



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS**

**Impressão direta na produção de filmes
cerâmicos supercondutores e viabilidade
do uso de camada tampão de CeO_2 via rota
química.**

GISELE APARECIDA DE SOUZA

Ilha Solteira – SP

agosto/2018.

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

**Impressão direta na produção de filmes
cerâmicos supercondutores e viabilidade
do uso de camada tampão de CeO₂ via rota
química.**

GISELE APARECIDA DE SOUZA

Orientador: Rafael Zadorosny

Tese de doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade Estadual Paulista – UNESP, Campus de Ilha Solteira, Departamento de Física e Química como parte dos requisitos do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de doutor em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da matéria condensada.

Ilha Solteira – SP

agosto/2018.

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

S729i Souza, Gisele Aparecida de.
Impressão direta na produção de filmes cerâmicos supercondutores e viabilidade do uso de camada tampão de CeO₂ via rota química. / Gisele Aparecida de Souza. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018
140 f. : il.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2018

Orientador: Rafael Zadorosny
Inclui bibliografia

1. Filme supercondutor. 2. *Superconducting Coated Conductors - SCC*. 3. Impressão direta. 4. Sistemas BSCCO e YBCO.


Raiane da Silva Santos



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: Impressão direta na produção de filmes cerâmicos supercondutores e viabilidade do uso de camada tampão de CeO₂ via rota química

AUTORA: GISELE APARECIDA DE SOUZA

ORIENTADOR: RAFAEL ZADOROSNY

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA pela Comissão Examinadora:

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

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

Prof. Dr. KEIZO YUKIMITU
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS
Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente

Prof. Dr. WAGNER DE ASSIS CANGUÇU PASSOS
Departamento de Física / Universidade Federal do Vale do São Francisco

Ilha Solteira, 24 de agosto de 2018

Dedico este trabalho

Aos meus pais, Celina e Ailton (in memoriam), meus irmãos, Éder, Regiane e Élton e meus amados sobrinhos, Kaique, Lucas, Miguel, Henry e Rafael José e minha avó Anália.

Minha eterna fortaleza.

AGRADECIMENTOS

A Deus,

Pela força espiritual e por sempre ter estado ao meu lado nos momentos difíceis da minha vida, para realização desse trabalho.

A minha mãe,

Pela preocupação para comigo e com todos meus irmãos, grande guerreira que tem como arma seu amor por todos nós.

Aos meus irmãos Éder José de Souza, Regiane José de Souza e Élton José de Souza,

Pelas brincadeiras, compreensão e carinho durante essa jornada, cuja vida, sem vocês, ficaria sem graça.

Aos meus sobrinhos Kaique Alves de Souza, Lucas Augusto de Souza Ferreira, Miguel Alves de Souza, Henry Lanzoni de Souza e Rafael José de Souza Ferreira,

Pelos momentos de alegria, respeito e amor ao qual temos uns para com os outros e, principalmente, por me fazer esquecer de todos os problemas quando estamos juntos nos divertindo, em vocês sinto o amor verdadeiro.

À família DFQ, professores, alunos, técnicos e secretários,

Pela ajuda, respeito, cumplicidade e amizade.

Agradeço a todos meus amigos... que não estão na universidade.

Por fim, agradeço a CAPES e CNPQ pela concessão da bolsa de estudo de mestrado.

RESUMO

Neste trabalho é apresentada a produção de condutores revestidos de material supercondutor (superconducting coated conductors – SCC), ou seja, um filme supercondutor cerâmico, obtido por impressão direta da solução precursora sobre um substrato. Este processo foi estudado com o intuito de aplicar uma técnica de fabricação simples e de baixo custo visando a obtenção de filmes de boa qualidade a um custo reduzido. As soluções precursoras de CeO_2 , BSCCO e YBCO foram obtidas pelo método Pechini, considerada uma rota de produção de baixo custo. A fim de comparar a impressão direta com outra técnica, foram produzidos os mesmos filmes por spin coating. Para se obter os SCC, foi adicionada Ag às soluções dos materiais cerâmicos verificando sua incorporação na estrutura do filme e não apenas como um material de revestimento (como ocorre com as fitas supercondutoras de segunda geração). As caracterizações morfológicas e estruturais foram realizadas para identificar e analisar o processo de impressão direta do SCC. Já o comportamento supercondutor do material foi verificado através de medidas de $R \times T$.

Palavras chave: Filme supercondutor. SCC. Impressão direta. Sistemas BSCCO e YBCO.

ABSTRACT

This work presents the production of superconducting coated conductors (SCC), that is, a superconducting ceramic film obtained by direct printing of the precursor solution on a substrate. This process was studied with the intention of applying a simple and low cost technique focusing in the obtaining of good quality films at a reduced cost. The precursor solutions of CeO₂, BSCCO and YBCO were obtained by the Pechini method, also considered a low cost production route. In order to compare direct printing with another technique, the same films were produced by spin coating. In order to obtain the SCC's, Ag was added to the solutions of the ceramic materials to incorporate in the film structure and not just as a coating material (as with second-generation superconducting tapes). Morphological and structural characterizations were performed to identify and analyze the SCC obtained by direct printing process. The superconductive behavior of the material was verified by measurements of R x T.

Keywords: Superconducting thin films. SCC. Direct print. BSCCO and YBCO system.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – a) Heike Kamerlingh Onnes e b) o valor encontrado para a resistência de uma amostra de mercúrio a uma temperatura em torno de 4,2K.	21
Figura 1.2 – Comportamento magnético em um material supercondutor (i) procedimento ZFC e (ii) procedimento FC.	23
Figura 1.3 – Parâmetros críticos para a perda da supercondutividade.	24
Figura 1.4 – Estrutura de filmes finos (a) estrutura simples (b) estrutura de multicamadas.	25
Figura 1.5 – Deposição por spin coating, iniciando pelo (i) gotejamento da solução, (ii) rotação, (iii) secagem e (iv) solução depositada.	27
Figura 1.6 – Fotografias de circuitos impressos em vários substratos, (a) silício, (b) vidro e (c) PET.	29
Figura 1.7 – Micrografia ótica de trilha supercondutora impressa por uma impressora jato de tinta.	30
Figura 1.8 – (a) Célula unitária da perovskita e (b) estrutura da perovskita a partir dos octaedros. Os tamanhos das esferas não são proporcionais ao tamanho do raio atômico dos átomos envolvidos	32
Figura 1.9 – Esquema das camadas ligante e de condução do sistema BSCCO e as diferentes fases do sistema BSCCO.	33
Figura 1.10 – Estrutura cristalina do BSCCO apresentando as fases (a) 2212 e (b) 2223.	34
Figura 1.11 – Compostos no sistema quaternário $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO-CuO}$ a 850°C em atmosfera de ar.	35
Figura 1.12 – Diagrama de fase ternária de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-BaO-CuO}_x$ a 950°C em atmosfera de ar.	37
Figura 1.13 – Esquema das camadas ligante e de condução do sistema YBCO.....	38
Figura 1.14 – Estrutura cristalina do YBCO apresentando a fase 123.	38
Figura 1.15 – Representação química da prata em uma tabela periódica.	39
Figura 1.16 – Diagrama de fase binário do composto (a) Bi2212-Ag e (b) diagrama da porcentagem de Ag no sistema BSCCO-2212.	41
Figura 1.17 – Diagrama de fase binário do composto Y-123+Ag.	43
Figura 1.18 – Exemplos de Condutores de (a) 1G (fio) e (b) 2G (fita).	45
Figura 1.19 – Camadas do CC de 2G.	46

Figura 1.20 – Esquema das técnicas de deposição IBAD e RABiTS para fabricação de SCC.....	48
Figura 2.1 – Esquema do método Sol-gel.	51
Figura 2.2 – Grupos funcionais das moléculas (a) de AC e (b) de EG.....	53
Figura 2.3 – Esquema de síntese pelo método Pechini, baseado em Kakihana.....	55
(2.1).....	56
Figura 2.4 – Viscosímetro Rotacional da Brookfield: DV-II + PRO Digital utilizado para obter a viscosidade de cada solução precursora.	57
Figura 3.1 – Solução precursora de BSCCO pura, sem prata.....	61
Figura 3.2 – Solução precursora de YBCO pura, sem prata.	64
Figura 3.3 – Soluções precursoras de BSCCO e de YBCO com adição de 5% de Ag.	67
Figura 3.4 – Solução precursora de CeO ₂	69
Figura 3.5 – Viscosímetro Rotacional da Brookfield com reservatório para banho térmico acoplado.	70
Figura 3.6 – Esquema do tratamento térmico para a formação do filme de CeO ₂	74
Figura 3.7 – Forno tipo túnel utilizado para sinterizar os filmes de CeO ₂ para formar a camada tampão.....	75
Figura 3.8 – Sistema bulk-ink, com cartuchos e reservatórios de tinta.....	77
Figura 3.9 – Esquema do gabarito para fixar o substrato para impressão.	78
Figura 3.10 – Conjunto para impressão direta de filmes supercondutores com impressora do tipo jato de tinta, com sistema bulk-ink.	78
Figura 3.11 – Esquema do tratamento térmico do filme de BSCCO.	80
Figura 3.12 – Esquema do tratamento térmico do filme de YBCO.	81
Figura 4.1 – Viscosímetro da Brookfield com reservatório para banho térmico.	85
Figura 4.2 – Gráfico da viscosidade em função da temperatura da solução de CeO ₂	86
Figura 4.3 – Gráfico da viscosidade em função da temperatura das soluções de BSCCO e YBCO.	87
Figura 4.4 – Micrografia óptica dos filmes de CeO ₂ , BSCCO e YBCO depositados sobre substrato de LAO, por spin coating, ao qual pode-se observar a disposição dos filmes sobre o substratos além de verificar algumas irregularidades na sua formação. Em (a) no filme de CeO ₂ pode-se observar uma aparente uniformidade deste sobre o	

substrato, já em (b) filme de BSCCO e (c) filme de YBCO, pode-se observar alguns relevos garantindo que o filme de CeO ₂ não estava tão uniforme.....	89
Figura 4.5 – Micrografia óptica dos filmes de BSCCO e YBCO depositados sobre substrato de LAO, por impressão direta, em que se observa que no filme de BSCCO defeitos mais evidentes que no filme de YBCO.	90
Figura 4.6 – Micrografia óptica dos filmes impressos CC-BFi_0% Ag, (a) com aumento de 3.2x, antes da sinterização, verificando a característica principal do tipo de impressão e (b) com aumento de 12.5x, verificando a formação dos filmes após a sinterização.	91
Figura 4.7 – MEV com aumento de 5 e 10 kX (mil vezes) do filme de CeO ₂ , depositados sobre substrato de LAO por spin coating evidenciando a disposição do filme sobre o substrato.....	92
Figura 4.8 – MEV com aumento de 10 e 15 kX (mil vezes) dos filmes (a) CC-BFs_0% Ag, (b) CC-BFs_5% Ag, (c) CC-BFs_15% Ag, (d) CC-BFs_25% Ag, depositados por spin coating, aos quais observa-se a formação de placas, que são característicos nesses filmes.....	94
Figura 4.9 – MEV com aumento de 10 e 15 kX (mil vezes) dos filmes (a) CC-BFi_0% Ag, (b) CC-BFi_5% Ag, (c) CC-BFi_15% Ag, (d) CC-BFi_25% Ag, depositados por impressão direta, aos quais observa-se a formação de placas, além de algumas trincas nesses filmes.	95
Figura 4.10 – MEV dos filmes de BSCCO com 25% de Ag depositados (a) por spin coating (CC-BFs_25% Ag) e (b) impressos (CC-BFi_25% Ag), evidenciando a forma de cada tipo de deposição.....	96
Figura 4.11 – MEV com aumento de 10 e 15 kX (mil vezes) dos filmes (a) CC-YFs_0% Ag, (b) CC-YFs_5% Ag, (c) CC-YFs_15% Ag, (d) CC-YFs_25% Ag, depositados por spin coating, aos quais observa-se a formação de grãos.....	97
Figura 4.12 – MEV, com aumento de 10 e 15 kX (mil vezes) dos filmes (a) CC-YFi_0% Ag, (b) CC-YFi_5% Ag, (c) CC-YFi_15% Ag, (d) CC-YFi_25% Ag, depositados por impressão direta, aos quais observa-se a formação granular, além de algumas regiões não completamente recoberta nesses filmes.	98
Figura 4.13 – MEV dos filmes de YBCO com 25% de Ag depositados (a) por spin coating (CC-YFs_25% Ag) e (b) impressos (CC-YFi_25% Ag).....	99
Figura 4.14 – Difratoograma de raios-X do filme CeO ₂ , depositado sobre substrato de LAO.....	101

Figura 4.15 – Difratoograma de raios-X do filme CC-BFs com todas % Ag, depositados sobre substrato de LAO por spin coating.	103
Figura 4.16 – Difratoograma de raios-X do filme CC-BFi com 0 e 5 % Ag, depositados sobre substrato de LAO por impressão direta.	104
Figura 4.17 – Difratoograma de raios-X do filme CC-BFi com 15 e 25 % Ag, depositados sobre substrato de LAO por impressão direta.	104
Figura 4.18 – Difratoograma de raios-X do filme CC-YFs com todas % de Ag, depositados sobre substrato de LAO por spin coating.	106
Figura 4.19 – Difratoograma de raios-X do filme CC-YFi com todas 0, 5 e 25% de Ag, depositados sobre substrato de LAO por impressão direta.	106
Figura 4.20 – Difratoograma de raios-X do filme CC-YFi com 15% de Ag, depositados sobre substrato de LAO por impressão direta.	107
Figura 4.21 – Esquema do aparato montado para realização da caracterização das medidas elétricas.	109
Figura 4.22 – (a) Esquema do porta amostra e da disposição dos contatos na amostra e (b) uma imagem do porta amostra fixado no dedo frio.	109
Figura 4.23 – Gráfico da R x T do filme CC-BFs_0% Ag.	110
Figura 4.24 – Gráfico da R x T do filme CC-BFs_5% Ag.	111
Figura 4.25 – Gráfico da R x T do filme CC-BFs_15% Ag.	111
Figura 4.26 – Gráfico da R x T do filme CC-BFs_25% Ag.	112
Figura 4.27 – Gráfico da R x T do filme CC-BFi_0% Ag.	112
Figura 4.28 – Gráfico R x T do filme CC-BFi_5% Ag.	113
Figura 4.29 – Gráfico da R x T do filme CC-BFi_15% Ag.	113
Figura 4.30 – Gráfico da R x T do filme CC-BFi_25% Ag.	114
Figura 4.31 – Gráfico da ΔTC x % Ag dos filmes de BSCCO depositados por spin coating e por impressão direta.	115
Figura 4.32 – Gráfico da R x T do filme CC-YFi_0% Ag.	117
Figura 4.33 – Gráfico da R x T do filme CC-YFi_5% Ag.	117
Figura 4.34 – Gráfico da R x T do filme CC-YFi_15% Ag.	118
Figura 4.35 – Gráfico da R x T do filme CC-YFi_25% Ag.	118
Figura 4.36 – Gráfico da ΔTC x % Ag dos filmes de YBCO depositados por impressão direta.	119
Figura A4.1 – MO dos filmes de BSCCO depositados por spin coating (a) CC-BFs_5% Ag; (b) CC-BFs_15% Ag e (c) CC-BFs_25% Ag, aos quais pode-se observar a	

disposição dos filmes sobre o substratos e verificação de algumas irregularidades na sua formação.....	137
Figura A4.2 – MO dos filmes de BSCCO depositados por impressão direta (a) CC-BFi_5% Ag; (b) CC-BFi_15% Ag e (c) CC-BFi_25% Ag, aos quais pode-se observar a disposição dos filmes sobre o substratos e verificação de algumas irregularidades na sua formação.....	138
Figura A4.3 – MO dos filmes de YBCO depositados por spin coating (a) CC-YFs_5% Ag; (b) CC-YFs_15% Ag e (c) CC-YFs_25% Ag, aos quais pode-se observar a disposição dos filmes sobre o substratos e verificação de algumas irregularidades na sua formação.....	139
Figura A4.4 – MO dos filmes de YBCO depositados por impressão direta (a) CC-YFi_5% Ag; (b) CC-YFi_15% Ag e (c) CC-YFi_25% Ag, aos quais pode-se observar a disposição dos filmes sobre o substratos e verificação de algumas irregularidades na sua formação.....	140

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Os principais óxidos cerâmicos supercondutores.....	31
Tabela 3.1 – Reagentes utilizados no preparo da solução precursora de BSCCO e seus respectivos pesos molares.	59
Tabela 3.2 – Quantidade necessária, em massa, de cada reagente.	60
Tabela 3.3 – Reagentes utilizados no preparo da solução precursora de YBCO e seus respectivos pesos molares.	62
Tabela 3.4 - Quantidade necessária, em massa, de cada reagente.	63
Tabela 3.5 – Reagentes utilizados no preparo da solução precursora de CeO ₂ e seus respectivos pesos molares.	68
Tabela 3.6 – Reagentes utilizados para limpeza do substrato pelo método padrão de limpeza RCA.	72
Tabela 3.7 – Filmes obtidos e catalogados.	82
Tabela 4.1 – Valores das T_c dos filmes de acordo com o tipo de deposição para os filmes de BSCCO.	114
Tabela 4.2 – Valores da ΔT_c dos filmes de acordo com o tipo de deposição para os filmes de BSCCO.	115
Tabela 4.3 – Valores das T_c dos filmes de acordo com o tipo de deposição para os filmes de YBCO.	119
Tabela 4.4 – Valores da ΔT_c dos filmes de acordo com o tipo de deposição para os filmes de YBCO.	119

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

HTS: High Temperature Superconductors

T_c: Temperatura crítica

J_c: Densidade de corrente crítica

AN: Ácido nítrico

AC: Ácido cítrico

ED: Etileno diamina

EG: Etilenoglicol

DEA: Dietilamina

CC: Coated Conductors – condutores revestidos

SCC: Superconducting Coated Conductors

Si: Substrato de silício (SiO₂)

LAO: Substrato de aluminato de lantânio (LaAlO₃)

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	18
CAPÍTULO 1.....	21
1.1 SUPERCONDUTIVIDADE.....	21
1.2 FILMES SUPERCONDUTORES.....	24
1.3 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS: SPIN COATING E IMPRESSÃO DIRETA	26
1.3.1 Deposição por spin coating	27
1.3.2 Deposição por uma impressora do tipo jato de tinta - deskjet	28
1.4 ÓXIDOS CERÂMICOS SUPERCONDUTORES	30
1.4.1 Sistema BSCCO	32
1.4.2 Sistema YBCO	35
1.5 DOPAGEM DOS SISTEMAS BSCCO E YBCO COM Ag	39
1.5.1 BSCCO-Ag	40
1.5.2 YBCO-Ag	42
1.6 CONDUTORES REVESTIDOS DE MATERIAL SUPERCONDUTOR – SCC ...	44
1.6.1 Camada tampão (buffer) de óxidos cerâmicos	49
CAPÍTULO 2.....	50
2.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA.....	50
2.1.1 Método Sol-Gel	50
2.1.2 Método Pechini	53
2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS	56
2.2.1 Medida de Viscosidade	56
CAPÍTULO 3.....	58
3.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA.....	58
3.1.1 Solução precursora de BSCCO	59
3.1.2 Solução precursora de YBCO	62
3.1.3 Adição de Ag nas soluções precursoras de BSCCO e YBCO	65
3.1.3.1 Solução de BSCCO+Ag.....	65
3.1.3.2 Solução de YBCO+Ag	66
3.1.4 Solução precursora de CeO₂	67
3.2 MEDIDA DE VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS.....	70
3.3 LIMPEZA DO SUBSTRATO	72
3.4 DEPOSIÇÕES DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS E TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES	73

3.4.1 Camada tampão: Filme de CeO₂	73
3.4.1.1 Tratamento térmico do Filme de CeO ₂	74
3.4.2 Camada de material supercondutor	75
3.4.2.1 Spin coating.....	75
3.4.2.2 Impressão direta.....	76
3.4.3 Tratamento térmico dos filmes supercondutores	79
3.4.3.1 Filme de BSCCO.....	80
3.4.3.2 Filme de YBCO	80
CAPÍTULO 4.....	83
4.1 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA: MEDIDA DE VISCOSIDADE	83
4.1.1 Viscosidade das soluções precursoras de CeO₂, de BSCCO e de YBCO	85
4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA	88
4.2.1 Microscopia Óptica	88
4.2.1.1 Spin coating.....	88
4.2.1.2 Impressão direta.....	90
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV	92
4.2.2.1 Filme de CeO ₂	92
4.2.2.2 Filmes de BSCCO	93
4.2.2.3 Filmes de YBCO.....	96
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X	100
4.3.1 Camada tampão: Filme de CeO₂	100
4.3.2 Camada de material supercondutor: SCC	101
4.3.2.1 Filmes de BSCCO	102
4.3.2.2 Filmes de YBCO.....	105
4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: MEDIDA DE R X T	108
4.4.1 Camada de material supercondutor: Filmes de BSCCO	110
4.4.1.1 Filmes de BSCCO depositado por Spin coating	110
4.4.1.2 Filmes de BSCCO depositado por impressão direta	112
4.4.2 Camada de material supercondutor: Filmes de YBCO	116
4.4.2.1 Filmes de YBCO depositados por Impressão direta	116
CONCLUSÕES.....	121
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	123
REFERÊNCIAS	124
APÊNDICES	137
A4 – Micrografias ópticas dos filmes produzidos com adição de Ag	137

INTRODUÇÃO

Um supercondutor é um material perfeito em termos de condução elétrica, não se opondo à passagem de corrente eletrônica, devido à resistividade nula. [1–4]

Uma das possibilidades de aplicação destes tipos de materiais é na área de microeletrônica, o que possibilitará uma evolução dos circuitos elétricos dos dispositivos eletrônicos. [3,5,6]

Como há uma grande diversidade de materiais supercondutores, sua escolha depende estritamente do tipo de aplicação e, em se tratando de dispositivos eletrônicos, os ideais são aqueles de mais alta temperatura crítica. Sendo assim, muitas pesquisas se concentram nos materiais supercondutores do tipo II, pois além de possuírem temperaturas críticas (T_C) mais altas que a dos supercondutores do tipo I, eles permanecem em tal estado para campos magnéticos e correntes elétricas muito mais altas. Tais materiais podem ser formados por uma infinidade de materiais, como as ligas metálicas, os pinictídeos e os óxidos cerâmicos a base de cobre, i.e., os cupratos. [1,4,7]

Dentre os materiais óxidos supercondutores de alta temperatura crítica (High Temperature Superconductivity – HTS ou HTSC) podem-se destacar os sistemas BiSrCaCuO e YBaCuO, compostos dos elementos Bismuto-Estrôncio-Cálcio-Cobre-Oxigênio (BSCCO) e Ítrio-Bário-Cobre-Oxigênio (YBCO), respectivamente. Esses dois tipos de óxidos supercondutores concentram a maioria dos estudos dessa classe de materiais. Uma das vantagens dos HTS, é o fato de apresentarem T_C acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, que torna o processo de resfriamento dos mesmos mais fácil e barato. [8–10]

Ainda com relação a esses dois compostos, algumas características os destacam quanto aos outros, como o fato de apresentarem uma síntese relativamente simples e por já estarem sendo aplicados em diversas áreas. [11–14] Particularmente, o sistema BSCCO pode apresentar uma T_C de aproximadamente 110 K, em uma de suas configurações, já quanto ao sistema YBCO, este pode ser encontrado em estudos ligados ao armazenamento e geração de energia, embora com uma T_C um

pouco menor que a do BSCCO, porém sua estabilidade de fase é o que justifica sua escolha ante outros materiais. [15]

Estes materiais também podem ser produzidos em diferentes configurações, i.e., filmes finos, fios, fita etc. [2–6] As opções para a utilização de tais supercondutores na forma de filmes finos são diversas, tais como em circuitos integrados de microondas, fabricação de osciladores, limitadores de corrente, dispositivos de interferência quântica (Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)) e de dispositivos eletrônicos. [16]

Com o intuito de aumentar a estabilidade estrutural e térmica e a densidade de corrente crítica nesses materiais, alguns estudos evidenciaram que a adição de prata (Ag) aos compostos de BSCCO e YBCO, melhoravam essas propriedades, dentre outras. A Ag atua numa melhor conexão entre os grãos de forma a aumentar o transporte de corrente pelo material, ou seja, aumenta a densidade de corrente crítica, J_c . [17–20]

No tocante às aplicações e configurações desses materiais, pode-se destacar a produção de condutores revestidos de material supercondutor (superconducting coated conductors – SCC). Os SCC, em geral, são almejados para aplicações em energia, tais como sistemas de armazenamento de energia magnética supercondutora (SMES), cabos de transmissão, transformadores, motores e turbinas de geradores de energia eólica [18]. Embora esses materiais já sejam produzidos, em escala industrial, fitas muito longas de SCC ainda são caras, dessa maneira, os estudos com técnicas alternativas, de deposição que viabilizem assim seu o custo de produção, têm sido reportadas. [21–23]

Desta maneira, o interesse desse trabalho foi a síntese de uma solução precursora estável para a produção de filmes supercondutores óxidos com a adição de Ag, os SCC. Adicionalmente, fazer uso de uma técnica simples e de baixo custo, i.e., a impressão direta. Essa técnica foi aprimorada para a impressão de filmes supercondutores, utilizando uma impressora do tipo “jato de tinta”. Por ser uma técnica de deposição relativamente nova, foi realizado também um estudo comparando com a técnica de deposição por spin coating, já há muito utilizada na produção de filmes supercondutores. [6,24–28]

Para comprovar a eficiência da obtenção desses SCC utilizando da impressão dos filmes por uma impressora jato de tinta, foram realizadas caracterizações que atestaram a qualidade das amostras. Essas caracterizações tem o intuito de evidenciar a morfologia, composição química do material e suas propriedades supercondutoras. Para isso foram realizadas caracterizações de difratometria de raios-X, microscopias óptica – MO e eletrônica de varredura – MEV, além de medidas elétricas de R x T.

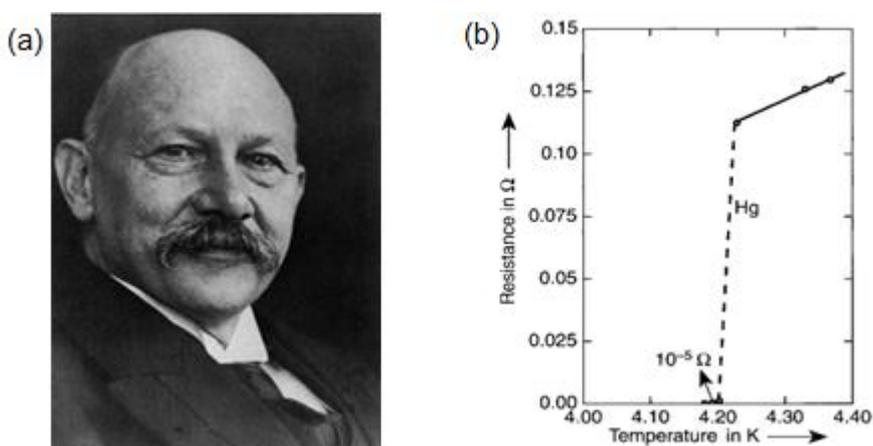
CAPÍTULO 1

Nesse capítulo serão descritas as técnicas de deposição de filmes supercondutores, as características dos materiais óxidos cerâmicos supercondutores, dos SCC (bem como sua produção). Serão, ainda, discutidos sobre a dopagem dos sistemas óxido supercondutores por Ag, além da descrição de filmes supercondutores e suas aplicações.

1.1 SUPERCONDUTIVIDADE

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto, em 1911, pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes (Figura 1.1 – a), na cidade de Leiden, Holanda. [1] Ao estudar as propriedades elétricas de alguns metais em temperaturas muito baixas, notou que a resistência do mercúrio tendia a zero, abaixo de determinada temperatura, denominada de temperatura crítica, T_c , como ilustrado na Figura 1.1 b. [1–4] A este fenômeno Onnes denominou supercondutividade. [1,2]

Figura 1.1 – a) Heike Kamerlingh Onnes e b) o valor encontrado para a resistência de uma amostra de mercúrio a uma temperatura em torno de 4,2K.



Fonte: Ref.: [1]

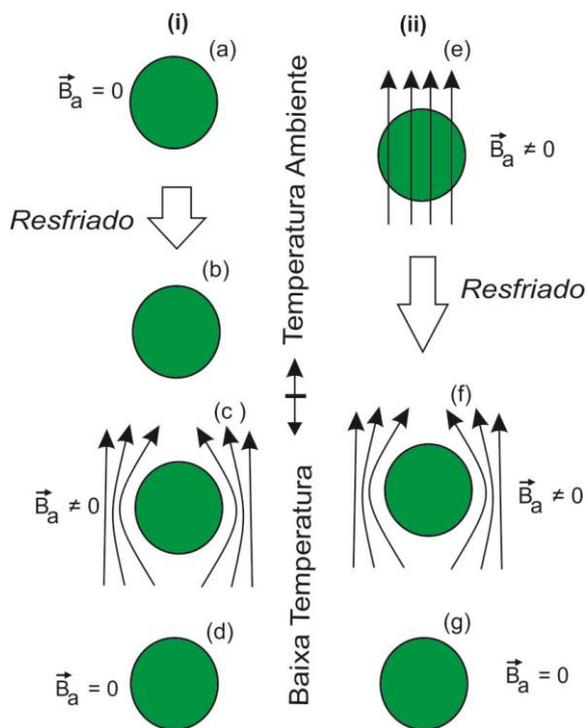
A supercondutividade é uma propriedade física característica de alguns materiais quando resfriados às baixas temperaturas (menores que 90 K). As principais características são a resistividade e/ou resistência nula, o diamagnetismo perfeito (efeito Meissner) e a descontinuidade do calor específico quando da ausência de campo magnético externo aplicado. [1–4]

Dependendo da aplicação, a resistência é um efeito indesejável nos materiais condutores, pois representa a oposição ao fluxo da corrente elétrica. Dessa forma, o estudo de supercondutores se torna atraente para diversas aplicações tecnológicas. [4,29,30]

O diamagnetismo perfeito, caracterizado pelo Efeito Meissner, é a característica do material supercondutor em expulsar o fluxo magnético de seu interior devido ao aparecimento de correntes de blindagem na superfície do material. [1,5,29,30]

Em um processo ZFC (*Zero Field Cooling*) o supercondutor e um suposto condutor perfeito apresentariam o mesmo efeito, ou seja, ambos excluem o campo magnético quando este é aplicado sobre o material abaixo de T_c , tal como exemplificado na Figura 2(i). Contudo, num procedimento FC (*Field Cooling*), o supercondutor expulsa o campo de seu interior, veja Figura 2 (ii), enquanto que em um possível condutor perfeito, correntes seriam induzidas no material para manter inalterado o fluxo em seu interior (resposta que segue a lei de Faraday). [2–4,14,32] Em suma, o fato de um supercondutor possuir um campo nulo em seu interior ($B = 0$), de acordo com o Efeito Meissner, não pode ser explicado pelo fato de sua resistividade ser nula, mas que o diamagnetismo perfeito é uma característica essencial do seu estado supercondutor. [33]

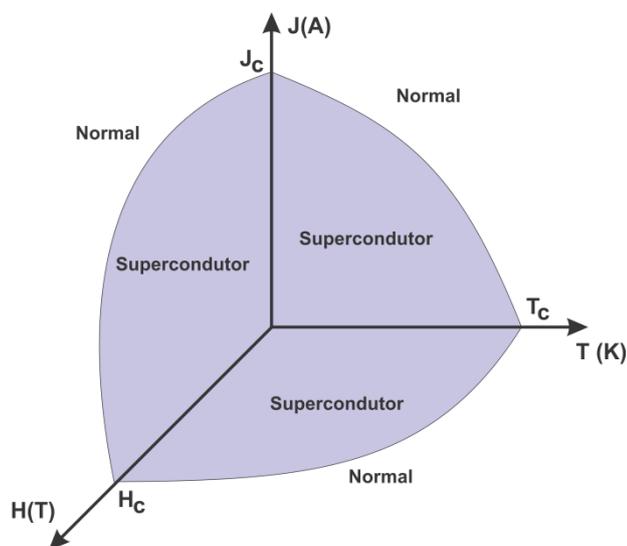
Figura 1.2 – Comportamento magnético em um material supercondutor (i) procedimento ZFC e (ii) procedimento FC.



Fonte: Ref.: [25]

Além da T_c , há outros parâmetros críticos os quais delimitam o estado supercondutor do estado normal. Esses parâmetros são o campo crítico (H_c) (se for supercondutor do tipo II, H_{c1} , que delimita o estado Meissner, e H_{c2} , que delimita o estado normal) e a densidade de corrente crítica (J_c). [32] A Figura 3 mostra um diagrama no qual a supercondutividade reside dentro do domo formado por T_c , H_c e J_c .

Figura 1.3 – Parâmetros críticos para a perda da supercondutividade.



Fonte: Ref.: [25]

Os materiais supercondutores podem ser produzidos de diversas formas como: bulks, fios, fitas, trilhas e filmes finos. Nesse trabalho se dá um destaque quanto ao tipo de filmes finos supercondutores, ou simplesmente filmes supercondutores como descrito a seguir.

1.2 FILMES SUPERCONDUTORES

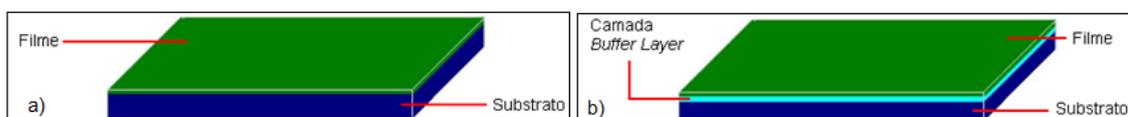
O termo filme fino é utilizado para descrever qualquer tipo material, sólido ou líquido, em que uma de suas dimensões, no caso a espessura, seja muito menor que as outras duas, como ilustrado na Figura 1.4 a). Em termos de espessura do filme, este pode variar de camadas nanométricas a vários micrômetros. [34] O filme fino pode ser formado por materiais condutores, semicondutores, isolantes e supercondutores, o qual pode ser obtido de duas formas, como discutido a seguir.

Os filmes podem ser obtidos por dois processos distintos, ou seja, os processos físicos e os processos químicos, sendo que estes últimos tem um custo menor e podem ser reproduzidos com certa facilidade. [34,35] Normalmente se utiliza uma solução aquosa em que se tem controle da estequiometria e da viscosidade, fatores esses importantes para a obtenção de um filme de qualidade, que pode ser aplicado, inclusive, na indústria. [36]

Os filmes supercondutores podem ser utilizados em diversas aplicações como na fabricação de dispositivos eletrônicos, circuitos integrados de microondas, osciladores, Dispositivos Supercondutores de Interferência Quântica (Superconducting Quantum Interference Device – SQUID), supercomputadores, entre outras. [1,6,11–14] Os SQUIDs, por exemplo, possuem uma sensibilidade tal que são capazes de detectar variações de fluxo da ordem do quantum de fluxo magnético ($\Phi_0 = 2,7 \times 10^{-15} \text{ Wb}$). [3] Por essa alta sensibilidade, os SQUIDs são empregados em tomógrafos e em equipamentos de ressonância. [1,4,14,32]

Os filmes podem ter uma estrutura simples ou uma estrutura de multicamadas. Na estrutura simples o filme é depositado sobre o substrato, já na estrutura de multicamadas o filme é depositado sobre uma camada tampãoⁱ, e esta camada ficará entre o substrato e o filme, como ilustrado na Figura 1.4. (a) e (b) [34,36]

Figura 1.4 – Estrutura de filmes finos (a) estrutura simples (b) estrutura de multicamadas.



Fonte: Ref.: [37]

É importante conhecer a estrutura cristalina do material supercondutor do filme e da camada tampão, pois se as estruturas cristalinas não forem compatíveis os átomos dos materiais não se arranjarão e conseqüentemente seu fator de

ⁱ Camada tampão também é conhecida por camada buffer (ou buffer layer).

empacotamento não será tão eficiente, ou seja, os planos cristalinos devem possuir uma densidade máxima de compactação dos átomos dos materiais. Como é o que ocorre entre as estruturas cristalinas cúbica de face centrada (CFC) e a hexagonal (HC). [38]

Além da estrutura cristalina dos filmes de HTS é importante escolher a técnica de deposição do filme sobre o substrato. A escolha da técnica depende de vários fatores, como será descrito no próximo item.

1.3 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS: SPIN COATING E IMPRESSÃO DIRETA

A produção de filmes supercondutores pode ser realizada utilizando várias técnicas químicas e físicas de deposições, como a deposição de vapor químico (CVD: Chemical Vapor Deposition) e a deposição física de vapor (PVD: Physical Vapor Deposition), além de deposição a partir de uma solução química (CSD: Chemical Solution Deposition). [39] Algumas técnicas podem ser de alto custo, tal como a litografia de feixe de elétrons, a impressão direta por jetlab®, deposição de laser pulsado; ou de baixo custo como o dip coating, o spin coating, o sputtering e a impressão por impressora inkjet, entre outras. [25,36,40–42] A técnica de deposição por impressão direta embora seja uma técnica de alto custo, também pode ser modificada para apresentar baixo custo, com a utilização de uma impressora do tipo jato de tinta (inkjet), comumente encontrada em qualquer escritório, casa etc. [25]

Com o intuito de produzir filmes de condutores revestidos de material supercondutor (SCC), aliado a uma produção de baixo custo, foi empregada a produção de SCC utilizando as deposições por impressão direta por uma impressora do tipo jato de tinta (inkjet) e esta técnica foi comparada com a de deposição por spin coating.

