamina para a preparação de cada amostra está apresentada na Tabela II.

Tabela II - Quantidade de etilenodiamina e pH das soluções precursoras.

Soluções precursoras	Etilenodiamina (mL)	Etilenoglicol (mL)	pH
$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	22,0	44,2	8,17
$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	24,4	43,0	8,29
$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,0}\text{La}_{1,0}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	28,0	41,8	8,25
$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	28,0	40,6	8,39
$\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{La}_{2,0}\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$	26,0	39,6	8,17

A terceira etapa da preparação da solução foi a adição de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$), nas proporções especificadas para cada amostra. Depois de adicionado e o etilenoglicol, a solução foi colocada em agitação magnética e sob aquecimento gradativo até que a solução permanecesse em equilíbrio térmico entre 75°C e 80°C .

Com o aumento da viscosidade do material foi retirada a agitação magnética, mantendo-se apenas o aquecimento da solução. Estas soluções permaneceram sob aquecimento por volta de 32 dias. O fluxograma das etapas de preparação das soluções precursoras está apresentada na Figura 14.

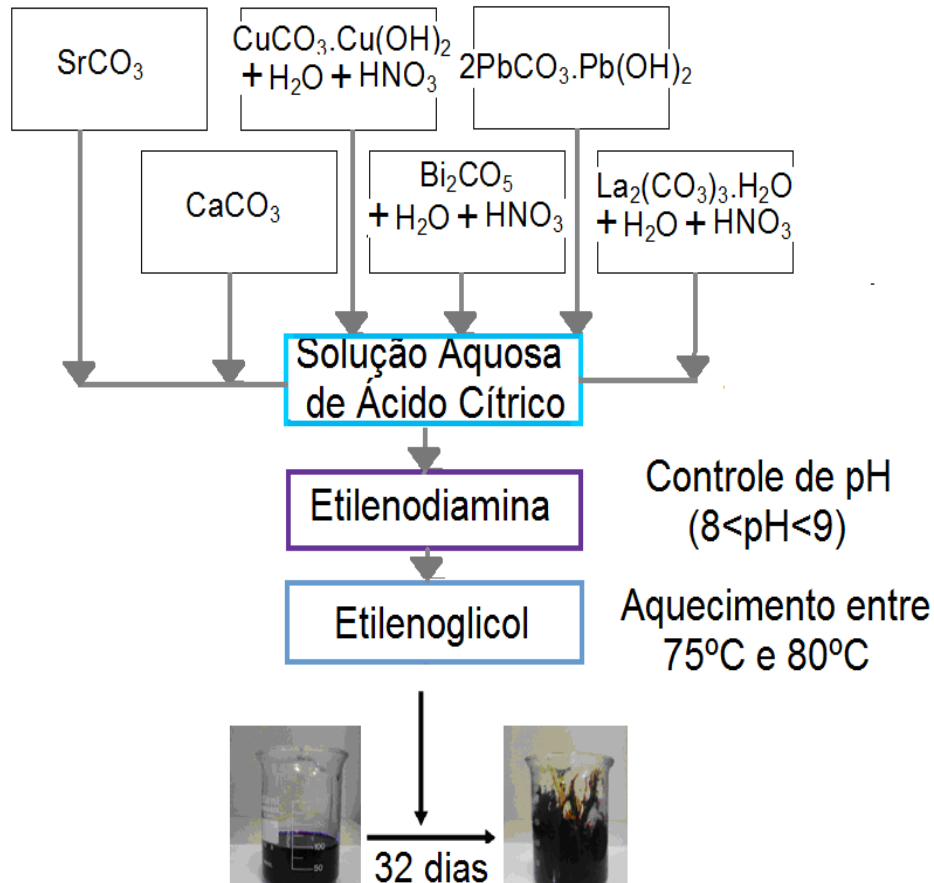


Figura 14 - Fluxograma do processo de preparação das amostras dopadas com La.

3.4 PROCESSOS DE CALCINAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

Com as resinas poliméricas obtidas, foi realizado o processo de calcinação, processo no qual ocorre a eliminação dos compostos orgânicos presentes na solução, água, CO_2 e outros gases ligados aos carbonatos usados na preparação da solução precursora. Em seguida foi realizado o processo de sinterização. Durante o processo de sinterização ocorre a redução da área superficial total das partículas, diminuindo a interface material- área “vazia”, esse processo é realizado abaixo da temperatura de fusão e geralmente fases líquidas não estão presentes^[12].

Em supercondutores de alta temperatura crítica, o processo de sinterização é de extrema importância, devido ao fato que é durante esse processo que se formam as fases supercondutoras do sistema estudado de acordo com a temperatura ao qual é submetido o material.

Para a calcinação e sinterização foi usado um forno EDGCON 3P da EDG Equipamentos. Na calcinação, foram feitos os tratamentos térmicos a 200°C/10h, 400°C/6h, 600°C/6h e 800°C/6h, com a maceração entre cada tratamento. Na sinterização, o tratamento térmico foi a 810°C/68h, esse processo foi dividido em três etapas com tratamento térmico de 810°C/6h, 810°C/12h e 810°C/50h com o maceramento entre cada tratamento. Todas as amostras foram colocadas em cadinhos de alumina, exceto para o tratamento a 200°C, onde, foi usado o próprio béquer em que foi preparada a solução precursora, a fim de minimizar a perda de material. A taxa de aquecimento foi de 2°C/min, com resfriamento em temperatura ambiente após o desligamento do forno, em todos os tratamentos.

Depois do tratamento térmico a 810°C/68h foram preparadas pastilhas (*bulk*). Para cada pastilha foram utilizados aproximadamente 1,2 gramas de material em forma de pó, que foram prensados, em uma prensa hidráulica da Mecason tipo garrafa de 2 toneladas. As pastilhas obtidas foram levadas ao tratamento térmico a 810°C/31h em placas de alumina.

Essas amostras na forma de pastilhas, foram nomeadas de acordo com a quantidade de elemento dopante no sistema BSCCO, desta forma, La(0) (x=0), La(0,5) (x=0,5), La(1,0) (x=1,0), La(1,5) (x=1,5) e La(2,0) (x=2,0) para a série dopada com Lantânio.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX).

Neste trabalho, utilizou-se medidas de difração de raios X com o objetivo principal de identificar as fases cristalográficas presentes nas amostras preparadas, por meio da identificação dos picos cristalográficos característicos do material.

As medidas foram realizadas no Departamento de Física e Química (DFQ), no Laboratório de Polímeros I, o qual conta com um difratômetro de Raios X da Shimadzu XRD-6000. As medidas foram feitas com os seguintes critérios: velocidade de 1°/minuto, com um intervalo de leitura de 0,02°, e com intervalo 2θ entre 5° e 75°, utilizando um filtro de radiação CuKα com 1,542Å. Os difratogramas foram analisados usando-se o programa X'Pert HighScore, da Philips Analytical B.V., 2001.

3.5.2 MEDIDAS ELÉTRICAS

O método de quatro pontas consiste na aplicação de uma corrente elétrica nos terminais externos da amostra, com a medição da voltagem por meio dos terminais internos ^[10, 14]. Atualmente é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização elétrica.

Neste trabalho, o método de quatro pontas dc foi utilizado a fim de se observar o comportamento elétrico das amostras com o aumento da concentração de dopante no sistema supercondutor BSCCO comparando com a amostra pura, La(0). Esta técnica fornece informações da temperatura crítica (T_C), que permite a identificação de algumas das fases presentes, além de parâmetros físicos que tornam possíveis a obtenção da densidade de corrente crítica (J_C) e da resistência elétrica.

As medidas elétricas foram feitas no Laboratório de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM), usando uma fonte de corrente marca Keitley 228A; um multímetro Keitley 2000, um nanovoltímetro Keitley 2182 e um “dewar”, com o sistema operando na temperatura do nitrogênio líquido, em 77K, com intervalo de variação de temperatura de 1K/min. As amostras em *bulk* foram cortadas e fixadas com fita adesiva em um porta amostra, feito de placa de circuito impresso. Para os contatos elétricos foram utilizados tinta prata e solda de estanho. O desenho esquemático do sistema de medida elétrica utilizado está ilustrado na Figura 15.

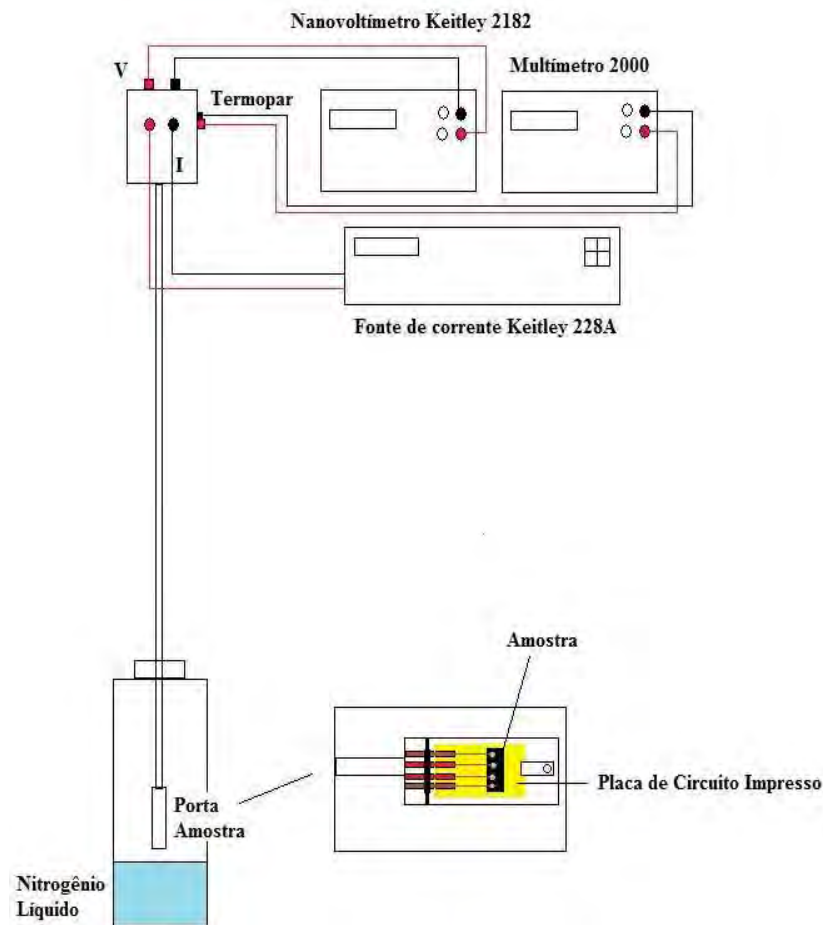


Figura 15 - Desenho esquemático do sistema de medida elétrica.

Para as medidas da resistência elétrica em função da temperatura foi usada uma corrente elétrica de 1mA. As medidas da voltagem em função da corrente elétrica, foi realizada a fim de se obter a corrente crítica (I_C), tornando-se necessárias para o cálculo da densidade de corrente crítica (J_C), em que foi realizada em temperaturas abaixo da T_C em 77K, para todas as amostras que apresentaram caráter supercondutor, variando a corrente elétrica em determinados intervalos e anotando-se a voltagem correspondente, usando-se um critério de $1\mu\text{V}/\text{cm}$.

3.5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Com o objetivo de se observar a morfologia das amostras preparadas foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o

equipamento Digital Scanning Microscope DSM960- ZEISS, do Instituto de Física de São Carlos/ USP.

As amostras foram preparadas quebrando as pastilhas na sua seção transversal e fixando-as com tinta prata em um porta amostra, com a região fraturada voltada para a parte superior do porta amostra. As imagens obtidas foram com um aumento de 1000 vezes em uma pequena região da superfície fraturada, no modo de retroespalhamento de elétrons.

3.5.4 ESPECTROSCOPIA POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

Para a análise de Energia Dispersiva de Raios X foi utilizado o mesmo equipamento de MEV, com um Espectrômetro Energia Dispersiva de Raios X Inca Pental FETx3 da Oxford acoplado. O objetivo de se utilizar essa técnica de análise foi o de quantificar os elementos químicos presentes nas amostras, e desta forma, verificar se realmente o elemento dopante (La) estava entrando nos sítios de Sr, como esperado. Foram feitas as análises nas amostras acima descritas, com um aumento de 200 e 500 vezes.

