

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA – EEL**

ELIANA CURSINO

**Obtenção e caracterização de supercondutores de Bi2212
texturizados com introdução de centros artificiais de
aprisionamento**

**LORENA
2010**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ELIANA CURSINO

**Obtenção e caracterização de supercondutores de
Bi2212 texturizados com introdução de centros artificiais
de aprisionamento**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências do Programa de Pós-graduação de Engenharia de Materiais na Área de concentração: Supercondutividade Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior

LORENA

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Cursino, Eliana

Obtenção e caracterização de supercondutores de Bi2212 texturizados com introdução de centros artificiais de aprisionamento /Eliana Cursino ; Orientador: Durval Rodrigues Junior -- Lorena, 2010.

206 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Supercondutividade Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo.

1. Supercondutividade 2. Difractometria de raios X 3. Microscopia eletrônica de varredura 4. Microscopia eletrônica de transmissão 5. Centros artificiais de aprisionamento.

I. Título.

CDU 538.945

DEDICATÓRIA

*Dedicação especial ao meu Deus e Criador Porque sem
Ele seria impossível este trabalho.*

*Dedico também às pessoas queridas: ao Professor "Garita",
aos meus Pais e à minha sobrinha, Amanda.*

AGRADECIMENTOS

Considero este tópico o mais importante em toda a minha tese porque no triste caminho gelado de minha alma neste caminho científico encontrei no braços do Criador o calor que necessitava e pessoas “anjinhos” que apareciam nos momentos mais difíceis e muitas vezes até então desconhecidas para mim. Agradeço a Deus por ter suprido minhas necessidades todas as inúmeras vezes que não tinha mais forças e de uma forma admirável Ele colocou pessoas incríveis que me ajudaram.

Ao orientador Prof. Dr. Durval Rodrigues Jr. por tudo que me fez de coração sincero.

Ao querido Dr. Garitaonandia da Universidade Del Pais Vasco. Foi o responsável por quase todas as medidas de magnetização presentes neste trabalho. Inesquecíveis serão as palavras “Seja feliz Eliana” nos momentos mais difíceis desta minha caminhada!

Ao Prof. Dr. David Simon Schmool. Professor do Instituto de Física da Universidade do Porto, Portugal, que além da inteligência também revelou-se como uma pessoa extremamente caridosa. Obrigada por ter aceito e respondido o email mais importante de minha vida que tive até agora e que tornou possível este trabalho.

Ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, pelo fornecimento de óxido ZrO_2 , utilizado neste trabalho. Obrigada pelas inúmeras vezes que atenciosamente me recebeu e tirou minhas dúvidas. Um grande professor que com tanto conhecimento sabe ser humilde e ajudar os alunos carinhosamente. A sua simpatia será inesquecível!

À Profa. Dra. Cristina Bormio Nunes, a quem eu devo a continuação no curso e a resolução de minha matrícula.

Ao Prof. Dr. Carlos Ângelo Nunes, pela humildade e ajuda enquanto coordenador do Curso de Pós-Graduação.

Ao Prof. Eric Hellstrom pela imensa ajuda com seus comentários que nortearam o meu trabalho desde a sua visita. Inesquecível é o adjetivo para este Professor.

Ao Prof. Dr. Rui de Castro da Univ. do Porto pelas medidas em MET.

Ao Prof. Dr. Alexander Polasek, do CEPEL, RJ, pelos óxidos Bi₂212 (Nexans).

À Prof. Dra. Dayse Iara dos Santos, UNESP-Bauru, pelo tubo de prata cedido.

Ao bondoso aluno Msc. Claudio dos Santos, aluno de doutorado da Profa. Dra. Cristina, a quem sempre me amparou durante o doutorado de todas as maneiras. Obrigada pela humildade e disposição de ajuda!

Ao colega Antonio Shigueaki Takimi do Laboratório de Materiais Cerâmicos da Escola de Engenharia da UFRGS, pela imensa ajuda e bondade durante a execução dos refinamentos pelo Método Rietveld.

Ao aluno Mário Lucio dos Santos (LIEC-UFSCar) pelo exemplo.

Também não poderia deixar de agradecer a alguns professores que embora não tenham contribuído com meu trabalho mas tiveram intenções e procuraram me ajudar: Prof. Dr. Roberto Moreira (IF-UFMG); Prof. Nelson Orlando Moreno Salazar, Departamento de Física Universidade Federal de Sergipe e ao Prof. Dr. Claudio Carvalho, UNESP- Ilha Solteira.