1.3.1 Deposição por spin coating

O método de deposição por *spin coating* (ou revestimento por rotação) é um método para obtenção de filmes finos e uniformes sobre um substrato planar que é muito empregado na indústria de microeletrônica. Seu processo consiste basicamente em gotear a solução precursora sobre o substrato, e, em seguida, colocá-lo em rotação para que a solução se espalhe radial e uniformemente. [43,44] Caso seja necessária a deposição de camadas subsequentes sobre o mesmo substrato, basta aquecer o conjunto, com isso ocorrerá a evaporação de água e material orgânico, e, em seguida, repete-se a deposição da solução precursora.[25,45] Neste método, a rotação empregada é ajustada de acordo com a viscosidade da solução. [25,35] O esquema da Figura 1.5 ilustra os métodos de deposição por *spin coating* para obtenção de um filme.

Figura 1.5 – Deposição por spin coating, iniciando pelo (i) gotejamento da solução, (ii) rotação, (iii) secagem e (iv) solução depositada.



Fonte: Ref.: [25]

A deposição por spin coating permite a preparação de filmes finos “com geometria especial e grande área superficial”, além de serem relativamente fáceis de aplicar e resultam em amostras de boa qualidade. [6,25] Porém, esse tipo de deposição pode apresentar alguns problemas, como, por exemplo, pouco material depositado; velocidade e/ou tempo insuficiente; aceleração muito alta. Tais problemas podem ser sanados com ajuste da velocidade e da rotação em função da espessura do filme, para isso é realizado uma análise na viscosidade da solução. Assim, uma boa deposição por spin coating se dá por uma relação adequada entre velocidade de rotação e viscosidade da solução. [43,45,46]

1.3.2 Deposição por uma impressora do tipo jato de tinta - deskjet

A impressão direta de filmes não é algo recente, pois as primeiras impressões ocorreram no século passado, entre as décadas de 70 e 80. [47,48]

A impressão direta pode abranger técnicas de impressão de impacto e sem impacto. A impressão por jato de tinta, por sua vez, é uma técnica de impressão sem impacto, que consiste do jateamento e/ou gotejamento de uma tinta sobre um substrato utilizado para impressão. [49] As principais características que diferem a impressão direta, por jato de tinta das demais técnicas de impressão são: a) diversidade do formato a ser impresso; b) impressão direta sobre o substrato a ser utilizado; c) impressão sem contato sobre o substrato; d) utilização de “tinta” especialmente desenvolvida para sua aplicação; e) alta velocidade de impressão; f) não desperdício de tinta/solução, etc. [47,48]

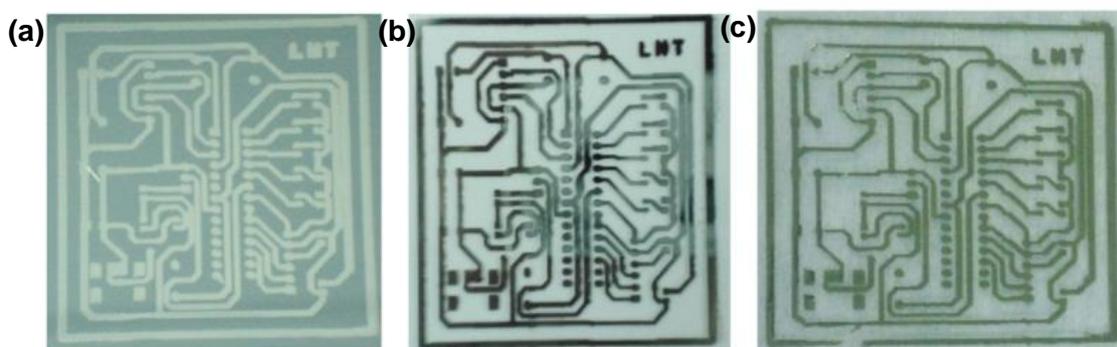
Basicamente a impressora do tipo jato de tinta é composta por: a) conjunto de cabeça de impressão; b) conjunto de alimentação de papel; c) fonte de alimentação e d) circuito elétrico de controle. Atualmente há impressoras jato de tinta que possuem um sistema contínuo de tintas, conhecido por “bulk-ink”, e para essas impressoras adaptadas ou com “bulk-ink” de fábrica, ainda há o reservatório de tinta. A partir disso, tem-se que as impressoras jato de tinta pertencem a um tipo de impressora em que são lançadas pequenas gotículas de tinta sobre um papel para ser formar uma imagem. Essas gotículas possuem um diâmetro da ordem de 60 μm , já sua resolução se dá a partir do posicionamento de maneira bastante precisa em pontos por polegadas (dots per inch – dpi). [49]

Dentre as partes da impressora jato de tinta é importante ressaltar a interação do circuito elétrico de controle com o conjunto da cabeça de impressão, pois essa interação garante que cada cor, ou a mistura delas possa ser precisamente gotejada e/ou esguichada sobre o papel, resultado na qualidade da imagem. Isso independentemente da quantidade de cartuchos de tinta que a impressora possuir, pois há modelos mais antigos que possuem dois cartuchos (preto e colorido). Há também os modelos mais atuais que possuem até seis cartuchos de tinta independentes (preto e as cores padrões). [49]. Dependendo da quantidade de cores

é adotado um sistema de cor, como por exemplo o RGB e o CMYKⁱⁱ, que corresponde as cores primárias vermelho, verde e azul (red-green-blue) e ciano, magenta, amarelo e preto [cyan-magenta-yellow-key (black)ⁱⁱⁱ]. [49,50]

A impressão por jato de tinta, como a deposição por spin coating é uma técnica comumente empregada na indústria de microeletrônica na produção de circuitos impressos e fotorresistores (produto químico que cobre os circuitos impressos). [51] Esses circuitos são produzidos pela impressão direta por jato de tinta em vários tipos de substratos, desde os mais utilizados na microeletrônica, como os substratos de silícios até de outros tipos, como vidros e substratos orgânicos, tendo como exemplo o tereftalato de polietileno (PET), como ilustrado na Figura 1.6. Aliado a isso, vale citar o estudo sobre o desenvolvimento do tipo de “tinta”, ou seja, soluções desenvolvidas especialmente para aplicações, como tintas condutoras e tintas que possuem nanopartículas de material metálico, como nanopartículas de prata. [52]

Figura 1.6 – Fotografias de circuitos impressos em vários substratos, (a) silício, (b) vidro e (c) PET.



Fonte: Ref.: [52]

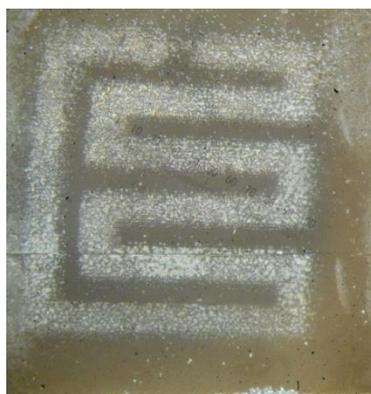
Sendo assim, essa técnica de impressão por jato de tinta pode ser utilizada na produção de filmes supercondutores, tendo como a principal vantagem, a utilização da própria solução precursora como “tinta” impressa diretamente sobre o substrato

ⁱⁱ RGB e CMYK: são sistemas de cores; o RGB é um sistema composto por cor luz, é denominado de sistema aditivo e, o CMYK é composto por cor pigmento, é denominado sistema subtrativo. O padrão RGB é usado em monitores e o CMYK usado para impressão. [[50]]

ⁱⁱⁱ Key: representa o preto do sistema de cores subtrativo e recebe esta simbologia por ser a cor chave, do inglês Key.

escolhido, além de diminuir o tempo para obtenção do filme. Assim, uma boa qualidade de impressão pode ser útil na diminuição dos tamanhos dos filmes e produzindo filmes com o formato desejado, como por exemplo, trilhas de circuitos elétricos. [25–28] Como ilustrado na Figura 1.7.

Figura 1.7 – Micrografia ótica de trilha supercondutora impressa por uma impressora jato de tinta.



Fonte: Ref.: [25]

Sendo então a solução precursora a “tinta” da impressão do filme, pode-se usar de rotas sol-gel para obtê-la. Como esse método produz supercondutores cerâmicos, na próxima seção serão descritas algumas características desse tipo de material.

1.4 ÓXIDOS CERÂMICOS SUPERCONDUTORES

Em 1986, Bednors e Mülller [8] mostraram que o fenômeno da supercondutividade não era uma exclusividade dos metais, estando presente em materiais óxidos, que em geral, são considerados materiais eletricamente isolantes. Os óxidos cerâmicos supercondutores a base de cobre, i.e., cupratos, são os materiais que apresentam as maiores temperaturas de transição (T_C). Adicionalmente, devido ao alto valor do parâmetro de Ginzburg-Landau que apresentam $\kappa \sim 100$ ^{iv}, são classificados como supercondutores do tipo II, sendo também conhecidos por HTS (High Temperature Superconductors). [1] Por apresentarem essa T_C elevada, diversos

^{iv} Os supercondutores do tipo I apresentam $\kappa < 1/\sqrt{2}$ e os do tipo II $\kappa > 1/\sqrt{2}$. O $\kappa = \lambda/\xi$, sendo λ a profundidade de penetração do campo externo a partir de uma interface e ξ o comprimento de coerência, que está associado à variação do número de portadores de carga n_s a partir de uma interface, atingindo o máximo de n_s no interior do supercondutor.

estudos são realizados com foco na aplicação destes materiais em várias áreas, inclusive na microeletrônica e transmissão de energia. [18] Os principais óxidos cerâmicos supercondutores, com suas respectivas T_c (em pressão ambiente) estão listados na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 – Os principais óxidos cerâmicos supercondutores.

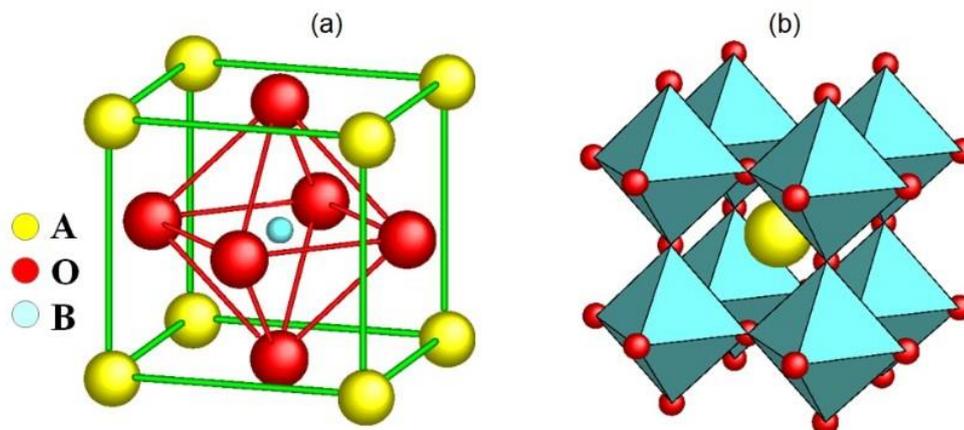
Material	T_c (K)
$YBa_2Cu_3O_{7-8}$	92
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$	85
$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	110
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	123
$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	135

Fonte: Ref.: [1]

O material com maior T_c é o $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ descoberto em 1993, por Schilling e colaboradores. [53] Embora esse material apresente uma T_c de 135 K, os mais estudados e utilizados para aplicações são os compostos dos sistemas de $BiSrCaCuO$ (BSCCO) e $YBaCuO$ (YBCO).

O fato dos óxidos cupratos apresentarem as maiores T_c pode ser explicado por sua estrutura cristalina identificada como estrutura do tipo perovskita ($CaTiO_3$). Esta estrutura está ilustrada esquematicamente na Figura 1.8. Ela é expressa, também, pela fórmula geral ABO_3 , na qual os átomos de B estão rodeados pelos átomos de O na forma de octaedros. Tanto os átomos A, quanto os B são cátions metálicos intercalados por ânions, representados pelos átomos de O. [1,3,54]

Figura 1.8 – (a) Célula unitária da perovskita e (b) estrutura da perovskita a partir dos octaedros. Os tamanhos das esferas não são proporcionais ao tamanho do raio atômico dos átomos envolvidos



Fonte: Ref.: [55]

Alguns estudos apontam que os planos de óxido de cobre (CuO_2) correspondem as camadas de condução na estrutura e, que sejam os responsáveis transporte de correntes, além de estabilizar a estrutura cristalina. [1,3,54] Cada tipo de óxido supercondutor apresenta uma configuração de planos de cobre alternados em toda sua estrutura, e um único composto cerâmico pode apresentar mais de uma fase supercondutora, já que está ligado à quantidade de planos de CuO_2 em sua estrutura. [1,3,54]

1.4.1 Sistema BSCCO

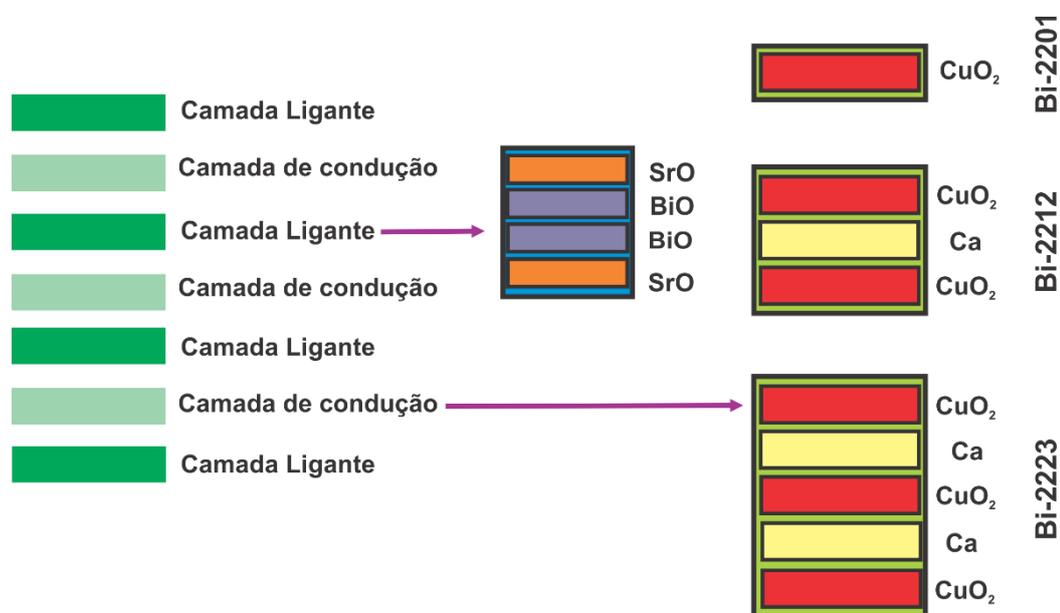
Dentre os óxidos supercondutores de alta temperatura (HTS) pode-se citar o composto formado pelos elementos, Bismuto, Estrôncio, Cálcio, Cobre e Oxigênio, sendo abreviado como BSCCO.[17] A descoberta deste sistema, por MAEDA [9] e colaboradores é de significativa importância, uma vez que nesta classe de óxidos, não há a utilização de elementos de terra rara, diminuindo os custos de sua produção. [9]

O composto do sistema BSCCO, descoberto em 1988, tem fórmula estequiométrica genérica definida por $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ (com $n= 1, 2, 3$ ou 4). [9] Então, dependendo do valor de n , este sistema apresenta quatro fases supercondutoras distintas, tais como, BSCCO-2201, BSCCO-2212, BSCCO-2223 e

BSCCO-2234, com temperaturas críticas em torno de 20K, 90K, 110K e 80K, respectivamente. Destas fases, uma das mais visadas é a fase 2223, devido a sua alta T_c . Contudo, a sua formação ocorre em condições bastante específicas de temperatura e tempo de tratamento térmico. [1,3,6,17]

Como a maioria dos cupratos, o BSCCO possui estrutura perovskita. Nesta configuração, há planos de CuO_2 entre os planos de BiO , e, entre os planos de CuO_2 , há os planos de Ca . [1,3,54] Os planos de CuO_2 são considerados como os responsáveis pela condução do material supercondutor. [1,3,54] A Figura 1.9 ilustra uma esquematização desse sistema, onde se nota uma divisão entre camadas ligantes, que representam os reservatórios de cargas, indicadas pelos planos de BiO e as camadas de condução, que são responsáveis pela condução do supercondutor, indicadas pelos planos de CuO_2 , intercalados ou não por planos de Ca . A intercalação dos planos de Ca entre os planos de CuO_2 indica qual fase supercondutora o sistema apresentará, bem como a sua temperatura de transição. [3,54]

Figura 1.9 – Esquema das camadas ligante e de condução do sistema BSCCO e as diferentes fases do sistema BSCCO.

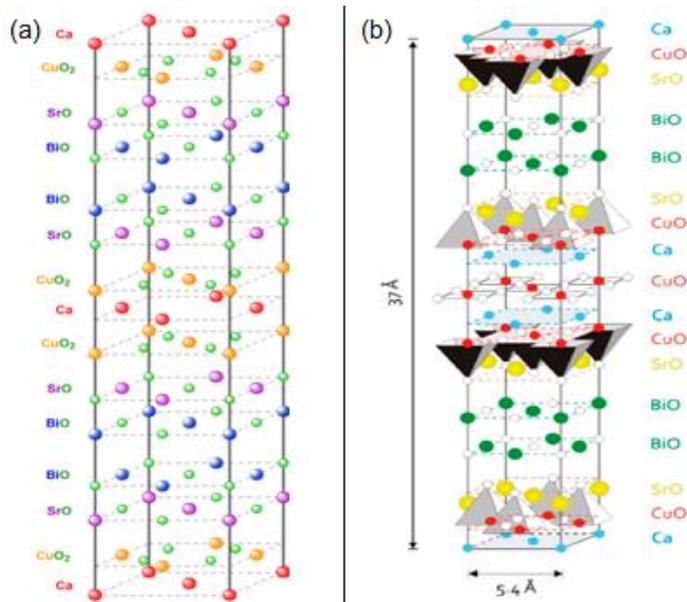


Fonte: Próprio autor.

Dessa maneira, a estrutura cristalina do sistema BSCCO, focando nas fases 2212 e 2223, pode ser ilustrada de acordo com a Figura 1.10. Nota-se que as camadas de BiO e SrO paralelas ao plano ab (bi-camadas) alternam com uma estrutura

perovskita. [17,54] A preferência por essas duas fases se dá pela estabilidade da solução e alta T_C , respectivamente.

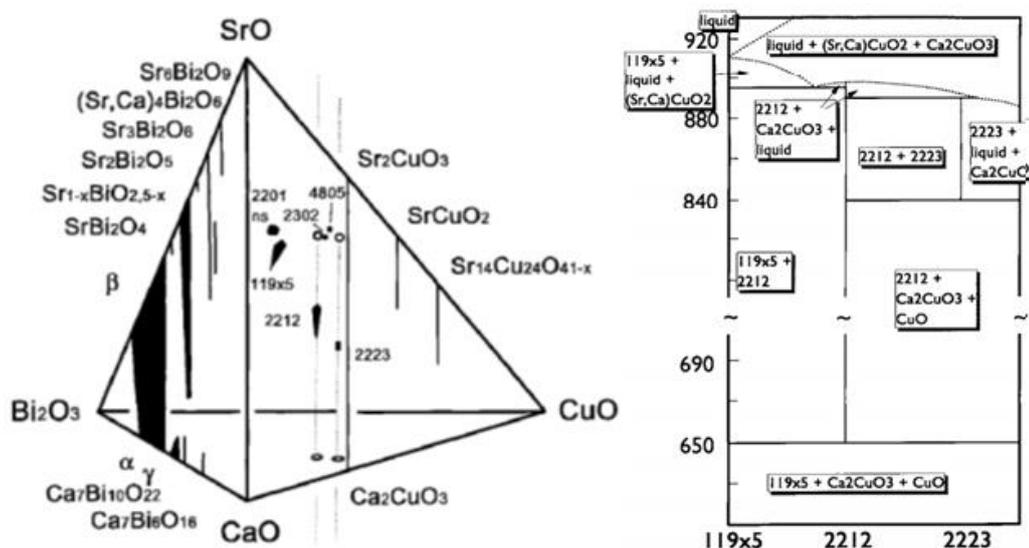
Figura 1.10 – Estrutura cristalina do BSCCO apresentando as fases (a) 2212 e (b) 2223.



Fonte: Refs.: [56,57]

Embora a fase mais estudada seja a 2223, ela é a mais difícil de ser obtida, pois sua faixa de formação é muito estreita, ou seja, há uma faixa de temperaturas muito limitada para as quais tal fase é formada. Assim, há a formação das demais fases supercondutoras do sistema, com a variação de poucos graus, como pode ser observado no diagrama de fases do sistema BSCCO proposto por Majewski, ilustrado na Figura 1.11. [17,54,58]

Figura 1.11 – Compostos no sistema quaternário Bi₂O₃-SrO-CaO-CuO a 850°C em atmosfera de ar.



Fonte: Ref.: [58]

De acordo com o diagrama de fases proposto por Majewski pode-se observar que as fases Bi-2201 e Bi-2212 são mais estáveis em uma faixa térmica relativamente grande, enquanto que a fase Bi-2223, está concentrada em uma região pequena, isso a 850°C tal como proposto e analisado pelo autor. [58] Takano e colaboradores [59], em seu trabalho, descrevem a dopagem do sistema BSCCO com chumbo (BPSCCO), e demonstram que quando usado esse procedimento, a fase 2223 se torna mais estável termodinamicamente, e conseqüentemente, mais acessível torna a sua obtenção. [58,59]

1.4.2 Sistema YBCO

O composto formado pelos elementos Ítrio, Bário, Cobre e Oxigênio, sendo abreviado como YBCO (e/ou YBaCuO) é dos compostos óxidos cerâmicos supercondutores mais estudados na literatura. Isso se deve ao fato desse apresentar a maior irreversibilidade magnética^v dentre os óxidos supercondutores, embora sua

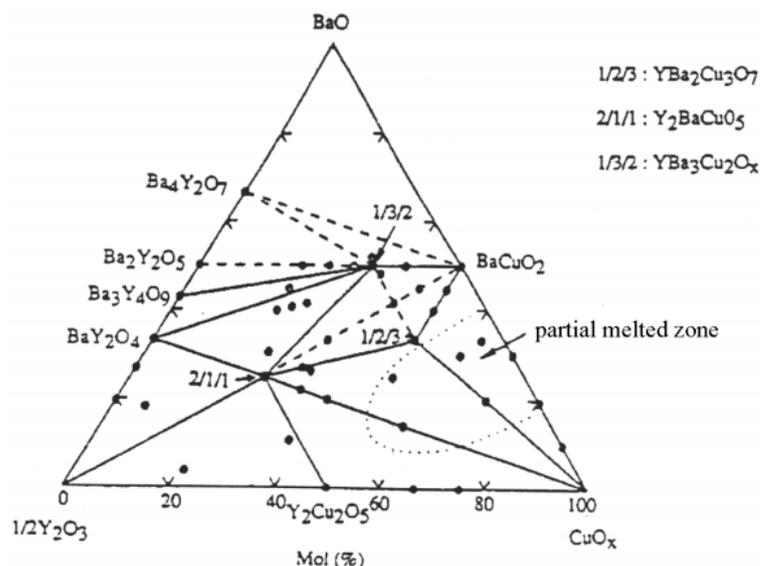
^v Está relacionada a região mista do supercondutor do tipo II

estabilidade estrutural não seja tão efetiva devido à deficiência de oxigênio, que pode ser apresentada em sua estequiometria. O YBCO foi descoberto em 1987 por Wu e colaboradores e, diferente do BSCCO, este material apresenta um elemento terra-rara em sua composição. [10]

O composto do sistema YBCO tem fórmula estequiométrica genérica definida por $(L_{1-x}M_x)_aA_bD_y$. Esta estequiometria é baseada no trabalho de Bednorz e Muller [[8]], que investigaram as propriedades elétricas do sistema $La_{5-x}Ba_xCu_5O_{5(3-x)}$. Chu e colaboradores [[60]] apresentaram seus resultados baseados em um novo sistema de compostos químicos específico com $L = Y$, $M = Ba$, $A = Cu$, $D = O$, $x = 0,4$, $a = 2$, $b = 1$ e $y \leq 4$ com transição supercondutora estável entre 80 e 93 K. [8,10,60]

A fim de evidenciar a estabilidade deste sistema, Hor e colaboradores, em 1987, também publicaram um trabalho em que consideraram a melhor estequiometria para obtenção de fases do sistema YBCO. Esta estequiometria é definida por $ABa_2Cu_3O_{6+x}$, com o elemento A pertencendo a família dos lantanídeos, como o Ítrio, Lantânio, Neodímio, Samário, Európio, Gadolínio, Hólmio, Érbio e Lutécio ($A = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er$ e Lu). [60–62] Desta maneira o YBCO pode ser encontrado em diversas fases, como Y-123 ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), Y-132 ($YBa_3Cu_2O_x$), Y-211 (Y_2BaCuO_5). A formação dessas fases pode ser observada no diagrama de fase, proposto por Desgardian, como ilustrado na Figura 1.12. De acordo com o diagrama de fases de BaO-CuO- Y_2O_3 há uma zona parcialmente fundida que pode influenciar a cristalização de Y123 e isso ocorre porque há regiões líquidas que se formam a temperaturas relativamente baixas e dependem da pressão parcial de oxigênio. [60–62]

Figura 1.12 – Diagrama de fase ternária de $Y_2O_3 - BaO - CuO_x$ a $950\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de ar.

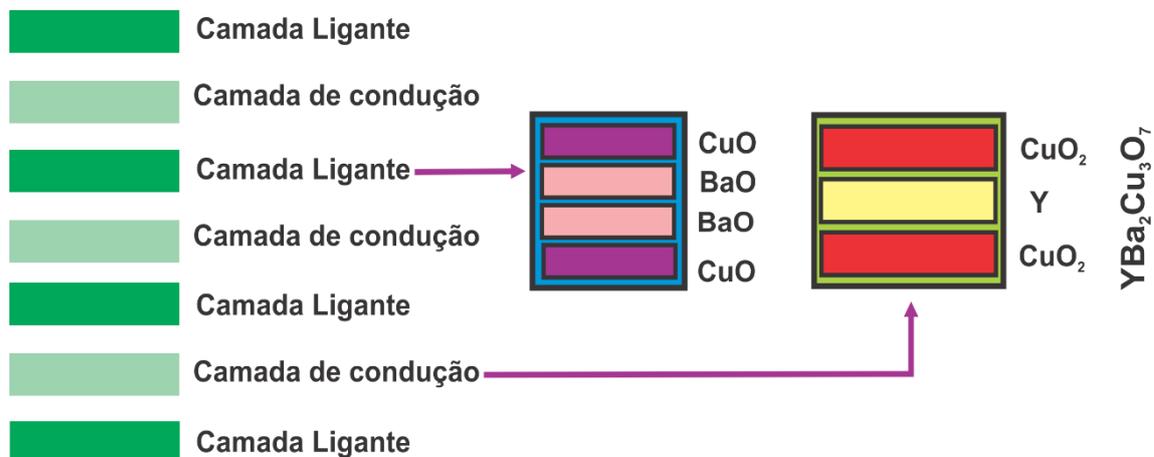


Fonte: Ref.: [62]

Dentre essas fases, a fase Y-123 é a mais estudada e preterida para aplicação tecnológica. Já a fase Y-211, conhecida como fase verde, é utilizada como centro de aprisionamento de fluxo e/ou vórtices, o que leva a um aumento da corrente crítica. A fase Y-123 apresenta T_c em torno de 93 K. [10,61,63]

O YBCO também apresenta uma estrutura cristalina do tipo perovskita, e sua conformação pode ser considerada como um empilhamento de três estruturas perovskitas, a do $BaCuO_3$, do $YCuO_2$ e do $BaCuO_2$. Duas dessas estruturas apresentam deficiência na quantidade de oxigênio, e isso reflete no fato de que o eixo c pode ser até três vezes maior que o eixo a devido ao alongamento da camada $-Cu - O - Cu - O-$. No caso do Y-123, uma dupla camada de CuO_2 é seguida por uma camada de óxido de bário, por uma camada de CuO e, há uma camada de Ítrio - Y entre os planos de CuO_2 . [3,64] O esquema das camadas ligantes e de condução do YBCO está ilustrado na Figura 1.13.

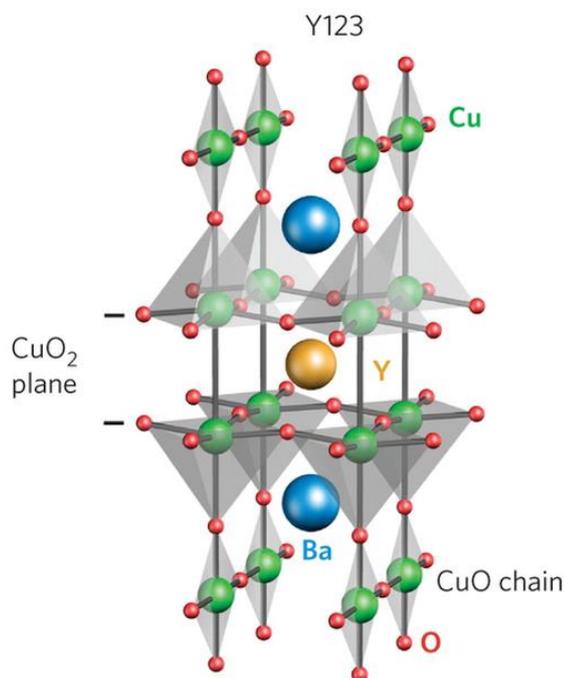
Figura 1.13 – Esquema das camadas ligante e de condução do sistema YBCO



Fonte: Próprio autor.

A estrutura cristalina do YBCO pode ser tetragonal ou ortorrômbica, sendo que a fase supercondutora se dá na estrutura ortorrômbica e pertencente ao grupo espacial Pmmm com constantes de rede $a = 3.8231 \text{ \AA}$, $b = 3.8864 \text{ \AA}$, $c = 11.6907 \text{ \AA}$. [1,3,65,66] A estrutura cristalina do Y-123 está ilustrada na Figura 1.14.

Figura 1.14 – Estrutura cristalina do YBCO apresentando a fase 123.



Fonte: Ref.: [67]

A estequiometria do YBCO é um fator importante, pois quando se mantém a estequiometria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, diz-se que o mesmo foi bem oxigenado e $\delta = 0$. Porém, durante a sua sinterização, se houver falta de oxigênio, a amostra final não terá uma estequiometria ideal, na quantidade de oxigênio, que, dependendo do valor, pode gerar um material sem propriedades supercondutoras. Um exemplo é o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, que não é um material supercondutor, pois há falta de oxigênio durante sua formação. Assim, há uma dependência da T_c em deficiência de oxigênio dada por δ . [68]

A procura por um material que seja estequiometricamente estável, é um dos focos de estudos com cupratos supercondutores de BSCCO e YBCO, já que isso pode produzir amostras com melhores propriedades supercondutoras, tais como aumento de T_c e J_c . Assim, alguns estudos visam a dopagem desses materiais com um tipo de metal normal, como o ouro (Au), a platina (Pt) ou a prata (Ag), para que aumente essa estabilidade. [68–72] A escolha depende do tipo de aplicação e do custo de produção.

Neste trabalho utilizou-se da dopagem dos sistemas BSCCO e YBCO com Ag para verificar a estabilidade e as propriedades supercondutoras desses materiais na produção de SCC.

1.5 DOPAGEM DOS SISTEMAS BSCCO E YBCO COM Ag

A Prata é um elemento químico de símbolo Ag e é classificada como: um metal de transição (Figura 1.15); um material diamagnético; alta permeabilidade ao oxigênio; altamente condutora, ou seja, conduz mais corrente entre os metais, superando até mesmo o Cobre ($\sigma_{Ag} = 6,8 \times 10^7 (\Omega.m)^{-1}$; $\sigma_{Cu} = 6,0 \times 10^7 (\Omega.m)^{-1}$); e é dúctil. [38,73]

Figura 1.15 – Representação química da prata em uma tabela periódica.



Fonte: Ref.: [74]

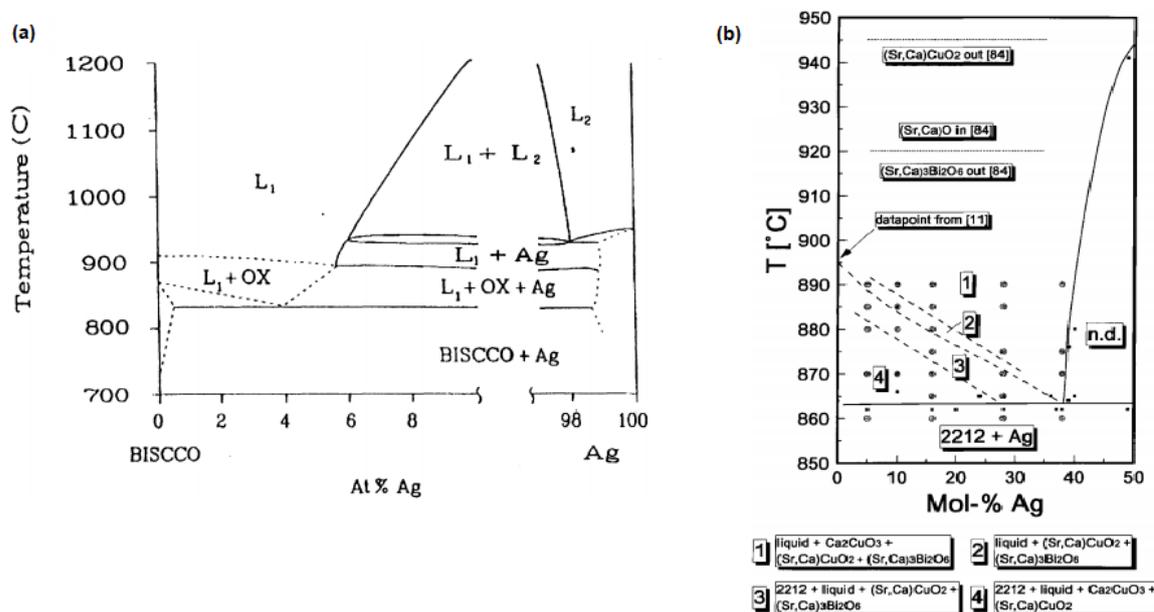
A Ag e suas ligas, no estado sólido, não reagem com os compostos dos sistemas BSCCO e YBCO. Assim, se realiza a inserção da Ag nesses sistemas a fim de melhorar algumas das propriedades supercondutoras, como o aumento da J_c , melhorando os centros de aprisionamento de fluxo, além de ajudar na estabilidade estequiométrica. Neste caso a Ag foi utilizada, inicialmente, como material de revestimento desses materiais, embora o termo utilizado por todos seja de dopante. [58,73]

1.5.1 BSCCO-Ag

Os primeiros trabalhos relatando a inserção da Ag no sistema BSCCO foram publicados no fim da década de 80. [19,20,75,76] Porém, a maioria retrata a Ag como um material de revestimento de fios e fitas de BSCCO e não relatam a quantidade usada como um “dopante”. Já nos trabalhos de McCallaum [77] e Majewski [78] foi investigada a proporção de Ag usada no sistema BSCCO, bem como se dá tal interação entre o BSCCO e a Ag. [20,75,77–79]

Nesses dois últimos trabalhos foram propostos diagramas de fase do sistema Bi2212-Ag onde, em [77] foi verificado como se dá a sua formação. Já Majewski [78] relatou a proporção de Ag e a estabilidade térmica das fases 2212 e 2223 do BSCCO. Os diagramas de fase das referências [77] e [78] estão ilustrados nos itens (a) e (b) da Figura 1.16, respectivamente.

Figura 1.16 – Diagrama de fase binário do composto (a) Bi2212 -Ag e (b) diagrama da porcentagem de Ag no sistema BSCCO-2212.



Fonte: Ref.: [80]

Além da estabilidade térmica da dopagem de Ag no BSCCO, também é relatado o aumento da T_c e J_c destes materiais. [81] Em comum, esses trabalhos relatam o material supercondutor BSCCO na forma de pó, utilizados na produção de pastilhas, fitas e fios supercondutores. Contudo, a maioria dos trabalhos relatam a produção de fios pelo método do “pó dentro do tubo” (powder-in-tube), onde a Ag serve como material de revestimento.[82] Em trabalhos mais recentes procura-se estudar a dopagem da Ag em BSCCO em outras conformações como em filmes finos, cujo objetivo principal é a aplicação tecnológica, como já descrito anteriormente.