3.5.4 MEDIDAS MAGNÉTICAS

As medidas magnéticas foram efetuadas na Universidade Federal de São Carlos/ SP, em um PPMS-6000, da Quantum Design, apresentando um sistema de resfriamento com hélio líquido, operando na faixa de temperatura de 1,9K a 450K. As amostras para a análise magnética foram retiradas das pastilhas usadas para as demais medidas.

Foram feitas medidas por técnicas de magnetometria ac e dc, que são bastante utilizadas para analisar o comportamento das correntes inter e intragranulares e a qualidade do supercondutor ^[15]. Dentre tais medidas, temos as de suscetibilidade ac em função da temperatura e laços de histerese. As medidas em campo ac foram feitas na frequência de 1000Hz.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

Nos resultados obtidos para a amostra pura (La(0)), pode-se observar na Figura 16, comparando-se os difratogramas com as cartas de referência do programa X'Pert HighScore, que houve a formação em maior quantidade da fase Bi-2212, assim como a presença, em menor quantidade, das demais fases do sistema supercondutor além de outros compostos formados durante o processo de síntese. Porém, existe a sobreposição de picos da fase Bi-2212 com as demais fases o que torna difícil distinguí-los com precisão.

Esses resultados estão de acordo com a faixa de temperatura usada durante a síntese do material, que favorece a formação das fases Bi-2201 e Bi-2212.

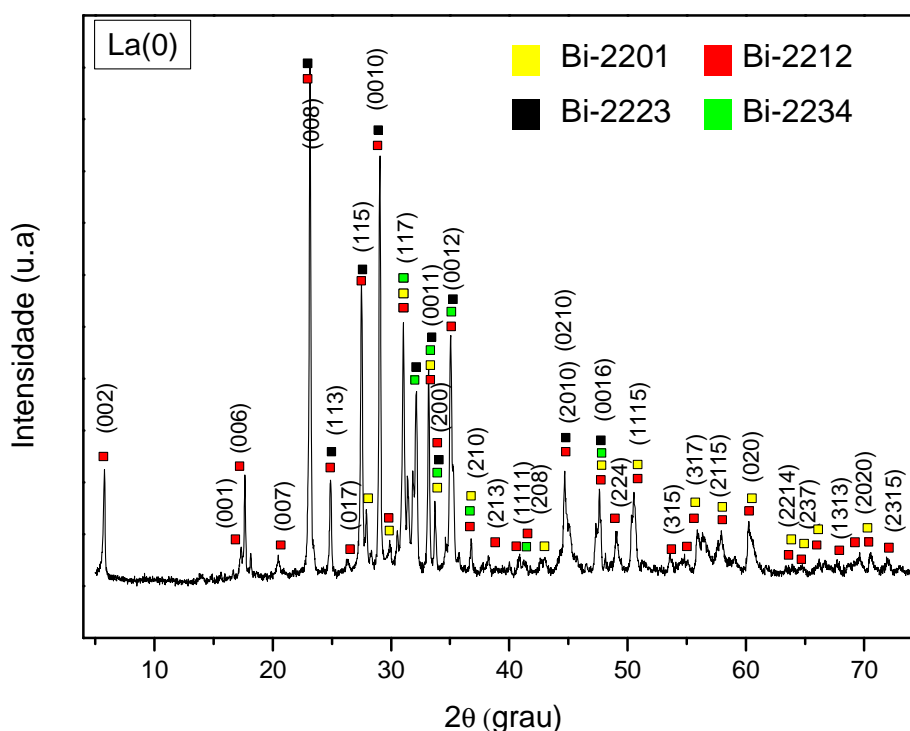


Figura 16 - Difratograma de Raio X da amostra La (0).

Para as amostras dopadas La(0,5), La(1,0), La(1,5) e La(2,0), assim como na amostra pura La(0), existiu a formação em maior quantidade da fase Bi-2212, como pode ser observado nas Figuras 17, 18, 19 e 20, respectivamente (sendo a

intensidade normalizada para todos difratogramas). Contudo, nota-se picos mais intensos associados à fase Bi-2201, para as amostras dopadas acima de $x=1,0$.

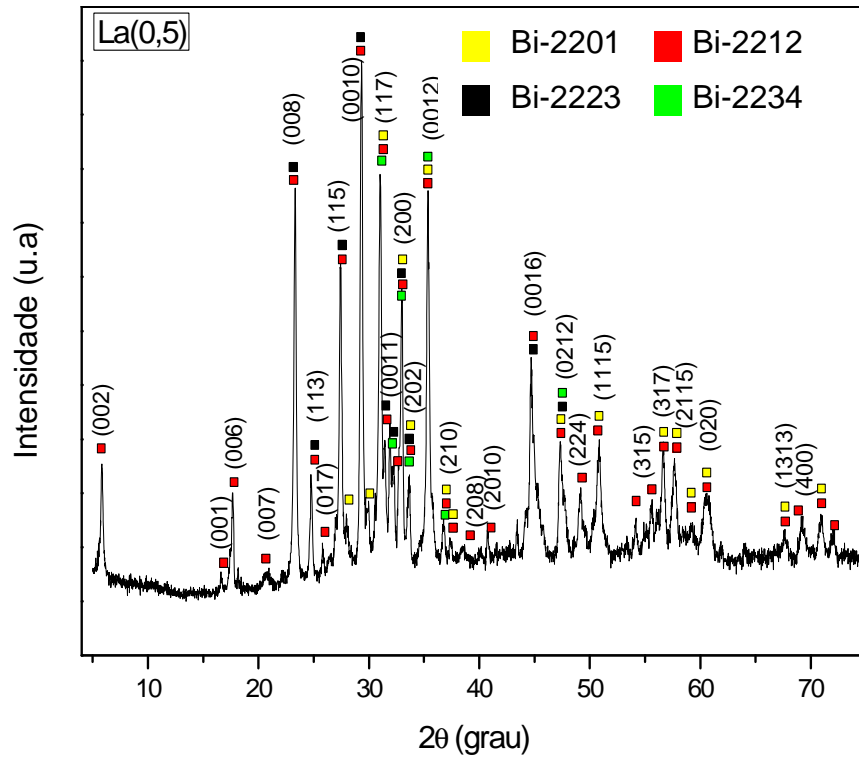


Figura 17 - Difratograma de Raios X da amostra La (0,5).

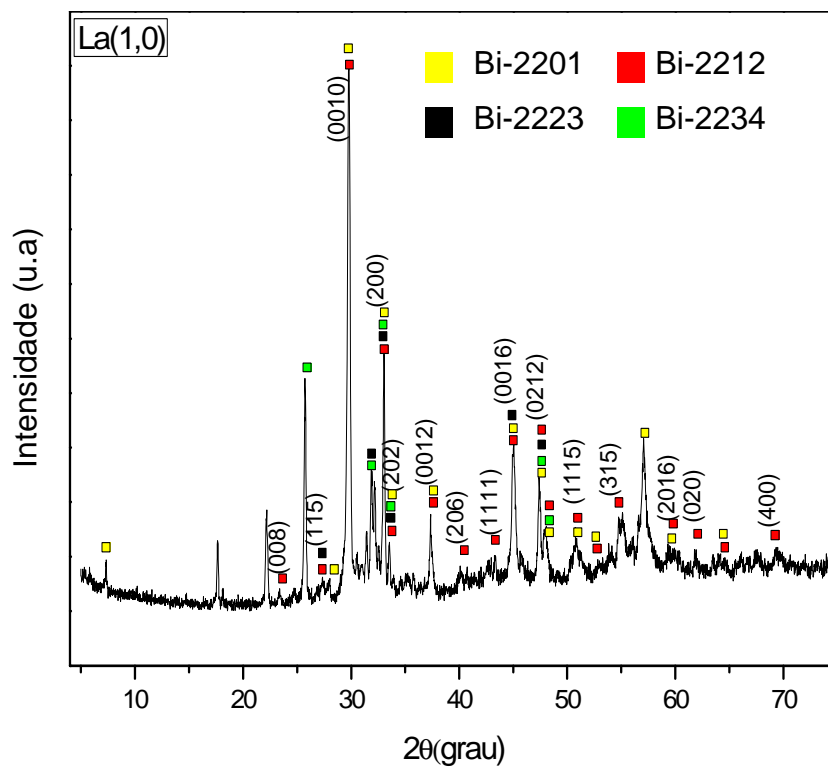


Figura 18 - Difratograma de Raios X da amostra La (1,0).

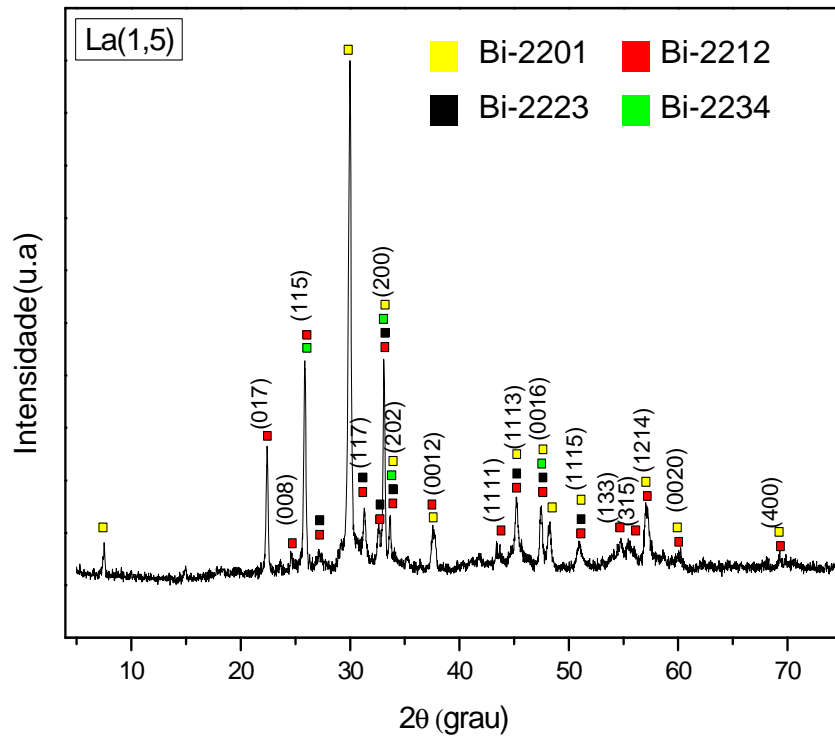


Figura 19 - Difratoograma de Raios X da amostra La (1,5).

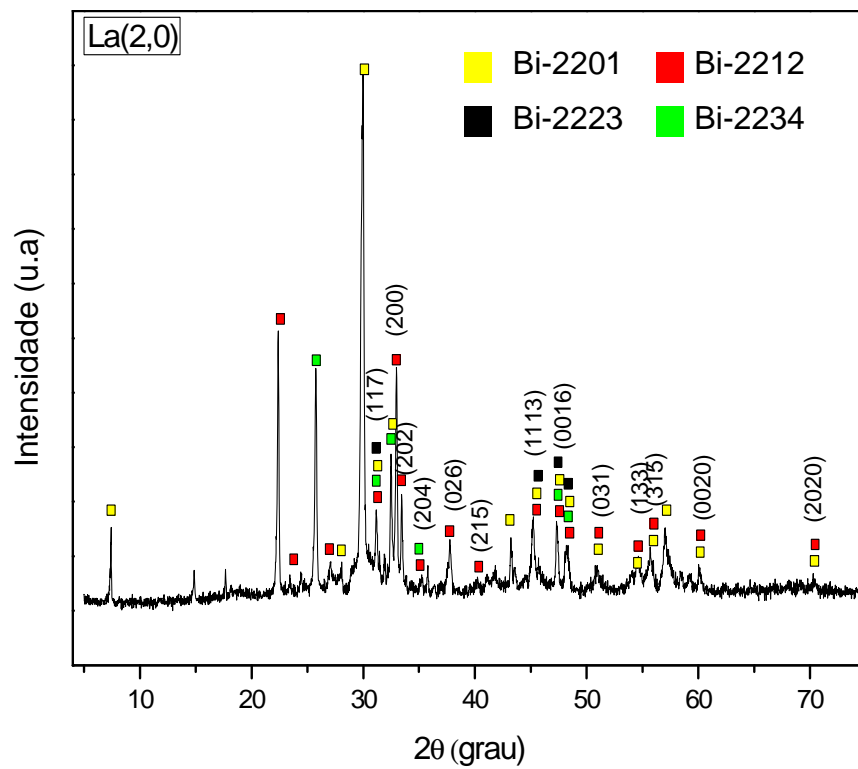


Figura 20 - Difratoograma de Raios X da amostra La (2,0).