À funcionária Mônica da Pró-Reitoria de Pós-Graduação da USP, pela imensa simpatia e informações relevantes que tornaram possível um dos meus sonhos.

À funcionária Regina Horta pela ajuda imensa em ter corrigido a formatação deste trabalho em um domingo!

Agradecimentos ao funcionário da Biblioteca da Universidade de Zúrick, Suíça pelas microfichas.

Agradecimentos a todos aqueles que eu nem conheci e que foram essenciais de alguma

Agradecimentos especiais ao CNPQ por todas as oportunidades que tornou possível este trabalho. Obrigada pela Bolsa! Obrigada também pelas oportunidades de ter participado de congressos.

¹ O Senhor é o meu Pastor e nada me faltará.
² Deitar-me faz em verdes pastos, guia-me mansamente a águas tranquilas
³ Refrigerar a minha alma, guia-me pelas Veredas da justiça, por amor do seu nome.
⁴ Ainda que eu andasse pelo vale da sombra da morte, não temeria mal algum, porque tu estás comigo, a tua vara e o teu cajado me consolam.
⁵ Preparas uma mesa perante mim na presença dos meus inimigos, unges a minha cabeça com óleo, o meu cálice transborda.
⁶ Certamente que a bondade e a misericórdia me Seguirão todos os dias da minha vida, e habitarei na casa do Senhor por Longos dias.

(Salmos 23)

RESUMO

CURSINO, E. **Obtenção e caracterização de supercondutores de Bi2212 texturizados com introdução de centros artificiais de aprisionamento.** 2010. 206p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

O presente trabalho analisou as condições de texturização de amostras de Ag/Bi2212 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) na forma de pastilhas e de fitas, verificando-se a influência do tratamento térmico, atmosfera, adição de prata e adição de zircônia ou zirconato de cálcio. As adições de zircônia ou de zirconato de cálcio, com partículas de dimensões submicrométricas ou nanométricas (abaixo de 200nm), foram analisadas como possíveis geradores de centros de aprisionamento de fluxo magnético, assim como foi feita a análise de seus comportamentos nas propriedades intrínsecas da matriz supercondutora. A influência da atmosfera de tratamento térmico foi analisada de modo a alterar a concentração de oxigênio na fase supercondutora visando melhores resultados de temperatura crítica, sem depreciação das densidades de corrente crítica e dos campos de irreversibilidade, B_{irr} . Foram analisadas as influências dos parâmetros de tratamento térmico, tais como temperatura máxima de reação, tempo nesta temperatura máxima, taxa de resfriamento do estado líquido ao estado sólido, e temperatura e tempo de recozimento após solidificação. Verificou-se a influência do resfriamento do forno sobre a texturização e a temperatura crítica. Quanto à dopagem com prata, foi verificada sua influência na texturização e interação com a zircônia. Foram realizadas caracterizações supercondutoras e microestruturais das amostras.

Palavras-chave: Supercondutividade. Difratomia de raios X. Microscopia eletrônica de varredura. Microscopia eletrônica de transmissão. Centros artificiais de aprisionamento.

ABSTRACT

CURSINO, E. **Production and characterization of textured Bi2212 superconductors with introduction of artificial pinning centers.** 2010. 206 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena (EEL), Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

The present work analyzed the texturing conditions of Ag/Bi2212 samples ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$) in the form of bulks and of tapes, verifying the influence of heat treatment, atmosphere, silver addition and addition of zirconia or calcium zirconate. The additions of zirconia or calcium zirconate, with particles of submicron or nanometric (below 200nm) dimensions, were analyzed as possible generators of magnetic flux pinning centers, as well as it was analyzed their behaviors on the intrinsic properties of the superconducting matrix. The influence of the heat treatment atmosphere was analyzed in order to change the oxygen concentration in the superconducting phase aiming better results of critical temperature, without depreciation of the critical current densities and of the irreversibility fields, B_{irr} . The influences of the heat treatment parameters were analyzed, such as the reaction maximum temperature, soaking time at this maximum temperature, cooling rate from the liquid to the solid states, and annealing temperature and time after solidification. It was verified the influence of the furnace cooling rate on the texturing and critical temperatures. Concerning to the silver addition, it was verified its influence on the texturing and its interaction with the zirconia. Superconducting and microstructural characterizations of the samples were performed.