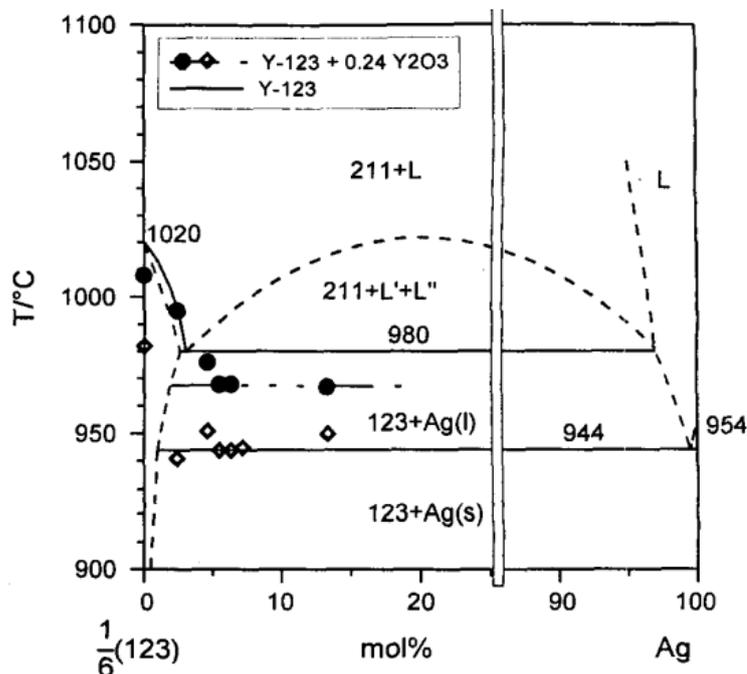
Além do BSCCO, outro sistema muito estudado com a dopagem de Ag é o sistema do YBCO, como discutido a seguir.

1.5.2 YBCO-Ag

Como no sistema BSCCO, os primeiros trabalhos que relatam a dopagem do YBCO foram inicialmente publicados no fim da década de 1980, sendo o primeiro deles por Nishio e colaboradores. [19] Essa pesquisa teve como base o trabalho publicado por Jin e colaboradores que estudaram as propriedades supercondutoras com a adição de metais nobres como Au, Ag e Pt no sistema BSCCO. [76] No seu trabalho, Nishio avaliou as propriedades supercondutoras e mecânicas do sistema YBCO em função da fração volumétrica de Ag adicionada ao composto YBCO/Ag. Com relação às propriedades mecânicas, foi observado que a fração de Ag aumenta a conectividade entre os grãos, tornando o material mais dúctil, ou seja, menos propício à fratura. Com relação às propriedades supercondutoras, foi observado um aumento da J_c do material, onde os autores inferiram que a adição de Ag influenciou nesse aumento. [76]

Além do aumento da J_c , a Ag também é responsável pela diminuição da temperatura de cristalização do YBCO, como observado em 1999, por Schatzle e colaboradores. [83] Neste trabalho, por medidas de DTA/TG foi observada uma redução de 40 K na temperatura de cristalização do YBCO. Essa redução está ilustrada no diagrama de fase da Figura 1.17, que foi proposto no referido trabalho.

Figura 1.17 – Diagrama de fase binário do composto Y-123+Ag.



Fonte: Ref.: [83]

A partir do trabalho de Nishio, foram realizados mais estudos quanto a melhora das propriedades mecânicas e supercondutoras devido a adição da Ag no YBCO. Com relação às propriedades mecânicas, a porosidade era reduzida, tornando-o mais dúctil. Isso ocorre devido à diminuição dos efeitos de bordas do grão (weak-link), por conta da inclusão de metais altamente condutivos no material cerâmico. Isso resulta, então, em uma melhora na homogeneização das conexões inter-grãos do material. Já no tocante das propriedades supercondutoras, tem-se o aumento dos centros de aprisionamento do fluxo magnético (pinning centers), da J_C (de até duas ordens de grandeza) e da T_C . Acredita-se, também, que essa última é devida, também, à conexão inter-grãos após as dopagens com Ag. [16,84–89] Porém, na grande maioria dos trabalhos, há a utilização do material Y-123 na forma de pó, para a produção de *bulks*^{vi}. Isso se deve ao fato de que esses materiais podem ser utilizados em várias aplicações como limitadores de correntes, motores etc. [16,84–89]

Há, no entanto, alguns estudos quanto ao tamanho da partícula de Ag a ser adicionada ao sistema YBCO, como proposto por Li Feng-Hua e Farbod que visam

^{vi} Bulks são pastilhas de material supercondutor com um certo volume para sua aplicação em dispositivos

diminuir internamente as microfissuras (ou efeitos de bordas). Isso é possível usando grãos de Ag, de tamanhos micro e nanométricos. [86,90]

Os filmes finos de YBCO dopados com Ag também visam a aplicação tecnológica podendo ser utilizados em limitadores de correntes, como proposto em 1999 por Kubota e colaboradores. [91] Porém, há atualmente a aplicação de filmes de YBCO em SCC, mas nessas aplicações a Ag serve apenas como um material de revestimento, ou substrato de deposição do material supercondutor.

1.6 CONDUTORES REVESTIDOS DE MATERIAL SUPERCONDUTOR – SCC

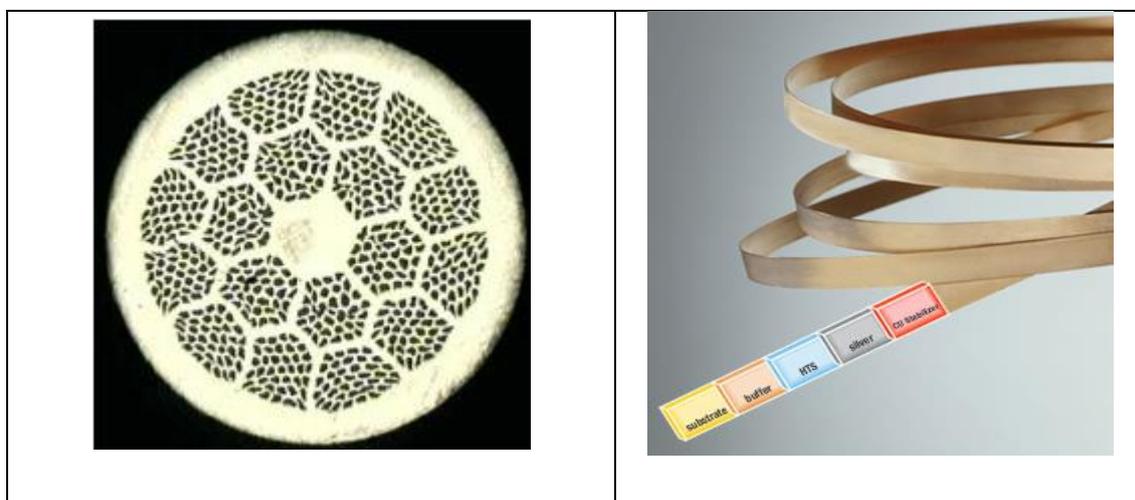
Os condutores revestidos (CC – coated conductors) são materiais na forma de fios ou fitas onde compostos cerâmicos são depositados. No caso da cerâmica ser supercondutora, esses CC são classificados como de primeira (1G) e segunda geração (2G) e podem ser aplicados em transporte de energia.

Os primeiros CC (fios e fitas) foram desenvolvidos há quase trinta anos e consistiam de material supercondutor dentro de um tubo de prata, sendo a técnica denominada por powder-in-tube (PIT), ou pó dentro do tubo.[82] Nesse tipo de fio, o material supercondutor utilizado é do sistema BSCCO, sendo produzidos fios de Bi-2212/Ag e Bi-2223/Ag, no qual o Bi-2223/Ag por apresentar uma maior T_c em relação ao Bi-2212/Ag, foi o tipo de amostra mais estudada e produzida. A dificuldade em se produzir tais fios se dava ao alto custo de produção^{vii} devido à confecção do fio e no tipo de líquido criogênico utilizado para resfriá-lo. Além disso, a J_c desses fios ficava em torno 10^3 e 10^4 A/cm². Esses primeiros fios PIT-HTS foram classificados como 1G de condutores. [92]

^{vii} O alto custo de produção se dá pela confecção do tubo que possuía em torno de 60 % de prata e no material utilizado para refrigerar o fio, pois embora o material HTS apresentasse uma T_c acima da temperatura do nitrogênio líquido de 77 K, esses fios tinham que ser resfriados a temperaturas menores, para que garantissem a aplicação de alto campo magnético, e assim havia a necessidade de utilizar o hélio líquido.

A fim de aumentar o valor de J_c , procurou-se substituir o material supercondutor de BSCCO pelo de YBCO, uma vez que este apresenta alta irreversibilidade de fluxo intrínseco, do que o seu antecessor, ou seja, suporta alto campo magnético aplicado. Além de ser capaz de suportar altos campos durante o transporte de corrente, o resfriamento ocorreria na faixa de temperatura do nitrogênio líquido, garantindo, assim, uma redução no custo de produção e aplicação desses materiais. Contudo, embora possa trabalhar em altos campos, o YBCO apresenta problemas quanto à sua frágil propriedade mecânica proveniente de defeitos em seus contornos de grãos (weak links), o que acaba por dificultar o transporte de corrente inter-grãos. Embora a adição de Ag melhore a conectividade dos grãos, o alinhamento dos mesmos tem que ser perfeito, e isso é conseguido com o crescimento epitaxial do YBCO em camadas revestidas. Dessa maneira, tem-se o surgimento da 2G de CC, que são os condutores revestidos. [93–95] Os exemplos de condutores de 1G e 2G comerciais estão ilustrados na Figura 1.18.

Figura 1.18 – Exemplos de Condutores de (a) 1G (fio) e (b) 2G (fita).

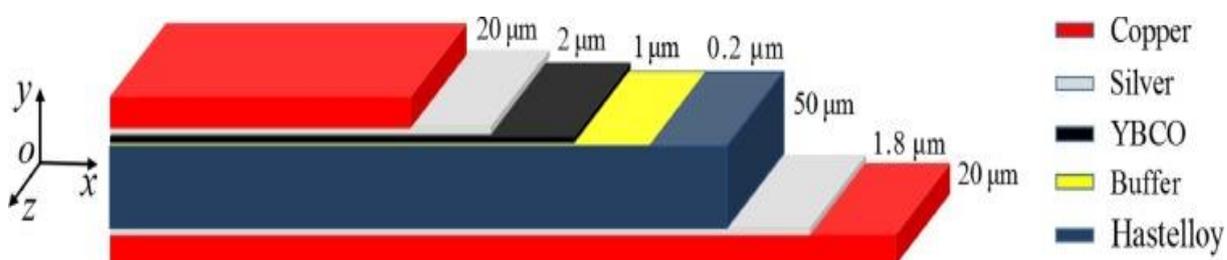


Fonte: Refs.: [96,97]

Os CC de 2G, ou aqui denominados por SCC (condutores revestidos de material supercondutor HTS), são formados, basicamente, por um conjunto de camadas depositadas sobre um substrato metálico e espesso. Assim, o SCC é constituído por: camada(s) tampão (buffers) de óxidos cerâmicos; camada de filme

supercondutor; e uma camada metálica altamente condutora que serve como estabilizador de corrente, como ilustrado na Figura 1.19. Cada camada tem uma função no SCC, o substrato serve como suporte e estabilizador térmico do material supercondutor; a(s) camada(s) tampão (buffers) servem para alinhar o crescimento do material HTS de maneira epitaxial ou biaxial, ou seja, depende da quantidade de material óxido que é inserido entre o substrato e o material HTS; já a camada metálica que é o estabilizador serve como um redutor de calor provocado pela resistência de deriva, quando a corrente percorre entre os grãos. [21,93]

Figura 1.19 – Camadas do CC de 2G.



Fonte: Ref.: [98]

O filme de material supercondutor é depositado sobre um substrato texturizado orientado e, para obter tais substratos, são utilizadas algumas técnicas de deposição como o IBAD (Ion-Beam Assisted Deposition – Deposição assistida por feixe de íons) e o RABiTS (Rolling-Assisted Biaxially Textured Substrates – Substratos Laminados Texturizados Biaxialmente por Rolamento). Aliado a essas técnicas há alguns métodos para obtenção e/ou crescimento dos filmes que são:

- i) MOD (Metal Organic Deposition – Deposição de Metais Orgânicos),
- ii) MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition – Deposição de Vapor Químico Orgânico de Metal),
- iii) RATS (rolling assisted tilted textured substrate - substrato texturizado inclinado assistido) e o
- iv) PLD (Pulsed Laser Deposition – Deposição a Laser Pulsado), entre outras. [21,93,95,99–101]

A IBAD foi inicialmente, desenvolvida em 1986, por Bradley e colaboradores e consistia na texturização da superfície do filme sobre um substrato, o qual era bombardeado por feixe de íons. Com isso, os grãos cresciam de maneira alinhada. [102] Em abril de 1990, Kao e Gorman [103] investigaram a modificação das propriedades da zircônia por meio de bombardeamento iônico de baixa energia, através de feixes de íons reativos. A partir dessas metodologias, Iijima e colaboradores, em 1991, bombardearam, com feixes de íons, um filme cúbico de zircônia e obtiveram um plano texturizado e polido de YSZ (zircônia estabilizada de ítria) sobre um substrato policristalino de liga metálica de níquel, o Hastelloy C-276. Em seguida, o filme obtido de YSZ, foi revestido por uma camada do filme de YBCO depositado por laser pulsado (PLD) a 700°C. [93,102–104]

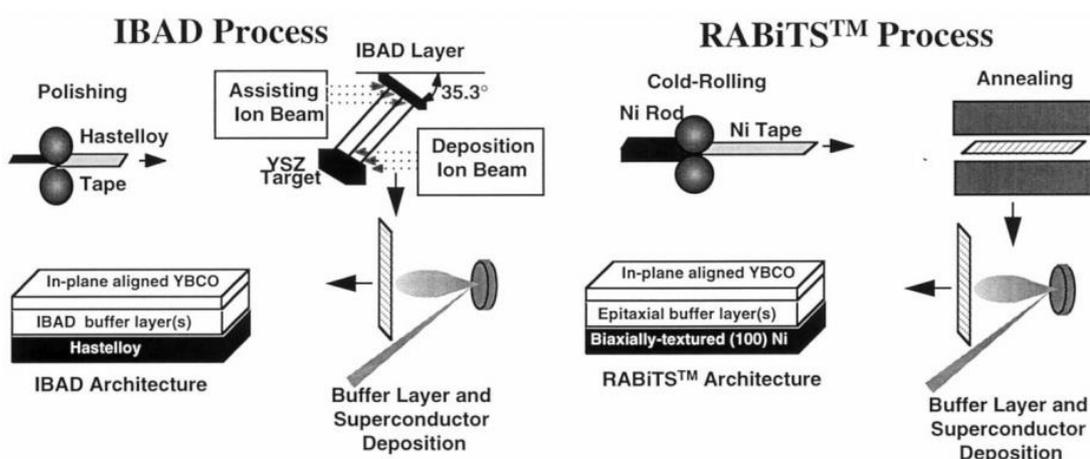
A técnica RABiTS foi desenvolvida em 1996 por Goyal e colaboradores e consiste de substratos texturizados biaxialmente fornecendo uma base orientada para o crescimento epitaxial de filme supercondutor. Essa técnica teve como base a técnica de IBAD, de crescimento epitaxial de filme supercondutor em substrato texturizado, aliado à necessidade do mercado de produzir fios mais flexíveis e longos. O sucesso dessa técnica se deu com a utilização de um metal nobre e/ou um óxido cerâmico, que forneça orientação epitaxial que é favorável ao crescimento dos HTS. [100]

Aliado a essas duas técnicas, há outro fator importante para a confecção dos SCC que são os métodos de deposição e/ou crescimento do filme supercondutor HTS sobre o substrato texturizado e orientado, sendo que essa deposição pode ser realizada por: i) Deposição por Laser Pulsado (PLD), que consiste em emitir um feixe de laser pulsado sobre um material sólido (alvo), formando uma nuvem de plasma energética que se condensa sobre o substrato acoplado acima desse alvo; ii) Deposição de Metais Orgânicos (MOD) que consiste em um processo de deposição de solução química, sem vácuo, onde o gel é depositado sobre um substrato e depois é calcinado para formar o material supercondutor, sem pressão aplicada. O MOD é considerado um método de baixo custo e alta produtividade e iii) Deposição de Vapor Químico Orgânico de Metal (MOVCD) que foi inicialmente proposta para o crescimento de camadas cristalinas para obter estruturas complexas de multicamadas semicondutoras. Ela é favorecida em relação a outras técnicas de crescimento por causa de sua flexibilidade, produção em escala industrial e aplicabilidade à tecnologia

de dispositivos atuais, como cabos, limitadores de corrente etc, além de possuir um baixo custo de produção.[93,103–105]

Atualmente as técnicas de deposição IBAD e RABiTS são utilizadas em grandes empresas como a SUPERPOWER-INC [106] e a AMERICAN SUPERCONDUCTOR CORP (AMSC) [[107]]. A SUPERPOWER-INC é uma empresa líder na produção de SCC usando a técnica IBAD-MGO/MOVCD. Já a AMSC, utiliza o método RABiTS / MOD, no qual o filme do tipo (Re) BCO epitaxial, como por exemplo o YBCO, é depositado por Deposição de Metais Orgânicos (MOD) em camadas intermediárias que são depositadas sobre um substrato orientado, obtido por uma série de tratamentos mecânicos (laminação) e térmicos (recozimento). [106,107] As técnicas IBAD e RABiTS estão ilustradas na Figura 1.20.

Figura 1.20 – Esquema das técnicas de deposição IBAD e RABiTS para fabricação de SCC.



Fonte: Ref.: [108]

O alinhamento fornecido por materiais óxidos que são encontrados na camada tampão (buffer) do SCC favorece o crescimento do filme HTS, e há alguns estudos sobre qual(is) material(is) podem ser utilizados para melhorar esse alinhamento. Dentre esses materiais, destacam-se o CeO_2 , Y_2O_3 , YSZ e o ZrCeO_2 , onde cada um fornece uma base para o crescimento do HTS durante sua sinterização.

1.6.1 Camada tampão (buffer) de óxidos cerâmicos

A camada tampão (buffer) de óxidos cerâmicos tem sido empregada na produção de SCC, pois esses materiais apresentam compatibilidade quanto ao tamanho dos parâmetros da rede cristalina do material supercondutor HTS. Em alguns casos, essa mesma compatibilidade é observada com substratos cristalinos. O primeiro material cerâmico estudado para a camada tampão foi o de YSZ, associado à técnica IBAD, como descrito anteriormente. O YSZ é compatível com a rede cristalina da liga de Ni (como a Hastelloy), porém não tem a mesma compatibilidade com a rede do YBCO, desta maneira, utiliza-se a deposição de duas camadas tampão, sendo a primeira de YSZ, junto à liga de Ni, seguido de outro óxido cerâmico, que apresente uma boa compatibilidade de rede, como é o caso do CeO_2 . [109,110]

O CeO_2 , devida à sua configuração cristalina favorece, o crescimento epitaxial sobre um substrato cristalino como o LaAlO_3 , a safira, o YSZ, entre outros. Além disso, o filme de CeO_2 é química e estruturalmente compatível com o YBCO, tal como comprovado por Wu e colaboradores.[109] Desta forma, a configuração de camadas do SCC pode ser descrita como Hastelloy/YSZ/ CeO_2 /YBCO. Adicionalmente, o CeO_2 pode ser compatível com a Ag, pois apresenta compatibilidade de rede, o que favorece o seu crescimento sobre a Ag e, também apresenta uma alta difusividade com esse mesmo material. [110–112] Outro fato importante é que o filme de CeO_2 pode ser obtido por várias rotas de produção, como a reação de estado sólido e por sol-gel.

No próximo capítulo será relatada a metodologia empregada na preparação da solução precursora e os tipos de análise que podem ser realizadas, tanto nas soluções, como no filme de SCC e de CeO_2 .

CAPÍTULO 2

Como neste trabalho serão aplicadas as técnicas de deposição por impressão direta e spin coating há a necessidade de se descrever o preparo das soluções precursoras. Dessa forma, utilizou-se o método de Pechini modificado na síntese das soluções precursoras de BSCCO, YBCO e de CeO_2 (para camada tampão). O preparo e a metodologia empregada em cada solução estão descritos na sequência.

2.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA

Filmes supercondutores podem ser produzidos por uma infinidade de métodos, os quais podem ser divididos em métodos físicos e químicos, como a reação do estado sólido, o sol-gel, plasma spray, ablação a laser (PLD), deposição de solução química (CSD), sputtering etc. Sendo que a CSD e o sol-gel são os processos mais comuns para obtenção de filmes finos. [113] O método empregado depende do que se deseja produzir, por exemplo, para fios e fitas o ideal é que se utilize de métodos físicos como a reação de estado sólido, já para a produção de filmes pode ser realizado tanto por métodos físicos ou químicos. Para a escolha do método, leva-se em consideração a qualidade de produto, sua aplicabilidade e custo para sua obtenção. Esses filmes supercondutores podem ser obtidos tanto por reação de estado sólido, como pelo método sol-gel. No caso dos filmes obtidos por reação de estado sólido, estes apresentam um certo volume final, ou seja, são filmes espessos. Já o método sol-gel produz filmes finos, com a vantagem de se controlar a espessura desejada.[113,114]

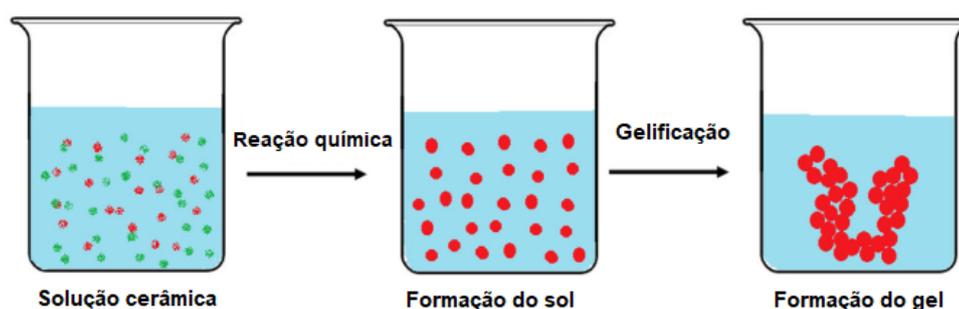
Como este trabalho foca na deposição por impressão direta, foi escolhido o método sol-gel, uma vez que será utilizadas soluções precursoras para realizar as deposições. Como há diversas rotas sol-gel, a seguir serão abordadas algumas delas.

2.1.1 Método Sol-Gel

Basicamente, o método sol-gel consiste na transição da fase sol em gel a partir de reações de hidrólise ou condensação do material precursor, que pode ser um metal

ou composto orgânico com um ácido ou base, os quais servem de catalizadores da reação. Durante a mudança da fase de sol para gel, há a aglutinação de corpúsculos sólidos que crescem e se espalham por todo o sol, formando uma rede que ocupa todo o volume, como ilustrado na Figura 2.1. [113,114]

Figura 2.1 – Esquema do método Sol-gel.



Fonte: Ref.: [115]

O método sol-gel tem uma vantagem potencial sobre os outros métodos, não apenas para obter uma mistura homogênea de seus componentes em escala atômica, mas também para formar filmes ou fibras a partir de géis que são de importância tecnológica. [113]

O método sol-gel pode ser obtido a partir de três principais rotas de produção como:

1. Rota Sol-Gel Coloidal: dispersão de partículas coloidais em um meio líquido, denominado sol, seguido de sua gelificação, denominada gel. As partículas são consideradas coloidais se apresentarem, tipicamente, diâmetros de 1 a 100 nm;
2. Rota Gel Polimérico Inorgânico de Compostos Organometálicos: Nesse método tem-se a dissolução de compostos organometálicos em um solvente, seguido por uma série de reações químicas de hidrólise, condensação e polimerização para produzir um gel com uma rede inorgânica contínua. Esta rota pode ser subdividida em:

- a) Alcóxido de metal ^{viii}: neste tipo de reação pode-se produzir a reação do Y-123, por exemplo, abaixo de 800 °C;
 - b) Quelatos Metálicos ^{ix}: soluções precursoras contendo sais de metais inorgânicos simples que podem ser convertidas em um estado vítreo amorfo quando o solvente é removido;
3. Rotas Gel envolvendo a formação de Vidro Orgânico Polimérico: Nessa rota há a formação de uma rede polimérica orgânica, que pode ser subdividida em:
- a) Polimerização in-situ (ou rota PC): consiste em reduzir as individualidades de diferentes íons metálicos a partir de quelatos de metais de forma estável por uma rede de crescimento polimérico, como por exemplo, o método Pechini; [116]
 - b) Precursor Polimérico (PP) ou Método de Solução de Polímero: é basicamente um método de polimerização in-situ a partir de uma solução precursora aquosa;

Além dessas rotas tem-se realizados estudos para obtenção de soluções precursoras de HTS das quais destacam-se: [113,114,117]

1. Rotas Sol-Gel Baseadas na Hidrólise de Alcóxidos Metálicos:
 - a) Modificação química de alcóxidos metálicos insolúveis;
 - b) Síntese de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ utilizando alcóxidos metálicos a temperaturas abaixo de 800 °C;
2. Sol-Gel Baseadas em Quelatos Metálicos Solúveis em Água:
 - a) Síntese de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ abaixo de 1 atm de Oxigênio);
 - b) Gel Acetato (Acetato Amorfo);
 - c) Gel Citrato (citrato amorfo);
 - d) Gel EDTA (Amorfo EDTA);
3. Rotas de Gel derivadas de Vidro Orgânico Polimérico:
 - a) Rotas polimerizadas complexas baseadas nas Reações de Poliéster do tipo Pechini;
 - b) Rotas de polimerização in situ baseadas em reações radicais;

^{viii} Alcóxido de metal: é um grupo funcional orgânico formado quando um átomo de hidrogênio é removido de um grupo hidroxílico de um álcool quando reagido com um metal.

^{ix} Quelato metálico: composto químico formado por várias ligações covalentes de um íon metálico e um agente quelante.

c) Rotas precursoras de polímero solúvel em água.

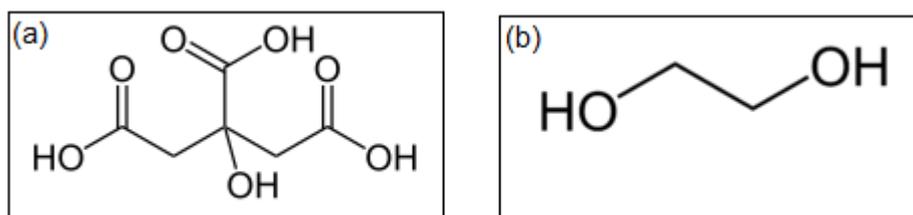
As rotas de acetato e Pechini são empregadas nos estudos realizados no Grupo de Desenvolvimento e Aplicação de Materiais (GDAM).

2.1.2 Método Pechini

Em 1967, Maggio P. Pechini propôs um método para estabelecer a formação de uma resina polimérica a partir da poliesterificação entre complexos de quelato metálico utilizando ácidos α -hidrocarboxílicos, como por exemplo o ácido cítrico, e um álcool poli-hidroxicó, tal como etilenoglicol. Esta proposta de Pechini tinha o intuito de eliminar contaminantes provenientes da moagem e trituração pela reação de estado sólido dos reagentes, o que prejudicava as propriedades elétricas de filmes finos a ser obtido, além de reduzir drasticamente a temperatura de calcinação de alguns compostos estudados por Pechini. [116]

No método Pechini, o ácido cítrico (AC) e o etilenoglicol (EG) são mais amplamente empregados e isso se deve a três condições: a) com exceção dos cátions monovalentes, os íons metálicos formam complexos quelatos muito estáveis com AC, formando complexos M-AC (metal-AC); b) os complexos M-AC são mais estabilizados com EG, pois possuem dois grupos funcionais hidroxila alcoólica (HO-) com forte afinidade de complexação a esses íons metálicos; além de que c) reações sucessivas de éster (s) entre AC e EG podem ocorrer para formar uma resina de poliéster, já que a molécula do AC possui três grupos de ácido carboxílico e a molécula do EG possui dois grupos hidroxilas, como ilustrado na Figura 2. 2. [117]

Figura 2.2 – Grupos funcionais das moléculas (a) de AC e (b) de EG.

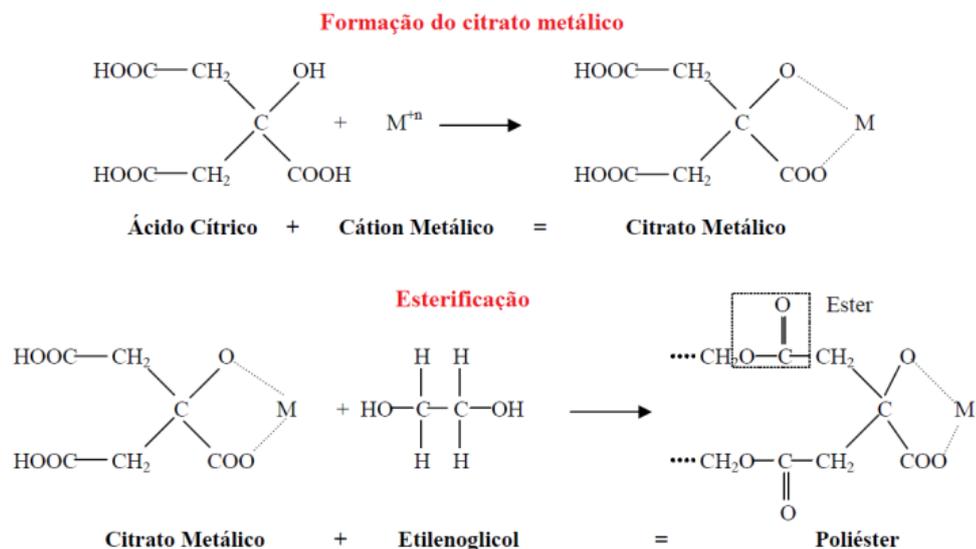


Fonte: Refs.: [118,119]

A poliesterificação entre o AC e o EG fora amplamente estudada a fim de se chegar a uma proporção ideal para a obtenção da solução polimérica na forma de gel. Inicialmente Pechini propôs uma relação de AC/EG na razão molar de 20/80 para a formação da resina polimérica. Contudo, a partir de cálculo teórico Tal e Lessing, propuseram uma composição de AC / EG na razão molar de 40/60, para a formação inicial da gelificação da solução, que é supostamente apenas uma poliesterificação simplificada entre o AC e o EG. [114,116,117,120] Esse estudo teve como base principal análises reológicas e térmicas a partir da formação dos precursores poliméricos, alterando constantemente a razão de AC/EG em proporção adequada e, além da resina, eles também estudaram essa influência na formação de poros no pó após a calcinação do material. [121]

A síntese proposta pelo método Pechini pode ser dividida em duas etapas: a) reação de quelação e b) reação de poliesterificação. Na reação de quelação há a dissolução de cátions de sais metálicos em ácido α -hidrocarboxílico, na proporção molar de 1:3, no qual há a formação de um citrato metálico, a partir da remoção do íon H^+ do ácido α -hidrocarboxílico, ocorrendo a ligação dos dois grupos funcionais. Já na reação de poliesterificação o EG é adicionado ao citrato metálico promovendo a poliesterificação, a partir da formação de um éster orgânico, que resulta em uma solução precursora polimérica. Após essas etapas é necessário a remoção do solvente e formação do gel, por isso a solução é mantida em temperatura moderada. [116,117,120,121] A Figura 2.3 ilustra um esquema de síntese pelo método Pechini.

Figura 2.3 – Esquema de síntese pelo método Pechini, baseado em Kakihana



Fonte: Refs.: [117,122]

O método Pechini é adequado para sistemas complexos cujas composições contêm quatro ou mais cátions metálicos, como ocorre nos óxidos cerâmicos HTS. A solução precursora polimérica destes compostos deve apresentar uma máxima homogeneidade, que resulta em géis poliméricos transparentes evitando qualquer tipo de precipitação ou cristalização. Para evitar esses problemas, deve-se ter o cuidado quanto a razão molar de M-AC, o tipo de reagentes utilizados (por exemplo, se nitratos, óxidos ou carbonatos) como matéria prima e o controle do pH da solução.

Com a solução precursora obtida, a partir do método Pechini, é necessário o controle de alguns parâmetros para a utilização desta para posterior deposição e obtenção de filmes finos. O principal parâmetro para tal aplicação é a viscosidade da solução. Com isso, a seguir são descritas as técnicas de caracterização realizadas nas soluções e/ou amostras.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

Inicialmente foram realizadas medidas da viscosidade das soluções precursoras, já para caracterização das amostras obtidas foram utilizadas as técnicas de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X, transporte elétrico (curvas R x T e V x I).

2.2.1 Medida de Viscosidade

A viscosidade (η) é uma característica fundamental de todos os líquidos, sendo a resistência de um líquido quanto à sua fluidez. Ela é inversamente proporcional ao gradiente de velocidade (dv/dx), ou, em outras palavras à taxa de cisalhamento (γ), tal como observado na equação 2.1: [123]

$$\eta = \frac{d\tau}{d\gamma} = \frac{F/A}{dv/dx}, \quad (2.1)$$

onde η é a viscosidade ou coeficiente de viscosidade, τ é a tensão de cisalhamento, F é a força e A é a área. Sendo assim, a viscosidade é uma medida dessa resistência ao fluxo ou cisalhamento e, também pode ser denominada por força de arrasto. [124]

A unidade da viscosidade no SI é Pascal x segundo (Pa.s), porém no CGS é o Poise (P). Comumente, os valores da viscosidade são utilizados em centipoise (cP). Assim, a conversão é simples e dada por $1\text{mPa} = 1\text{ cP}$. [123,124]

A viscosidade é expressa de duas formas distintas: a) a viscosidade absoluta ou dinâmica e b) a viscosidade cinemática. Para isso é utilizado viscosímetro (ou viscosímetro), sendo que há de vários tipos, por exemplo: os capilares, de orifício, de alta taxa de cisalhamento e alta temperatura, rotacionais, de bola cadente, vibracionais e ultrassônicos. [124]

No viscosímetro rotativo ou rotacional (como ilustrado na Figura 2.4), mede-se a taxa de rotação do fuso (spindle), em um líquido viscoso devido à força ou torque necessário para girar este fuso em uma dada velocidade angular pré-definida. Esses viscosímetros podem ser classificados em três categorias gerais com base em sua configuração de projeto. Sendo assim, tem-se: a) o viscosímetro coaxial-cilíndrico; b) o viscosímetro cone e placa e c) o viscosímetro coní-cilindro. [124]

Figura 2.4 – Viscosímetro Rotacional da Brookfield: DV-II + PRO Digital utilizado para obter a viscosidade de cada solução precursora.



Fonte: Ref.: [25]

No caso tratado nesse trabalho, a viscosidade da solução precursora é um parâmetro importante para garantir uma deposição uniforme sobre um substrato. [6,24,25,46] Com relação à deposição por spin coating a medida de viscosidade é utilizada para determinar a rotação do substrato, de forma a homogeneizá-la sob o substrato, e o tempo de deposição, cujos ajustes foram de acordo com a medida da viscosidade em função da temperatura, como discutido no item 3.2. [6,44,46,124]

Já para realizar a deposição por impressão direta a viscosidade da solução foi ajustada de acordo com aquela da tinta utilizada pela impressora ($\pm 9,30$ cP). Para se obter tal viscosidade, a solução precursora foi diluída com água deionizada, como descrito no preparo e obtenção da solução precursora, item 3.2. [25]

No próximo capítulo será apresentada a metodologia empregada no trabalho para a produção dos filmes de SCC, no qual foram depositados por impressão direta por uma impressora do tipo jato de tinta, e por spin coating, além de detalhar a preparação das soluções do filme de CeO_2 e do material supercondutor dopado com Ag. O filme proposto utiliza-se de uma tecnologia nova, e a escolha se dá pelo fato de sua produção de baixo custo.

CAPÍTULO 3

Neste trabalho as amostras foram preparadas no laboratório do Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM) da UNESP, campus de Ilha Solteira. Na sequência será relatada a metodologia aplicada no desenvolvimento do trabalho iniciando com o preparo das soluções precursoras do material supercondutor e do filme de CeO_2 , o processo de deposição de cada solução e o tratamento térmico empregado para obtenção dos filmes de SCC.

3.1 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO PRECURSORA

Como neste trabalho serão utilizadas as técnicas de deposição por impressão direta, usando uma impressora do tipo jato de tinta, e por spin coating, tem-se a necessidade de se utilizar soluções precursoras de cada material. Neste trabalho aplicou-se o método de Pechini modificado, o qual consiste da dissolução dos reagentes químicos, tais como carbonatos, em ácidos. Assim, foram utilizados três mols de ácido para cada mol de metal dos reagentes (3 : 1). Nesta solução, os quelatos formados são estáveis com o Ácido Cítrico (AC), e então se adiciona o Etilenoglicol (EG) para poliesterificação da resina polimérica, ou seja, formação da solução precursora. [35]

As soluções precursoras do material supercondutor foram do sistema BSCCO e YBCO, além da solução da camada tampão de CeO_2 . O preparo e a metodologia empregada de cada solução estão descritos a seguir.