Podemos observar que a amostra La(0,5) quando comparada a amostra pura La(0), não apresenta mudanças significativas nos seus picos característicos como pode ser observado na Figura 21, isto mostra que os íons de La^{3+} podem ter entrado nos sítios de Sr^{2+} ocorrendo a dopagem, o que torna-se possível devido ao fato do raio iônico do La^{3+} ($\sim 1,03\text{\AA}$) ser menor do que o do Sr^{2+} ($\sim 1,18\text{\AA}$), o que não causa alterações bruscas na estrutura cristalina do material (mudanças drásticas nos parâmetros de rede), e portanto nas características dos picos para pequenas razões estequiométricas de material dopante.

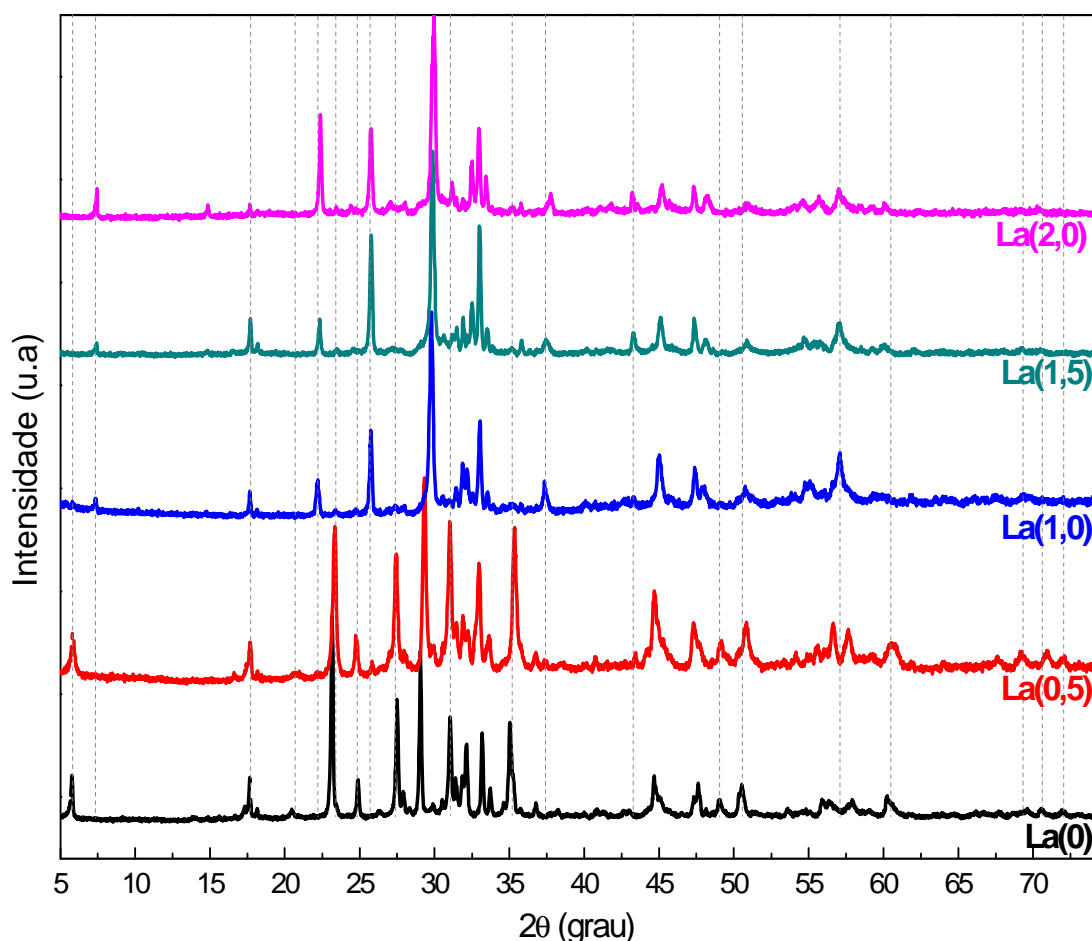


Figura 21 - Comparação dos difratogramas de raios X das amostras obtidas, as linhas verticais pontilhadas apontam algum tipo de mudança na característica dos picos quando comparadas a amostra pura La(0).

Contudo, para a amostra dopada La(1,0) algumas mudanças em seus picos característicos, quando comparadas com a amostra La(0), são observadas, como em $2\theta = 7,36^\circ$ e $20,46^\circ$ que estão ausentes na amostra La(1,0) quando comparado com La(0); $22,2^\circ$ (presença de pico mais intenso com o aumento de dopante); $23,3^\circ$,

25,74°, 29,8°, 37,36°, 48,98°, 50,76° (alterado na amostra La(1,0) quando comparado a La(0)).

Para a amostra La(1,5) observamos pelos difratogramas, mudanças em alguns picos como em $2\theta = 22,32^\circ, 23,46^\circ, 24,54^\circ, 25,76^\circ, 29,88^\circ, 43,26^\circ$, além de se observar a presença de picos em $2\theta = 7,42^\circ$, e a ausência em $2\theta = 49,1^\circ$ quando comparados a La(0).

Nos difratogramas das amostras La(2,0) observamos algumas mudanças na intensidade dos picos, como em $2\theta = 7,44^\circ, 14,86^\circ, 22,38^\circ, 27,04^\circ$, entre 30° e 35° , e ausência dos picos $5,76^\circ$ e $49,1^\circ$; quando comparados com as amostras puras.

Observou-se, desta forma, que com o aumento da concentração de dopante nas amostras preparadas, existem algumas mudanças nos picos característicos nos difratogramas apresentados, como notamos nas amostras La(1,0), La(1,5) e La(2,0). Os difratogramas das amostras dopadas com La, quando comparadas a amostra pura La(0), pode indicar que, com o aumento da razão estequiométrica de material dopante no sistema BSCCO, ocorre mudanças na estrutura cristalina do sistema supercondutor, devido ao fato de mais sítios de Sr, com um raio atômico e iônico maior serem substituídos por La, com um raio atômico e iônico menor.

4.2 MEDIDAS ELÉTRICAS

4.2.1 RESISTÊNCIA X TEMPERATURA

Com as medidas elétricas realizadas pelo método de quatro pontas dc, observou-se o comportamento da resistência elétrica normalizada (R) em função da temperatura (em Kelvin (K)) para as diferentes amostras. As Figuras 22, 23, 24 e 25 mostram o comportamento elétrico obtido.

Observou-se na Figura 22 que as amostras La(0) e La(0,5), apresentaram caráter supercondutor, o que pode ser evidenciado com a queda abrupta da resistência elétrica em torno de T_C , na curva do gráfico, para ambas as amostras. Notou-se a presença de mais de uma fase supercondutora que são observadas no gráfico para ambas as amostras. O que vem a concordar com os difratogramas de raios X obtidos.

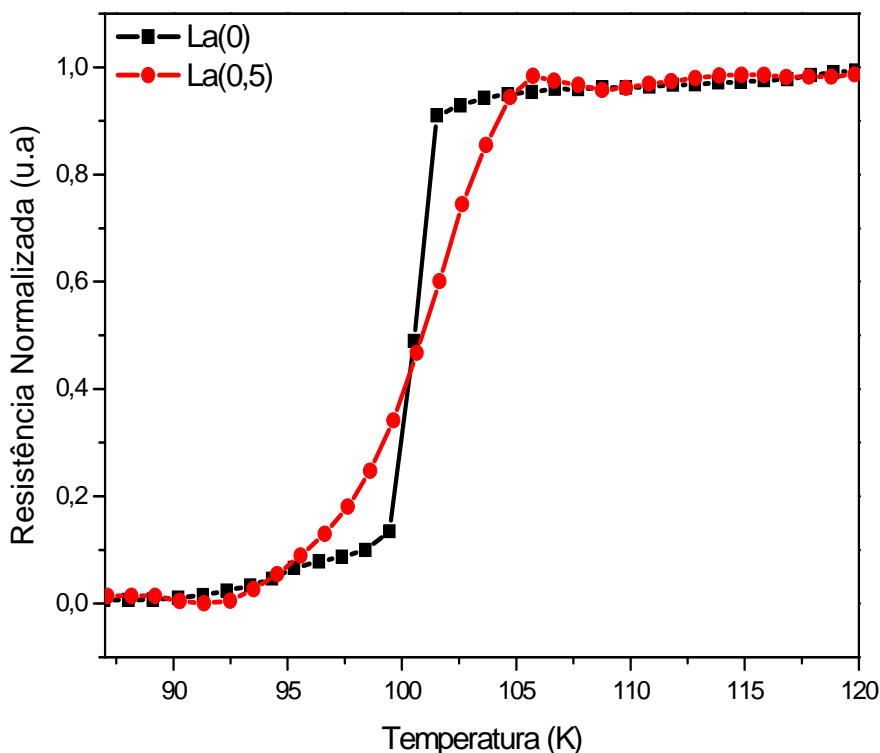


Figura 22 - Resistência elétrica normalizada (122K) X temperatura (K) para as amostras La(0) e La(0,5).

Na Figura 22, a amostra La(0) apresentou T_C em 89K, 95K e 98,4K, nas quais estão associadas a T_C da fase Bi-2212 e T_C de 99,5K, 101,5K e 103,6K, que correspondem a T_C associadas a fase Bi-2223, que são da ordem de 100 a 120K. Para a amostra La(0,5) observou-se T_C de 92,4K, que está associada a fase Bi-2212 e T_C de 99,6K e 102,6K relacionada à fase (Bi, Pb)-2223, sendo a T_C determinada nos pontos da curva do gráfico resistência elétrica pela temperatura, em que observou-se a queda da resistência elétrica de forma mais suave ou de forma abrupta.

Segundo Poole ^[3], o critério para a determinação de T_C nos gráficos de resistência pela temperatura é o ponto em que a primeira derivada da curva de resistividade atinge seu valor máximo, ponto de inflexão, porém existem várias maneiras de definir a posição ou faixa de transição da T_C , e a literatura está longe de ser coerente quanto a este ponto.

Notou-se que, com a dopagem houve uma diminuição da T_C , como pode ser observado na Figura 22, sendo de 98,4K para a amostra La(0) e de 92,4K para a amostra La(0,5), uma diferença, portanto, de ~6K .

Ainda observou-se na Figura 22, um alargamento na faixa de transição (ΔT) para a amostra La(0,5) comparada com a amostra La(0). A $T_{C-onset}$, ou seja,

temperatura na qual se inicia a queda da resistência até a sua T_C , é maior para a amostra La(0,5); sendo de $T_{C\text{-onset}} \sim 101,5\text{K}$, para La(0) e de $T_{C\text{-onset}} \sim 105,7\text{K}$, para La(0,5). Logo, foi possível obter o alargamento da faixa de transição para o estado de supercondução, pela Equação 11:

$$\Delta T = T_{C\text{-onset}} - T_C \quad (11)$$

Assim, a ΔT foi de $\sim 13,3\text{K}$ para a amostra La(0,5), enquanto que para La(0), foi $\Delta T \sim 3,1\text{K}$, o que mostra que, para o sistema dopado, houve um alargamento na faixa de transição para o estado de supercondução. Resumidamente esses valores podem ser observados na Tabela III.

Tabela III - Valores da T_C e ΔT para as amostras La(0) e La(0,5)

x	T_C (K)	$T_{C\text{-onset}}$ (K)	ΔT
0	89K, 95K e 98,4K	101,5K	3,1K
	99,5K, 101,5K e 103,6K		
0,5	92,4K	105,7K	13,3K
	99,6K e 102,6K		

O comportamento das amostras La(1,0), La(1,5) e La(2,0), estão apresentados na Figura 23, 24 e 25, respectivamente. Nota-se que para tais concentrações ($x=1,0$, $1,5$ e $2,0$), o material não apresenta mais as características supercondutoras, apresentando o comportamento característico de uma transição metal-isolante, entre $0,5 < x \leq 1,0$, como consequência da alta quantidade de dopante. Como consequência o dopante altera a concentração de portadores de cargas nos planos de supercondução, alterando seu comportamento elétrico.