Keywords: Superconductivity. X-ray diffractometry. Scanning electron microscopy. Transmission electron microscopy. Artificial pinning centers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Estrutura <i>rocksalt</i> [CHIANG, 1997].....	41
Figura.2.2	Posições de íons em uma estrutura perovskita cúbica [CHIANG, 1997].....	42
Figura 2.3	Formação estrutural do composto YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} [CHIANG, 1997].....	42
Figura 2.4	Estrutura do supercondutor Bi ₂ Sr ₂ CaCu ₂ O ₈ [CHIANG, 1997].....	43
Figura 2.5	Densidade de corrente crítica versus campo magnético aplicado paralelamente à superfície de fitas Ag/Bi ₂ 212 (J _c x H) para amostras tratadas termicamente [CURSINO, 2004a].....	53
Figura 2.6	(a) Magnetização como função do campo magnético aplicado para um supercondutor ideal; (b) Magnetização como função do campo magnético aplicado para um supercondutor exibindo campo magnético irreversível associado com o aprisionamento de fluxo [McELFRESH, 1994].....	61
Figura 2.7	Loops de magnetização-histerese de monocristais de Bi ₂ 212 para (a) campo paralelo ao eixo c e (b) campo perpendicular ao eixo c [Kung, 1995].....	62
Figura 3.1	Procedimento de obtenção das fitas monofilamentares de Ag/Bi ₂ 212.	68
Figura 3.2	Perfil de tratamento térmico genérico utilizado para o processamento das amostras bulks e fitas de Ag/Bi ₂ 212/ZrO ₂ e Ag/Bi ₂ 212/CaZrO ₃	70
Figura 3.3	a) Embutimento de resina quente sem amostra; b) corte da resina embutida em Isomet; c) colagem das amostras na resina cortada.....	73
Figura 3.4	Representação esquemática do sistema de medidas de corrente crítica em campo magnético aplicado.....	76
Figura 3.5	Equipamento PPMS (Quantum Design) utilizado nas medidas de magnetização das amostras (Universidad del Pais Vasco, Espanha).	78
Figura 4.1	Semi-laço de magnetização onde é indicada a quantidade ΔM para um valor específico de campo magnético.....	80

- Figura 4.2 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado perpendicular à maior dimensão da amostra em forma de *bulk* cilíndrico de Bi2212 (Merck) dopado com 0, 0,5 e 1 % peso ZrO₂ nanométrico. A temperatura de medidas foi de 5K e o campo máximo foi de 9T. b) curvas de densidades de corrente crítica versus campo magnético obtidas através do Modelo de Bean referente aos *loops* de magnetização do item “a”.....83
- Figura 4.3 Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de *bulk* retangular de dimensões b, d e l ($l > b > d$) de Bi2212 (Nexans) dopado com 1 e 2 % em peso de ZrO₂. As temperaturas de medida foram de 5K e o campo máximo foi de 12T. Modelo de Bean aplicado às medidas obtidas no item “a” para b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético.....84
- Figura 4.4 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de barra retangular de dimensões b, d e l ($l > b > d$) de Bi2212 dopado com 1,5 % em peso de SiO₂. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T. Modelo de Bean aplicado às medidas obtidas no item “a” para b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) Força de aprisionamento versus campo magnético.....86
- Figura 4.5 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de barra retangular de dimensões b, d e l ($l > b > d$) de Bi2212 dopado com a) 0,5% peso CaZrO₃, b) 1% peso CaZrO₃ e c) 1,5 % peso de CaZrO₃. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.....87
- Figura 4.6 Modelo de Bean aplicado às medidas das curvas das Figuras 4.5 para cálculo de a) densidade de corrente crítica e b) força de aprisionamento versus campo magnético.....88
- Figura 4.7 Medidas de susceptibilidade magnética em *bulks* supercondutores de Bi2212 dopados com 0, 0,5 e 1% peso ZrO₂ em campos de excitação ac de 1 e 5 Oe e frequência de 210Hz.92
- Figura 4.8 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à medida de maior dimensão l da amostra em forma de barra retangular de dimensões b, d e l ($l > b > d$) de Bi2212 que sofreram tratamentos térmicos. A temperaturas de medidas foram de 5K o campo máximo foi de 12T.....97