3.1.1 Solução precursora de BSCCO

Para a produção do filme supercondutor deste composto foi preparada uma solução precursora considerando-se uma massa final do material produzido de 2,0 (dois) gramas. Os cálculos estequiométricos foram realizados para obtenção da fase 2212, tal como apontado na fórmula estequiométrica do mesmo. [6,9,24,25]



Os reagentes utilizados para obtenção estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados no preparo da solução precursora de BSCCO e seus respectivos pesos molares.

Composto Químico	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Procedência
Carbonato de bismuto	Bi_2CO_5	509,97	Sigma-Aldrich, 82%
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	147,63	Sigma-Aldrich, 99,5%
Carbonato de cálcio	CaCO_3	100,09	Sigma-Aldrich, 99%
Carbonato de cobre	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	221,12	Sigma-Aldrich, 95%
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,13	Audaz, 99,5%
Dietilamina ^x	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	73,14	Sigma-Aldrich, 99,5%
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07	Vetec, 99,5%
Ácido Nítrico	HNO_3	63,01	Dinâmica, 65%

Fonte: Próprio autor.

Como os reagentes utilizados não são encontrados na forma pura, então utilizou-se carbonatos de cada elemento. Na Tabela 3.2 são mostradas as massas molares dos carbonatos usados. Contudo, todo cálculo realizado está correlacionado com a massa do EG, mas este se encontra na forma líquida. Então, após o cálculo da

^x Dietilamina - DEA

sua massa esta foi convertida em volume. Para obter a quantidade ideal de EG, considera-se que 40% da massa total da solução é de AC e o restante corresponde à massa de EG, ou seja, 60% da massa total da solução.

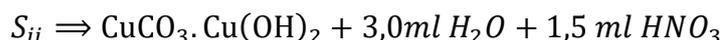
Tabela 3.2 – Quantidade necessária, em massa, de cada reagente.

Reagentes	Massa dos reagentes (g)
Bi_2CO_5	0,9451
SrCO_3	0,6841
CaCO_3	0,4640
$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	0,7683

Fonte: Próprio autor.

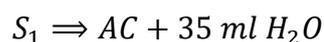
Para obter o filme de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_8$ (BSCCO-2212), foi seguido o roteiro elaborado por Carvalho. [35] Este roteiro pode ser dividido em nove etapas, sendo:

1ª etapa: Dissolução, em separado, dos carbonatos de Bi_2CO_5 e $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, em água e ácido nítrico, indicado como S_i e S_{ii} , respectivamente.



Obs: Essas duas soluções foram colocadas em agitação constante.

2ª etapa: Preparo da solução S_1 . Esta é a principal solução que serve como suporte para as demais. A S_1 consiste da dissolução de AC em água, tal que:



3ª etapa: Dissolução do SrCO_3 na S_1 , obtendo a S_2



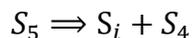
4ª etapa: Dissolução do CaCO_3 na S_2 , obtendo a S_3



5ª etapa: Mistura da S_{ii} na S_3 , obtendo a S_4



6ª etapa: Mistura da S_i na S_4 , obtendo a S_5



7ª etapa: Controle do pH da solução S_5 utilizando DEA



Obs.: Para uma melhor estabilização da solução, a mesma foi mantida em um pH entre 8,0 e 9,0. Esse dado foi obtido utilizando um pHmetro a temperatura de 28°C.

8ª etapa: Adição do EG na S_6



9ª etapa: Ligado o aquecimento para obtenção da solução precursora.

A solução foi preparada sob agitação constante e a uma temperatura entre 80 e 90°C, para eliminação de água e formação do gel. Assim, a viscosidade da solução, é aumentada resultando a solução polimérica precursora. Após terminar o preparo da solução precursora, foi verificado que um pH de 8,23 estava estabilizado. A Figura 3.1 mostra a solução precursora que foi utilizada na deposição do filme supercondutor.

Figura 3.1 – Solução precursora de BSCCO pura, sem prata.



Fonte: Próprio autor.

3.1.2 Solução precursora de YBCO

Para a produção do filme supercondutor foi preparada uma solução precursora considerando-se uma massa final do material produzido de dois gramas. Os cálculos estequiométricos foram baseados tal que possibilitassem a formação da fase 123. [6,10] Para obter a quantidade necessária foi efetuado um cálculo estequiométrico partindo da composição do sistema YBCO, dado pela seguinte fórmula estequiométrica:



Os reagentes utilizados para obtenção estão apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Reagentes utilizados no preparo da solução precursora de YBCO e seus respectivos pesos molares.

Composto Químico	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Procedência
Óxido de Ítrio	Y ₂ O ₃	225,81	Sigma-Aldrich, 99,9%
Carbonato de Bário	BaCO ₃	197,34	LAFAN, 98%
Óxido de cobre	CuO	79,54	Aldrich, >95%
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	192,13	Audaz, 99,5%
Dietilamina*	(C ₂ H ₅) ₂ NH	73,14	Sigma-Aldrich, 99,5%
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Vetec, 99,5%
Ácido Nítrico	HNO ₃	63,01	Dinâmica, 65%

Fonte: Próprio autor.

Usou-se, como pode ser visto, carbonatos e óxidos metálicos. Na Tabela 3.4 são mostradas as massas utilizadas de cada reagentes. Todos os procedimentos realizados seguiram os mesmos passos daqueles usados para obtenção do BSCCO.

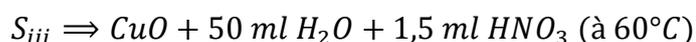
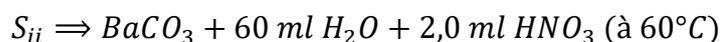
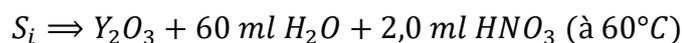
Tabela 3.4 - Quantidade necessária, em massa, de cada reagente.

Reagentes	Massa dos reagentes (g)
Y_2O_3	0,3390
$BaCO_3$	1,2090
CuO	0,7236

Fonte: Próprio autor.

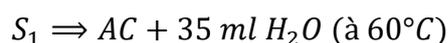
Para obter o filme de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO-123), foi adaptado o roteiro proposto por Motta. [125] Este roteiro pode ser dividido em seis etapas, sendo:

1ª etapa: Dissolução, em separado, do Y_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO , em água e ácido nítrico, indicado como S_i , S_{ii} e S_{iii} , respectivamente

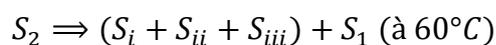


OBS: Essas três soluções foram colocadas em aquecimento ($T = 60^\circ C$) e agitação constante.

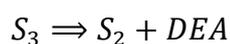
2ª etapa: Preparo da solução S_1 . Esta é a principal solução e serve como suporte para as demais. A S_1 consistia da dissolução de AC em água, tal que:



3ª etapa: Misturada as soluções S_i , S_{ii} e S_{iii} , na S_1 , obtendo a S_2 .

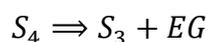


4ª etapa: Controle do pH da solução S_2 utilizando DEA



Obs.: Para uma melhor estabilização da solução esta foi mantida em um pH entre 8,0 e 9,0.

5ª etapa: Adição do EG na S₃ obtendo a S₄;



6ª etapa: Aumento da temperatura de aquecimento para obtenção da solução precursora.

A solução final, após estas etapas, foi mantida a uma agitação constante e a uma temperatura de aquecimento entre 80 e 90°C, para eliminação de água em excesso e formação do gel. Ao término das etapas, verificou-se um pH de 8,7 ^{xi} da solução. A Figura 3.2 mostra a solução precursora que foi utilizada na deposição do filme supercondutor.

Figura 3.2 – Solução precursora de YBCO pura, sem prata.



Fonte: Próprio autor.

^{xi} As medidas de pH foram obtidas a partir de um pHmetro a temperatura ambiente de 28°C. Esse medida consistia de inserir o pHmetro dentro da solução e verificar a leitura obtida no display.

3.1.3 Adição de Ag nas soluções precursoras de BSCCO e YBCO

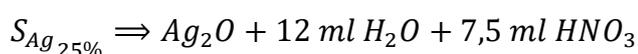
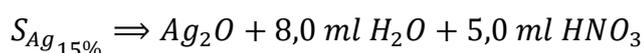
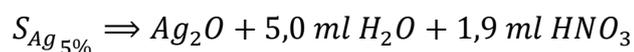
Segundo alguns autores, já mencionados, na tentativa de melhorar as propriedades dos SCC utilizou-se da adição de Ag durante o preparo das soluções de BSCCO e de YBCO. Essa adição durante a síntese das soluções precursoras, teve o intuito de aumentar a difusibilidade do metal e obter uma solução final sem corpo de fundo, pois como essas soluções foram utilizadas em uma impressora do tipo jato de tinta, qualquer partícula suspensa poderia entupir a cabeça de impressão e, conseqüentemente, a “tinta”/solução não seria gotejada sobre o substrato.

Para adição das partículas de Ag, utilizou-se inicialmente o Ag_2O (óxido de prata) e por fim o $AgNO_3$ (nitrato de prata) nas seguintes proporções: 5, 15 e 25%, em cada solução precursora do material supercondutor. Tais percentuais foram calculados em termos da massa final (2,0 g) do material cerâmico. Esses compostos foram adicionados às soluções sendo antes, dissolvidos em água e/ou ácido nítrico. Para cada proporção, foi ajustada a quantidade de água e ácido nítrico.

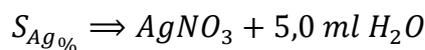
Obs: A escolha entre os reagentes de Ag (Ag_2O e $AgNO_3$) se deu pela estabilidade da solução e a diminuição da quantidade de ácido nítrico.

3.1.3.1 Solução de BSCCO+Ag

Para a adição de Ag_2O (com as proporções mencionadas anteriormente) na solução precursora utilizou-se o seguinte esquema:



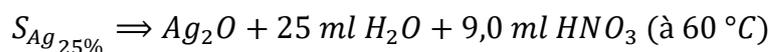
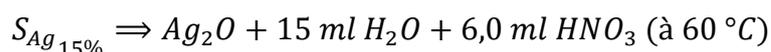
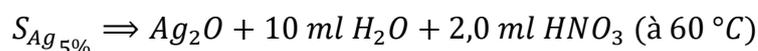
Para a adição de $AgNO_3$, apenas foi dissolvido o material em 5,0 ml de água deionizada, de acordo com o seguinte esquema:



Obs: Todas as soluções foram mantidas em agitação constante e foram utilizadas as mesmas proporções de Ag.

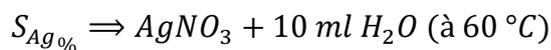
3.1.3.2 Solução de YBCO+Ag

O mesmo processo anterior foi realizado para o YBCO, tal que:



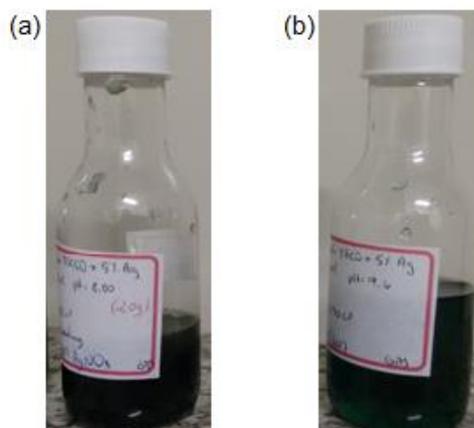
Obs: Além de mantidas em agitação constante, essas soluções foram mantidas em temperatura de 60 °C.

Já o $AgNO_3$, foi dissolvido em 10 ml de água deionizada a uma temperatura de 60 °C, tal que:



As soluções contendo Ag_2O ou $AgNO_3$ foram adicionadas à solução principal de BSCCO e YBCO antes da adição do EG, e, todas as soluções com % Ag contendo Ag_2O tiveram o pH controlado com DEA antes de sua inserção à solução principal. Após, se necessário, o pH da solução resultante foi também corrigido para ficar entre 8,0 e 9,0, antes de adicionar o EG. As soluções com as composições de 5% de Ag de BSCCO e YBCO estão mostradas na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Soluções precursoras de BSCCO e de YBCO com adição de 5% de Ag.



Fonte: Próprio autor.

3.1.4 Solução precursora de CeO_2

Nos SCC são utilizadas camadas tampões (buffers) que tem como finalidade melhorar a aplicabilidade destes materiais. Nessa configuração, uma camada tampão é depositada entre o substrato e o material supercondutor. Vários estudos foram realizados com o intuito de obter o melhor tipo de camada tampão que melhorasse as propriedades supercondutoras dos materiais depositados sobre elas. Dessa forma, a camada formada por CeO_2 é uma das mais adequadas e que auxiliam no aumento de J_c . [21,111,126,127]

Com isso, foi preparada a solução tampão de CeO_2 para ser depositada sobre o substrato. Para esta solução, também foi utilizado o método de Pechini modificado e os reagentes estão listados na Tabela 3.5. [21,110,128,129]

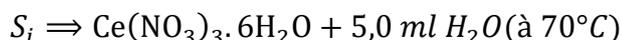
Tabela 3.5 – Reagentes utilizados no preparo da solução precursora de CeO₂ e seus respectivos pesos molares.

Composto Químico	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Procedência
Nitrato de Cério Hexahidratado	Ce(NO ₃) ₃ .6H ₂ O	434,23	Vetec, 99%
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	192,13	Audaz, 99,5%
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Vetec, 99,5%
Etilenodiamina	C ₂ H ₈ N ₂	60,10	Vetec, 98%

Fonte: Próprio autor.

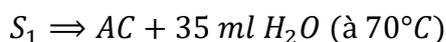
Para obter o filme de CeO₂, foram realizadas as seguintes etapas:

1ª etapa: Dissolução, em separado, do Ce(NO₃)₃.6H₂O em água deionizada



Obs: Essa solução foi colocada em e agitação constante a temperatura de 70 °C.

2ª etapa: Preparo da solução S₁, que é suporte para as demais soluções, consistindo da dissolução de AC em água deionizada.



3ª etapa: Mistura de solução S_i com a solução S₁, obtendo a solução S₂.



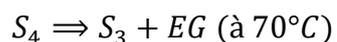
4ª etapa: Controle do pH da solução S₂ utilizando ED.



Obs.: Um detalhe interessante é a adição do etilenodiamina (C₂H₈N₂) – ED, para controle do pH da solução, para que a mesma se torne estável durante a

formação do gel, sem haver a precipitação de corpo de fundo o pH da solução foi mantido entre 7,0 e 8,0. [116]

5ª etapa: Adição do EG na S₃, obtendo S₄



6ª etapa: Aumento da temperatura de aquecimento para obtenção da solução precursora de CeO₂.

A solução final, após estas etapas, foi mantida sob agitação constante e a uma temperatura ~100°C, para eliminação de água e formação da resina precursora. Ao final a solução precursora de CeO₂ apresentou um pH de ~ 8,0. A Figura 3.4 mostra a solução precursora que foi utilizada como camada tampão.

Figura 3.4 – Solução precursora de CeO₂.



Fonte: Próprio autor.

3.2 MEDIDA DE VISCOSIDADE DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS

Após a obtenção de cada solução precursora de BSCCO, de YBCO e de CeO_2 , essas foram submetidas a medidas de viscosidade, já que esse parâmetro é essencial para realizar a sua deposição da solução sobre um substrato. A medida da viscosidade foi realizada em um viscosímetro rotacional da Brookfield, DV-II + PRO Digital Viscometer, cujo valor obtido foi de ~230 cP para as soluções de BSCCO e de YBCO, e para a solução de CeO_2 foi de 800 cP.

O ajuste da viscosidade se deu de acordo com o tipo de deposição a ser realizada. No caso da deposição por spin coating todas soluções precursoras também foram submetidas a uma medida de viscosidade em função da temperatura, para ajustes da rotação e tempo de deposição. Tal medida foi obtida com auxílio de um banho térmico acoplado ao viscosímetro, como ilustrado na Figura 3.5.

A temperatura do banho térmico foi controlada de 0 até 60 °C, sendo o valor da viscosidade registrado a cada 2 °C. Os dados obtidos para essa análise foram plotados no gráfico da viscosidade em função da temperatura, o qual será mostrado na seção 4.1.1 e, a partir desses dados, ajustou-se a rotação do prato do spin coating, da Headway Research Spinner, modelo PWM32, para realizar a deposição da solução precursora do material, que foi de 3000 RPM, e o tempo de deposição de 120 segundo. Esse tempo foi escolhido para se obter filmes mais espessos.

Figura 3.5 – Viscosímetro Rotacional da Brookfield com reservatório para banho térmico acoplado.



Fonte: Ref.: [25]

Obs: Esse estudo da viscosidade em função da temperatura foi realizado, pois o ambiente em que se realiza as deposições por spin coating não tem uma temperatura controlada, já que juntamente com a mesa do spin coating são acopladas duas chapas de aquecimento com 100°C e ~ 400°C, aumentando a temperatura do ambiente até ~ 50° C, por isso há a necessidade de ter o controle da viscosidade em função da temperatura para que a deposição seja eficiente, de acordo com os parâmetros pré-ajustados.

As deposições de cada solução precursora por spin coating estão descritas nos itens 3.4.1 e 3.4.2.1.

Para realizar a deposição por impressão, a viscosidade da solução precursora deve estar em torno de 8,80 cP. Esse valor foi obtido pela diluição da solução precursora, com a adição gradual de água deionizada e aquecimento, da solução, até 70 °C por cerca de 5 minutos. A adição de água e aquecimento foi realizada de maneira sistemática até obter a viscosidade desejada. Essa viscosidade visava o não entupimento da cabeça de impressão, como proposto por Souza e chegou a esse valor após comparar a viscosidade de uma tinta de impressora comum que é de 9,20 cP. [25]

A partir do ajuste da viscosidade das soluções precursoras estas foram depositadas sobre dois tipos de substratos, dióxido de silício (SiO_2) e aluminato de lantânio (LaAl_2O_3). Esse primeiro substrato foi utilizado apenas para aprimorar alguns ajustes técnicos. Contudo, antes da deposição, os substratos foram submetidos a um processo sistemático de limpeza, o qual será descrito na sequência.

3.3 LIMPEZA DO SUBSTRATO

A limpeza dos substratos é essencial para que a deposição seja efetiva. Com isso os substratos de SiO_2 (Si) e LaAl_2O_3 (LAO) foram limpos de acordo com o método padrão RCA, que garante maior eficácia quanto à remoção de impurezas. [130,131] Esse método consiste em uma sequência de etapas nas quais os substratos são mergulhados nas seguintes soluções:

- I. “Solução piranha”: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, na proporção de 4:1;
- II. Solução para remoção de óxido nativo: $\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$, na proporção 1:10;
- III. Solução para remoção de gordura e metais do grupo IB e IIIB (Cu, Ag, Zn, Cd): $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, na proporção 2:2:5;
- IV. Solução para remoção de íons alcalinos e hidróxidos de Fe^{+3} , Al^{+3} e Mg^{+3} : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, na proporção 2:2:5;

Os reagentes utilizados para limpeza dos substratos estão indicados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Reagentes utilizados para limpeza do substrato pelo método padrão de limpeza RCA.

Composto Químico	Fórmula Química	Massa Molar (g/mol)	Procedência
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	98,08	Vetec
Ácido fluorídrico	HF	20,01	Dinâmica
Hidróxido de Amônia	NH_4OH	35,05	Synth
Ácido clorídrico	HCl	221,12	Vetec
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	34,01	Dinâmica

Fonte: Próprio autor.

Após a limpeza dos substratos pelo método padrão RCA, os mesmos foram colocados em um béquer e submetidos a uma sequência de banho ultrassônico que consistia de banho em água, acetona e álcool isopropílico, respectivamente, por um tempo de 12 minutos. Em seguida os substratos foram secos e mantidos em uma estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ antes de se iniciar as deposições.

3.4 DEPOSIÇÕES DAS SOLUÇÕES PRECURSORAS E TRATAMENTO TÉRMICO DOS FILMES

Os SCC, basicamente, são formados por deposições sucessivas de camadas de materiais diferentes sobre um substrato. Assim, os SCC produzidos nesse trabalho consistiram da deposição de uma camada tampão sobre um substrato e, em seguida, uma camada de material supercondutor sobre essa camada tampão.

A produção do SCC foi dividida em duas etapas: i) deposição e sinterização da camada tampão e ii) deposição da solução do material supercondutor sobre o filme da camada tampão. O filme da camada tampão foi obtido exclusivamente a partir de deposição por spin coating, já a solução do material supercondutor foi depositada tanto por spin coating quanto por impressão direta.

3.4.1 Camada tampão: Filme de CeO_2

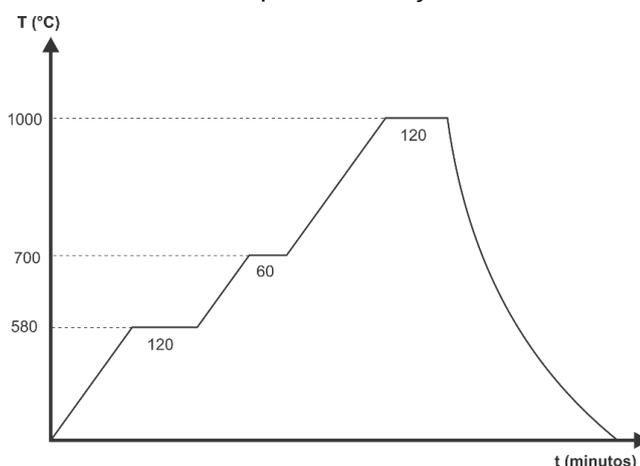
Um filme de CeO_2 foi produzido para servir como camada tampão para o SCC. O intuito foi apenas de produzir filmes de SCC sem uma preocupação com a espessura dos mesmos. Por isso, optou-se por produzir filmes mais espessos a fim de verificar as melhores propriedades para posterior aplicação. Assim, foram realizadas 03 (três) camadas de deposição em cada substrato. A deposição da solução precursora de CeO_2 foi realizada sobre substrato de Si e LAO por um spin coating da Headway Research Spinner, modelo PWM32. O substrato foi fixado no prato de rotação por vácuo. Em seguida a solução precursora foi gotejada sobre o substrato seco, e este conjunto foi submetido a uma rotação de 3000 RPM com uma taxa de 100 RPM/segundo durante 120 segundos. Esses valores foram escolhidos com base na medida da viscosidade da solução. Após cada deposição, o filme era levado para estufa a 100°C por 60 minutos, para eliminação de água e, em seguida, o mesmo era colocado em um forno tipo Mufla da EDG Equipamentos, série 3P-S, modelo 1800 aquecido a 400°C por 3 minutos, para a eliminação de compostos

orgânicos.[127,132] Esta etapa, de eliminação de água e compostos orgânicos é necessária antes de cada deposição subsequente.

3.4.1.1 Tratamento térmico do Filme de CeO_2

Após as deposições o filme de CeO_2 foi submetido a um tratamento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 minutos, para a formação do composto CeO_2 . [133,134] A rampa do tratamento térmico utilizada para a formação do filme está ilustrada na Figura 3.6. Nessa rampa tem-se a temperatura de calcinação da amostra em $580\text{ }^\circ\text{C}$, para eliminação de compostos orgânicos; a temperatura para formação do óxido a partir de $700\text{ }^\circ\text{C}$ e a sinterização da amostra e formação do filme que ocorre em $1000\text{ }^\circ\text{C}$, todo o tratamento térmico ocorreu a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera.

Figura 3.6 – Esquema do tratamento térmico para a formação do filme de CeO_2 .



Fonte: Próprio autor.

Todo o tratamento térmico foi realizado em um forno do tipo túnel como ilustrado na Figura 3.7, seguindo a rampa de tratamento térmico da Figura 3.6. Este forno foi desenvolvido com intuito de tratar diferentes materiais supercondutores, tanto como filmes, pós, fibras e pastilhas.

Figura 3.7 – Forno tipo túnel utilizado para sinterizar os filmes de CeO_2 para formar a camada tampão.



Fonte: Próprio autor.

Após o tratamento térmico dos filmes de CeO_2 , foram realizadas medidas de difratometria de raios-X (XRD) para identificação das fases cristalográficas presentes nos filmes produzidos; além da microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a verificação do comportamento microestrutural.

Com esses dados obtidos, o filme de CeO_2 foi submetido a deposição da solução precursora do material supercondutor. A deposição dessa solução foi realizada por spin coating e impressão direta, como descrito nos próximos itens.

3.4.2 Camada de material supercondutor

3.4.2.1 *Spin coating*

A preparação do filme supercondutor ocorreu com a deposição da solução do material supercondutor, por spin coating, sobre o filme de CeO_2 , já obtido anteriormente. O processo de deposição desse material é semelhante ao da deposição da camada tampão. Sendo assim, tem-se o mesmo procedimento anteriormente descrito, porém a obtenção de camadas subsequentes é diferente, ao qual segue os seguintes passos:

1. O filme de CeO_2 foi colocado em um spin coating e acionado o vácuo, para que fosse fixado no prato de rotação;

2. A solução precursora foi gotejada sobre o filme, e este conjunto também foi submetido a uma rotação de 3000 RPM com uma taxa de 100 RPM/segundo durante 120 segundos;
3. Após esse processo, o conjunto foi colocado em uma chapa aquecida a 100 °C para eliminação de água, por cerca de 3 minutos;
4. Em seguida o mesmo, foi colocado em outra chapa aquecida a aproximadamente 400 °C por 5 minutos, para a eliminação de compostos orgânicos;
5. Ao final desta etapa, tem-se a camada do material supercondutor depositado sobre a camada tampão (filme de CeO₂), e, então, todo este conjunto foi submetido a um tratamento térmico para a formação da fase almejada do material supercondutor, como descrito no item 3.4.3.

No caso da necessidade de deposições subsequentes, basta repetir os passos de 1 até 4 antes de submeter a amostra ao tratamento térmico para obtenção do filme supercondutor. Em termos do tempo gasto para esse tipo de deposição, se gasta em torno de 07 minutos, desde o posicionamento do substrato no prato de rotação até o fim do processo pré-programado.

3.4.2.2 *Impressão direta*

A impressão do filme supercondutor foi realizada de maneira direta no substrato. Esta técnica é baseada na impressão ink-jet de trilhas desenvolvida por Souza e colaboradores, no qual a solução precursora é utilizada como tinta e injetada diretamente em um substrato. [25]

Para utilizar a solução precursora como tinta de impressão, fez-se necessária adaptar um sistema contínuo de tintas à impressora, conhecido por “bulk-ink”. Atualmente esse sistema é empregado na maioria dos modelos de impressoras do tipo jato de tinta. Nesse estudo foi utilizada uma impressora Epson Stylus Photo T50, na qual foi adaptado o correspondente sistema “bulk-ink”. Este sistema consiste de um conjunto de seis cartuchos e seis reservatórios e uma mangueira de seis baias que liga os reservatórios aos cartuchos, como ilustrado na Figura 3.8. Assim, cada reservatório (correspondente à diferentes cores), foi destinado para uma composição da solução precursora, ou seja, como a solução precursora do material supercondutor

era dopada com Ag, nas proporções de 0, 5, 15 e 25% (onde 0 era sem % Ag) cada composição foi usada em um reservatório específico. Essas porcentagens de Ag foram determinadas a partir de estudos já realizados. Os reservatórios escolhidos foram os de cores primárias, como o ciano, magenta, amarelo e preto que corresponde ao sistema de cor CMYK.

Figura 3.8 – Sistema bulk-ink, com cartuchos e reservatórios de tinta.

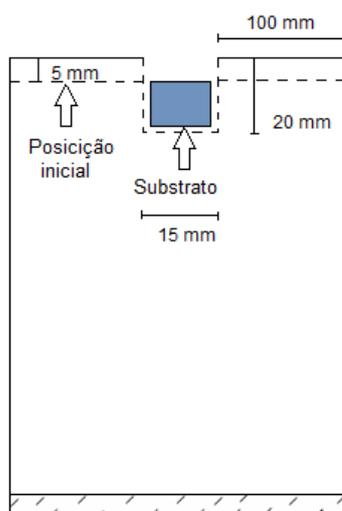


Fonte: Próprio autor.

Para que se tivesse controle da impressão foi ainda montado um gabarito onde o substrato e/ou filme é fixado. Esse gabarito foi confeccionado em uma transparência para impressora jato de tinta, tamanho A4, como ilustrado na Figura 3.9. A montagem do mesmo se deu através das medições que foram obtidas da posição inicial da impressão, ou seja, a impressora sempre inicia suas impressões em determinada posição, e da posição em que o substrato é fixado para que seja impresso. Para que o gabarito, com o substrato fixado, fique na posição desejada, basta colocá-lo na bandeja de impressão e acionar o botão que indica que não há papel na bandeja de impressão, assim, o gabarito será posicionado na posição inicial.

Obs: O gabarito é montado de acordo com cada tipo de impressora.

Figura 3.9 – Esquema do gabarito para fixar o substrato para impressão.



Fonte: Souza, 2012

Após fixar o gabarito na posição inicial basta clicar na opção imprimir do programa utilizado para criar o *layout* e, então, a impressão do mesmo é realizada sobre o substrato. Em termos do tempo gasto na obtenção de um filme impresso, desde do posicionamento e a fixação do substrato no gabarito e impressão da solução sobre o substrato leva-se em torno de 02 minutos. Nesta etapa deve-se ter muito cuidado com a posição em que se fixa o substrato, pois se desejar imprimir mais de uma camada tal posição é extremamente importante. Frisa-se, ainda, que a espessura do substrato utilizado na impressão não pode ultrapassar o limite da distância entre a cabeça de impressão e o carrinho para que o mesmo não fique preso. O conjunto para impressão direta dos filmes está ilustrado na Figura 3.10.

Figura 3.10 – Conjunto para impressão direta de filmes supercondutores com impressora do tipo jato de tinta, com sistema bulk-ink.



Fonte: Próprio autor.

Com a solução depositada sobre o substrato, este conjunto é levado, primeiramente, a uma estufa a 100 °C, por 03 minutos para evaporar água. Em seguida, é levado a um forno a 400°C, por 05 minutos, para eliminar material orgânico. Caso haja a necessidade de imprimir mais de uma camada, basta repetir estas etapas descritas a seguir. A eliminação de material orgânico do filme foi realizada em um forno do tipo mufla da EDG Equipamentos, série 3P-S, modelo 1800, e a estufa para secagem e esterilização da marca Marconi, modelo MA 033.

Em resumo, para realizar a impressão direta do filme sobre o substrato foi seguida os seguintes passos de produção:

1. Fixação do substrato em um gabarito feito com transparência;
2. Impressão do layout do filme sobre o substrato;
3. Retirada do filme impresso do gabarito, cuidadosamente;
4. Evaporação da água do filme impresso em uma estufa a 100°C por 3 minutos;
5. Transferência para um forno (tipo Mufla) a 400°C por 3 minutos;

Caso haja a necessidade de obter filmes com mais camadas impressas, basta repetir todos os passos anteriores.

Obs: Foram realizadas 20 (vinte) camadas de impressão em cada substrato.

Após a impressão, o filme foi submetido a um tratamento térmico, para obtenção da fase supercondutora.

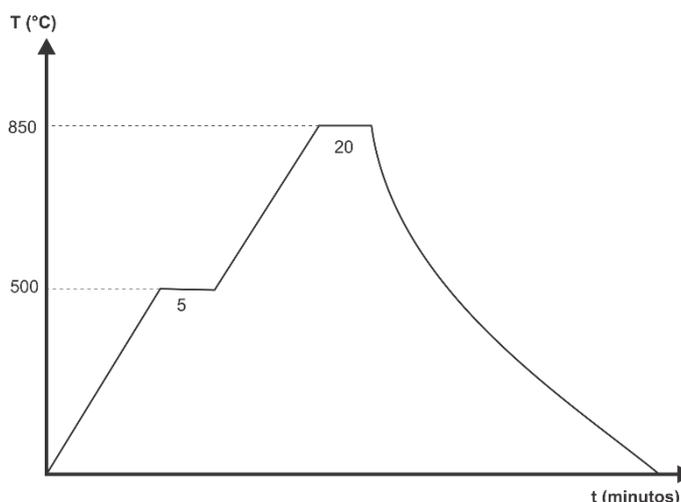
3.4.3 Tratamento térmico dos filmes supercondutores

Os processos de calcinação e sinterização serão discutidos na sequência. A rampa de tratamento térmico depende do tipo de material supercondutor que se está trabalhando. Todo o tratamento térmico também foi realizado em um forno do tipo túnel, descrito anteriormente.

3.4.3.1 Filme de BSCCO

Para o composto de BSCCO, a rampa de tratamento térmico está ilustrada na Figura 3.11. Nessa figura é possível observar que o material é primeiramente submetido a uma calcinação em 500 °C por 5 minutos a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, para eliminar compostos orgânicos que ainda podem estar presentes na amostra. Já a sinterização do filme de BSCCO ocorreu a 850 °C por 20 minutos, também a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, em atmosfera. O processo de sinterização caracteriza-se pela união e crescimento dos grãos para se obter a fase desejada. [24], [25] Após essas etapas há o resfriamento da amostra, que ocorre com a inércia do forno até a temperatura ambiente.

Figura 3.11 – Esquema do tratamento térmico do filme de BSCCO.



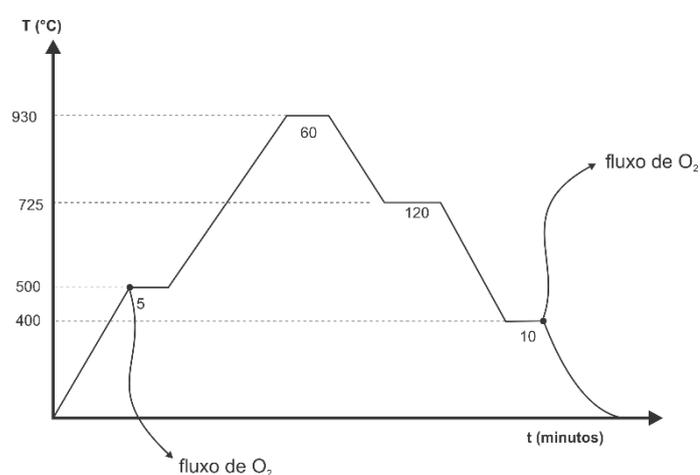
Fonte: Próprio autor.

3.4.3.2 Filme de YBCO

Quanto aos filmes de YBCO, tem-se a rampa de tratamento térmico de acordo com a Figura 3.11. A principal diferença do tratamento entre esses dois materiais se deve ao fato de que a oxigenação é importante para a obtenção da fase supercondutora, i.e, a fase Y-123. [68] Assim, na Figura 3.12 é possível observar que o material é primeiramente submetido a uma calcinação a 500 °C por 5 minutos, para eliminar compostos orgânicos que ainda podem estar presentes na amostra, e é nessa

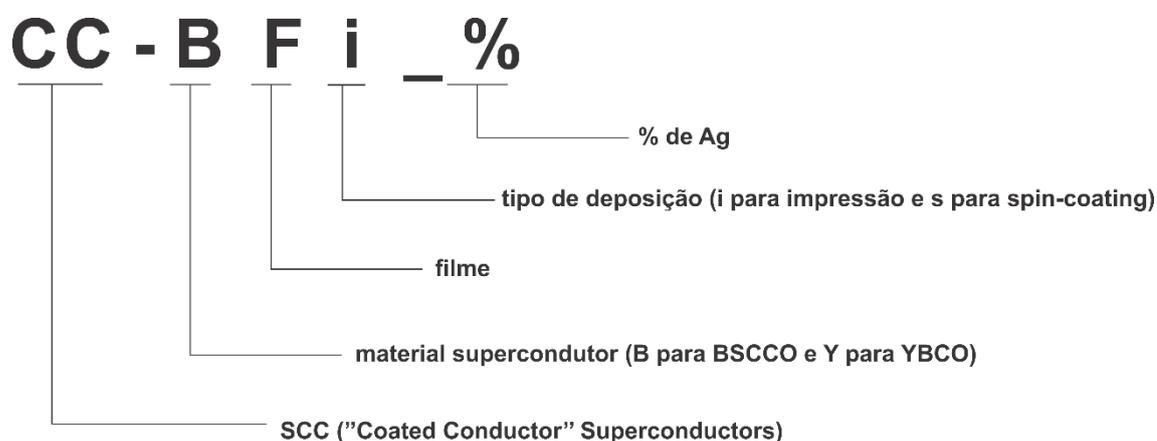
temperatura que se liga o fluxo de oxigênio ao qual será submetido o filme. Já a sinterização do filme de YBCO ocorreu a 930 °C por 60 minutos. Em seguida, tem-se o resfriamento da amostra que se dá de 930 a 725 °C e de 725 a 400°C para formação da fase ortorrômbica do material; ao fim dos 400 °C é desligado o fluxo de oxigênio. Após essas etapas, o resfriamento da amostra ocorre com a inércia do forno até a temperatura ambiente. A taxa de aquecimento das amostras foi de 2 °C/minuto para todo o tratamento térmico.