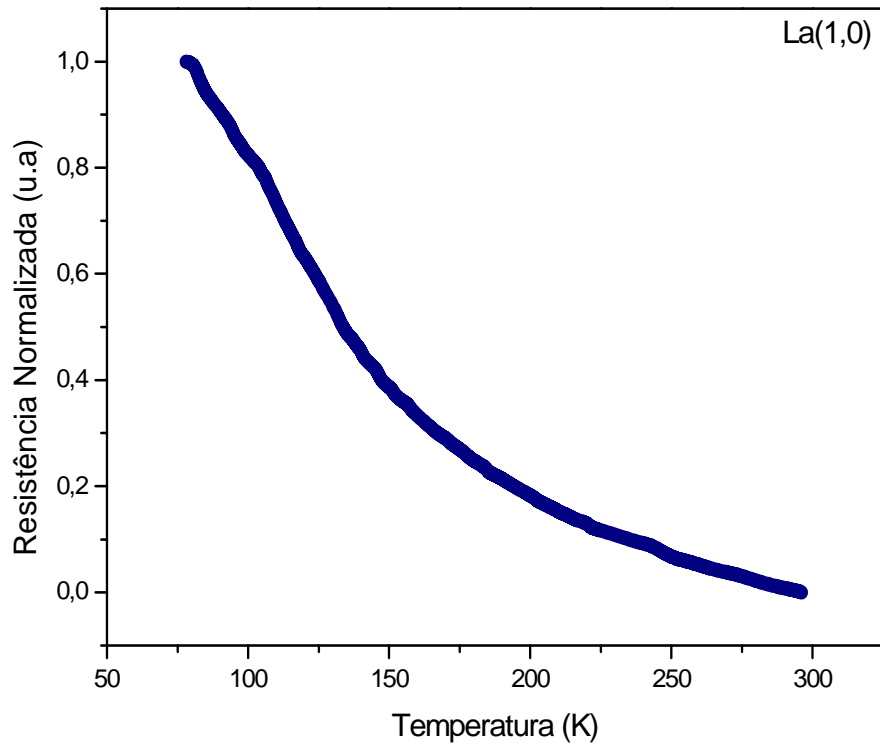


Figura 23 - Resistência normalizada (78K) X temperatura (K) para a amostra La(1,0).

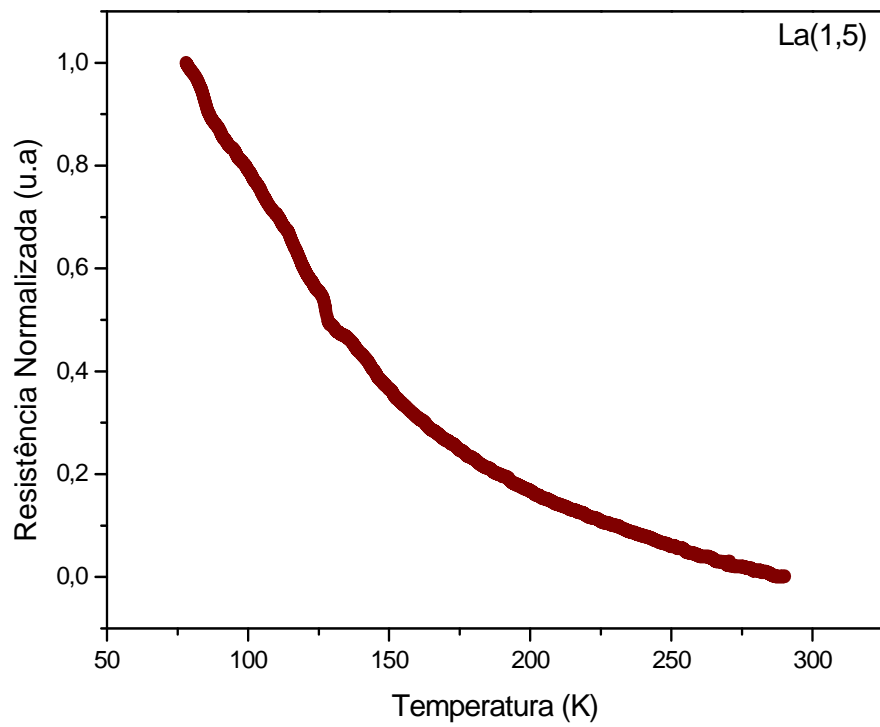


Figura 24 - Resistência normalizada (78K) X temperatura (K) para a amostra La(1,5).

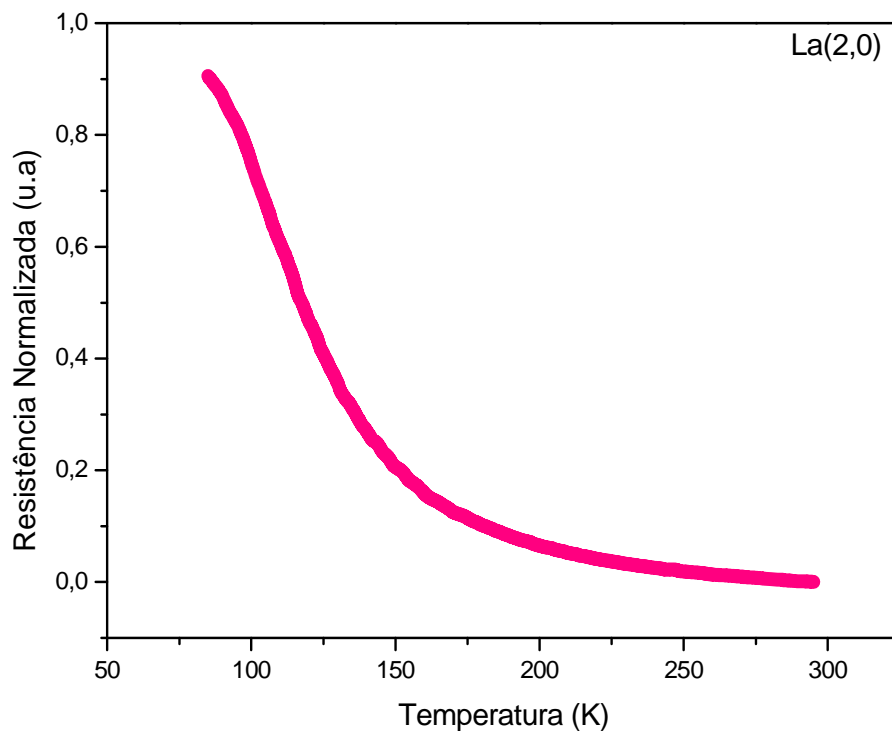


Figura 25 - Resistência normalizada (78K) X temperatura (K) para a amostra La(2,0).

Nesse caso, o material parece não apresentar mais a condução pelos pares de Cooper, e tem-se a condução por “*hopping*”, ou seja, um íon de Cu^{3+} se movimenta ao longo de uma linha de íons Cu^{2+} por meio de saltos, no plano de CuO_2 [12]. Esse comportamento apresentado significa que a dopagem com La altera a concentração de portadores de cargas nos planos de condução nesse sistema supercondutor em uma dada concentração, que estaria no intervalo de concentração $0,5 < x \leq 1,0$; como o comportamento apresentado por outros elementos terra rara, como, por exemplo, o Gd, Ho e Dy, para esta faixa de concentração dopante [31, 33, 36].

Desta forma, observa-se que, com o aumento da quantidade de dopante no sistema supercondutor estudado, existe uma degradação das propriedades de supercondução, como consequência da diminuição dos portadores de cargas nos planos de supercondução, ou seja, a substituição de Sr^{2+} por La^{3+} parece alterar as camadas de reservatórios de cargas, e consequentemente, a diminuição de buracos nos planos de CuO_2 .

4.2.1 DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA (J_c)

Com as medidas realizadas foi obtido o gráfico da voltagem pela corrente elétrica aplicada ($V_x I$) para as amostras La(0) e La(0,5) em 78K, apresentadas nas Figuras 26 e 27, respectivamente. As dimensões das amostras utilizadas estão apresentadas na Tabela IV.

Tabela IV - Dimensões das amostras La(0) e La(0,5).

Amostra	Comprimento (mm) (±0,01mm)	Largura (mm) (±0,01mm)	Espessura (mm) (±0,01mm)	L (mm) * (±0,01mm)	A (cm²) **
La(0)	6,00	4,00	1,03	2,00	0,0412
La(0,5)	7,00	4,00	1,03	2,00	0,0412

* L = distância entre os terminais da voltagem e ** A = área da seção transversal da amostra

Para obtermos a densidade de corrente crítica das amostras foi calculada a voltagem máxima que o material suportaria para que o comportamento supercondutor não desaparecesse, esse valor é obtido sabendo-se que o campo elétrico utilizado como critério para o BSCCO é de $1\mu\text{V}/\text{cm}$. Logo sabendo que a relação entre campo elétrico (E) e voltagem (V) é dada pela Equação 12, dada por:

$$V = E \cdot L \quad (12)$$

Onde L é a distância entre os terminais da voltagem aplicada.

Desta forma, obtivemos os valores de $0,2 \mu\text{V}$, para La(0) e $0,2 \mu\text{V}$, para La(0,5). Logo, observando o valor corresponde a essas determinadas voltagens nos gráficos de cada amostra, na Figura 26 e 27, temos para La(0) e La(0,5), respectivamente, $5,5 \text{ mA}$ e $1,1 \text{ mA}$, o que corresponde a corrente crítica (I_c).

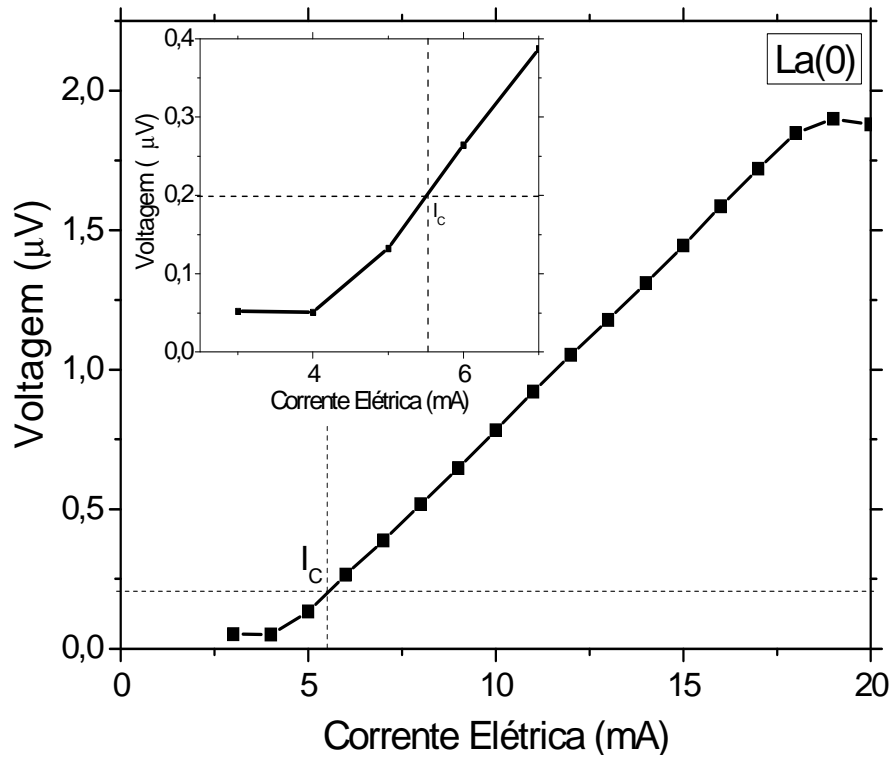


Figura 26 - Voltagem em função da Corrente Elétrica ($V \times I$) da amostra $\text{La}(0)$, a linha pontilhada apresenta o valor da corrente crítica (I_c), com a região ampliada.

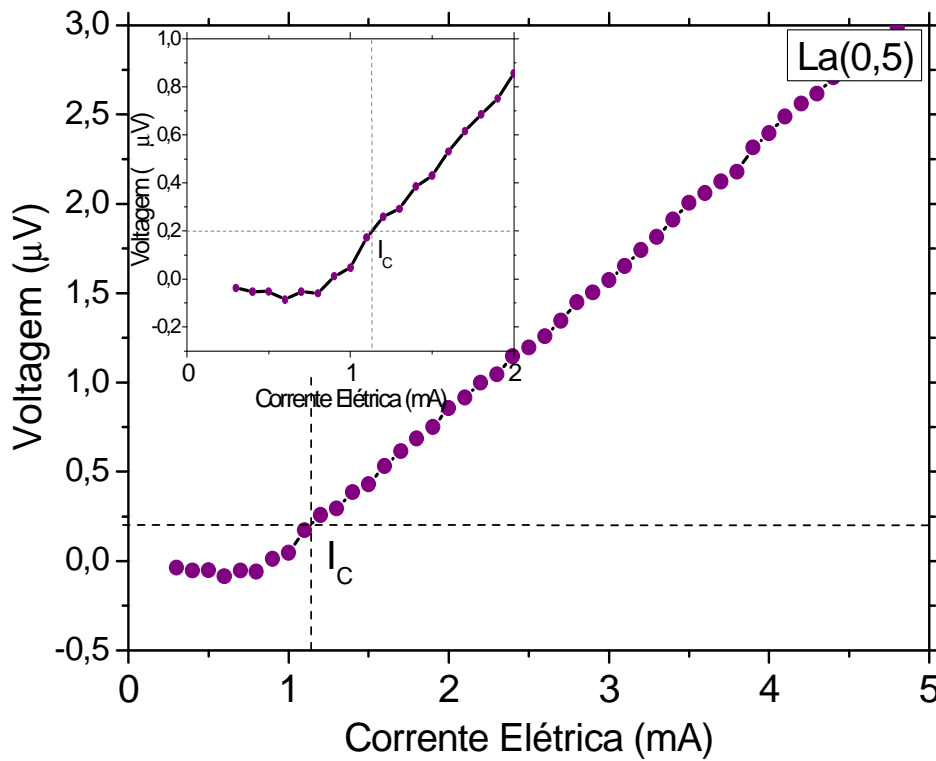


Figura 27 - Voltagem em função da Corrente Elétrica ($V \times I$) da amostra $\text{La}(0,5)$, com a região ampliada.

Com o valor da corrente crítica (I_C), é possível calcular a densidade de corrente crítica para as duas amostras, sabendo-se que a densidade de corrente (J) e a corrente elétrica estão relacionadas pela Equação 5 ($J = I / A$).

Assim, temos que J_C é de $0,13 \text{ A/cm}^2$, para $\text{La}(0)$ e $0,03 \text{ A/cm}^2$, para $\text{La}(0,5)$. Esses valores mostram que J_C é menor para a amostra dopada ($\text{La}(0,5)$) se comparada a $\text{La}(0)$. Essa diminuição pode estar associada ao nível de dopante empregado, além de fatores tais como síntese e processamento. Vale destacar que esse material é um material multifásico, que apresenta diferentes contornos de grãos, “weak-links”, que podem influenciar na J_C do sistema.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 28 mostra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as diferentes amostras. Na Figura 28(a) é observada a região de análise da amostra $\text{La}(0)$. Nota-se a presença de diferentes morfologias, assim, a imagem foi dividida em três regiões. Na região 1, observamos a presença de uma grande quantidade de grãos em forma de placas com variados tamanhos (alguns da ordem de $\approx 10 \mu\text{m}$ de comprimento, como observado na parte superior da Figura 28(a) na região (3)) e em diversas orientações. O crescimento de grãos em forma de placas é característico do sistema supercondutor BSCCO.

Na região 2, observa-se a presença de uma área clara com pouca presença de grãos, onde parece ter ocorrido a fusão do material durante o processo de síntese. Na região 3, observamos a presença de regiões escuras, buracos ou poros da ordem de 4 a $20 \mu\text{m}$, entre os grãos.

Na Figura 28(b) temos a imagem de MEV da amostra $\text{La}(0,5)$. Essa amostra, quando comparada com a amostra pura $\text{La}(0)$, apresenta regiões de maior homogeneidade, apresentando também a presença de grãos em forma de placas, porém de tamanhos menores da ordem de 4 a $8 \mu\text{m}$ e a presença de poros (regiões escuras) entre os grãos.

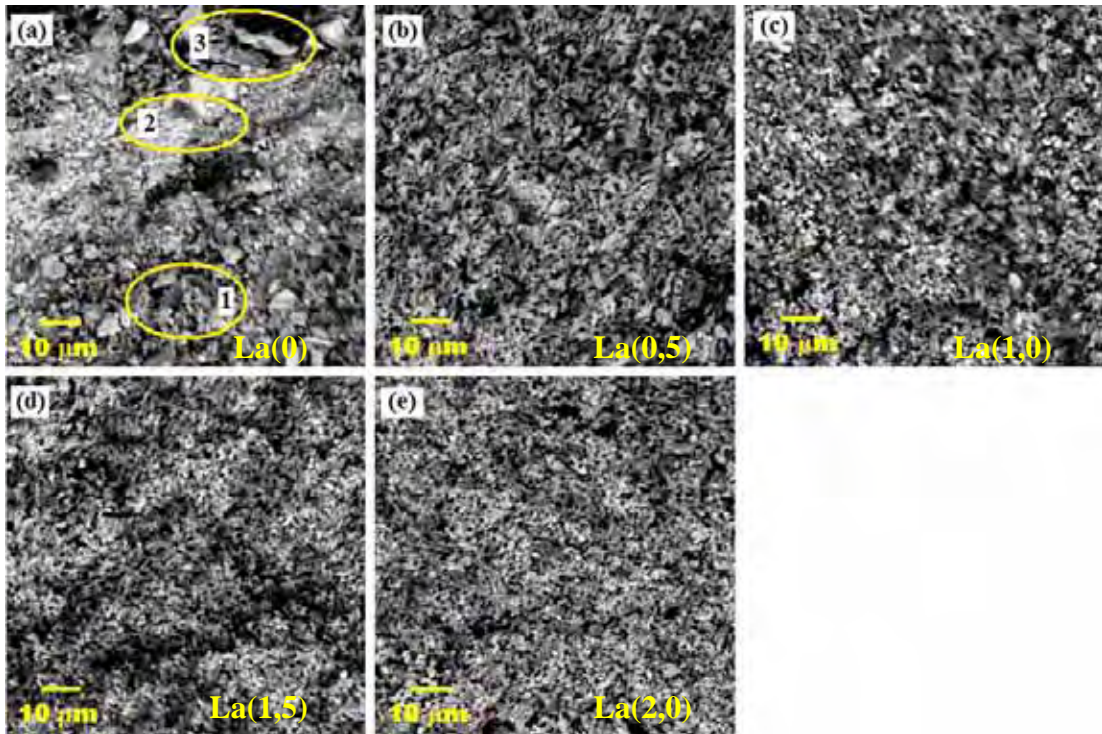


Figura 28 - Imagens de MEV para as amostras (a) La(0), (b) La(0,5), La(1,0), La(1,5) e La(2,0).

As Figuras 28(c), 28(d) e 28(e) apresentam as imagens das amostras La(1,0), La(1,5) e La(2,0), respectivamente. As imagens revelaram que essas amostras apresentaram diminuições nos tamanhos de grãos como pode ser observado quando comparadas com as amostras La(0) e La(0,5). Apresentando uma distribuição dos grãos mais homogênea do que em relação a amostra La(0). Essas amostras apresentam maior porosidade quando comparadas a La(0) e La(0,5), pois os grãos tornam-se menores e a ligação entre eles diminui, devido ao fato de tais grãos não preencherem os espaços completamente, ao contrário de quando existe uma maior variedade de tamanho de grãos. É desejável nesse tipo de material que eles apresentem um crescimento e alinhamento de grãos cada vez maior, para que se possa obter altas J_C .

Com esses resultados, observam-se claramente mudanças significativas quanto a morfologia do material com o aumento de dopante, de modo, que as amostras tiveram uma diminuição do tamanho dos grãos com o aumento da razão estequiométrica do elemento dopante.

4.4 ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)

Como já mencionado anteriormente, o objetivo para a realização das medidas de EDX foi o de se obter resultados que permitissem verificar em que sítios o elemento La estaria ocupando com o aumento da sua razão estequiométrica no sistema BSCCO.

A análise foi realizada para o aumento de 200 e 500 vezes, para todas as amostras na região fraturada, foi estabelecida uma média entre os valores obtidos pela técnica em % atômica, de forma que obtivemos as razões estequiométricas média para determinada região analisada na Tabela V.

Os resultados para a amostra La(0), indicaram a fórmula estequiométrica média $\text{Bi}_{1,55}\text{Pb}_{0,28}\text{Sr}_{1,64}\text{Ca}_{1,97}\text{Cu}_{3,55}\text{O}_y$, observa-se que o elemento Bi e Ca se encontram com estequiometrias próxima da esperada, que seriam de 1,6, e 2,0, respectivamente. Para os elementos Sr e Cu, observamos valores um pouco diferentes, 1,643 e 3,5487, da estequiometria inicial, que seriam 2,0 e 3,0, respectivamente. As alterações na composição do Cu e Sr podem estar ligadas à formação de compostos associados a esses elementos, além da heterogeneidade da amostra.

Tabela V - Razões estequiométricas obtida para as amostras pura e dopada com La na análise de EDX.

Aumento	Amostra	Bi	Pb	Sr	La	Ca	Cu
x500	La(0)	1,5651	0,2871	1,6569	--	2,0079	3,483
x200		1,5417	0,2736	1,629	--	1,9413	3,6144
Média		1,5534	0,2804	1,643	--	1,9746	3,5487
x500	La(0,5)	1,5543	0,2763	1,3338	0,6021	2,1069	3,1275
x200		1,5408	0,3069	1,2996	0,6003	2,0448	3,2067
Média		1,5476	0,2916	1,3167	0,6012	2,0759	3,1671
x500	La(1,0)	1,2456	0,252	0,702	1,0935	1,7847	3,9222
x200		1,3167	0,2322	0,7362	1,1772	1,7919	3,7458
Média		1,2812	0,2421	0,7191	1,1354	1,7883	3,834
x500	La(1,5)	1,3923	0,2547	0,4599	1,8036	1,9746	3,114
x200		1,521	0,2502	0,4356	1,7595	2,0421	2,9916
Média		1,4567	0,2525	0,4478	1,7816	2,0084	3,0528
x500	La(2,0)	1,5372	0,2169	--	2,2518	1,8099	3,186
x200		1,5309	0,2295	--	2,2221	1,7595	3,2517
Média		1,5341	0,2232	--	2,237	1,7847	3,2189

Na amostra La(0,5) notamos que a fórmula estequiométrica média $\text{Bi}_{1,55}\text{Pb}_{0,29}\text{Sr}_{1,32}\text{La}_{0,6}\text{Ca}_{2,08}\text{Cu}_{3,18}\text{O}_y$ está bem mais próxima da esperada $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,5}\text{La}_{0,5}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_3\text{O}_y$, do que a amostra La(0). Observa-se uma pequena diminuição na quantidades de Sr, além de um leve aumento na estequiometria do La, Ca e Cu em relação ao valor da estequiometria esperada.

Já para a amostra La(1,0), observamos alterações mais significativas nas razões estequiométricas ($\text{Bi}_{1,28}\text{Pb}_{0,24}\text{Sr}_{0,71}\text{La}_{1,14}\text{Ca}_{1,79}\text{Cu}_{3,83}\text{O}_y$), em especial do Bi e Cu, e a alta quantidade de Cu na região analisada, que está relacionada a presença de compostos associados com esse elemento nessa região como é o caso de CuO_2 .

Para as amostras La(1,5) e La(2,0), observa-se uma estequiometria média de $\text{Bi}_{1,46}\text{Pb}_{0,25}\text{Sr}_{0,45}\text{La}_{1,78}\text{Ca}_{2,00}\text{Cu}_{3,05}\text{O}_y$ e $\text{Bi}_{1,53}\text{Pb}_{0,22}\text{La}_{2,24}\text{Ca}_{1,78}\text{Cu}_{3,22}\text{O}_y$, respectivamente. Existe a presença acima do esperado para o elemento dopante La, com uma diminuição de Bi, Pb e Sr, para a amostra La(1,5) e para La(2,0), a presença de La, Ca e Cu com valores também diferentes do esperado (2:2:3, respectivamente).

Existem estudos que relacionam o empobrecimento do Bi, Sr e Ca à segregação desses elementos durante o processo de síntese (para o método de síntese do estado sólido) ^[50], e as diminuições relativas ao Bi e Pb devido à volatilização desses materiais, que se tornam responsáveis por alterações na estequiometria da fase Bi-2223, que se busca obter ^[51].

Com os aumentos de 200 e 500 vezes da mesma região da amostra, podemos observar, pelos resultados obtidos, que existe heterogeneidade nas amostras preparadas, principalmente para o Cu em todas as amostras, como pode ser observado na Tabela IV em que se observa uma variação maior desse elemento nas regiões de análise, e para o Bi em La(1,5), quando comparada aos outros elementos da composição.

A análise de EDX, por fim, permitiu observar que existe a diminuição sistemática do Sr com o aumento de dopante no sistema supercondutor, o que pode ser observado na Figura 29, logo é possível dizer que o La está entrando nos sítios de Sr, assim como esperado.