Figura 3.12 – Esquema do tratamento térmico do filme de YBCO.



Fonte: Próprio autor.

No total foram obtidos 32 filmes até a conclusão do trabalho os quais foram catalogados da seguinte maneira:



Os filmes obtidos no trabalho foram impressos tanto em substrato de Si quanto em LaAl_2O_3 (LAO), porém, os resultados que serão apresentados na sequência, correspondem apenas aos filmes impressos sobre o substrato de LAO. Os filmes obtidos estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Filmes obtidos e catalogados.

Filmes	Substrato	Quantidade de camadas	Quantidade de Filmes
CC-BFi_0%Ag	Si e LAO	20	02
CC-BFi_5%Ag	Si e LAO	20	02
CC-BFi_15%Ag	Si e LAO	20	02
CC-BFi_25%Ag	Si e LAO	20	02
CC-BFs_0%Ag	Si e LAO	20	02
CC-BFs_5%Ag	Si e LAO	20	02
CC-BFs_15%Ag	Si e LAO	20	02
CC-BFs_25%Ag	Si e LAO	20	02
CC-YFi_0%Ag	Si e LAO	20	02
CC-YFi_5%Ag	Si e LAO	20	02
CC-YFi_15%Ag	Si e LAO	20	02
CC-YFi_25%Ag	Si e LAO	20	02
CC-YFs_0%Ag	Si e LAO	20	02
CC-YFs_5%Ag	Si e LAO	20	02
CC-YFs_15%Ag	Si e LAO	20	02
CC-YFs_25%Ag	Si e LAO	20	02

Fonte: Próprio autor.

No próximo capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante o estudo.

CAPÍTULO 4

Nesse trabalho foram obtidos 32 filmes de SCC com 20 camadas de deposição realizadas tanto por impressão direta quanto por spin coating. Os resultados apresentados se referem aos filmes com camada tampão do filme de SCC e os filmes HTS da camada do filme supercondutor com e sem dopagem de Ag. As análises apresentadas no trabalho são: valor da medida de viscosidade, difratometria de raios-X (DRX), microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e medidas de transporte de corrente ($R \times T$). Como realizaram-se dois tipos de deposições, por impressão e spin coating, os resultados também foram separados quanto ao tipo de deposição, e somente são apresentados resultados referentes aos filmes depositados sobre o substrato de LaAlO_3 (LAO), pois os filmes depositados sobre o substrato de Si foram obtidos para aprimorar a qualidade dos filmes produzidos.

4.1 CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA: MEDIDA DE VISCOSIDADE

A caracterização reológica realizada nesse trabalho, pela medida de viscosidade, é uma das mais importantes, pois as deposições das soluções tanto por spin coating quanto por impressão direta, dependem estritamente da viscosidade da mesma. No caso da impressão direta, uma solução que não apresente uma certa viscosidade não se consegue depositá-la, devido ao entupimento da cabeça de impressão. A mesma preocupação se tem quanto à deposição por spin coating, uma vez que a viscosidade da solução é importante tanto para a uniformidade do filme quanto para a espessura final do filme.

Sendo assim, foi realizada a medida da viscosidade das soluções de CeO_2 , BSCCO e de YBCO, após seu preparo, visando cada tipo de deposição. Além da medida da viscosidade instantânea, também foi realizada a medida da viscosidade em função da temperatura para todas as soluções. O efeito da temperatura sobre a

viscosidade pode ser obtido a partir de uma equação do tipo Arrhenius (equação 4.1), em que a viscosidade tende diminuir com aumento da temperatura. [135]

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{R.T}\right) \quad (4.1)$$

onde, η = viscosidade aparente (Pa.s); η_0 = constante (Pa.s); E_a = energia de ativação (Kcal.g.mol⁻¹); R = constante dos gases ideais e tem valor dado por: R = 1,987 (Kcal.g.mol⁻¹.K⁻¹); T = temperatura absoluta (K).

Tal estudo visava a variação da temperatura do ambiente em que soluções foram depositadas, principalmente em relação a deposição por spin coating, já que junto ao equipamento são colocadas duas chapas de aquecimento, a 100 e ~ 400 °C, aumentando assim, a temperatura do ambiente. Dessa forma, tem-se uma faixa de temperatura ao qual pode-se operar o spin coating, sem afetar o filme obtido, de acordo com os parâmetros pré-definidos, como a velocidade de rotação e tempo de deposição.

Para esse estudo foi acoplado ao viscosímetro um dispositivo para banho térmico, como ilustrado na Figura 4.1, com variação da temperatura de 0 até 60 °C. Para o aumento da temperatura foi utilizado um variador de tensão monofásico, da Variac Indústria eletro-metalúrgica, Ltda, e os dados foram obtidos pelo programa da Rheocalc V2.7: Rheometer, da Brookfield Engineering Labs, Inc. Com esses dados o programa gera um gráfico que indica a viscosidade de cada solução em função da temperatura. Já para a viscosidade utilizada na impressão do filme, foi obtida de maneira direta a partir da viscosidade de uma tinta para impressão, uma vez que a solução precursora é utilizada como tinta para impressão.

Figura 4.1 – Viscosímetro da Brookfield com reservatório para banho térmico.



Fonte: Próprio autor.

A seguir são demonstradas as viscosidades de cada solução em função da temperatura.

4.1.1 Viscosidade das soluções precursoras de CeO_2 , de BSCCO e de YBCO

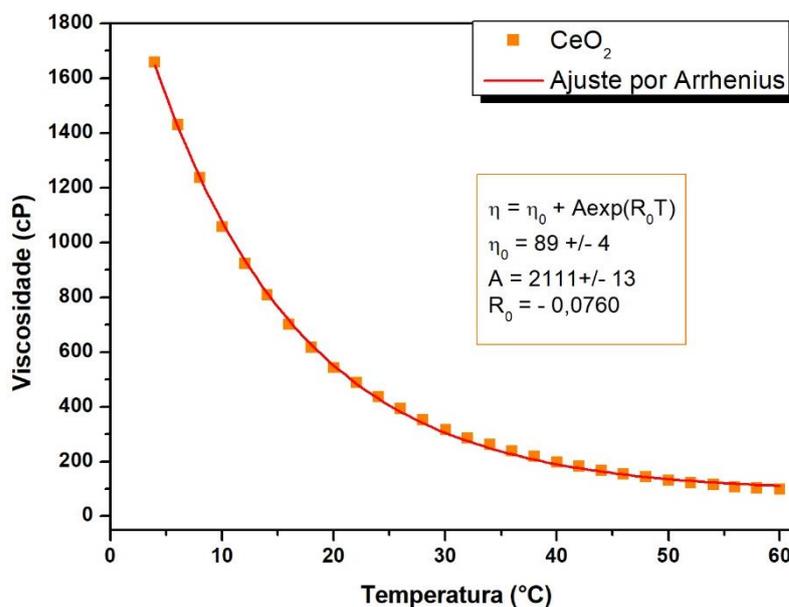
A medida de viscosidade foi realizada para determinar a velocidade de rotação do spin coating, para a deposição da solução de CeO_2 que corresponde a camada tampão do filme de SCC. Essa medida foi realizada após terminar o preparo da solução precursora como foi descrito no tópico 3.1.4. A Figura 4.2 mostra um gráfico da viscosidade em função da temperatura da solução de CeO_2 . A equação que rege o comportamento do gráfico (Figuras 4.2) é dada por:

$$\eta = \eta_0 + A \exp(R_0 T) \quad (4.2)$$

onde, $\eta_0 = 89,2826 \text{ [Pa.s]}$; $A = 2111 \text{ [Pa.s]}$ e $R_0 = -0,0759 \text{ [K]}$, sendo R_0 a razão $E_a/R.T$.

A partir do gráfico obteve-se uma viscosidade de 345 cP à 28 °C para a solução de CeO_2 . Com esse valor foi ajustada a velocidade de rotação do spin coating. A mesma analogia foi aplicada as soluções de BSCCO e YBCO.

Figura 4.2 – Gráfico da viscosidade em função da temperatura da solução de CeO₂.



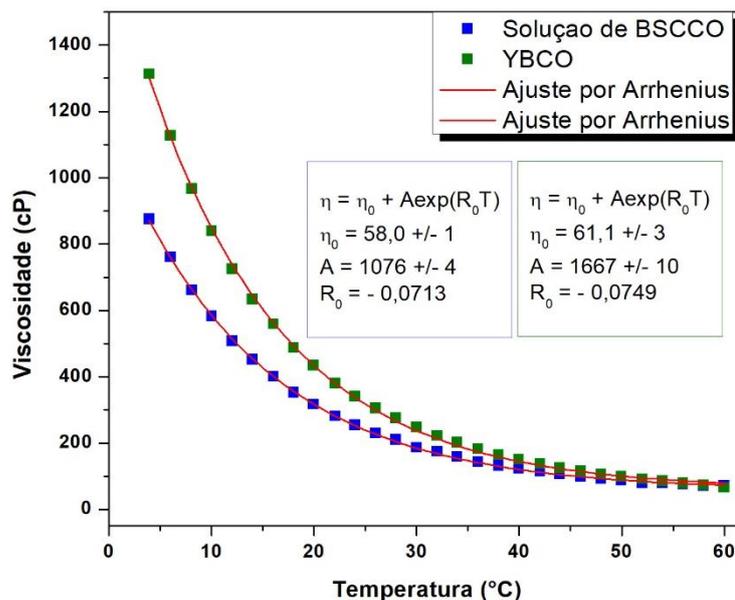
Fonte: Próprio autor.

A solução de CeO₂ foi depositada sobre o substrato de LAO, como descrito no item 3.4.1. Esta amostra foi submetida as caracterizações estrutural e morfológica, a fim de verificar sua uniformidade e se o filme de CeO₂ havia sido formado, mediante todo esse processo.

A medida de viscosidade não foi realizada apenas para a solução de CeO₂. Também foi realizada para as soluções de BSCCO e de YBCO, tanto para a deposição por spin coating, quanto para a deposição por impressão direta, como descrito no item 3.2. Os valores das viscosidades para cada solução podem ser obtidos a partir da Figura 4.3 (utilizando o mesmo tipo de análise para o gráfico da solução de CeO₂), em que se obteve os valores de 230 e 257 cP para as soluções de BSCCO e YBCO, respectivamente a temperatura de 28°C.

Esses valores foram base para ajustar a velocidade de rotação do spin coating para a deposição, que foi de 3000 RPM, para todas as soluções precursoras.

Figura 4.3 – Gráfico da viscosidade em função da temperatura das soluções de BSCCO e YBCO.



Fonte: Próprio autor.

As soluções de BSCCO e YBCO foram depositadas sobre o filme de CeO_2 , por spin coating e impressão direta, como descrito no item 3.4.2. À partir da obtenção dos filmes de BSCCO e YBCO, mediante o tratamento térmico, ao qual foram submetidos, estes foram caracterizados estrutural e morfologicamente, a fim de verificar a uniformidade e se o filme havia sido formado, além da caracterização elétrica para obtenção da T_c , mediante a transição da fase do estado normal para o supercondutor em função da temperatura. Cada caracterização estará descrita a seguir.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

A análise morfológica dos filmes obtidos nesse trabalho objetiva a visualização de sua superfície de tal forma a verificar sua uniformidade tanto por imagens obtidas por microscopia ótica (MO) quanto por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

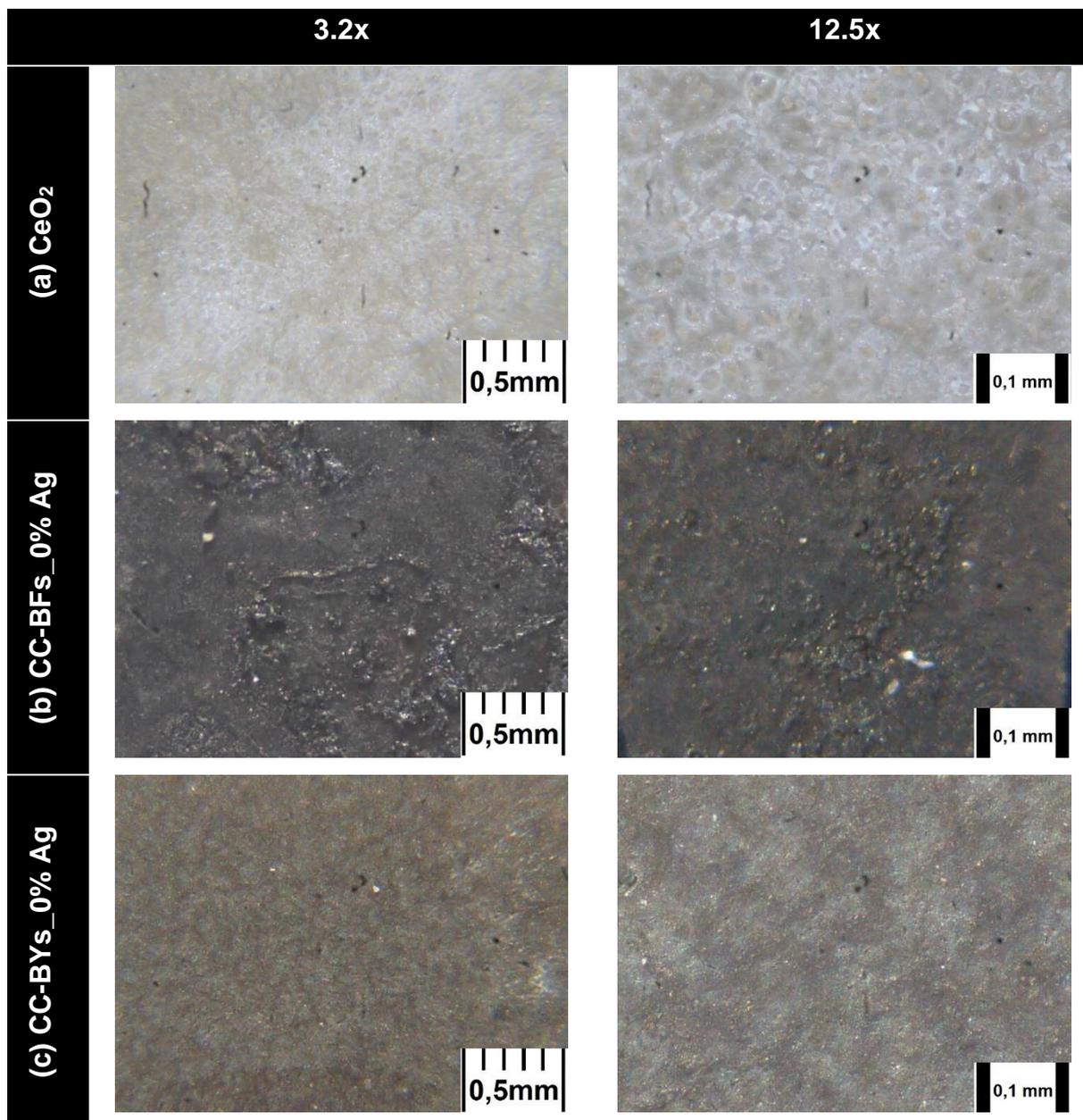
4.2.1 Microscopia Óptica

A MO foi aplicada no intuito de observar, inicialmente, a uniformidade das soluções depositadas sobre os substratos. Adicionalmente, nos filmes após o tratamento térmico, a MO foi realizada focado na identificação de defeitos como trincas, falhas, bolhas etc. Todas as micrografias foram realizadas em um Microscópio Ótico da Carl Zeiss/Jena modelo Jenaval, com aumentos de 3,2 e 12,5 vezes. A ele é acoplada uma câmera digital da Creative, modelo PD1130. Para os aumentos de 3,2X e 12,5X analisou-se uma área de 3,76 mm² e 0,24 mm², respectivamente.

4.2.1.1 *Spin coating*

Como nos filmes depositados por spin coating, nota-se uma uniformidade do material espalhado sobre o substrato. As análises foram realizadas nos filmes já sinterizados. Verificou-se, primeiramente, os efeitos de bordas, característicos desse tipo de deposição, porém as micrografias correspondem a parte interna do filme desprezando tais efeitos. Desta maneira, a Figura 4.4 mostra as micrografias óticas dos filmes de CeO₂, BSCCO e YBCO. Nas imagens pode-se notar a uniformidade de cada filme, porém, os filmes de BSCCO e YBCO foram depositados sobre o filme de CeO₂, para a formação do SCC. Observa-se alguns aglomerados nesses filmes, cuja formação pode estar associada tanto a uma não homogeneidade e/ou uniformidade do filme de CeO₂, quanto à influência da velocidade de rotação aplicada a esses filmes, já que a solução tende a ajustar-se à superfície do substrato e/ou filme, como nesse caso.

Figura 4.4 – Micrografia óptica dos filmes de CeO_2 , BSCCO e YBCO depositados sobre substrato de LAO, por spin coating, ao qual pode-se observar a disposição dos filmes sobre o substrato além de verificar algumas irregularidades na sua formação. Em (a) no filme de CeO_2 pode-se observar uma aparente uniformidade deste sobre o substrato, já em (b) filme de BSCCO e (c) filme de YBCO, pode-se observar alguns relevos garantindo que o filme de CeO_2 não estava tão uniforme.



Fonte: Próprio autor.

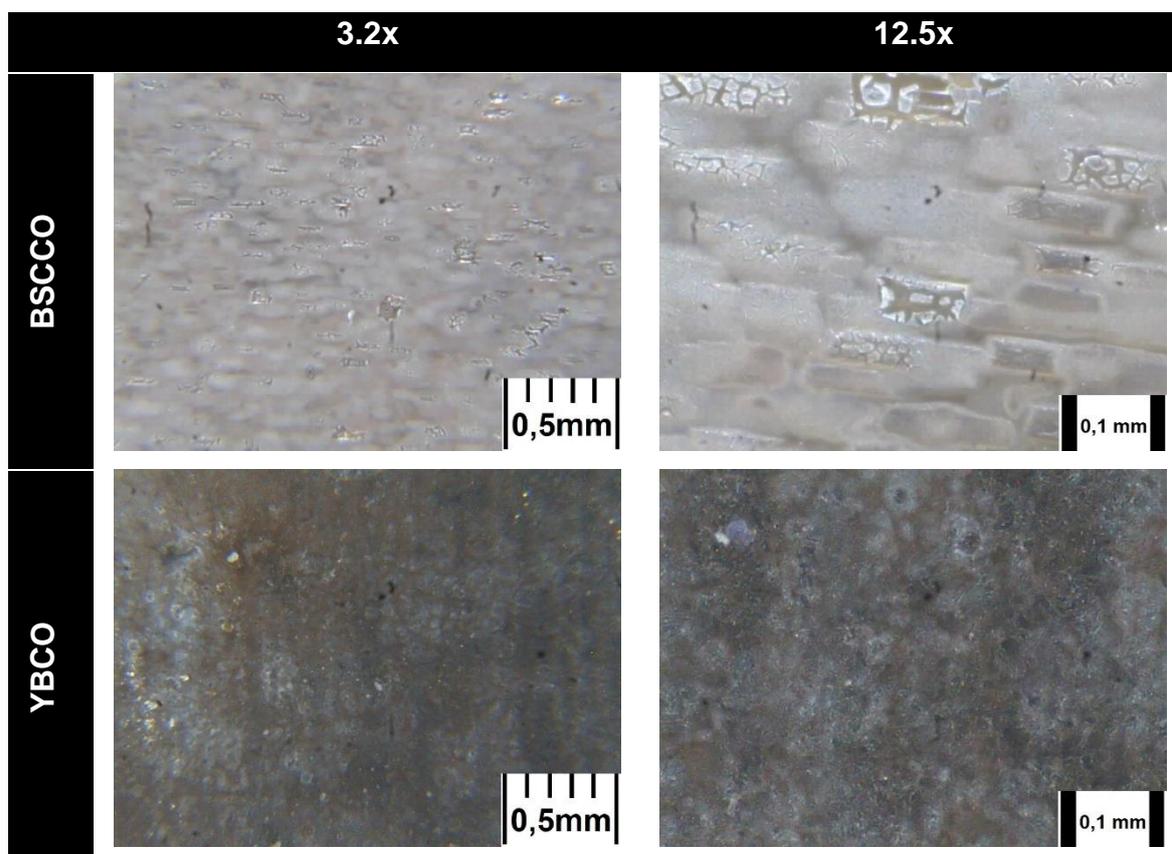
Aqui estão mostradas apenas as imagens de MO dos filmes CC-BFs_0% Ag e CC-YFs_0% Ag, as imagens dos outros filmes estão no apêndice A4.

Para os filmes por impressão direta, obteve-se as imagens após a deposição da solução e após o tratamento térmico, tal como apresentado na sequência.

4.2.1.2 Impressão direta

Ao observar as micrografias dos filmes impressos da Figura 4.5, é possível notar que, com o aumento da resolução, formaram-se aglomerados, como se fossem ilhotas, evidenciando uma não uniformidade da deposição sobre o substrato. Porém, essa estrutura é diferente entre os tipos de filmes impressos, já que se nota que os aglomerados são mais evidentes nos filmes de BSCCO do que de YBCO.

Figura 4.5 – Micrografia óptica dos filmes de BSCCO e YBCO depositados sobre substrato de LAO, por impressão direta, em que se observa que no filme de BSCCO defeitos mais evidentes que no filme de YBCO.



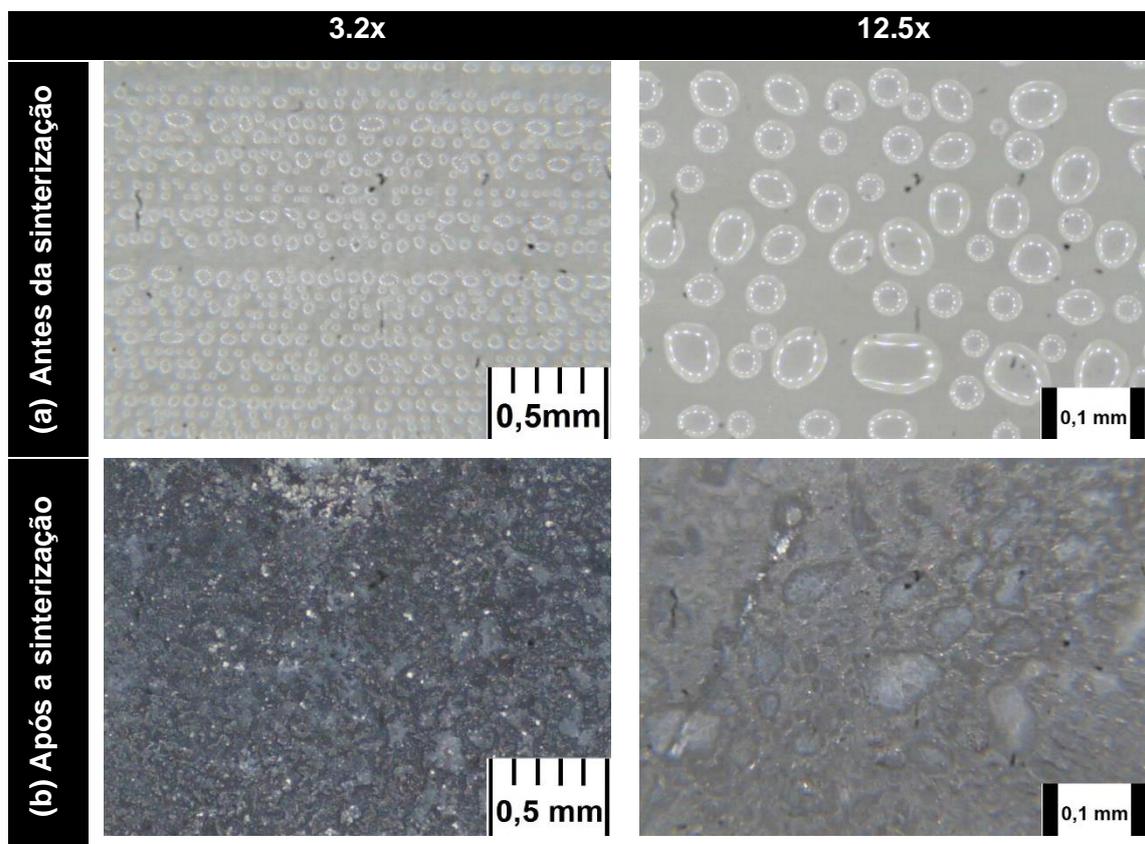
Fonte: Próprio autor.

Essa formação de aglomerados, pode ser explicada quanto à forma como a impressora esguicha a solução precursora sobre o substrato e/ou filme, que, no caso,

é a mesma forma de impressão por gotejamento de tinta sobre o papel, característico das impressoras deskjet ou ink-jet. [25,49]

Assim, com o intuito de verificar se os aglomerados são, de fato, uma característica da impressão foi realizada uma análise por MO logo após a impressão da primeira camada de solução sobre o substrato. Com isso, a Figura 4.6 mostra uma imagem (a) antes e uma (b) após a sinterização do filme. Em (a) pode-se verificar uma certa uniformidade na distribuição das gotículas de solução percussora impressa, característico desse tipo de impressão. Após o tratamento térmico, Figura 4.6 (b), nota-se uma dispersão do material já com formações de aglomerados e/ou grãos maiores em maior concentração em diferentes regiões. Essa tendência dá origem aos aglomerados vistos na Figura 4.5.

Figura 4.6 – Micrografia óptica dos filmes impressos CC-BFi_0% Ag, (a) com aumento de 3.2x, antes da sinterização, verificando a característica principal do tipo de impressão e (b) com aumento de 12.5x, verificando a formação dos filmes após a sinterização.



Fonte: Próprio autor.

A seguir são mostradas as análises das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

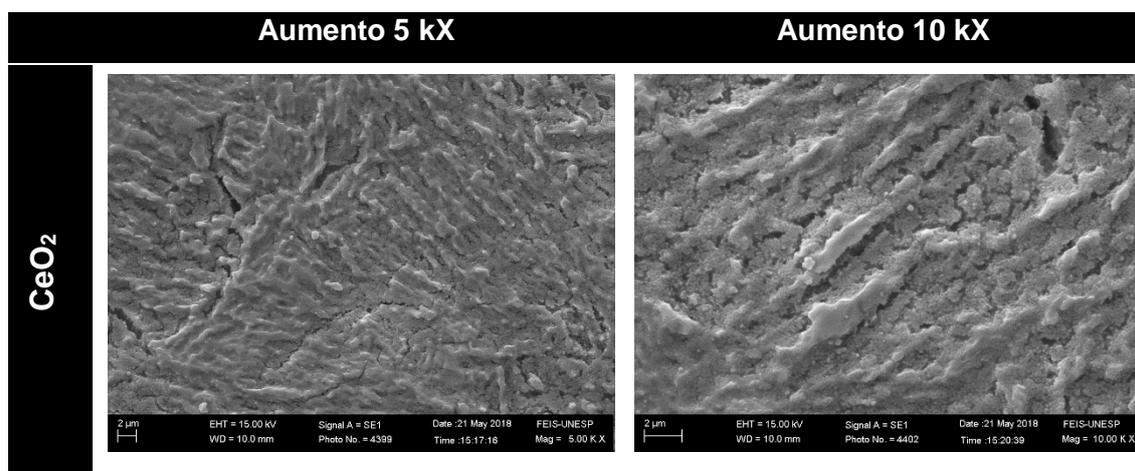
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

Para se ter um perfil morfológico mais preciso, foram obtidas imagens por MEV das amostras produzidas e, foram divididas de tal forma a analisar as amostras de CeO₂, BSCCO e YBCO, separadamente de acordo com o tipo de deposição e com ampliações de 5, 10 e 15 mil vezes. Todas as medidas foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura, modelo EVO LS15 da Carl Zeiss.

4.2.2.1 Filme de CeO₂

Na Figura 4.7 são mostradas as imagens de MEV do filme de CeO₂ depositado por spin coating sobre o substrato de LAO. Nota-se uma superfície rugosa com estruturas aleatoriamente formadas. Essa análise foi realizada apenas com o intuito de verificar se o filme de CeO₂ estava depositado uniformemente sobre o substrato, uma vez que sobre este filme será depositado o filme do material HTS.

Figura 4.7 – MEV com aumento de 5 e 10 kX (mil vezes) do filme de CeO₂, depositados sobre substrato de LAO por spin coating evidenciando a disposição do filme sobre o substrato.



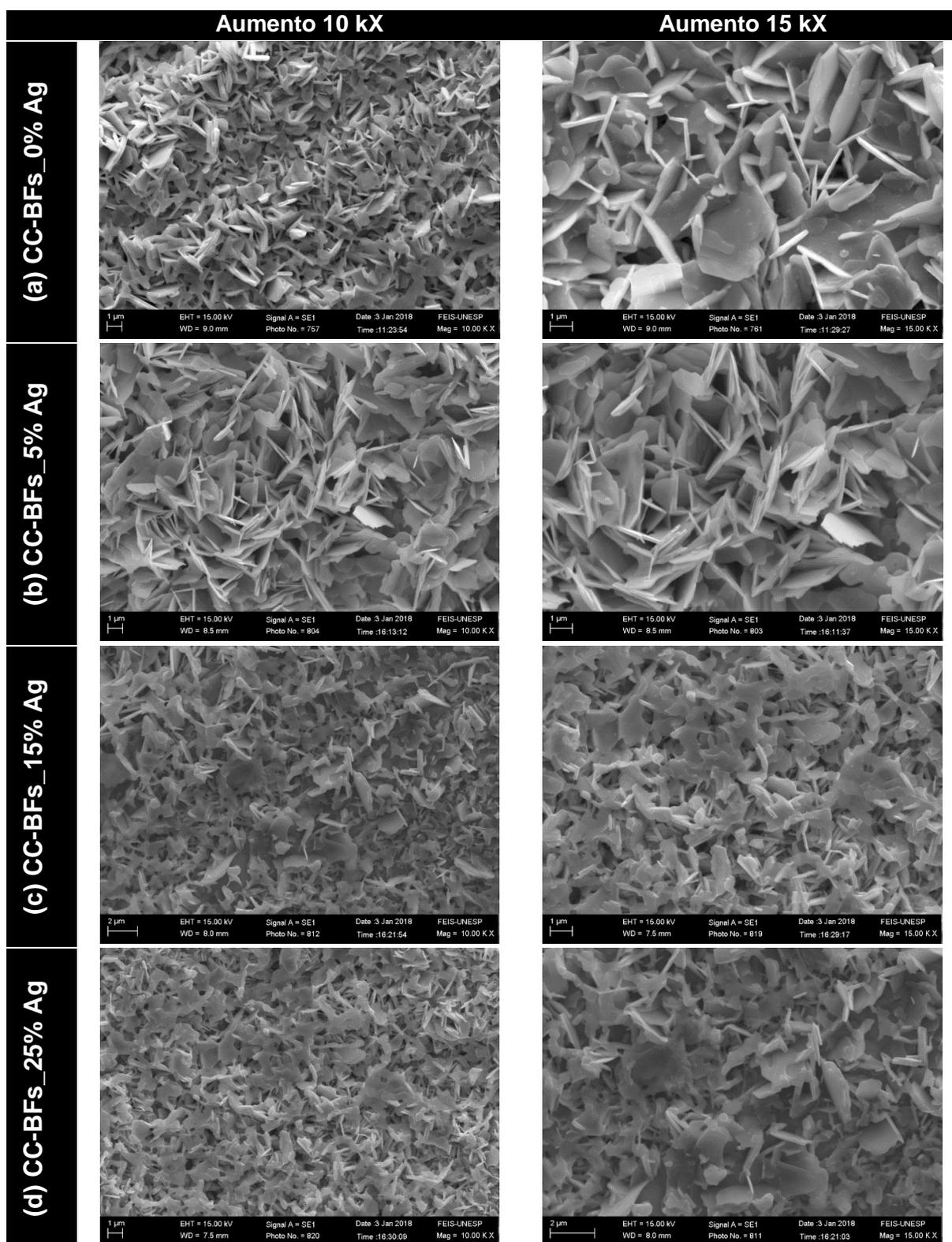
Fonte: Próprio autor.

No filme de CeO_2 pode ser observada uma aparente uniformidade quanto ao seu recobrimento sobre o substrato, com um certo crescimento orientado, que pode ser justificado com a análise estrutural do filme. [111,127,134,136–138]

4.2.2.2 *Filmes de BSCCO*

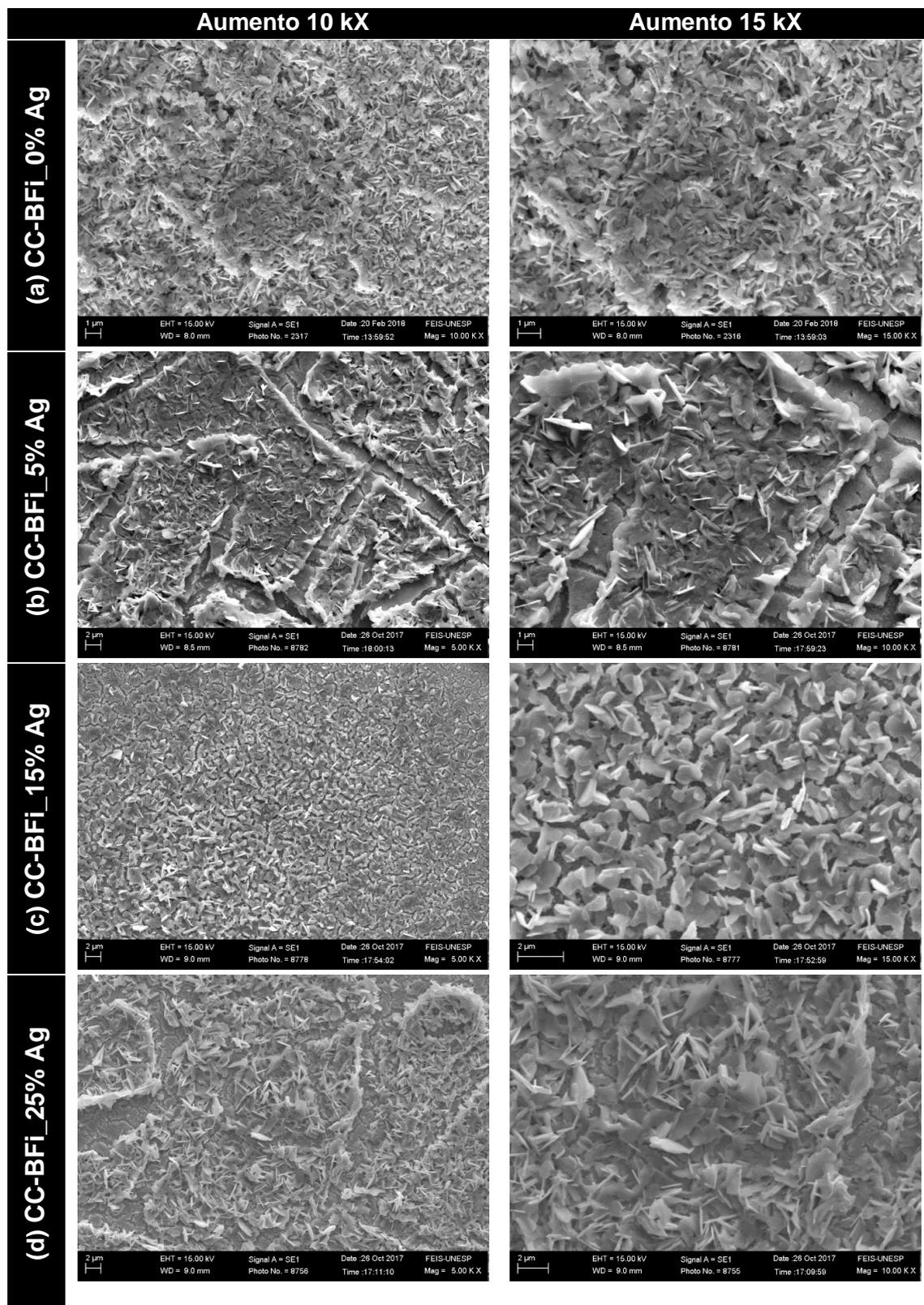
Como ilustrados nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente, para o material BSCCO depositado sobre a camada tampão (filme de CeO_2), é possível observar a formação de placas, que são características desse tipo de material em sua conformação policristalina, tanto nos filmes depositados por spin coating, quanto por impressão direta. [25,35,139]

Figura 4.8 – MEV com aumento de 10 e 15 kX (mil vezes) dos filmes (a) CC-BFs_0% Ag, (b) CC-BFs_5% Ag, (c) CC-BFs_15% Ag, (d) CC-BFs_25% Ag, depositados por spin coating, aos quais observa-se a formação de placas, que são característicos nesses filmes.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.9 – MEV com aumento de 10 e 15 kX (mil vezes) dos filmes (a) CC-BFi_0% Ag, (b) CC-BFi_5% Ag, (c) CC-BFi_15% Ag, (d) CC-BFi_25% Ag, depositados por impressão direta, aos quais observa-se a formação de placas, além de algumas trincas nesses filmes.

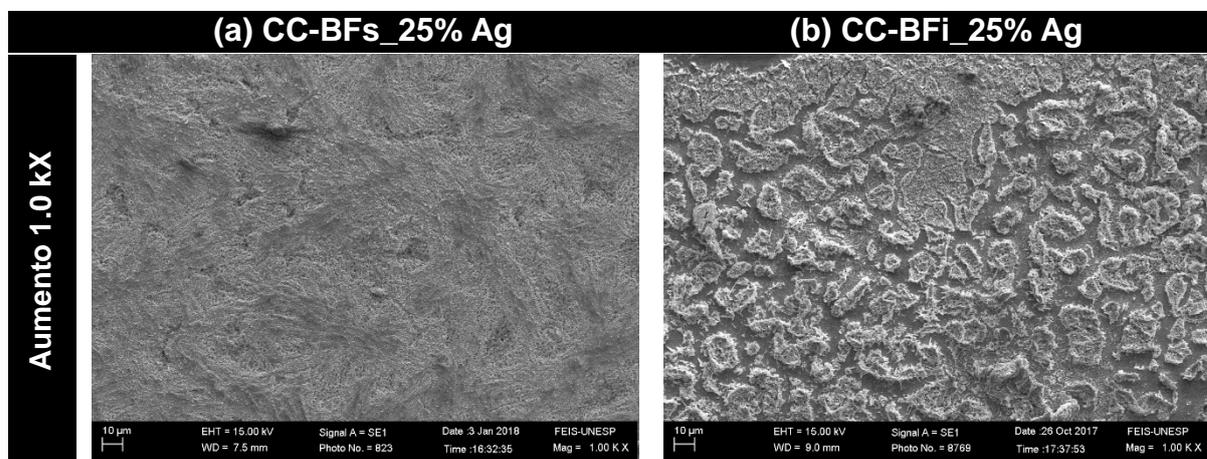


Fonte: Próprio autor.

Nos filmes impressos, pode-se observar algumas trincas e/ou falta de material, que pode ser justificado pela forma como a impressora jato de tinta imprime, que é por jateamento contínuo e linear da solução, como observado na Figura 4.6 (a), assim, fica evidente que mais camadas de deposição seriam necessárias para o recobrimento completo do substrato. [25,49]

Além de verificar o formato do grão nesses filmes, também foram realizadas imagens para verificar a uniformidade e recobrimento do material quanto ao método de deposição. Assim, pela Figura 4.10, tem-se uma noção da uniformidade e recobrimento dos filmes depositados por spin coating e impressão direta. Percebe-se que os filmes depositados por spin coating se apresentam mais uniformes que os filmes impressos. Com relação ao recobrimento desses filmes, observam-se um melhor recobrimento por spin coating do que por impressão direta, e isso se deve à característica de cada tipo de deposição, como mencionado anteriormente.

Figura 4.10 – MEV dos filmes de BSCCO com 25% de Ag depositados (a) por spin coating (CC-BFs_25% Ag) e (b) impressos (CC-BFi_25% Ag), evidenciando a forma de cada tipo de deposição.

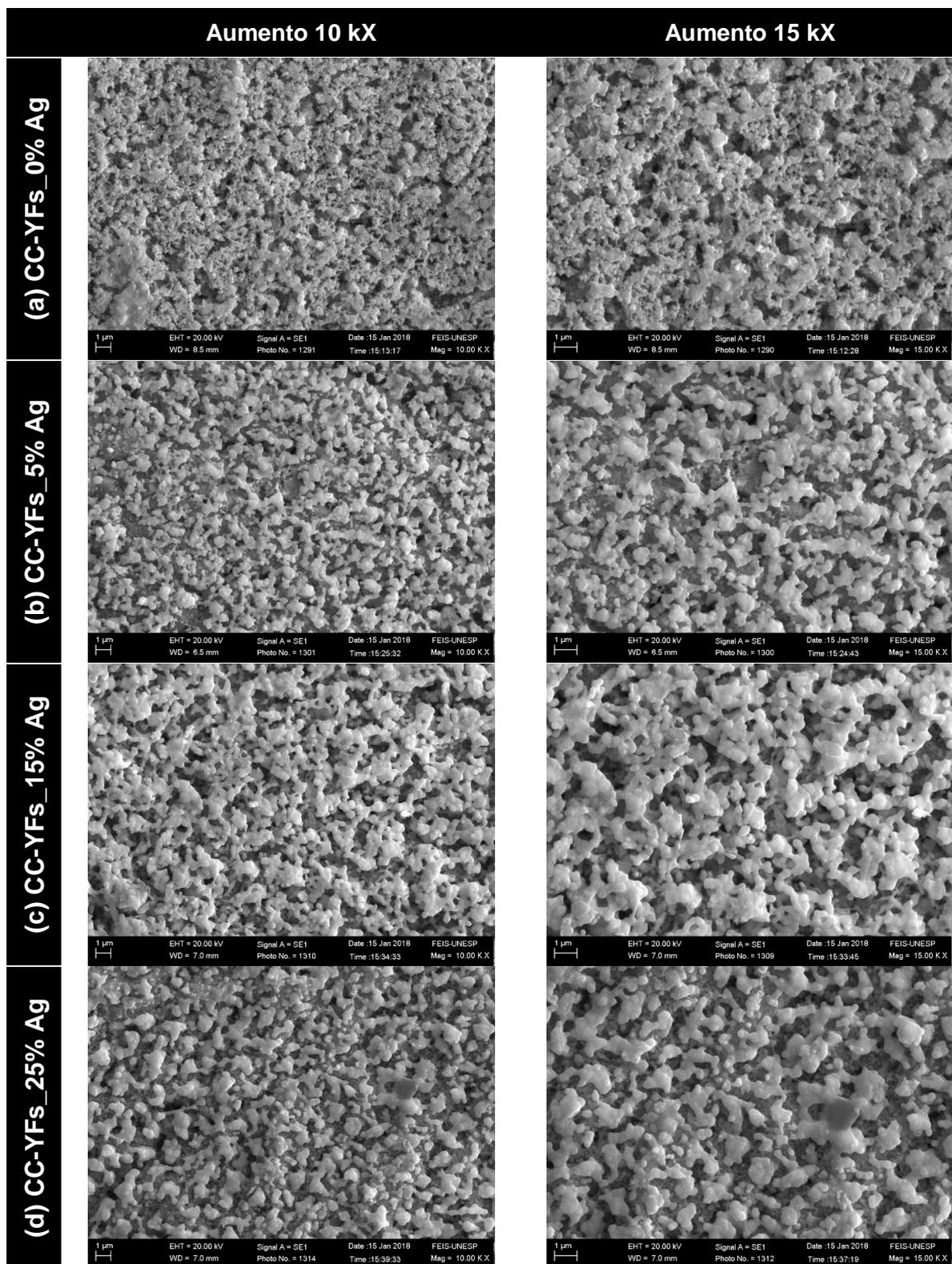


Fonte: Próprio autor.

4.2.2.3 Filmes de YBCO

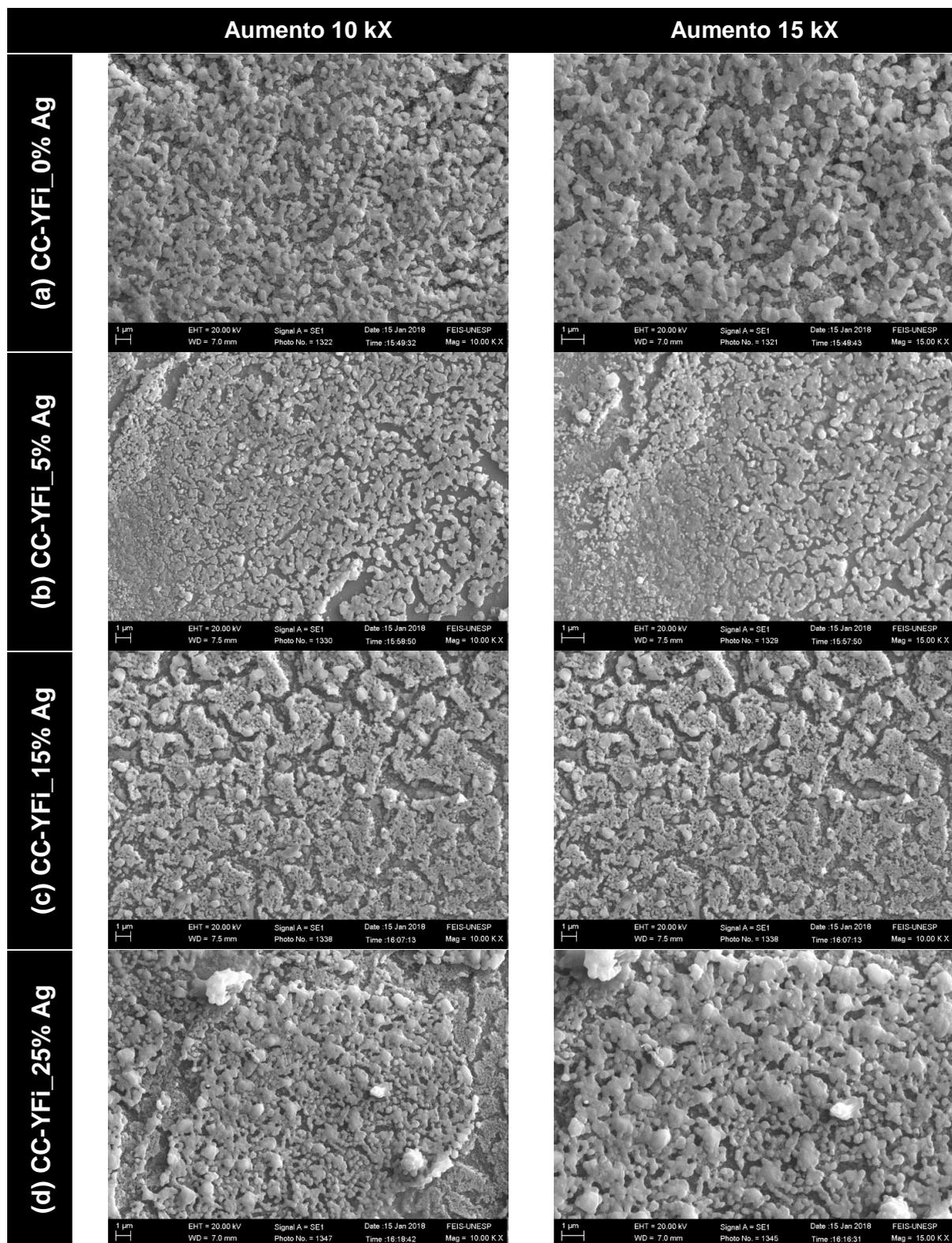
Como ilustrados nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente, para o material YBCO depositado sobre a camada tampão é possível observar uma formação granular desses filmes, o qual é característica desse tipo de material, tanto para filmes ou pó.[19,70,84,138]

Figura 4.11 – MEV com aumento de 10 e 15 kX (mil vezes) dos filmes (a) CC-YFs_0% Ag, (b) CC-YFs_5% Ag, (c) CC-YFs_15% Ag, (d) CC-YFs_25% Ag, depositados por spin coating, aos quais observa-se a formação de grãos.



Fonte: Próprio autor.

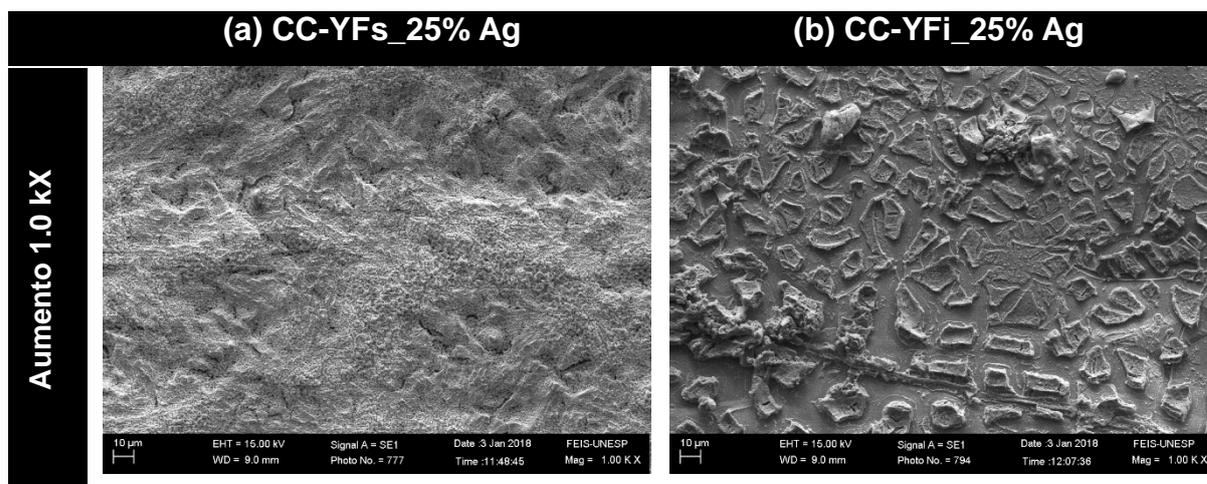
Figura 4.12 – MEV, com aumento de 10 e 15 kX (mil vezes) dos filmes (a) CC-YFi_0% Ag, (b) CC-YFi_5% Ag, (c) CC-YFi_15% Ag, (d) CC-YFi_25% Ag, depositados por impressão direta, aos quais observa-se a formação granular, além de algumas regiões não completamente recoberta nesses filmes.



Fonte: Próprio autor.

Em relação ao tipo de deposição, tanto por spin coating quanto por impressão direta é possível observar que houve uma aparente uniformidade dos filmes, respeitando a característica de cada deposição, e essa uniformidade se dá pelo fato de que os filmes possuem a mesma quantidade de camadas depositadas, já com relação ao recobrimento desses filmes, os depositados por spin coating são superiores em relação aos impressos. Assim, na Figura 4.13 são apresentadas duas imagens comparativas entre o filme produzido (a) por spin coating e (b) por impressão direta. Percebe-se que os filmes depositados por spin coating são mais uniformes que os filmes impressos, e isso se deve a característica de cada tipo de deposição, como mencionado anteriormente, para os filmes de BSCCO. Porém, o filme depositado por spin coating, embora uniforme, ainda se mostra com certo relevo, indicando mais material em uma dada região do que na outra.

Figura 4.13 – MEV dos filmes de YBCO com 25% de Ag depositados (a) por spin coating (CC-YFs_25% Ag) e (b) impressos (CC-YFi_25% Ag).



Fonte: Próprio autor.

Além das medidas superficiais das amostras também foram realizadas medidas para estimar a espessura dos filmes depositados, onde os filmes cerâmicos tiveram uma espessura média de $\sim 946,39$ nm e de $\sim 1,717$ μm para o sistema BSCCO e YBCO, respectivamente, já para o filme de CeO_2 a espessura foi de $1,222$ μm .

Além da caracterização morfológica, também foram realizadas medidas de DRX para verificar a formação da fase do filme, de acordo com a estequiometria desejada.

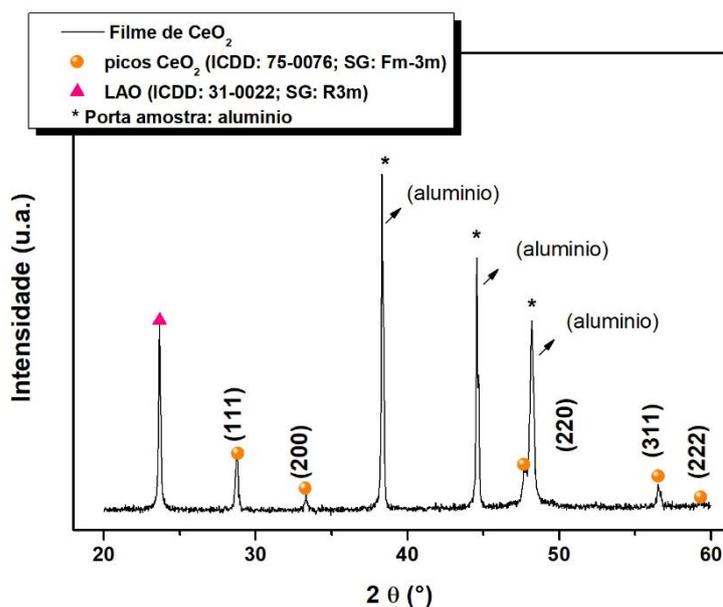
4.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X

A caracterização estrutural das amostras preparadas neste trabalho foi realizada pela técnica de Difractometria de Raios-X (DRX). Estas medidas foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu XRD-6000 do Laboratório de Polímeros I, no Departamento de Física e Química da UNESP - Ilha Solteira/SP. O difratômetro conta com um monocromador de radiação $\text{CuK}\alpha$ com $\lambda = 1,542\text{\AA}$, onde os parâmetros das medidas, variação angular de $1^\circ/\text{min}$, com intervalo de leitura de $0,02^\circ$ e varredura da posição 2θ .

4.3.1 Camada tampão: Filme de CeO_2

Os principais picos cristalográficos que indicam a formação do CeO_2 , tanto para filmes quanto para pós, ocorrem na região entre 10° e 80° e, na qual pode-se observar 08 (oito) picos característicos, como indicado em vários trabalhos. [133,137,140,141] Porém, na faixa de 20° a 60° concentram-se 5 desses 8 picos e, por isso, a varredura de 2θ ocorreu nessa região. Além de que é nessa faixa que os picos característicos dos materiais supercondutores usados se encontram. [133,140] Na Figura 4.14, é mostrado o difratograma do filme de CeO_2 .

Figura 4.14 – Difratoograma de raios-X do filme CeO_2 , depositado sobre substrato de LAO.



Fonte: Próprio autor.

Para a identificação e indexação dos picos cristalográficos, foi utilizada a carta de código ICDD^{xii}: 75-0076. [142] Por ela identificou-se os principais parâmetros cristalográficos do filme de CeO_2 , i.e., o CeO_2 possui sistema cúbico do grupo espacial Pm-3m. Identificou-se, também, picos referentes ao substrato de LAO (ICDD: 31-0022), além de picos de alumínio (Al) referente ao porta amostra utilizado. [143]

4.3.2 Camada de material supercondutor: SCC

Como foram estudadas a produção de filmes SCC com diferentes materiais HTS dopados (e/ou incorporados) com Ag, depositados por spin coating e impressão direta, os resultados a seguir apresentarão os difratogramas dos filmes contendo BSCCO e YBCO+Ag.

^{xii} ICDD: International Centre for Diffraction Data (Centro Internacional de Dados de Difração), anteriormente denominada JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)

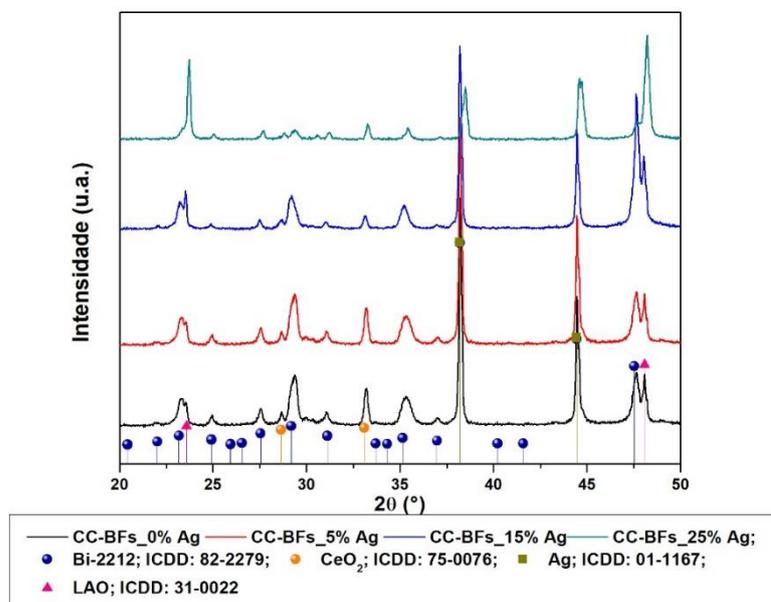
4.3.2.1 Filmes de BSCCO

Os principais picos cristalográficos da fase 2212 do BSCCO ocorrem na região que vai de 4° a 60° . Com isso, foi feita uma varredura de 2θ na região de 5° a 55° para identificar a presença tais picos. A escolha dessa faixa pode ser evidenciada em vários trabalhos. [24,25,144–147]

Os difratogramas apresentados estão organizados de acordo com o tipo de deposição do HTS. Na Figura 4.15, são mostrados os difratogramas de raios-X dos filmes de BSCCO depositados por spin coating, com todas as porcentagens usadas de Ag. Nas Figuras 4.16 e 4.17 são mostrados os difratogramas dos filmes de BSCCO depositados por impressão direta, com as porcentagens de 0 e 5% de Ag, e de 15 e 25% de Ag, respectivamente.

Em ambas as figuras é possível notar que além dos picos cristalográficos característicos do BSCCO, que corresponde à maioria dos picos identificados, também há os picos do CeO_2 e do substrato de LAO. A identificação e indexação desses picos se dá através das cartas cristalográficas identificada pelos códigos de referência ICDD 82-2279, 75-0076 e 31-0022, para os compostos BSCCO, CeO_2 e LAO, respectivamente. Já para a identificação e indexação da Ag utilizou-se a carta ICDD: 01-1167, que corresponde aos picos de Ag.[142,148–150]

Figura 4.15 – Difratoograma de raios-X do filme CC-BFs com todas % Ag, depositados sobre substrato de LAO por spin coating.

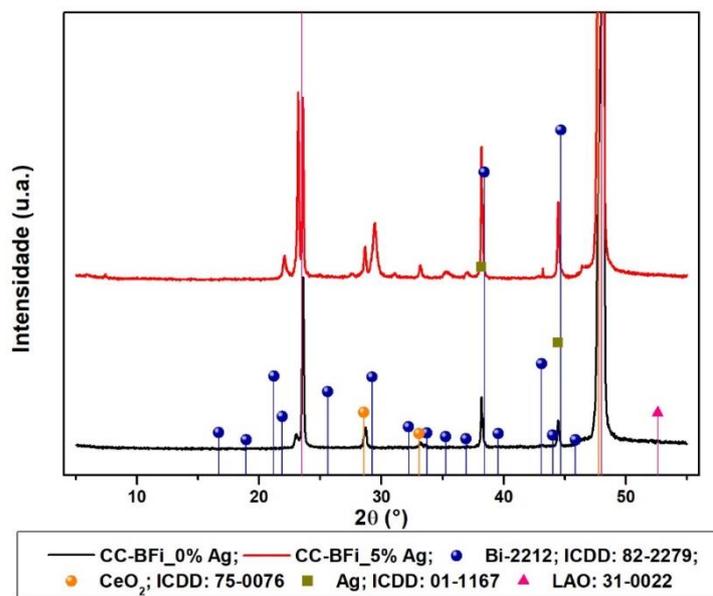


Fonte: Próprio autor.

O fato de se identificar os picos do CeO_2 e do LAO se justifica pela espessura e pelo tipo de deposição do filme de BSCCO depositado sobre o conjunto LAO+ CeO_2 . Desta maneira, pode-se dizer que o filme de BSCCO-2212 foi formado, porém, é importante ressaltar que esse material pode apresentar até quatro fases segregadas, e isso pode ser observado com o pico de BSCCO-2223, em $44,48^\circ$. Com relação à incorporação da Ag, essa pode ser identificada nos picos $38,08$ e $44,26^\circ$, que são picos característicos da Ag.

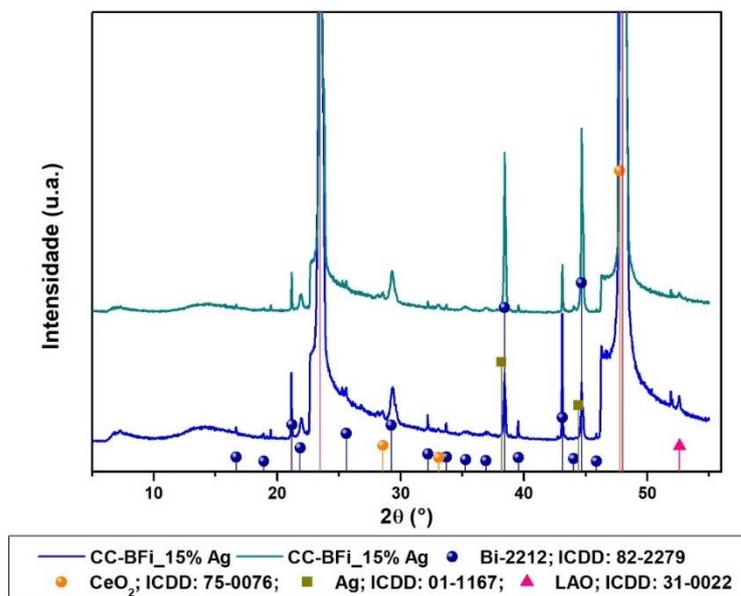
Diferentemente da Figura 4.15, os difratogramas para as amostras impressas tiveram que ser separados, pois a intensidade dos picos do LAO é relativamente maior que dos demais compostos, ocorrendo uma extrapolação da escala, daí a necessidade de separá-los para uma melhor identificação.

Figura 4.16 – Difratoograma de raios-X do filme CC-BFi com 0 e 5 % Ag, depositados sobre substrato de LAO por impressão direta.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.17 – Difratoograma de raios-X do filme CC-BFi com 15 e 25 % Ag, depositados sobre substrato de LAO por impressão direta.



Fonte: Próprio autor.

De acordo com os difratogramas pode-se dizer que houve a formação da fase 2212 do composto BSCCO com a incorporação da Ag, independentemente do tipo de deposição. [144–147,151]

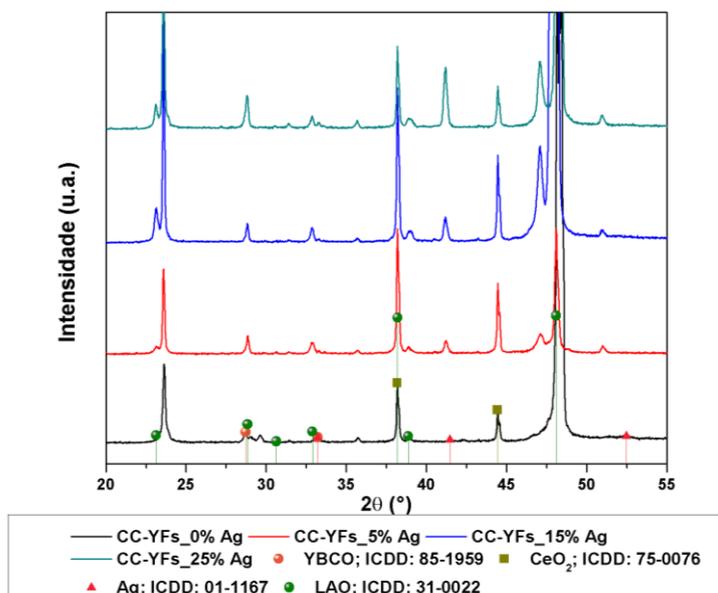
4.3.2.2 Filmes de YBCO

Os picos cristalográficos do filme de YBCO da fase 123 ocorrem na região que vai de 10° a 80° , então foi feita uma varredura de 2θ na região de 10° a 60° para identificar a presença tais picos. A escolha dessa faixa pode ser evidenciada em vários trabalhos. [19,71,152–154]

Esses filmes também foram produzidos por spin coating e impressão direta, com isso os difratogramas apresentados estão separados de acordo com o tipo de deposição. Na Figura 4.18, são mostrados os difratogramas de raios-X dos filmes depositados por spin coating, com todas as porcentagens de Ag. Nas Figuras 4.19 e 4.20, são mostrados os difratogramas dos filmes depositados por impressão direta, com as porcentagens de 0, 5 e 25% de Ag, e de 15 % de Ag, respectivamente.

Em todas as figuras é possível notar que além dos picos característicos do YBCO, também há os picos do CeO_2 e do substrato de LAO. Os filmes de YBCO depositados por spin coating tiveram sua indexação com base na carta ICDD: 85-1959. Já para aqueles depositados por impressão direta, foi utilizada a carta ICDD: 79-1600. A escolha de cartas diferentes está associada à quantidade de O_2 na estequiometria do material, em que se tem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$, para a carta ICDD: 85-1959 e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, para a carta ICDD: 79-1600. Com relação aos picos do CeO_2 e do LAO, a identificação e indexação dá através das cartas cristalográficas identificada pelos códigos de referência ICDD: 75-0076 e ICDD: 31-0022, respectivamente. A identificação e indexação da Ag também se utilizou da carta ICDD: 01-1167.[142,149,150,155,156]

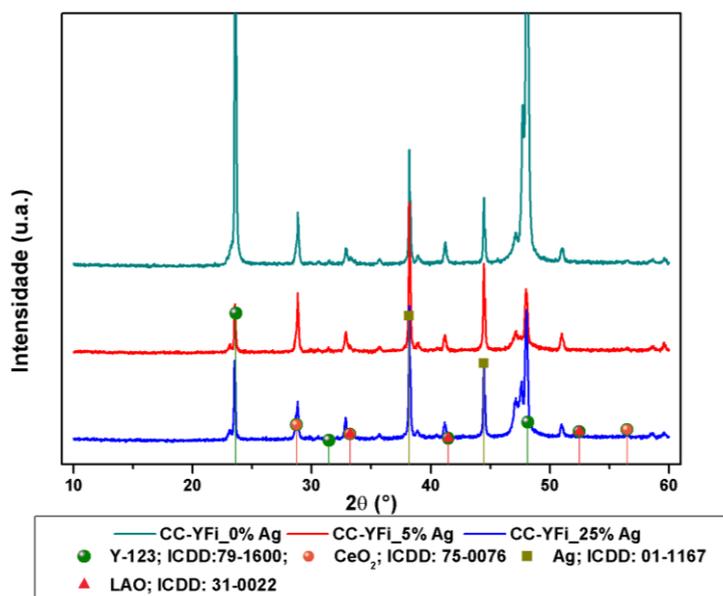
Figura 4.18 – Difratoograma de raios-X do filme CC-YFs com todas % de Ag, depositados sobre substrato de LAO por spin coating.



Fonte: Próprio autor.

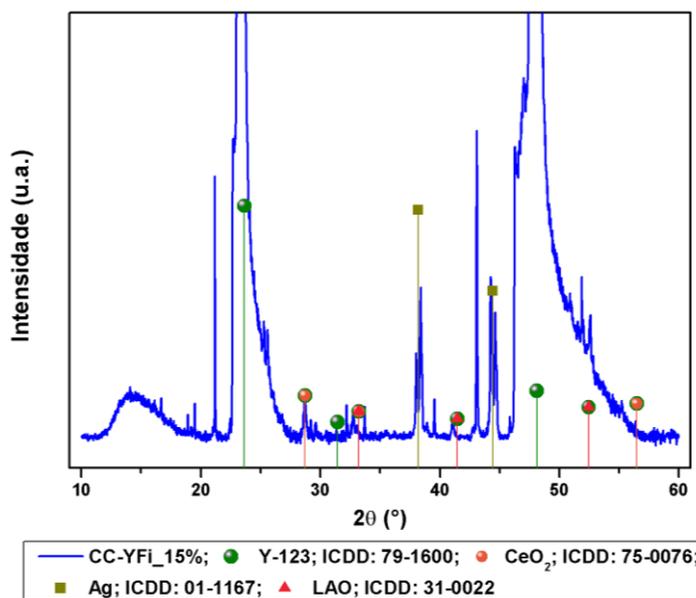
Da mesma forma que nas análises do BSCCO, os filmes de YBCO depositados por impressão direta estão separados em duas figuras, i.e., a Figura 4.19 mostra os DRX das amostras com 0, 5 e 25% de Ag e a Figura 4.20 mostra aquela com 15% de Ag.

Figura 4.19 – Difratoograma de raios-X do filme CC-YFi com todas 0, 5 e 25% de Ag, depositados sobre substrato de LAO por impressão direta.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.20 – Difratoograma de raios-X do filme CC-YFi com 15% de Ag, depositados sobre substrato de LAO por impressão direta.



Fonte: Próprio autor.

O aparecimento dos picos do CeO₂ e do LAO, nos filmes impressos, se deve à espessura do filme e pelo fato de não haver um recobrimento total do substrato, como mostrada nas análises de MEV.

Desta maneira, nota-se que o filme de YBCO foi formado, e houve a incorporação da Ag, que pode ser observada nos picos 38,08 e 44,26°.

No próximo item serão apresentadas as caracterizações elétricas das amostras até aqui descritas.

4.4 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: MEDIDA DE $R \times T$

Pelas medidas de transporte elétrico é possível extrair informações sobre a T_c , largura de transição, eficiência da conectividade dos grãos e verificações de possíveis duplas transições.

Como apenas as análises estruturais não garantem que a amostra é supercondutora, faz-se necessária outra caracterização e, nesse trabalho, é utilizada de medidas de resistência em função da temperatura, $R \times T$.

Todas as medidas elétricas foram realizadas, no laboratório de medidas elétricas do Grupo de Desenvolvimento e Aplicações de Materiais (GDAM), em um equipamento denominado de dedo frio, que consiste de uma haste metálica, que possui um termopar e terminais elétricos aos quais são ligados os equipamentos que fazem a medida.

A haste com o dedo frio na ponta foi mergulhada em um *Dewar*, contendo nitrogênio líquido, com o auxílio de um motor de passo, cuja velocidade de descida e subida da haste era controlada a partir de um programa. O aparato experimental está ilustrado na Figura 4.21. As medidas foram realizadas com equipamentos da Keithley tais como uma fonte de Tensão/Corrente (modelo 236), um nanovoltímetro (modelo 2182) e um multímetro (modelo 2000) configurado para medir a tensão sobre o termopar.

Figura 4.21 – Esquema do aparato montado para realização da caracterização das medidas elétricas.



Fonte: Ref.: [25]

As amostras foram cortadas, utilizando-se de uma caneta com ponta de diamante. Após o corte, cada amostra foi fixada, com uma fita dupla face, em um porta amostras. Os contatos metálicos foram feitos com fio de cobre fixados com tinta prata sobre a amostra, o fio de cobre foi soldado com estanho no porta amostras, como indicado na Figura 4.22. Porém, antes da fixação dos contatos nas amostras, máscaras de ouro foram depositadas em sua superfície a partir de um sputtering da BOC Edwards, Scancoat Six, para melhorar a conectividade dos fios de cobre com a amostra. O conjunto porta amostra + amostra, é então fixado no dedo frio para início das medições.

Figura 4.22 – (a) Esquema do porta amostra e da disposição dos contatos na amostra e (b) uma imagem do porta amostra fixado no dedo frio.



Fonte: Ref.: [25]

As medidas de $R \times T$ foram realizadas aplicando uma corrente constante de $1,0 \mu\text{A}$ para os filmes de BSCCO e de $0,1 \mu\text{A}$ para os filmes de YBCO, esses valores

foram escolhidos para menor corrente possível, porém sem ultrapassar a escala de tensão do equipamento.

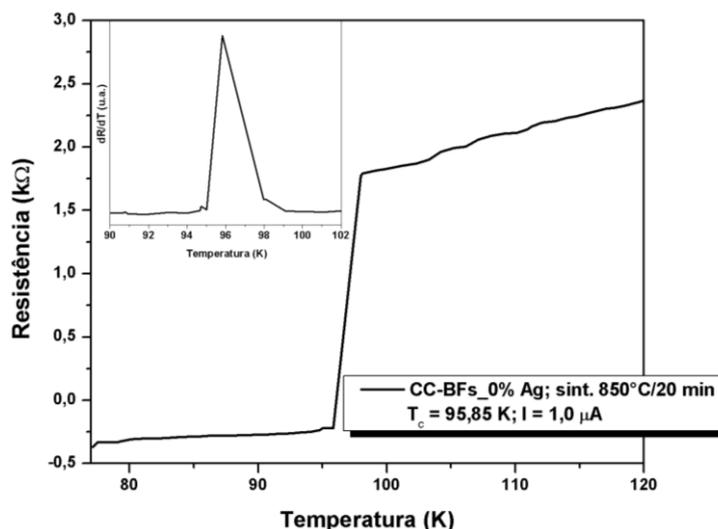
4.4.1 Camada de material supercondutor: Filmes de BSCCO

Como este trabalho consiste de dois processos de deposição curvas de R x T foram levantadas tanto para as amostras “CC-BFs” (deposição por spin coating) quanto para as “CC-BFi” (deposição por impressão direta).