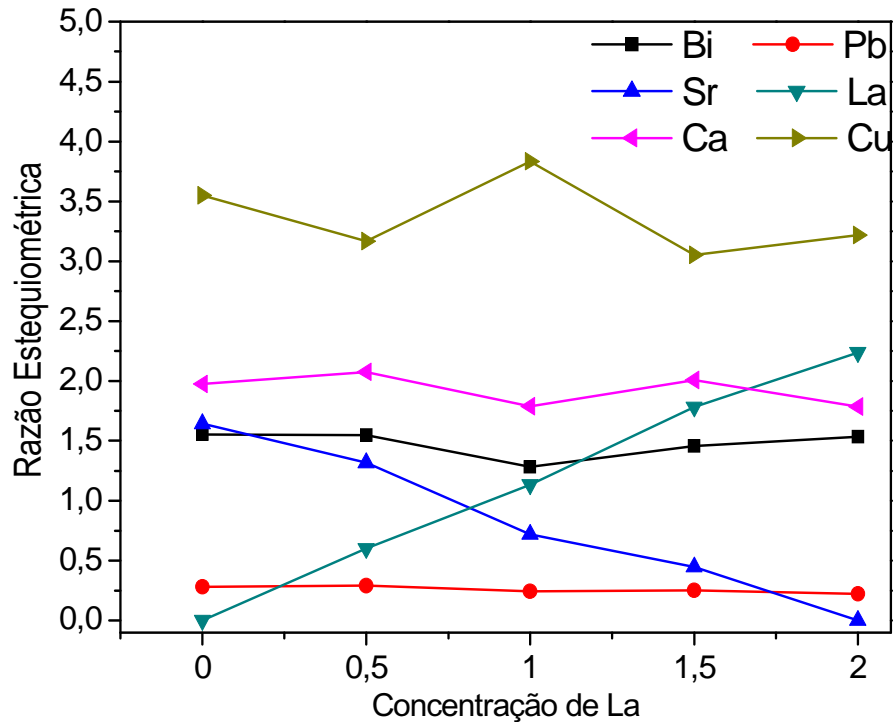


Figura 29 - Razão Estequiométrica dos elementos em função do aumento da concentração de dopante na fase (Bi,Pb)-2223 obtidas por EDX .

4.4 MEDIDAS MAGNÉTICAS

As medidas magnéticas foram feitas para as amostras que apresentaram caráter supercondutor nas medidas elétricas, no caso, para as amostras La(0) e La(0,5). Nas medidas de susceptibilidade ac foram usados campo de excitação de 0,01 Oe e 0,05 Oe para a amostra La(0) e de 0,01Oe e 0,10Oe para a amostra La(0,5). Também foram realizadas medidas da magnetização, M , em função do campo magnético, H , para algumas temperaturas, visando obter, a corrente crítica das amostras.

4.4.1 MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE AC

As curvas de susceptibilidade ac para a amostra La(0) estão mostradas na Figura 30.

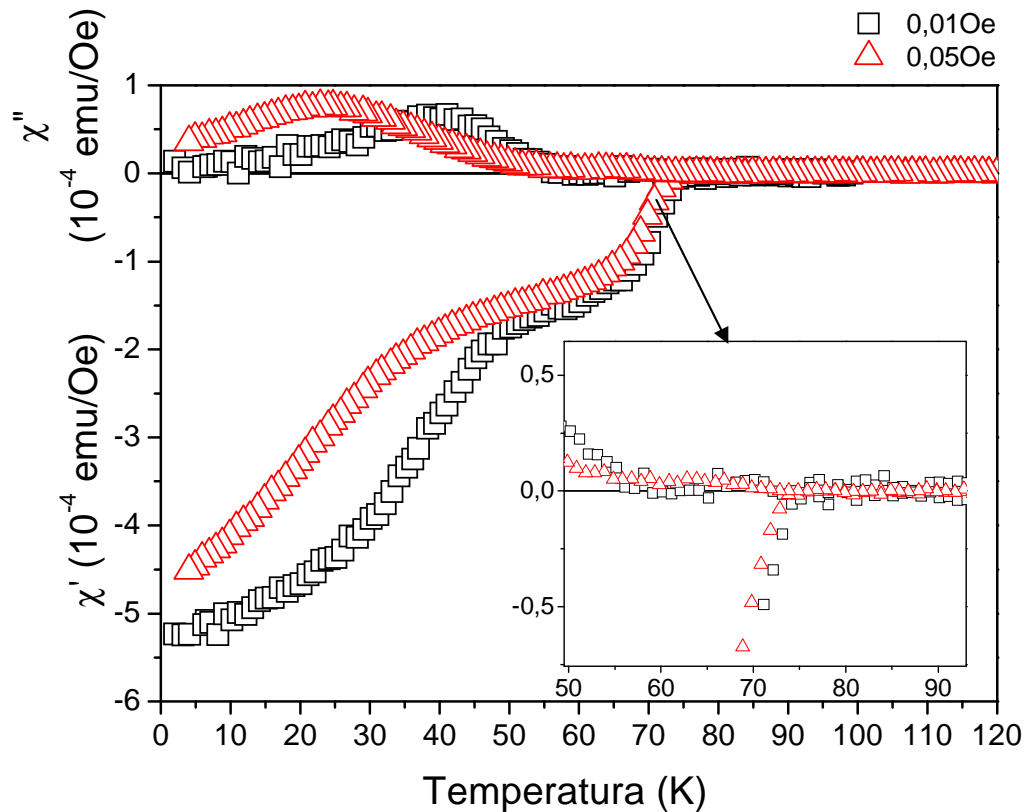


Figura 30 - Susceptibilidade ac da amostra La(0) em campo de 0,01Oe e 0,05Oe.

A susceptibilidade real (χ') está relacionada ao comportamento diamagnético do material, contribuição intragranular, enquanto a susceptibilidade imaginária (χ'') ao comportamento resistivo do material, contribuição intergranular. Observa-se, na Figura 32, duas transições, uma associada à quebra de *weak-links* (elos fracos), isto é, relacionada à região de intergrãos e a outra à blindagem diamagnética intrínseca dos grãos.

Desta forma, observamos, para La(0), que os *weak-links* são completamente desativados na temperatura de cerca de 57K e a $T_C \approx 75K$, para o menor campo (0,01Oe). Para o campo de 0,05 Oe observa-se um deslocamento para temperaturas menores, da T_C de acoplamento de $\approx 40K$, enquanto a T_C praticamente não se altera com o aumento do campo.

Para a amostra La(0,5), observou-se por meio das medidas de susceptibilidade ac, na Figura 31, que a amostra apresentou picos associados a componente de acoplamento e a componente intrínseca da susceptibilidade real (χ') muito degradada, sendo de aproximadamente 7,1K e 52,3K, para o menor campo (0,01Oe) respectivamente. Para campo maior (0,1Oe) T_C de acoplamento e intrínseca são de 4,1K e 57K, respectivamente.

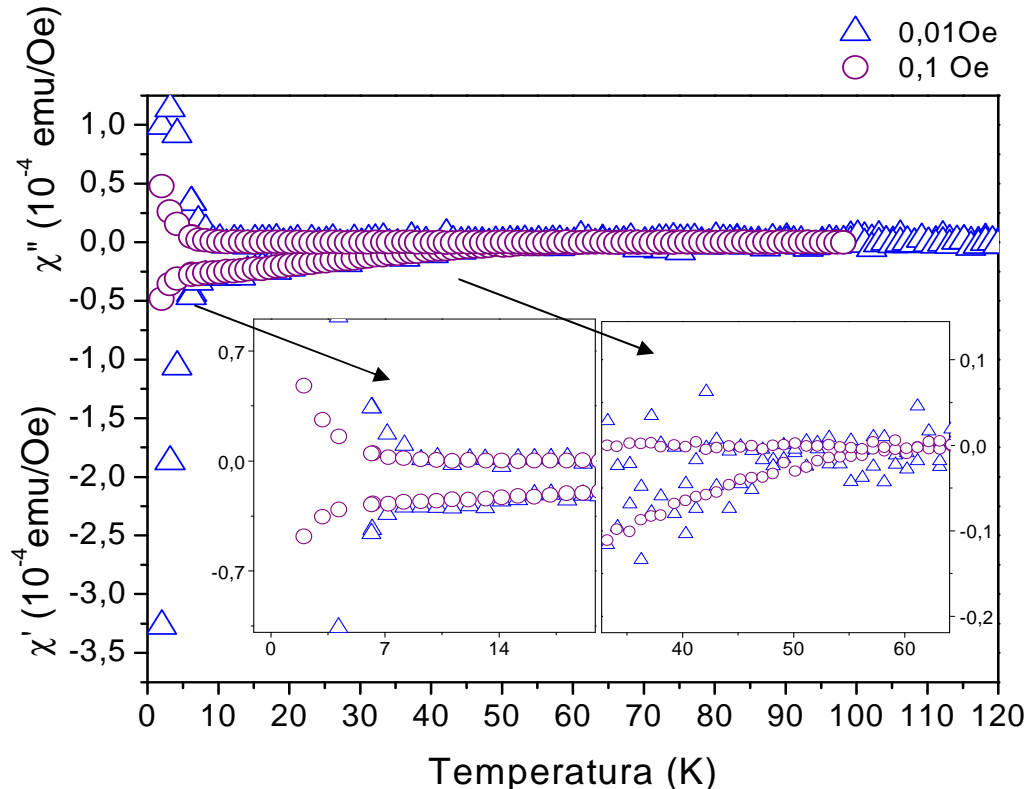


Figura 31 - Suscetibilidade ac da amostra La(0,5) em campo de 0,01Oe e 0,1Oe.

Para a susceptibilidade imaginária (χ'') sugere que esse material é levemente supercondutor, com acoplamento dos grãos muito fracos.

A faixa de temperatura intrínseca para a amostra La(0) e La(0,5) obtidas nas medidas de susceptibilidade ac sugerem a presença das fases Bi-2212 e Bi-2201.

Comparando com os resultados das susceptibilidades ac com as medidas elétricas observa-se diferenças entre os valores de T_C das amostras, sendo de aproximadamente 23,4K para a amostra La(0) e de 40,1K para La(0,5), quando comparadas ao de menor campo.

Geralmente os valores de T_C , assim como de J_C são diferentes para as medidas elétricas e de magnetização devido ao fenômeno de granularidade desses materiais, enquanto nas medidas magnéticas temos o resultado da amostra como um todo, nas medidas de transporte, não temos garantias que toda a amostra esteja envolvida, ou seja, é um problema de percolação de correntes, esta não percola toda a amostra se restringindo à superfície da mesma, isto é um indicativo da boa ou má qualidade da amostra. Devido a vários fatores como, por exemplo, a prensagem na etapa de fabricação do material pode ocasionar melhor contato entre grãos

superficiais na amostra, de forma que a medida elétrica da amostra seria da região de maior transporte, no caso, superficial.

4.4.2 LAÇOS DE HISTERESE MAGNÉTICA

Na Figura 32, é mostrado um laço de histerese para a amostra La(0) em $T=65K$. Utilizando o modelo de estado crítico de Bean ^[3, 15, 17, 18], podemos relacionar ΔM com a J_C por meio da Equação 10:

$$J_C = \frac{30\Delta M}{d} \quad (10)$$

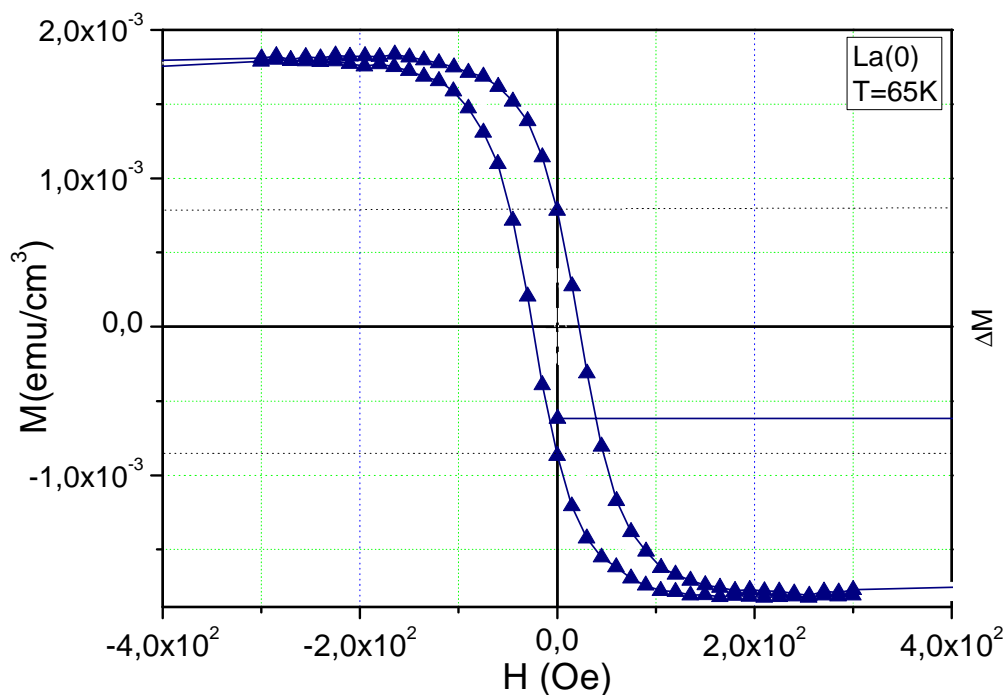


Figura 32 - Laços de histerese para a amostra La(0) em $T=65K$.