4.4.1.1 Filmes de BSCCO depositado por Spin coating

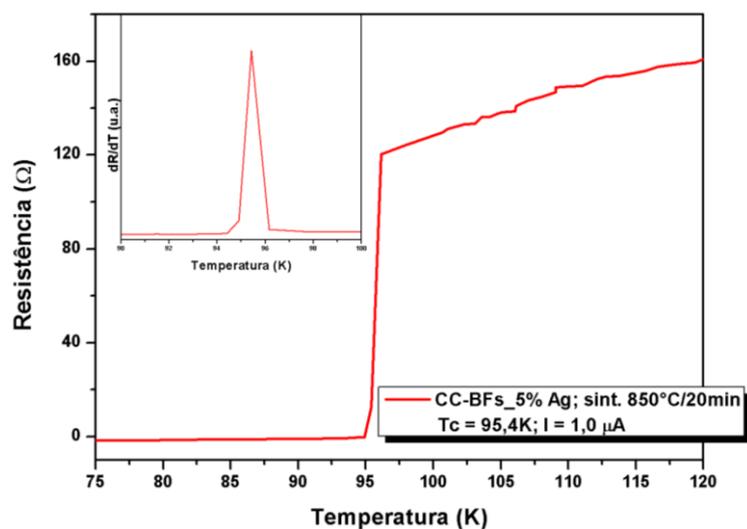
Nas Figuras de 4.23 a 4.26 estão ilustrados os gráficos de R x T, juntamente com o gráfico da derivada da resistência (dR/dT) dos filmes CC-BFs_0% Ag, CC-BFs_5% Ag, CC-BFs_15% Ag e CC-BFs_25% Ag, em que foi possível observar a T_C de cada filme. Os valores obtidos na ordem como as amostras foram apresentadas são: $T_{C_{0\%}} = 95,85$ K, $T_{C_{5\%}} = 95,40$ K, $T_{C_{15\%}} = 96,80$ K e $T_{C_{25\%}} = 95,30$ K, os quais correspondem à fase 2212. [6,35,78,157] Esses valores de T_C 's foram obtidos a partir do gráfico dR/dT, tomando-se o valor de pico. [24,158]

Figura 4.23 – Gráfico da R x T do filme CC-BFs_0% Ag.



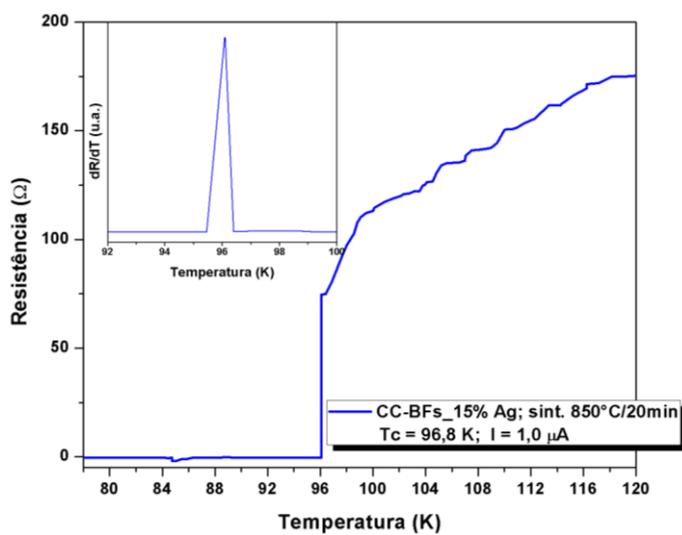
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.24 – Gráfico da R x T do filme CC-BFs_5% Ag.



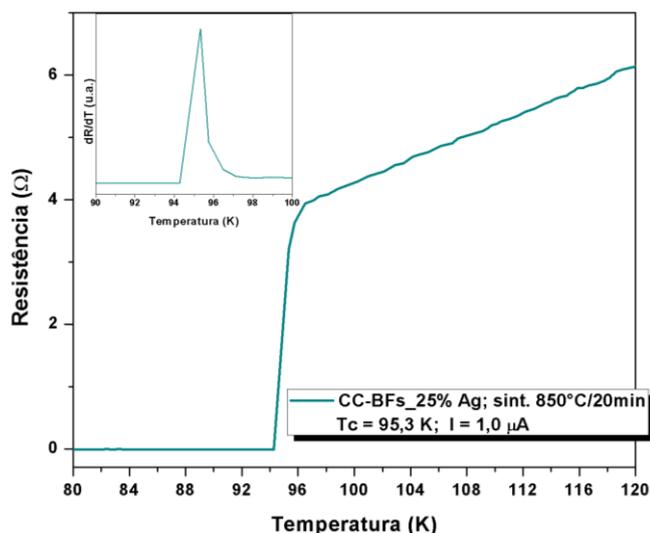
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.25 – Gráfico da R x T do filme CC-BFs_15% Ag.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.26 – Gráfico da R x T do filme CC-BFs_25% Ag.

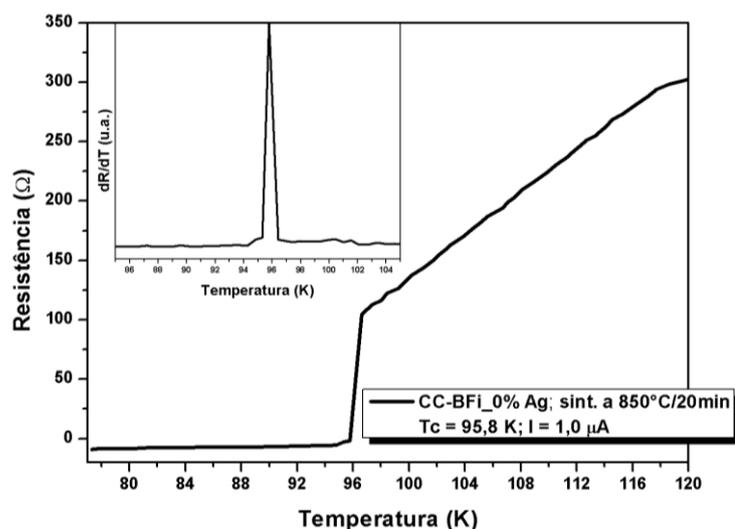


Fonte: Próprio autor.

4.4.1.2 Filmes de BSCCO depositado por impressão direta

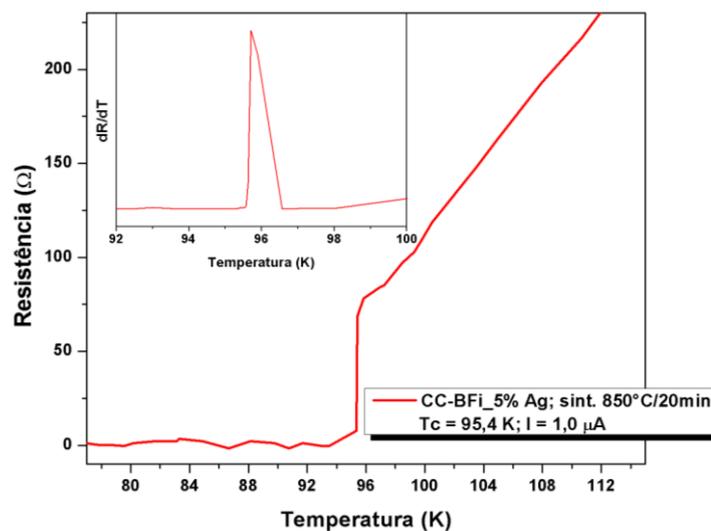
Nas Figuras de 4.27 a 4.30 estão ilustrados os gráficos de R x T, juntamente com o gráfico da derivada da resistência (dR/dT) dos filmes CC-BFi_0% Ag, CC-BFi_5% Ag, CC-BFi_15% Ag e CC-BFi_25% Ag, em que foi possível observar T_C de cada filme. Os valores obtidos na ordem como as amostras foram apresentadas são: $T_{C_{0\%}} = 95,80$ K, $T_{C_{5\%}} = 95,40$ K, $T_{C_{15\%}} = 87,45; 92,29$ K e $T_{C_{25\%}} = 93,90$ K, os quais correspondem à fase 2212. [17,145,147,148,152] Esses valores de T_C 's foram obtidos a partir do gráfico dR/dT , tomando-se o valor de pico. [24,158]

Figura 4.27 – Gráfico da R x T do filme CC-BFi_0% Ag.



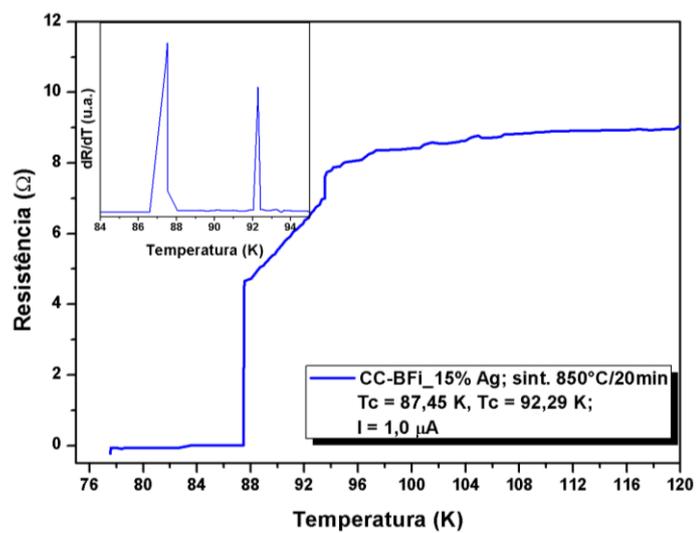
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.28 – Gráfico R x T do filme CC-BFi_5% Ag.



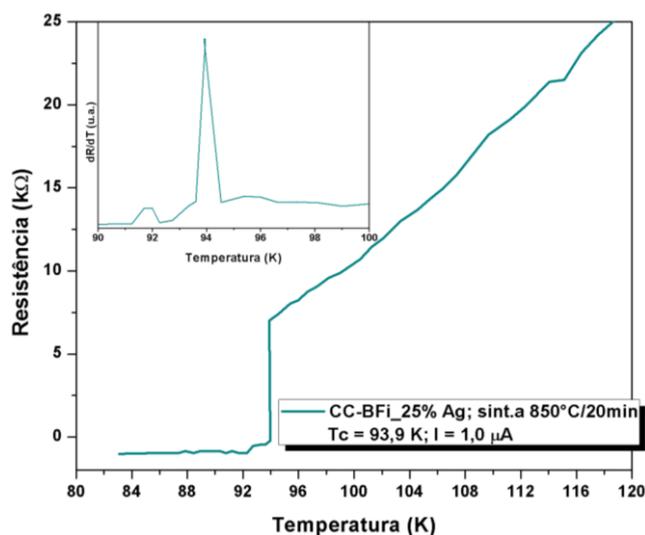
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.29 – Gráfico da R x T do filme CC-BFi_15% Ag.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.30 – Gráfico da R x T do filme CC-BFi_25% Ag.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se que, independentemente do tipo de deposição a T_C está numa faixa entre 92,29 K e 96,8 K, o que indica que houve a formação da fase 2212, do sistema BSCCO. [147,157,159]

Os valores das T_C 's, para cada tipo de deposição estão mostradas na Tabela 4.2, porém vale ressaltar que não foi possível obter a T_C para as amostras depositadas por spin coating.

Tabela 4.1 – Valores das T_C dos filmes de acordo com o tipo de deposição para os filmes de BSCCO.

Tipo de Deposição	$T_{C-0\%}$ (K)	$T_{C-5\%}$ (K)	$T_{C-15\%}$ (K)	$T_{C-25\%}$ (K)
Spin coating	95,85	95,40	96,8	95,30
Impressão direta	95,80	95,40	87,45 e 92,29	93,90

Fonte: Próprio autor.

Outro fato importante se dá pela largura da transição de temperatura (ΔT_C) que indica se há uma homogeneidade ou não na formação da(s) fase(s) do material, ou seja, uma menor largura de transição está associada a um material mais homogêneo. Os valores de ΔT_C estão mostrados na Tabela 4.3, os quais foram obtidos pela diferença entre T_C^{onset} e T_C^{offset} onde o material apresenta uma transição completa do estado normal para o estado supercondutor. [3,147]. Note que, de forma geral, as

transições são estreitas, indicando, como já mencionado, que as amostras têm homogeneidade de fase, ou seja, seus grãos se tornam supercondutores numa estreita faixa de temperaturas, assim como as conexões entre os grãos, permitindo que as correntes percolem de um grão a outro.

Tabela 4.2 – Valores da ΔT_C dos filmes de acordo com o tipo de deposição para os filmes de BSCCO.

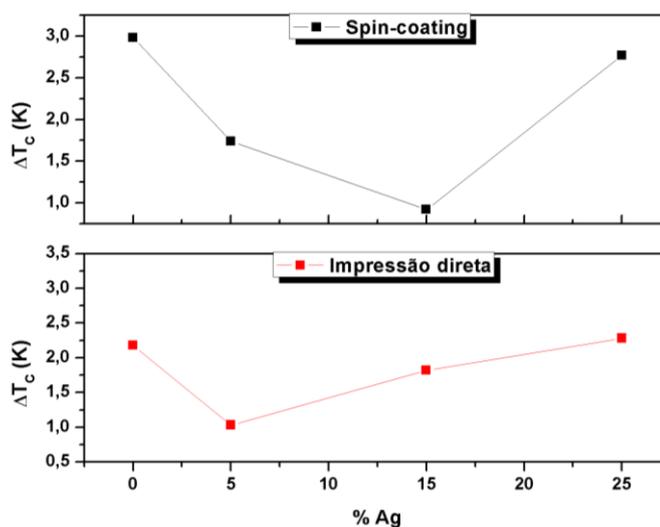
Tipo de Deposição	$\Delta T_{C_0\%}$	$\Delta T_{C_5\%}$	$\Delta T_{C_{15\%}}$	$\Delta T_{C_{25\%}}$
Spin coating	2,98	1,74	0,92	2,77
Impressão direta	2,18	1,03	1,82	2,28

Fonte: Próprio autor.

A dupla transição que ocorre apenas na amostra CC-BFi-15% Ag (Figura 4.29) pode ser devida a alguma não homogeneidade proveniente do processo de tratamento térmico, já que tal padrão não foi verificado em nenhuma outra amostra. [3,147]

A partir dos dados da Tabela 4.2 foi montado o gráfico da Figura 4.31 e verifica-se a influência da adição de Ag (%Ag) na largura de transição ΔT_C .

Figura 4.31 – Gráfico da ΔT_C x % Ag dos filmes de BSCCO depositados por spin coating e por impressão direta.



Fonte: Próprio autor.

A partir dos gráficos da Figura 4.31 observa-se que a largura da transição ΔT_C diminui para adição de 5 e 15% de Ag para os filmes depositados por spin coating e para os filmes impressos o ΔT_C tem uma diminuição maior para 5% de Ag, já para 25% de Ag há um aumento da ΔT_C em ambos tipos de deposição, sendo mais considerável para a realizada por spin coating.

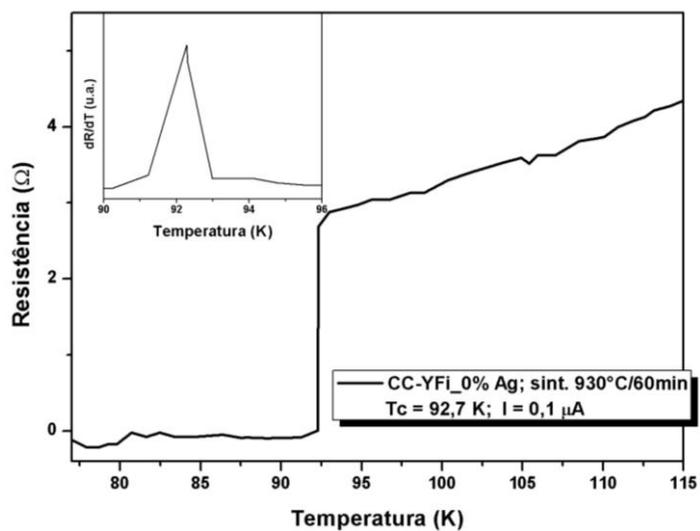
4.4.2 Camada de material supercondutor: Filmes de YBCO

Também foram realizadas, medidas de $R \times T$ nos filmes CC-YFs (deposição por spin coating) e CC-YFi (deposição por impressão direta). Porém, não foi possível observar a transição do material para os filmes depositados por spin coating, o que pode ser justificado por uma pobre oxigenação desses durante a sinterização. Sendo assim, só foram observadas as transições nos filmes depositados por impressão direta, como mostrados a seguir.

4.4.2.1 Filmes de YBCO depositados por Impressão direta

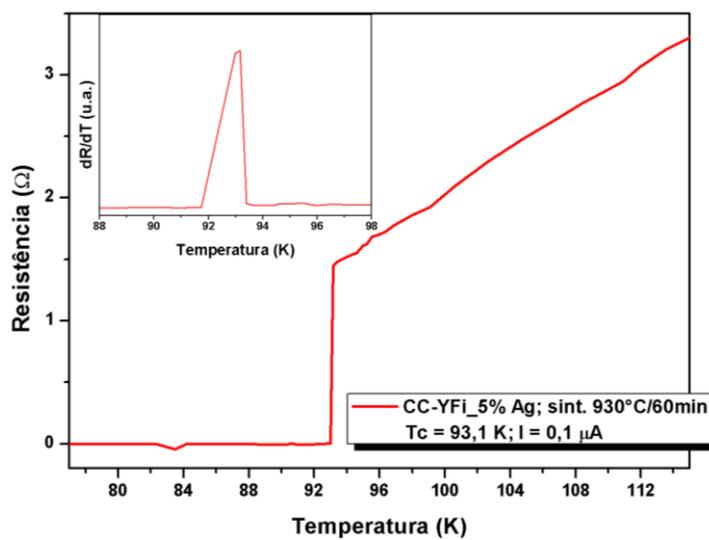
Nas Figura 4.32 a 4.35 são mostrados os gráficos de $R \times T$ juntamente com o gráfico da derivada da resistência (dR/dT), dos filmes CC-YFi_0% Ag, CC-YFi_5% Ag, CC-YFi_15% Ag e CC-YFi_25% Ag, em que foi possível observar a T_C de cada filme Os valores obtidos na ordem como as amostras foram apresentadas são: $T_{C_0\%} = 92,70$ K, $T_{C_5\%} = 93,10$ K, $T_{C_{15\%}} = 95,14$ K e $T_{C_{25\%}} = 92,64$ K, os quais correspondem à fase 123. [19,143,153,155,156] Esses valores de T_C 's foram obtidos a partir do gráfico dR/dT , tomando-se o valor de pico. [24,158]

Figura 4.32 – Gráfico da R x T do filme CC-YFi_0% Ag.



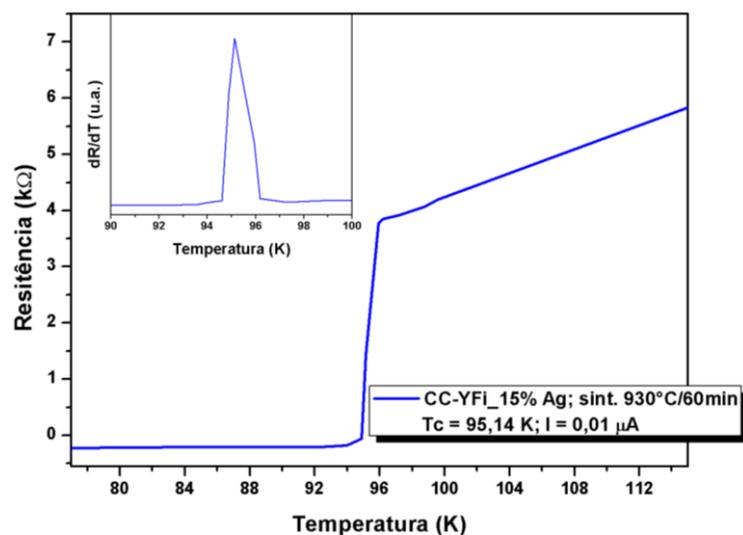
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.33 – Gráfico da R x T do filme CC-YFi_5% Ag.



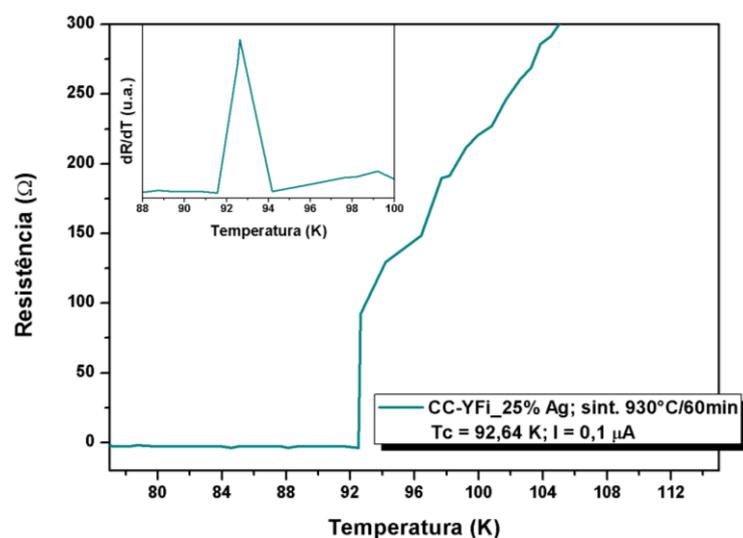
Fonte: Próprio autor.

Figura 4.34 – Gráfico da R x T do filme CC-YFi_15% Ag.



Fonte: Próprio autor.

Figura 4.35 – Gráfico da R x T do filme CC-YFi_25% Ag.



Fonte: Próprio autor.

Nota-se que, independentemente do tipo de deposição a T_C está numa faixa entre 92,64 K e 95,14 K, o que indica que houve a formação da fase 123, do sistema YBCO. [145,160,161]

Os valores das T_C 's, para cada tipo de deposição estão mostradas na Tabela 4.4, porém vale ressaltar que não foi possível obter a T_C para as amostras depositadas por spin coating.

Tabela 4.3 – Valores das T_C dos filmes de acordo com o tipo de deposição para os filmes de YBCO.

Tipo de Deposição	$T_{C-0\%}$ (K)	$T_{C-5\%}$ (K)	$T_{C-15\%}$ (K)	$T_{C-25\%}$ (K)
Impressão direta	92,70	93,10	95,14	92,64

Fonte: Próprio autor.

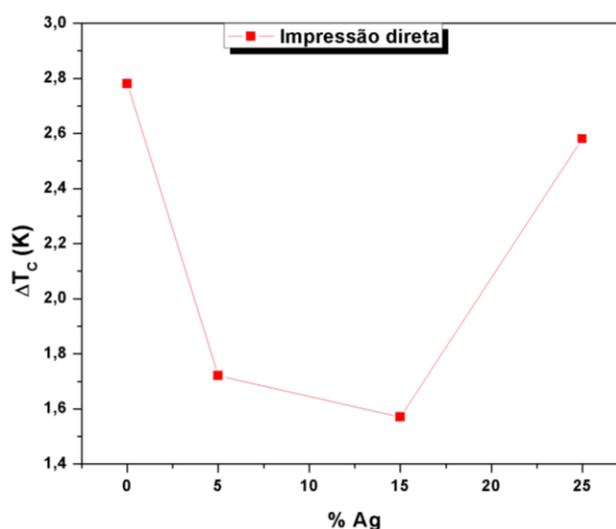
Também foram levantados os valores de ΔT_C para essa amostra e estão mostrados na Tabela 4.5. As transições estreitas também indicam que houve homogeneidade na formação da fase 123, e nesse caso apenas para os filmes depositados por impressão direta.

Tabela 4.4 – Valores da ΔT_C dos filmes de acordo com o tipo de deposição para os filmes de YBCO.

Tipo de Deposição	$\Delta T_{C-0\%}$	$\Delta T_{C-5\%}$	$\Delta T_{C-15\%}$	$\Delta T_{C-25\%}$
Impressão direta	2,78	1,72	1,57	2,58

Fonte: Próprio autor.

A partir dos dados da Tabela 4.2 foi montado o gráfico da Figura 4.36 e verifica-se a influência da adição de Ag (%Ag) na largura de transição ΔT_C .

Figura 4.36 – Gráfico da ΔT_C x % Ag dos filmes de YBCO depositados por impressão direta.

Fonte: Próprio autor.

A partir dos gráficos da Figura 4.36 observa-se que a largura da transição ΔT_c diminui para adição de 5 e 15% de Ag. Já para 25% de Ag, há um aumento da ΔT_c .

A partir desses resultados pode-se chegar algumas conclusões, como indicadas a seguir.

CONCLUSÕES

O intuito do trabalho foi de obter filmes cerâmicos, no caso supercondutores, usando a técnica de impressão direta com uma impressora jato de tinta comum e compará-la com uma técnica também de baixo custo, porém já bem estabelecida, como a spin coating. Adicionalmente, avaliar a viabilidade do uso de camada tampão de CeO_2 via rota química, já que na literatura tal camada majoritariamente é obtida via rotas físicas, como a deposição por PLD.

De acordo com os dados analisados, foi possível observar a produção de filmes SCC a partir de técnicas consideradas baratas e simples, como as deposições por impressão direta e por spin coating. Tendo como principal destaque a produção e a utilização de soluções precursoras obtidas pelo método Pechini, foi possível obter algumas amostras com certa homogeneidade de recobrimento para todas as soluções dos materiais usados, i.e., CeO_2 , BSCCO e YBCO. Além disso verificou-se ser possível a obtenção dessas soluções com a adição de Ag, a partir do Ag_2O e do AgNO_3 . Essas soluções se apresentaram estáveis e transparentes, ou seja, sem corpo de fundo, o que é essencial para obtenção de filmes com qualidade, principalmente para a deposição por impressão direta, ao qual se utilizou de uma impressora do tipo jato de tinta.

Com as medidas de caracterizações morfológicas foi possível observar, principalmente, a uniformidade desses filmes, bem como as principais características de cada tipo de material HTS sobre o substrato (aqui considerado o conjunto LAO+ CeO_2 – camada tampão). Esses filmes de material HTS apresentaram a fase estequiométrica desejada, ou seja, Bi-2212 e Y-123, de acordo com os difratogramas de raios-X de cada filme, além da obtenção dos filmes de CeO_2 que serviram como camada tampão para os filmes SCC, e de confirmar que houve a inserção da Ag na matriz HTS. A inserção da Ag no HTS não causou variação na T_c 's desses filmes como mostrado nas curvas de $R \times T$, bem como pôde-se observar que essas transições são estreitas, indicando a boa qualidade e homogeneidade dos grãos das amostras.

Em suma, a impressão direta pode ser viável na produção de filmes supercondutores desde que sejam ajustados alguns parâmetros como, por exemplo, a concentração da solução precursora, uma vez que esta é diluída para se atingir a

viscosidade ideal para que ocorra a impressão. Outro fator importante é a obtenção de filmes de CeO_2 a partir de rota química, como o Pechini, já há muito tempo empregada na preparação de eletrólitos para obtenção de células de combustíveis, e que nesse estudo serviu como a produção da camada tampão. Porém para se obter filmes completamente epitaxiais é necessário um estudo do tratamento térmico, haja vista que a temperatura para essa obtenção não foi a ideal.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho abre novas possibilidades para estudos futuros como:

- Realizar a impressão de filmes com a concentração ideal, ou seja, sem que se haja a necessidade de diluição, para isso torna-se necessário a montagem de uma impressora para tal finalidade;
- Estudo do tratamento térmico para obtenção de filmes epitaxiais de CeO_2 ;
- Produção da camada tampão com outros materiais como o Zr-Ce, via rota química (Pechini), aliado a estudo do tratamento térmico do mesmo;

REFERÊNCIAS

- [1] BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity: fundamentals and applications**. 2. ed. rev. ampl. Spokane: Wiley-VCH, 2004
- [2] FUJITA, S.; GODOY, S. **Theory of high temperature superconductivity**. Dordrecht: Kluwer Academic, 2001.
- [3] POOLE JR., C. P. et al. **Superconductivity**. 2. ed. Holanda: Elsevier, 2007.
- [4] GINZBURG, V. L.; ANDRYUSHIN, E. A. **Superconductivity**. 6. ed. New York: World Scientific, 2004.
- [5] OSTERMANN, F.; PUREUR, P. **Supecondutividade**, 1. ed. Livraria da Física, 2005.
- [6] PERUZI, R. O. **Preparação e caracterização de filmes supercondutores do sistema BSCCO**. 206. 98 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- [7] SEFAT, A. S.; SINGH, D. J. Chemistry and electronic structure of iron-based superconductors. **MRS Bull.**, vol. 36, no. 8, pp. 614–619, 2011.
- [8] BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible High T_c Superconductivity in the Ba - La - Cu - O System. **Z. Phys.B- CondensedMatte**, vol. 193, pp. 267–271, 1986.
- [9] MAEDA, H. et.al. A New High- T_c Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. **Jpn. J. Appl. Phys.**, vol. 27, no. 2, pp. L209–L210, 1988.
- [10] WU, M. K. et, al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Phys. Rev. Lett.**, vol. 58, no. 9, pp. 908–910, 1987.
- [11] MORANDI, A. State of the art of superconducting fault current limiters and their application to the electric power system. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 484, pp. 242–247, 2013.
- [12] RENEMA, J. J. Tomography and state reconstruction with superconducting single-photon detectors. **Phys. Rev. A - At. Mol. Opt. Phys.**, vol. 86, no. 6, pp. 1–6, 2012.
- [13] SCHMIDT, B. *et al.* A SQUID system for geophysical measurements cooled by a pulse tube cryocooler. **Supercond. Sci. Technol.**, 2018.
- [14] KHARE, N. **Handbook of high-temperature superconductor electronics**.

- Paris: Marcel Dekker, 2003.
- [15] BALDAN, C. A.; SHIGUE, C. Y.; RUPPERT FILHO, E. Electrical and thermal characterization of YBCO coated conductors for resistive fault current limiter applications. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, vol. 25, no. 3, pp. 5–8, 2015.
- [16] KUMAR, N. D.; RAJASEKHARAN, T.; SESHUBAI, V. YBCO/Ag composites through a preform optimized infiltration and growth process yield high current densities. **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 24, no. 8, 2011.
- [17] MAJEWSKI, P. Materials aspects of the high-temperature superconductors in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO} - \text{CuO}$. **J. Mater. Res.**, Vol. 15, No. 4, 2000.
- [18] SHIOHARA, Y. *et al.* Future prospects of high T_c superconductors-coated conductors and their applications. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 484, pp. 1–5, 2013.
- [19] NISHIO, T. *et al.* Superconducting and mechanical properties of YBCO-Ag composite superconductors. **J. Mater. Sci.**, vol. 24, no. 9, pp. 3228–3234, 1989.
- [20] HIKATA, T.; SATO, K.; HITOTSUYANAGI, H. Ag-Sheathed Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Wires with High Critical Current Density. **Jpn. J. Appl. Phys.**, vol. 28, no. Part 2, No. 1, pp. L82–L84, Jan. 1989.
- [21] RUTTER, N. A. **Microstructural Development and Superconducting Parameters of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Coated Conductor**. University of Cambridge, 2001.
- [22] OBRADORS, X.; PUIG, T. Coated conductors for power applications: Materials challenges. **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 27, no. 4, 2014.
- [23] OBRADORS, X. *et al.* Chemical solution deposition: A path towards low cost coated conductors. **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 17, no. 8, pp. 1055–1064, 2004.
- [24] TORSONI, G. B. **Obtenção de filmes finos supercondutores do sistema BSCCO dopados com prata**. 2008. 77 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2008.
- [25] SOUZA, G. A. **Preparação e caracterização de filmes finos supercondutores para aplicação em dispositivos eletrônicos**. 2012. 106 f. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2012.

- [26] KIM, N.S.; HAN, K. N. Future direction of direct writing. **J. Appl. Phys.**, vol. 108, no. 10, p. 102801, 2010.
- [27] ARIN, M. et al. Inkjet printing of photocatalytically active TiO₂ thin films from water based precursor solutions. **J. Eur. Ceram. Soc.**, vol. 31, no. 6, pp. 1067–1074, 2011.
- [28] LEE, T. M. et al. Reliability of gravure offset printing under various printing conditions. **J. Appl. Phys.**, vol. 108, no. 10, 2010.
- [29] KETTERSON, J. B.; SONG, S. N. **Superconductivity**. Cambridge, 1999.
- [30] SERWAY, R.; JEWETT, J. W. **Superconductivity**. 8. ed. Cengage Learning, 2009.
- [31] MITCHELL, B. S. **An introduction to materials engineering and science**. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 970 p. 2004.
- [32] TINKHAN, M. **Introduction to Superconductivity**. 2. ed. New York: Dover, 1996.
- [33] KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [34] OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**, 1. ed. New Jersey: Academic Press, 1991.
- [35] CARVALHO, C. L. **Preparação e caracterização de supercondutores BSCCO em forma de filmes e cerâmicas obtidos por precursores poliméricos**. 1999. 113 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Ciências e Letras, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.
- [36] FREY, H.; KHAN, H. R. **Handbook of thin film technology**. Springer, 2015.
- [37] SANTOS, C. M. **Caracterização de filmes finos de YBa₂Cu₃O_{7-x} e La_{0,7}Ca_{0,3}MnO₃ produzidos via síntese química**. 2007. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2007.
- [38] CALLISTER JUNIOR, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [39] TATSCH, P. J. Deposição de filmes finos. In: **Jacobus W. Swart. Oficina**, 2000, pp. 203–208.
- [40] YIMSIRI, P.; MACKLEY, M. R. Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling. **Chem. Eng. Sci.**, vol. 61, no. 11, pp. 3496–3505, 2006.

- [41] TECHNOLOGIES, M. **Jet lab II Table Top Printing Platform**. Disponível em: <Available: <http://www.microfab.com/overview.>> Acesso em:
- [42] CARVALHO, C. L.; VARELA, J. A. Construção e Caracterização de um Equipamento para Deposição de Filmes pela Técnica de "Dip Coating". **Rev. Fís. Apl. e Inst.** vol. 14, no. 4, p. 5, 1999.
- [43] BORNSIDE, D. E.; MACOSKO, C. W.; SCRIVEN, L. E. Modeling of Spin Coating. **J. imaging Technol.**, vol. 13, no. 4, p. 9, 1987.
- [44] HALL, D. B.; UNDERHILL, P.; TORKELSON, J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. **Polym. Eng. Sci.**, vol. 38, no. 12, pp. 2039–2045, 1998.
- [45] HELLSTROM, S. L. Basic Models of Spin Coating. **Coursework Phys. 210, Stanford Univ.**, vol. 2007, pp. 1–6, 2007.
- [46] BREWER, T. **Spin Coat Processing Theory**. Brewer Science. Disponível em: <<https://www.brewerscience.com/processing-theories/spin-coat/>>. Acesso: 30 jun 2018.
- [47] KEELING, M. R. Ink jet printing. **IEEE Trans. Electron Devices**, vol. 19, no. 4, pp. 584–593, 1972.
- [48] DANG, M. C.; DANG, T. M. D.; FRIBOURG-BLANC, E. Inkjet printing technology and conductive inks synthesis for microfabrication techniques. **Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.** vol. 4, no. 1, 2013.
- [49] TYSON, J. "Introdução Impacto x não - impacto," *How St. Work.*, p. 12.
- [50] ROCHA, J. C. Cor luz, cor pigmento e os sistemas RGB e CMY. **Rev. Belas Artes**, vol. 2, no. 3, pp. 1–19, 2010.
- [51] BURGELMAN, R. A.; CHRISTENSEN, C. M.; WHEELWRIGTH, S. C. **Gestão Estratégica da Tecnologia e da Inovação: Conceitos e Soluções**. AMGH Editora. Mcgraw Hill., 2013.
- [52] DANG, M. C.; DANG, T. M. D.; FRIBOURG-BLANC, E. Silver nanoparticles ink synthesis for conductive patterns fabrication using inkjet printing technology. **Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.** vol. 6, no. 1, p. 15003, 2015.
- [53] SCHILLING, A. *et al.* Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. **Nature**, vol. 363, no. 6424, pp. 56–58, 1993.
- [54] PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chem. Rev.**, vol. 101, no. 7, pp. 1981–2017, 2001.
- [55] FARIA, L. O.; FERRAZ, W. B. **Investigação das propriedades**

- termoluminescentes do aluminato de lantânio (LaAlO₃) dopado com carbono para aplicação em dosimetria das radiações.** Disponível em: <<http://www.sbpr.org.br/IRPA2013/programacaoirpa2013/IRPA2013/AGUAMA RINHA/Dia16/14h30NerieneAlvesAguaMarinhaDia16.pdf>>. Acesso em: 02 jul. 2018.
- [56] SLEZAK, J. **Bi2212 Unit Cell**. Wikimedia Commons. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bi2212_Unit_Cell.png>. Acesso em : 02 jul. 2018.
- [57] MALJUK, A.; Lin, C. Floating Zone Growth of Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O_y Superconductor. **Crystals**, vol. 6, no. 5, p. 62, 2016.
- [58] MAJEWSKI, P. *et al.* Phase diagram studies in the system Bi -Pb -Sr - Ca -Cu - O -Ag The growth of LFZBi-Sr-Ca-Cu-O superconducting fibres. **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 10, pp. 453–467, 1997.
- [59] TAKANO, M. *et al.* High-*t_c* phase promoted and stabilized in the Bi, Pb-Sr-Ca-Cu-O system. **Jpn. J. Appl. Phys.**, vol. 27, no. 6, pp. L1041–L1043, 1988.
- [60] CHU, C. W. *et al.* Evidence for Superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O Compound System. **Phys. Rev. Lett.**, vol. 58, no. 4, pp. 405–407, 1987.
- [61] HOR, P. H. *et al.* Superconductivity above 90 K in the square-planar compound system ABa₂Cu₃O_{6+x} with A=Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er and Lu. **Phys. Rev. Lett.**, vol. 58, no. 18, pp. 1891–1894, 1987.
- [62] DESGARDIN, G.; MONOT, I.; RAVEAU, B. Texturing of high-*T_c* superconductors. **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 12, p. R115, 1999.
- [63] ROTTA, M. *et al.* YBCO ceramic nanofibers obtained by the new technique of solution blow spinning. **Ceram. Int.**, vol. 42, no. 14, pp. 16230–16234, 2016.
- [64] ALVES, L. M. **MATERIAIS CERÂMICOS: Uma Abordagem Moderna**. 1. ed. Ponta Grossa. PR: Universidade Estadual de Ponta Grossa-UEPG, 2013.
- [65] BENO, M. A. *et al.* Structure of the single-phase high-temperature superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ}. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 51, no. 1, pp. 57–59, 1987.
- [66] SOBOCINSKI, P. A. **Estudo dos Fenômenos de Magnetotransporte em Filmes Finos de YBa₂Cu₃O₇ com diferentes concentrações de Oxigênio**. 2014. 156 f. Tese (Doutorado). Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- [67] BARIŠIĆ, N. *et al.* Universal quantum oscillations in the underdoped cuprate

- superconductors. **Nat. Phys.**, vol. 9, no. 12, pp. 761–764, 2013.
- [68] TALLON, J. L.; FLOWER, N. E. Stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ is overdoped. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 204, no. 3–4, pp. 237–246, 1993.
- [69] BAGHDADI, R. *et al.* Josephson effect through $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Au}$ -encapsulated nanogaps Reza. **Phys. Rev. B**, vol. 95, no. 17, p. 174510, 2017.
- [70] AZAMBUJA, P. *et al.* Effects of Ag Addition on Some Physical Properties of Granular $\text{Y Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ Superconductor. **Brazilian J. Phys.**, vol. 39, no. 4, pp. 638–644, 2009.
- [71] MALIK, B. A.; MALIK, M. A.; ASOKAN, K. Magneto transport study of YBCO: Ag composites. **Curr. Appl. Phys.**, vol. 16, no. 10, pp. 1270–1276, 2016.
- [72] JUNG, J. *et al.* Flux Motion, Proximity Effect, and Critical Current Density in Ybco/Silver Composites. **Phys. Rev. B**, vol. 42, no. 10, pp. 6181–6195, 1990.
- [73] GRAY, T. **Os elementos: Uma exploração visual dos átomos conhecidos no universo**. 1. ed. São Paulo-SP: Ed. Blucher, 2011.
- [74] MAGALHÃES, L. **Tabela Periódica Completa - Ag**. Toda matéria Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/tabela-periodica/>>, Acesso em: 02 nov. 2017.
- [75] DOU, S. X. *et al.* The interaction of Ag with Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O Superconductor. **Phys. C**, vol. 160, pp. 533–540, 1989.
- [76] JIN, S. *et al.* Superconductivity in the Bi-Sr-Ca-Cu-O compounds with noble metal additions. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 52, no. 19, pp. 1628–1630, 1988.
- [77] KRAMER, M. J. *et al.* Effects of oxygen partial pressure on the crystallization of amorphous Bi-Sr-Ca-Cu-O and Bi-Sr-Ca-Cu-O + Ag. **J. Mater. Res.**, vol. 9, no. 7, pp. 1661–1671, 1994.
- [78] MAJEWSKI, P. *et al.* Phase diagram studies in the system Ag- " $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ". **Physica C**, vol. 275, pp. 47–51, 1997.
- [79] MARGULIES, L. *et al.* The effect of carbon on the peritectic melting of $\text{Bi}_2\text{212}$ and $\text{Bi}_2\text{212} + \text{Ag}$. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 264, no. 1–2, pp. 133–136, 1996.
- [80] MARGULIES, L. **High temperature phase equilibria studies in the Bi-Sr-Ca-Cu-O-Ag system**. 1999. 121 f. Dissertação. Iowa State University, 1999.
- [81] DOU, S. X.; LIU, H. K. Ag-sheathed Bi (Pb) SrCaCuO superconducting tapes. **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 297, no. 6, pp. 297–314, 1993.
- [82] HEINE, K.; TENBRINK, J.; THÖNER, M. High-field critical current densities in

- Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+x}/Ag wires. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 55, no. 23, pp. 2441–2443, 1989.
- [83] SCHATZLE, P. *et al.* YBCO / Ag Bulk Material by Melt Crystallization for Cryomagnetic Applications. **IEEE Trans. Applied Supercond.**, vol. 9, no. 2, pp. 2022–2025, 1999.
- [84] MALIK, B. A.; MALIK, M. A.; ASOKAN, K. Enhancement of the critical current density in YBCO/Ag composites. **Chinese J. Phys.**, vol. 55, no. 1, pp. 170–175, 2017.
- [85] DIKO, P.; FUCHS, G.; KRABBES, G. Influence of silver addition on cracking in melt-grown YBCO. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 363, no. 1, pp. 60–66, 2001.
- [86] FARBOD, M.; BATVANDI, M. R. Doping effect of Ag nanoparticles on critical current of YBa₂Cu₃O_{7-δ} bulk superconductor. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 471, no. 3–4, pp. 112–117, 2011.
- [87] ZHAO, Y.; CHENG, C. H. Grain boundary doping effect on critical current density in YBa₂Cu₃O₇ polycrystalline materials. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 386, pp. 286–291, 2003.
- [88] GÖRÜR, O. *et al.* Investigation of some physical properties of silver diffusion-doped YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductors. **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 18, no. 9, pp. 1233–1237, 2005.
- [89] MENDOZA, E. *et al.* Critical current enhancement in YBCO-Ag melt-textured composites: Influence of microcrack density. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 334, no. 1, pp. 7–14, 2000.
- [90] LI, F. H. *et al.* Recovery of valuable elements from spent YBa₂Cu₃O_{7-x}/Ag composite superconductor bulks. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)**, vol. 20, no. SUPPL.1, pp. s192–s197, 2010.
- [91] KUBOTA, H. *et al.* A new model of fault current limiter using YBCO thin film. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, vol. 9, no. 2 PART 1, pp. 1365–1368, 1999.
- [92] BLAUGHER, R. D.; BHATTACHARYA, R. N.; CHEN, J. Bi-2212: An HTS coated conductor. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, vol. 13, no. 2 III, pp. 2496–2499, 2003.
- [93] IJIMA, Y. *et al.* In-plane aligned YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films deposited on polycrystalline metallic substrates. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 60, no. 6, pp. 769–771, 1992.

- [94] FLÜKIGER, R. *et al.* Metallurgy and critical currents in YBa₂Cu₃O₇ wires. **Phys. C Supercond.**, vol. 153–155, no. 2, pp. 1574–1579, 1988.
- [95] GOYAL, A. *et al.* Conductors with controlled grain boundaries: An approach to the next generation, high temperature superconducting wire. **J. Mater. Res.**, vol. 12, no. 11, pp. 2924–2940, 2011.
- [96] LOMBARDO, V. *et al.* Critical Currents of YBa₂Cu₃O_{7-δ} Tapes and Bi₂Sr₂CaCu₂O_x Wires at Different Temperatures and Magnetic Fields. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, vol. 21, no. 3, pp. 3247–3250, 2011.
- [97] FUJIKURA. **2G YBCO High Temperature Superconductors**. Disponível em: <<https://www.fujikura.co.uk/products/energy-and-environment/2g-ybco-high-temperature-superconductors/>>. Acesso em: 02 jul. 2018.
- [98] DUAN, Y.; TA, W.; GAO, Y. Numerical models of delamination behavior in 2G HTS tapes under transverse tension and peel. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 545, pp. 26–37, 2018.
- [99] KIM, H. *et al.* Fabrication of YBCO coated conductors using nickel tapes textured in single crystalline qualities. **Supercond. Sci. Technol.**, vol. 13, no. 7, pp. 995–998, 2000.
- [100] GOYAL, A. *et al.* High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of YBa₂Cu₃O_x thick films on biaxially textured metals. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 69, no. 12, pp. 1795–1797, 1996.
- [101] CIVALE, L. *et al.* Understanding High Critical Currents in YBa₂Cu₃O₇ Thin Films and Coated Conductors. **J. low Temp. Phys.**, vol. 135, no. 1, pp. 87–98, 2004.
- [102] KNAPP, B. J. *et al.* **Ion beam process for deposition of Highly Abrasion-Resistant coatings**: U. S. Patent n.: 5.508.368. [S. l.: s. n.] 1996.
- [103] KAO, A. S.; GORMAN, G. L. Modification of zirconia film properties by low-energy ion bombardment during reactive ion-beam deposition. **J. Appl. Phys.**, vol. 67, no. 8, pp. 3826–3834, 1990.
- [104] GOYAL, A. **Second-generation HTS conductors**. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [105] VLAD, V. R. *et al.* Growth of chemical solution deposited TFAYBCO/MOD(Ce, Zr)O₂/ABADYSZ/SS. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, vol. 19, no. 3, pp. 3212–3215, 2009.
- [106] FURUKAWA, Co. **SuperPower**. Disponível em: <<http://superpower-inc.com/>>.

- Acesso em: 02 jul. 2018.
- [107] AMSC. **American Superconductor Corporation**. AMSC. Disponível em: <<http://www.amsc.com/>>, Acesso em: 02 jul. 2018.
- [108] NORTON, D. P. *et al.* Epitaxial YBa₂Cu₃O₇ on biaxially textured nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density. **Science (80-.)**, vol. 274, no. 5288, pp. 755–757, 1996.
- [109] WU, X. D. *et al.* Epitaxial CeO₂ films as buffer layers for high-temperature superconducting thin films. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 58, no. 19, pp. 2165–2167, 1991.
- [110] XU, Y. L.; SHI, D. A review of coated conductor development. **Tsinghua Sci. Technol.**, vol. 8, no. 3, pp. 342–369, 2003.
- [111] TAKAHASHI, Y. *et al.* In-plane alignment of YBa₂Cu₃O_{7-y} films realized by CeO₂ buffer layer on textured Ag{100}<001> tapes. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, vol. 9, no. 2 PART 2, pp. 2272–2275, 1999.
- [112] ROY, F. **Modeling and characterization of coated conductors applied to the design of superconducting fault current limiters**. 2010. 88 f. Tese n° 4721. École Polytechnique Fédérale De Lausanne, 2010.
- [113] SAKKA, S. **Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications**. vol I–III, 7. ed. Kluwer Academic Publishers, 2005.
- [114] BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic Press, 1990.
- [115] HOSSAIN, K. M. Z.; PATEL, U.; AHMED, I. Development of microspheres for biomedical applications: A review. **Prog. Biomater.**, vol. 4, no. 1, pp. 1–19, 2015.
- [116] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**: U.S. Patent n.3.330.697. [S. l.: s. n.], 1967.
- [117] KAKIHANA, M. Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, vol. 6, no. 1, pp. 7–55, 1996.
- [118] SIGMA-ALDRICH. **Citric acid**. Sigma-Aldrich. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/citricacid192127792911?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 02 jul. 2018.

- [119] SIGMA-ALDRICH. **Ethylene glycol**. Sigma-Aldrich. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/ethyleneglycol62071072111?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 02 jul. 2018.
- [120] LESSING, P. A. Modified resin—intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors. **J. Mater. Res.**, vol. 7, no. 2, pp. 502–510, 1992.
- [121] LESSING, P. A. Modified resin—intermediate processing of perovskite powders: Part II. Processing for fine, nonagglomerated Sr-doped lanthanum chromite powders. **J. Mater. Res.**, vol. 7, no. 2, pp. 511–519, 1992.
- [122] SANTOS, G. D. O. S.; EGUILUZ, K. I. B.; SALAZAR-BANDA, G. R. **Influência da temperatura de calcinação sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de ânodos dimensionalmente estáveis**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 21, 2016. **Anais XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2016.
- [123] MINATTI, A. Reologia e viscosidade. Disponível em: <http://150.162.31.1/~minatti/aulas/qmc5409/experiencia2_reologia_fluidos.pdf>, Acesso em 10 nov. 2011.
- [124] VISWANATH, D. S.; *et al.* Viscosity of Liquids. **Nature**, vol. 125, pp. 582–584, 1930.
- [125] MOTTA, M. *et al.* Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, vol. 46, no. 2, pp. 201–207, 2008.
- [126] GAVRILOVA, N. N.; ZHILINA, O. V.; NAZAROV, V. V. Synthesis of mixed cerium-zirconium oxides by the sol-gel method. **Russ. J. Appl. Chem.**, vol. 80, no. 9, pp. 1468–1471, 2007.
- [127] GODINHO JR, M. **Síntese e caracterização da ceria dopada com gadolínio para uso em células a combustível**. 2008. 84f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [128] ROSARIO, A. V.; PEREIRA, E. C. **Otimização da propriedade de armazenamento de carga em contra eletrodos transparentes de CeO₂-TiO₂ e CeO₂-SnO₂**. In CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2000, no. 14, pp. 6501–6512.
- [129] NEIVA, L. S. *et al.* Catalisadores cerâmicos à base de CuO/CeO₂ aplicados na reação de oxidação preferencial do CO. **Cerâmica**, vol. 58, no. 347, pp. 294–

- 300, 2012.
- [130] KERN, W.; SARNOFF, D. Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology. **Science (80-)**, no. 31, pp. 187–206, 1970.
- [131] DINIZ, J. A. **Limpeza de Lâminas – Limpeza padrão RCA**. UNICAMP-*Cursos*. Disponível em: <<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/rca.html>>, Acesso em : 10 feb. 2010.
- [132] BERTON, M. A. C. *et al.* Caracterização eletroquímica de filmes finos de CeO₂-SiO₂ – Curitiba-PR 1,” In: ANNUAL MEETING OF THE BRAZILIAN CERAMIC SOCIETY, 48, 2004. **Anais 48th Annual Meeting Of The Brazilian Ceramic Society**, no. 1, pp. 1–10, 2004.
- [133] LI, M. *et al.* Effects of the synthesis methods on the physicochemical properties of cerium dioxide powder. **Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.**, vol. 301, no. 1–3, pp. 153–157, 2007.
- [134] MUCCILLO, E. N. S. *et al.* Propriedades físicas do óxido de cério preparado por técnica de solução e a condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio em cerâmicas sinterizadas. **Cerâmica**, vol. 51, pp. 157–162, 2005.
- [135] SANTOS, D. I. *et al.* Superconducting films made by spin-coating with acetate solutions. *Ceramic Transactions Superconducting* **Ceram. Trans. Supercond.**, vol. 18, no. 3, p. 8, 1990.
- [136] FERNANDES, V. **Ferromagnetismo robusto em filmes fotoeletrodepositados de CeO₂ e CeO₂ dopados com Co sobre Si (001)**. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.
- [137] QUEIROZ, C. A. S. *et al.* Synthesis and characterization of high purity cerium precursors. **Cerâmica**, vol. 47, no. 301, pp. 45–50, 2001.
- [138] AZAMBUJA, P. **Processamento e caracterização de compósitos supercondutores YBa₂Cu₃O₇-Ag**. 2008. 107 f. Dissertação (Mestrado) Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG, 2008.
- [139] RODRIGUES, V. D. *et al.* Effect of La Doping on the Crystal Structure, Electric, Magnetic and Morphologic Properties of the BSCCO System. **Mater. Res.**, vol. 20, no. 5, pp. 1406–1413, Aug. 2017.
- [140] NEIVA, L. S. *et al.* Análise estrutural de materiais catalíticos a base de CuO / CeO₂ destinados a reação de PROX – Parte I. **Revista Eletrônica de**

- Materiais e Processos**, vol. 6.1, pp. 16–21, 2011.
- [141] DE SOUZA, J.; PAES JR, H. R. Filmes Finos de CeO₂ Depositados por Spray Pirólise CeO₂ Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis. **Revista Matéria**, vol. 12, no. 1, pp. 39–43, 2007.
- [142] BRAUE, V. G.; GRADING, H. Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden - II: Die Oxydsysteme des Cers und des Praseodyms. **Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chem. - R, Z. anorg. allg. Chem.**, vol. 276, p. 209, 1954.
- [143] ISHIBASHI, T. *et al.* Microwave properties of intrinsic Bi₂Sr₂CaCu₂O_y Josephson junctions on off-axis substrates. **Appl. Supercond.**, no. 158, pp. 527–530, 1997.
- [144] LIM, H. J. *et al.* Processing of BSCCO 2212 and 2223 superconductor compounds. **Mater. Manuf. Process.**, vol. 12, no. 2, pp. 261–274, 1997.
- [145] KUMAR, K. S. *et al.* Superconducting YBCO-Ag (T_c(0) = 92 K) and Bi(2223)-Ag (T_c(0) = 110 K) composite thick films by dip coating on DyBa₂SnO_{5.5}, a new perovskite ceramic substrate. **Phys. C**, vol. 256, pp. 312–318, 1996.
- [146] SHOUSHARI, M. Z.; BAHRAMI, A.; FARBOD, M. The effect of silver doping on the critical current density of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic superconductor. **Phys. Status Solidi Curr. Top. Solid State Phys.**, vol. 3, no. 9, pp. 2994–2998, 2006.
- [147] MATTHIESEN, M. M. *et al.* The effects of anneal time and cooling rate on the formation and texture of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ films. **IEEE Trans. Magn.**, vol. 27, no. 2, pp. 1223–1226, 1991.
- [148] LEVIN, A. A.; AND, Y. I. S.; SHEPELEV, Y. F. Causes of modulation and hole conductivity of the high-T_c superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} according to X-ray single-crystal data. **J. Phys. Condens. Matter**, vol. 6, pp. 3539–3551, 1994.
- [149] MIZUNO, M. *et al.* Phase diagram of the system aluminum oxide-lanthanum oxide at elevated temperatures. **Yogyo Kyokaiishi**, vol. 82, no. 12, pp. 631–6, 1974.
- [150] HANAWALT, J. D.; RINN, H. W.; FREVEL, L. K. Chemical Analysis by X-Ray Diffraction. **Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.**, vol. 10, no. 9, pp. 457–512, 1938.
- [151] PARK, I. S. *et al.* Formation of the Bi-2212 phase in a BiSrCaO thick film screen printed on Cu/Ni/Cu substrate. **Appl. Phys. Lett.**, vol. 91, no. 4, pp. 1–4, 2007.

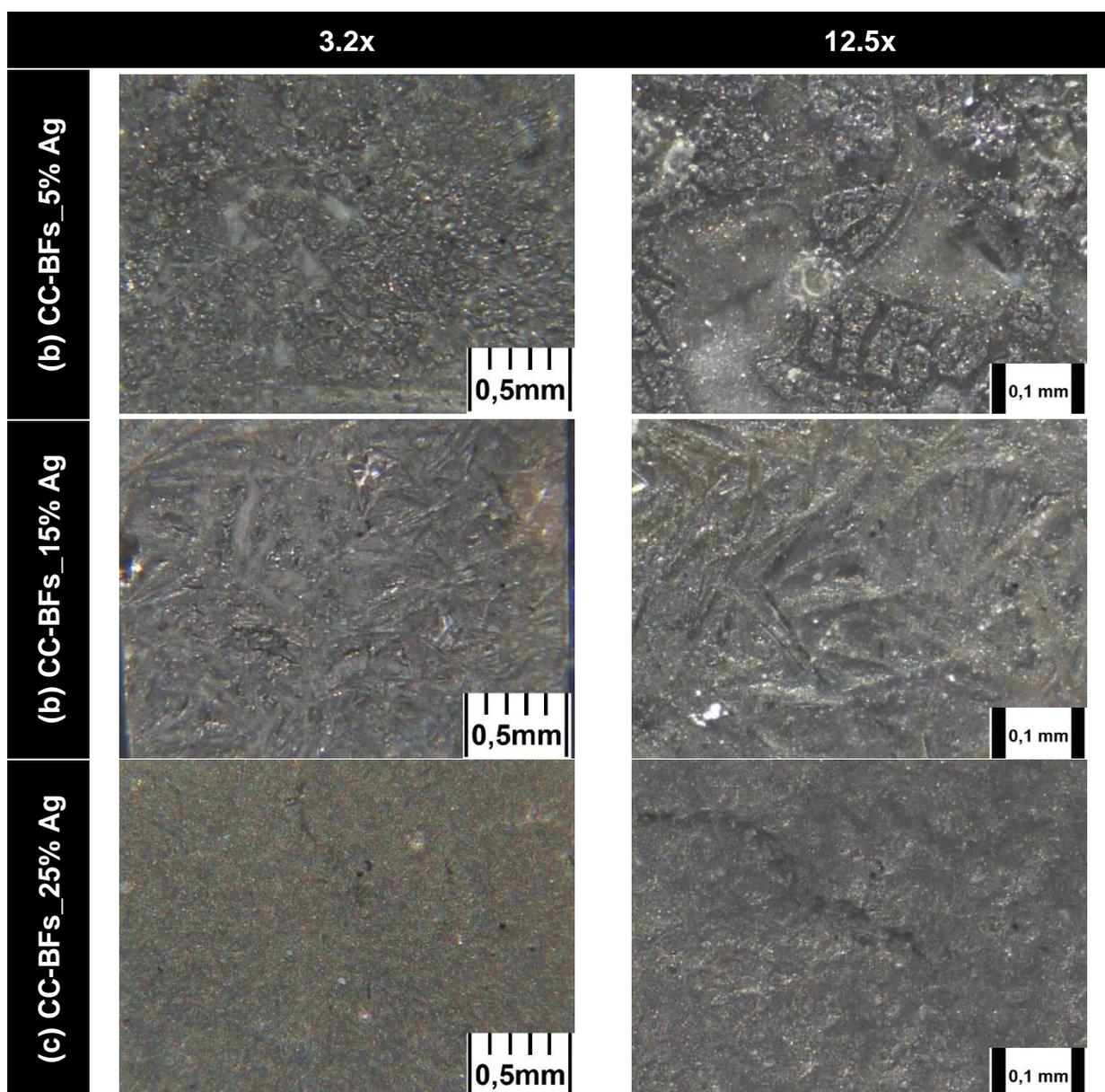
- [152] GALLISTL, B.; GRITZNER, G. YBCO thin films on CeO₂ buffered silver substrates. **J. Phys. Conf. Ser.**, vol. 97, no. Eucas 2007, p. 012093, 2008.
- [153] MOUGANIE, T. *et al.* Chemical and physical analysis of acetate-oxide sol-gel processing routes for the Y-Ba-Cu-O system. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, vol. 36, no. 1, pp. 87–94, 2005.
- [154] MOUSSA, M. A. A. *et al.* Melt processing of YBCO thick films fabricated by sol gel route powder on YSZ. **J. Supercond. Nov. Magn.**, vol. 22, no. 5, pp. 479–485, 2009.
- [155] RUCK, K.; SIMON, A. X-Ray Structure Analysis of YBa₂Cu₃O_{6.7}. **Solid State Commun.**, vol. 93, no. 11, pp. 865–868, 1995.
- [156] LUDWIG, H. A.; FIETZ, W.H.; WTIHL, H. Calculation of the structural parameters of YBa₂Cu₃O_{7- δ} and YBa₂Cu₄O₈ under pressure. **Physica C**, vol. 197, pp. 113–122, 1992.
- [157] AGARWAL, S. K. *et al.* Superconductivity above 90 K in low T_c phase Bi₂Ca₁Sr₂Cu₂O_x. **Phys. C Supercond. its Appl.**, vol. 160, no. 3–4, pp. 278–280, 1989.
- [158] POOLE, C. P.; DATTA, T.; FARACH, H. A. **Copper Oxide superconductors**. New York: Wiley, 1988.
- [159] MARKEN, K. R. *et al.* Progress in BSCCO-2212/silver composite tape conductors. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, vol. 7, no. 2, pp. 2211–2214, 1997.
- [160] PAVUNA, D. *et al.* ELECTRONIC PROPERTIES AND CRITICAL CURRENT DENSITIES OF SUPERCONDUCTING (Y₁Ba₂Cu₃O_{6.9})_{1-x} Ag_x COMPOUNDS. **Solid State Commun.**, vol. 68, no. 6, pp. 535–538, 1988.
- [161] CHEN, K. Y. *et al.* Improvement of in-plane alignment of YBa₂Cu₃O_{7-x} films on polycrystalline alumina substrates using biaxially aligned CeO₂/YSZ buffer layers. **Phys. C Supercond.**, vol. 282–287, pp. 613–614, Aug. 1997.

APÊNDICES

A4 – Micrografias ópticas dos filmes produzidos com adição de Ag

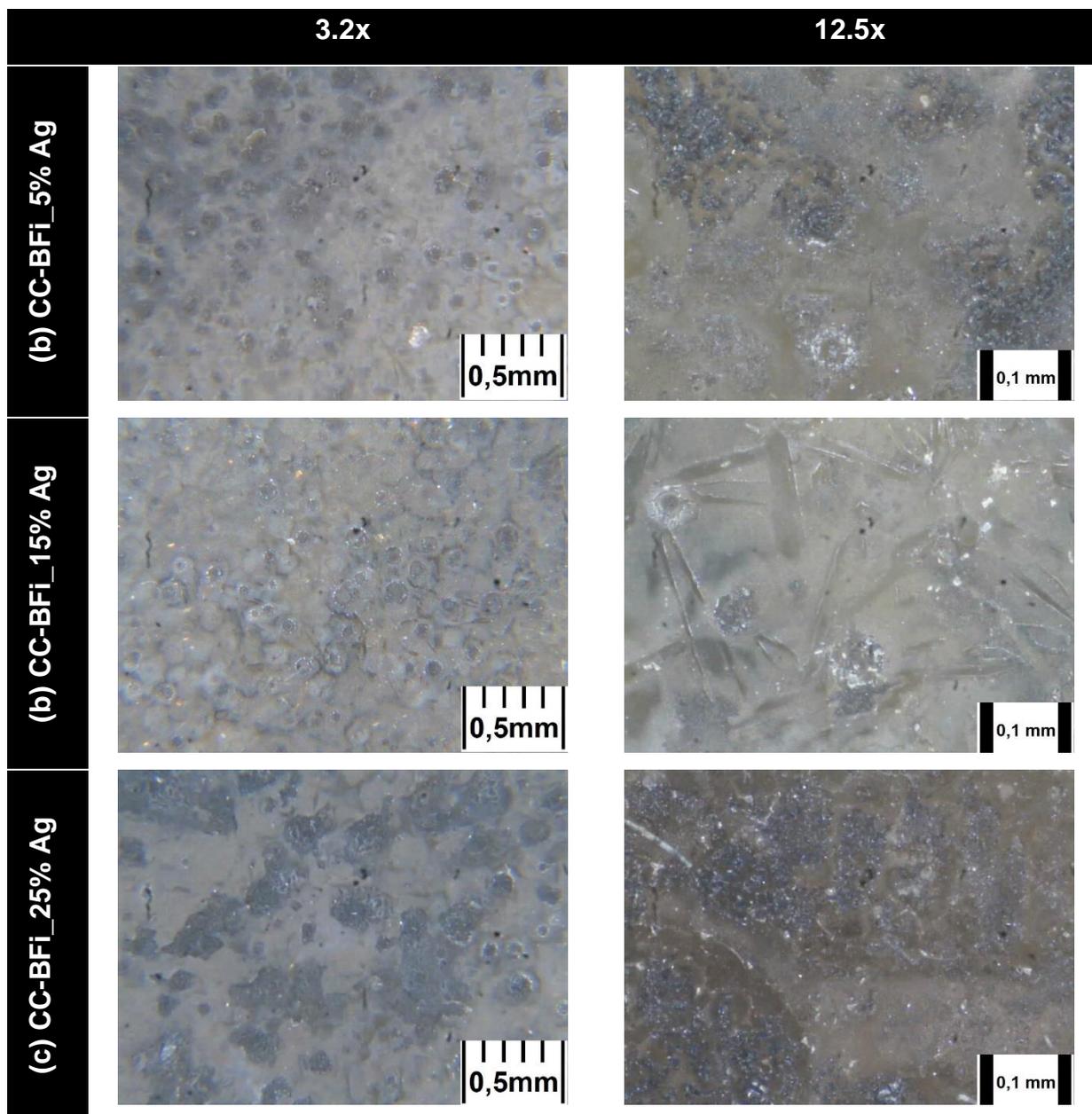
Neste apêndice estão mostradas as Microscopia Óptica (MO) dos filmes óxidos cerâmicos com adição de Ag nas proporções de 5, 15 e 25%, separados pelo o tipo de deposição.

Figura A4.1 – MO dos filmes de BSCCO depositados por spin coating (a) CC-BFs_5% Ag; (b) CC-BFs_15% Ag e (c) CC-BFs_25% Ag, aos quais pode-se observar a disposição dos filmes sobre o substratos e verificação de algumas irregularidades na sua formação.



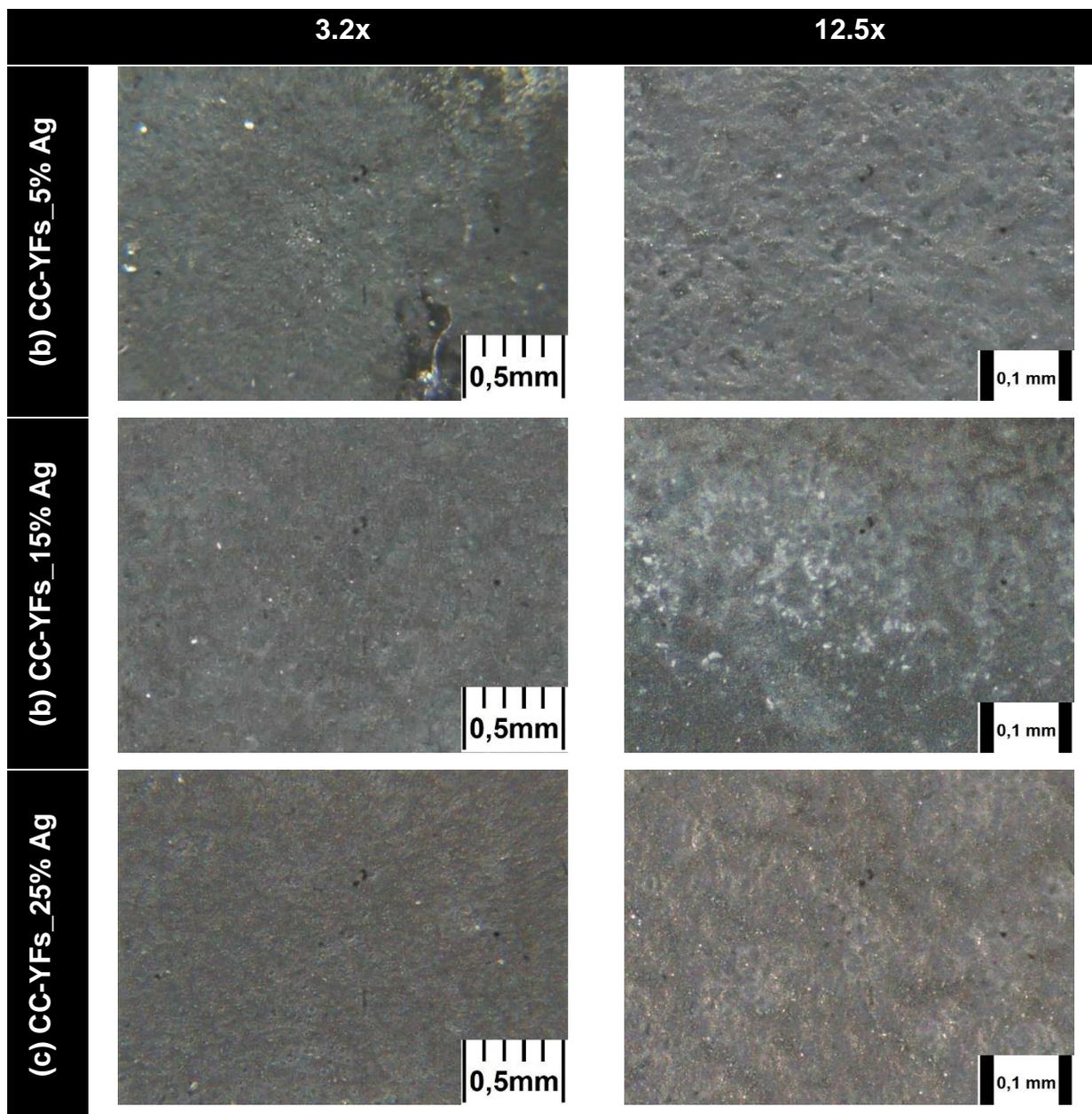
Fonte: Próprio autor

Figura A4.2 – MO dos filmes de BSCCO depositados por impressão direta (a) CC-BFi_5% Ag; (b) CC-BFi_15% Ag e (c) CC-BFi_25% Ag, aos quais pode-se observar a disposição dos filmes sobre o substratos e verificação de algumas irregularidades na sua formação.



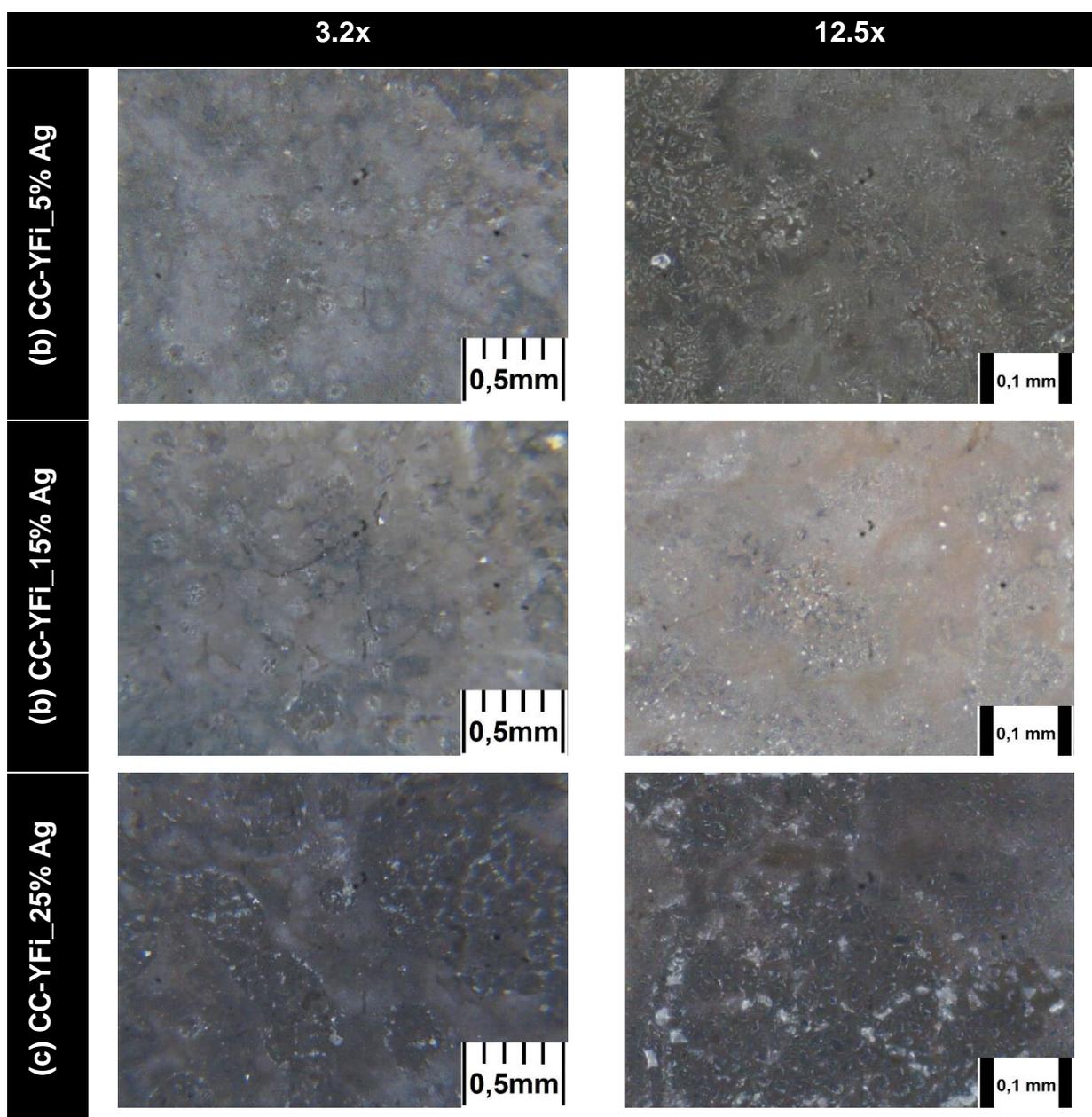
Fonte: Próprio autor

Figura A4.3 – MO dos filmes de YBCO depositados por spin coating (a) CC-YFs_5% Ag; (b) CC-YFs_15% Ag e (c) CC-YFs_25% Ag, aos quais pode-se observar a disposição dos filmes sobre o substratos e verificação de algumas irregularidades na sua formação.



Fonte: Próprio autor

Figura A4.4 – MO dos filmes de YBCO depositados por impressão direta (a) CC-YFi_5% Ag; (b) CC-YFi_15% Ag e (c) CC-YFi_25% Ag, aos quais pode-se observar a disposição dos filmes sobre o substratos e verificação de algumas irregularidades na sua formação.



Fonte: Próprio autor