Vale destacar, que existe uma diferença entre a J_C resistiva, obtidas por medidas elétricas, e a J_C indutiva, obtidas por medidas de magnetização. A J_C resistiva é obtida por meio do caminho de menor resistência na amostra, caracterizando um comportamento local, enquanto a J_C indutiva é dada pela percolação da amostra como um todo, caracterizando um comportamento global.

Pela Figura 32, podemos obter ΔM . Substituindo os valores de ΔM e d na equação 10 obtêm-se o valor da J_C indutiva. Os valores de d das amostras estão apresentados na Tabela VI.

Tabela VI - Valores de d e da massa das amostras usadas para as medidas magnéticas.

Amostra	d (mm) ($\pm 0,01$ mm)	Massa (mg) ($\pm 0,1$ mg)
La(0)	1,44	14,7
La(0,5)	1,32	15,4

Desta forma, verifica-se que o comportamento de J_C com o campo magnético aplicado na amostra La(0), é como o descrito na Figura 33.

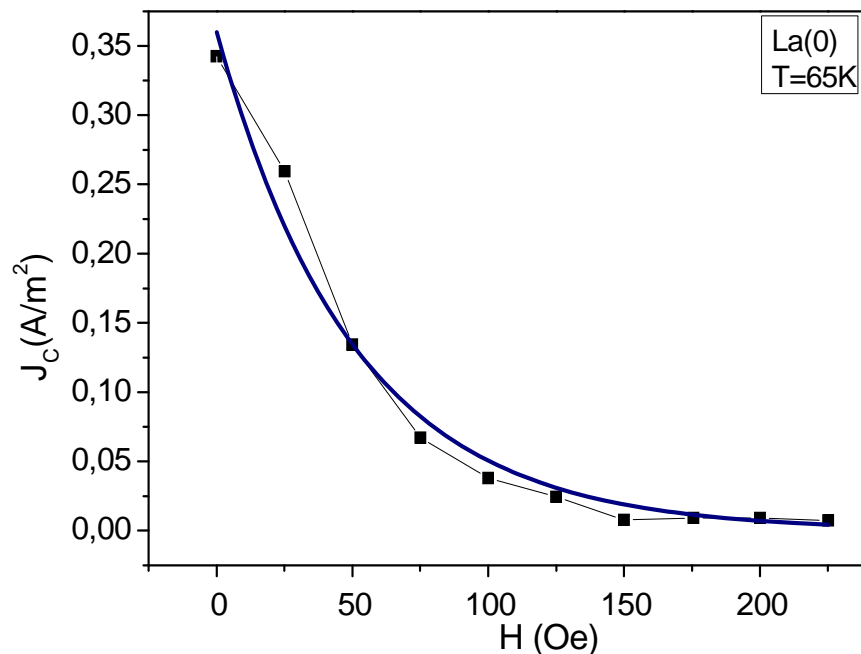


Figura 33 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado em $T=65K$.

A curva em azul descreve o ajuste da curva experimental, obtidas por meio do programa Origin 8, descrita pela equação $y=ae^{(bx)}$, sendo $y=J_C$, $a=3,60 \times 10^{-1}$, $b=1,96 \times 10^{-2}$ e $x=H$. Desta forma, temos:

$$J_C = 3,60 \times 10^{-1} e^{(-0,0196H)} \quad (13)$$

Sabemos que a J_C é dada pela relação:

$$J_C = H/\mu_0\lambda \quad (13)$$

Fazendo J_C por $1/H$, obtivemos um comportamento linear, de forma que podemos dizer que os resultados experimentais obtidos para a amostra La (0) estão de acordo com as previsões teóricas.

Para a amostra La(0,5), apresentamos a Figura 34 que mostra o gráfico da histerese na temperatura de 40K.

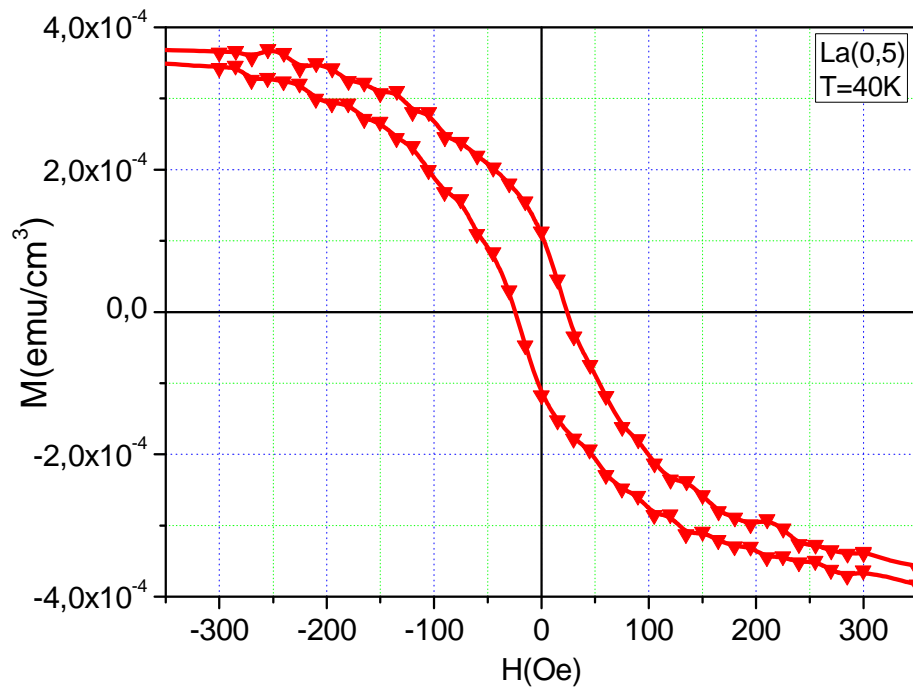


Figura 34 - Loop de histerese para a amostra La(0,5) em T=40K

Adotando o mesmo procedimento da amostra La(0) obtivemos o comportamento da densidade de corrente crítica (J_C) em função do campo magnético aplicado na temperatura de 40K, que é apresentado na Figura 35.

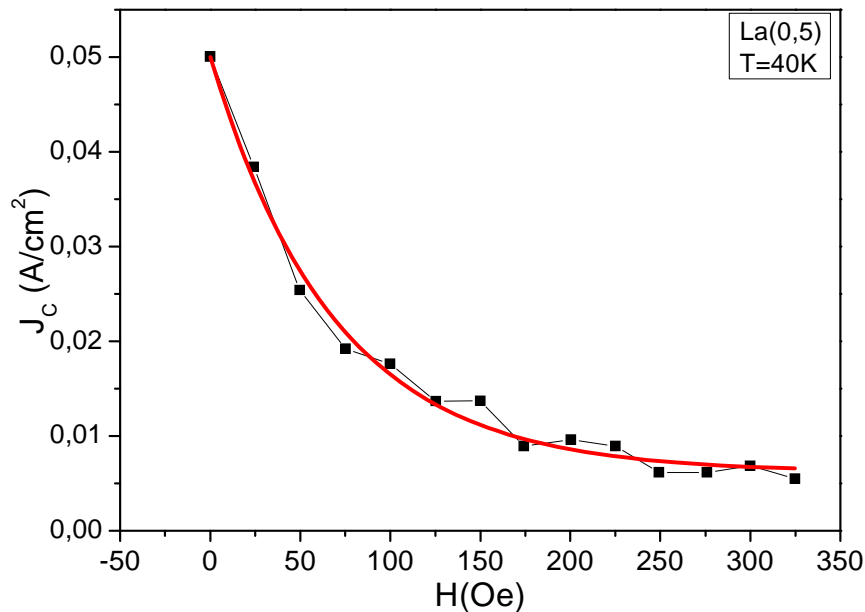


Figura 35 - Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado em T=40K.

A curva em vermelho na Figura 35 é o ajuste da curva experimental, dada pela equação $y = y_0 + Ae^{(R_0 x)}$, onde $y_0 = J_0 = 6,16 \times 10^{-3}$, $A = 4,39 \times 10^{-3}$, $R_0 = -1,45 \times 10^{-3}$, e $x = H$, de tal forma que temos a seguinte equação:

$$J_C = 6,16 \times 10^{-3} + (4,39 \times 10^{-3}) e^{(-0,0145 H)} \quad (14)$$

Da mesma forma que La(0), para a amostra La(0,5) obtivemos um comportamento linear até determinado valor e acima deste $J_C \times 1/H$ se tornou praticamente constante, de forma que podemos dizer que os resultados experimentais obtidos para a amostra La(0,5) estão de acordo com as previsões teóricas.

Observa-se para as amostras La(0) e La(0,5) que a densidade de corrente crítica, J_C diminui com o aumento do campo magnético aplicado, o que está de acordo com as previsões teóricas [1, 3, 4]. Nas medidas magnéticas, a dopagem com La, parece alterar significativamente suas propriedades supercondutoras, alterando não só sua T_C como também sua J_C .

Com as medidas magnéticas pode-se observar também a qualidade das amostras, de modo que a ligação entre os grãos pode ser conseqüência de vários fatores como tamanhos de grãos, prensagem, sinterização entre outros.

Os resultados obtidos para J_C nas medidas magnéticas foi de $J_{C(\text{magnética})} = 0,34 \text{ A/cm}^2$, para La(0) e temos, $J_{C(\text{magnética})} = 0,05 \text{ A/cm}^2$, para La(0,5), considerando os valores em $H=0$.

5 CONCLUSÕES

Podemos concluir por meio dos resultados obtidos para as amostras em forma de *bulk*, que ocorreu a formação em maior quantidade da fase (Bi,Pb)-2212, com pequenas quantidades das demais fases do sistema, tanto para a amostra La(0) quanto para as amostras dopadas, La(0,5), La(1,0), La(1,5) e La(2,0), o que tornou-se difícil a diferenciação exata devido à sobreposição de picos nas análises de DRX.

Pelos difratogramas de raios X, observou-se que não ocorreram mudanças significativas nos picos característicos desse sistema supercondutor para pequenas concentrações de dopantes, como é o caso da amostra La (0,5), sugerindo que a dopagem com o elemento terra rara La ocorreu nos sítios de Sr sem causar mudanças significativas em sua estrutura cristalográfica. Com o aumento da concentração de dopante no sistema, observou-se mudanças nos padrões de DRX, com a presença de picos de outros compostos, como observado em La(1,0), La(1,5) e La(2,0), indicando mudanças na estrutura cristalina do sistema supercondutor.

Com as medidas elétricas realizadas observou-se que as amostras La(0) e La(0,5), apresentaram comportamento supercondutor observando-se a diminuição da T_C e um alargamento da faixa de transição para a amostra La(0,5) quando comparada com a amostra pura La(0), sendo de $\sim 13,3K$ para La(0,5), e de $\Delta T \sim 3,1K$, para La(0). Observou-se as transições de fases correspondentes às fases (Bi,Pb)-2212 e (Bi,Pb)-2223, o que vem corroborar com os dados obtidos por DRX. Para altas concentrações de dopantes, $x \geq 1,0$, o material perdeu suas características supercondutoras, apresentando caráter isolante. Esse comportamento indica que a concentração dopante de La, altera a concentração de portadores de cargas nos planos de condução nesse sistema supercondutor, de tal forma a levar a diminuição da T_C , com um alargamento na faixa de transição e a uma transição metal-isolante, acima de uma dada concentração de La. Em altas concentrações de dopante ($x \geq 1$), mudanças na sua estrutura cristalina também influenciam em suas propriedades, além de indicar que possivelmente tais concentrações estão acima do limite de solubilidade do dopante no sistema supercondutor.

As imagens de MEV mostraram mudanças nas características morfológicas da amostra com o aumento da quantidade de dopante no sistema, podendo-se

observar a diminuição dos tamanhos dos grãos, mudanças que podem estar associadas as menores J_C observadas.

Os resultados de EDX, indicaram a composição química média próxima da esperada para o material produzido, com algumas discrepâncias referentes à quantidade de Cu para todas as amostras, além da diminuição, em alguns, casos de elementos como, Bi, Pb, Sr e Ca que podem ser atribuídas a problemas como volatilização de alguns desses elementos, durante o processo de síntese, além de formação de fases secundárias, o que pode ser atribuído a problemas de preparação das amostras.

As medidas magnéticas de susceptibilidade ac e de magnetização por campo (laços de histerese), quando comparadas as amostras pura (La(0)) e dopada (La(0,5)), observou-se que, ocorreu uma degradação das propriedades magnéticas desse material, observando valores menores de T_C , associadas aos grãos e aos intergrãos, além da diminuição da J_C , com o aumento de dopante.

Logo, concluímos que o sistema supercondutor BSCCO é altamente afetado em suas características estruturais, elétricas, morfológicas e magnéticas com altas quantidades de dopantes inseridos na sua estrutura cristalina. Essas alterações causam a degradação do fenômeno de supercondução, o que pode ser observado para as amostras dopadas com concentrações acima de $x=0,5$, como consequência de alterações nos portadores de cargas nas camadas de reservatórios de carga e dos planos de condução desse sistema, que é alterado devido a substituições de íons de Sr divalente (Sr^{2+}) por outros ^[31, 32, 35, 49].

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões para trabalhos futuros são:

- tratamento térmico apropriado para a obtenção de fase única, com o objetivo de se obter altas quantidades da fase Bi-2223.
- estudar o efeito da dopagem com La, com concentrações menores e em diferentes sítios, no sistema supercondutor BSCCO.
- estudar o efeito da dopagem do vanádio e bário nos sítios de Bi e Sr, respectivamente, nas propriedades de supercondução deste sistema supercondutor, pois existem estudos ^[39] que indicam melhoras em suas propriedades de supercondução.
- obter os valores dos parâmetros de rede do material, além de medidas pelo método de Rietveld e Espectroscopia Raman, para a determinação de sua estrutura e composição química.

REFERÊNCIAS

- ¹ BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity: fundamentals and applications**. 6. ed. Alemanha: Wiley-vch, 2004. 461 p. ISBN 3-527-40349-3.
- ² KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 578 p. ISBN: 85-216-1505-1.
- ³ POOLE JR., C. P. et al. **Superconductivity**. 2. ed. Holanda: Elsevier, 2007. 646 p. ISBN 978-0-12-088761-3.
- ⁴ ROMANO, C. S. **Estudo sistemático das propriedades estruturais e magnéticas de amostras policristalinas do sistema $\text{Pr}_x\text{Y}_{1-x}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$** . 2009. 180 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR, São Carlos, 2009.
- ⁵ OSTERMANN, F.; FERREIRA, L. M; CAVALCANTE, C. J. H. Tópicos de física contemporânea no ensino médio: um texto para professores sobre supercondutividade. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 270-288, set. 1998.
- ⁶ FUJITA, S.; GODOY, S. *Theory of high temperature superconductivity*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2001, 388 p.
- ⁷ SOLANO, R. A. V. **Estudo de Filmes Supercondutores para aplicações em dispositivos eletrônicos**. 2007. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física da Matéria Condensada, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2007.
- ⁸ ORLANDO, M. T. D. **Caracterização física e estudo das propriedades elétricas, magnéticas e térmicas do supercondutor de alta T_c policristalino $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$** . 1991. Dissertação (Mestrado) - Curso da Área de Concentração em Tecnologia Nuclear, Departamento de Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- ⁹ CIÊNCIA, S. da. **A supercondutividade: a teoria BCS**. Fortaleza: UFC, 2009. Disponível em:
<<http://searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/supercondutividade/supercondutividade5.htm>>;
<<http://searadaciencia.ufc.br/especiais/fisica/supercondutividade/supercondutividade4.htm>>. Acesso em: 01 abr. 2009.
- ¹⁰ TORSONI, G. B. **Obtenção de filmes finos supercondutores do sistema BSCCO dopados com prata**. 2008. 77 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física da Matéria Condensada, Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.

-
- ¹¹ MACHADO, K. D. **Teoria do Eletromagnetismo**. 2. ed. Ponta Grossa: UEPG, 2005. 2 v. ISBN: 85-86941-26-3.
- ¹² OWENS, F. J.; POOLE JUNIOR, C. P. **The new superconductors**. New York: Plenum, 1996. 201 p. ISBN 0-306-45453-X.
- ¹³ CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciencia e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 706 p. ISBN 978-85-216-1595-8.
- ¹⁴ GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica *dc* em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Química Nova**, São Carlos, v. 25, n.4, p. 639-647, 2002.
- ¹⁵ CURSINO, E. **Obtenção e caracterização de supercondutores de Bi-2212 texturizados com introdução de centros artificiais de aprisionamento**. 2010. 206 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.
- ¹⁶ EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**. Rio de Janeiro: Campus, 1979. 929 p. ISBN: 85-7001-309-4.
- ¹⁷ TRÍPODI, A. C. **Resposta magnética de supercondutores estruturados: dependência com granulometria**. 2010. 60 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- ¹⁸ DEIMLING, C. V. **O estudo do limite de transporte interfilamentar de supercorrentes em amostras supercondutores de BSCCO**. 2006. 87 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2006.
- ¹⁹ MOTTA, M. **Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica**. 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2009.
- ²⁰ ALHANATI, L. S. **Eletromagnetismo: campo magnético: imãs**. [S.l.]: Alfa Virtual School – Física, 2011. Disponível em: <http://alfaconnection.net/pag_avsf/mag0102.htm>. Acesso em: 24 mar. 2011.
- ²¹ TAVARES, P. **Sistemas supercondutores**. Vila Real, Portugal, UTDA, 2003. Disponível em: <http://home.utad.pt/~ptavares/t_cap2.pdf>. Acesso em: 16 mar. 2009.
- ²² 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, mar. 1990.
- ²³ TYPE 2 Superconductors. [S.l.: s.n., 2010]. Disponível em: <www.superconductor.org>. Acesso em: 15 maio 2010.

-
- ²⁴ PEROVSKITA: estruturas ferroelétricas. [S.l.: s.n., 2008]. Disponível em: <<http://ferroeletricos.com/perovskita.html>>. Acesso em: 06 jul. 2010. guarany@ferroeletricos.com.
- ²⁵ BIGANSOLLI, A. R. **Avaliação da influência dos perfis de tratamento térmico na síntese, orientação cristalográfica e texturização de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$** . 2005. 105 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós Graduação em Engenharia dos Materiais, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 2005.
- ²⁶ SUPERCONDUCTING cuprates. Cambridge: Loffman Lab, 2010. Disponível em: <<http://hoffman.physics.harvard.edu/materials/CuprateIntro.php>>. Acesso em: 10 jan. 2010.
- ²⁷ MAEDA, H.; TAGANO, K. **Bismuth-based high-temperature superconductors**. New York: Marcel Dekker, 1996. 621 p. ISBN: 0-8247-9690.
- ²⁸ SILVA, M. G. **Assimetria no gap dos supercondutores de altas temperaturas**. 2011. 77f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Física, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, 2009. Disponível em: <http://www.ppgfis.ufam.edu.br/Dissertacao/MARCIO_GOMES.pdf>. Acesso em: 01 jan. 2011.
- ²⁹ JIN, H.; KÖTZLER, J. Effect of La-doping on growth and superconductivity of Bi-2212 crystals. **Physica C**, Amsterdam, n. 325, p. 153-158, 1999.
- ³⁰ MISHRA, D. R. Gd-substituted Bi-2223 superconductor. **PRAMANA Journal of Physics**, Bangalore, v. 70, n. 3, p. 535-541, 2008.
- ³¹ BIJU, A. et al. 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**, Amsterdam, n. 449, p. 109-115, 2006.
- ³² SARUN, P. M. et al. Highly enhanced superconducting properties of Eu-doped (Bi,Pb)-2212. **Materials Letters**, Amsterdam, n. 62, p. 2725-2728, 2008.
- ³³ SHABNA, R. et al. S $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_{8+\delta}$ por meio da transição metal-isolante. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 481, p. 797-801, 25 mar. 2009.
- ³⁴ BIJU, A.; ALOYSIUS, R. P.; SYAMAPRASAD, U. Structural and superconducting properties of $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Yb}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$ system. **Materials Letters**, Amsterdam, n. 61, p. 648-654, 2007.
- ³⁵ BIJU, A. Improved superconducting properties by La addition in (Bi,Pb)-2212 bulk superconductor. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, n. 431, p.49-55, 2007.
- ³⁶ SARUN, P. M. et al. Properties of superconducting, polycrystalline dysprosium-doped $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.5$). **Materials Research Bulletin**, New York, n. 44, p. 1017-1021, 2009.

-
- ³⁷ BIJU A. et al. Flux pinning properties of rare earth modified (Bi, Pb)-2212 superconductors. **Superconductor Science and Technology**, Bristol, v. 19, p. 854-859, 2006.
- ³⁸ TERZIOGLU, C. et al. The influence of Gd addition on microstructure and transport properties of Bi-2223. **Physica B**, Amsterdam, n. 403, p. 3354-3359, 2008.
- ³⁹ GUL, I. H. et al. Effect of vanadium and barium on the Bi-based (2223) superconductors. **Physica C**, Amsterdam, n. 432, p. 71-80, 2005.
- ⁴⁰ MATSUMOTO, A.; KUMAKURA, H.; TOGANO, K. Hg doping effects on synthesis, microstructure and superconducting properties of the Bi-2212 phase. **Physica C**, Amsterdam, n. 319, p. 34-40, 1999.
- ⁴¹ KHALIL, S M. Role of rare-earth Ba²⁺ doping in governing the superconducting and mechanical characteristics of Bi–Sr–Ca–Cu–O. **Smart Materials and Structures**, Bristol, v. 14, p. 804-810, 2005.
- ⁴² PIGNON, B. et al. Study of the yttrium and zinc substitutions effects in Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+δ} compounds by transport measurements. **Physica C**, Amsterdam, n. 468, p. 865-871, 2008.
- ⁴³ SEDKY, A. On the influence of rare-earth substitution for Ca in Bi(Pb):2212 superconducting system. **Physica C**, Amsterdam, n. 468, p. 1041-1046, 2008.
- ⁴⁴ SEDKY, A. The impact of Y substitution on the 110K high T_C phase in a Bi (Pb):2223 superconductor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Oxford, n.70, p. 483-488, 2009.
- ⁴⁵ MISHRA, D. R.; UPADHYAY, P. L.; SHARMA, R. G.. Superconductivity of Nb-substituted Bi-2223 superconductor. **Physica C**, Amsterdam, n. 304, p. 293-306, 1998.
- ⁴⁶ AMARAL, D. Otimização das condições de síntese de amostras cerâmicas do composto YBa₂Cu₃O_{7-δ} através do Método Pechini para preparação de amostras cerâmicas de YBa₂Cu₃O_{7-δ}. 2007. 84f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007.
- ⁴⁷ FUJIWARA, M. et al. Li doping to the 2212 phase in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. **Physica C**, Amsterdam, n. 274, p. 317-322, 1996.
- ⁴⁸ SANGEETHA, M. et al. Metal–insulator transition in Bi_{1.7}Pb_{0.3}Sr₂Ca_{1-x}Gd_xCu₂O_{8+δ} solid solutions. **Materials Science And Engineering B**, Lausanne, n. 58, p. 258-262, 1999.
- ⁴⁹ BIJU, A.; GURUSWAMY, P.; SYAMAPRASAD, U. Influence of Pb on structural and superconducting properties of rare earth modified Bi₂Sr₂CaCu₂O_y. **Physica C**, Amsterdam, n. 466, p. 23-28, 2007.

-
- ⁵⁰ POLASEK, A. et al. Processamento do supercondutor cerâmico Bi-2212 por fusão parcial. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, São Paulo, v. 04, n. 04, p. 32-36, abr. 2008.
- ⁵¹ O SISTEMA Bi-Sr-Ca-Cu-O: estrutura cristalina e composição química. Rio de Janeiro: PUC, 2008. Disponível em: <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum/tesesabertas/0621376_08_cap_02.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2010.