- Figura 4.9 a) Medidas de magnetização DC versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 que foram dopadas com ZrO_2 e prata. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) as densidades de corrente crítica e c) forças de aprisionamento. A temperatura de medida foi de 5K e o campo máximo foi de 12T. Em d) tem-se as densidades de corrente crítica obtidas pelas medidas de transporte.....100
- Figura 4.10 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à medida de maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 com 0 % peso ZrO_2 e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 892°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.103
- Figura 4.11 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 com 1 % peso ZrO_2 (EEL) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 892°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.104
- Figura 4.12 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 com 1 % peso ZrO_2 (TOSOH) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 892°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.....105
- Figura 4.13 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 com 2 % peso ZrO_2 (EEL) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 892°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.....106
- Figura 4.14 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 com 0 % peso ZrO_2 e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 890°C.

Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T..... 107

Figura 4.15 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b, d e l ($l > b > d$) de Bi2212 com 1 % peso ZrO₂ (EEL) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 890°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T..... 108

Figura 4.16 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b, d e l ($l > b > d$) de Bi2212 com 2 % peso ZrO₂ (EEL) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 890°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T..... 109

Figura 4.17 Curvas de densidades de corrente crítica versus campo magnético para todas as amostras em forma de fitas que foram produzidas com pó não estequiométrico de Bi2212, que foram dopadas com pó EEL e TOSOH de ZrO₂ e que foram tratadas termicamente sob fluxo de oxigênio com temperatura máxima de 890°C e 892°C para as seguintes temperaturas: a) 5K, b) 10K, e c) 20K..... 110

Figura 4.18 Curvas de forças de aprisionamento versus campo magnético para todas as amostras em forma de fitas que foram produzidas com pó não estequiométrico de Bi2212, que foram dopadas com pó EEL e TOSOH de ZrO₂ e que foram tratadas termicamente sob fluxo de oxigênio com temperatura máxima de 890°C e 892°C para as seguintes temperaturas: a) 5K, b) 10K, e c) 20K..... 111

Figura 4.19 a) Medidas de magnetização dc versus temperatura com campo de excitação de 1kOe aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b, d e l ($l > b > d$) de Bi2212 dopadas com ZrO₂ e que foram tratadas termicamente com temperatura máxima de 890°C e 892°C..... 115

Figura 4.20 Micrografia SEM *field emission* com ampliação de: a)1500, b)3000 e c)10000 vezes, da fita fraturada de Bi2212 sem dopagem, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio..... 117

- Figura 4.21 Micrografia SEM *field emission* com ampliação de: a) 400, b) 10000 e c) 60000 vezes, da fita fraturada de Bi2212 dopada com 1% peso ZrO₂ após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio.117
- Figura 4.22 Micrografia SEM *field emission* com ampliação de 10000 vezes da fita fraturada de Bi2212 dopada com 2% peso ZrO₂ após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio.....117
- Figura 4.23 Micrografia SEM *field emission* com ampliação de: a) 1500 e b) 3000 vezes, da fita fraturada de Bi2212 dopada com 3% peso ZrO₂ após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio.....118
- Figura 4.24 Micrografia SEM *field emission* com ampliação de: a)1500 b) 3000, c) 5000 e d)10000 vezes, da fita fraturada de Bi2212 dopada com 3% peso ZrO₂ e 5% peso Ag após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio.....118
- Figura 4.25 Micrografia SEM com ampliações de 1000 e 2500 vezes, da fita fraturada de Bi2212 dopada com 2 % peso ZrO₂ e 5 % peso Ag após tratamento térmico. “a” e “c”) foram obtidas no modo de elétrons secundários; “b” e “d”) foram obtidas no modo de elétrons retroespalhados.....119
- Figura 4.26 Micrografias da fita de Bi2212 sem dopagem, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS. a) Micrografia no modo SEM usando *field emission* com ampliação de 500 vezes com o respectivo gráfico quantitativo dos elementos presentes durante as medidas da fita fraturada; b) Micrografia no modo retroespalhado, com ampliação de 4000 vezes, da fita embutida e preparada com etanol para visualização das fases presentes.....122
- Figura 4.27 Micrografias da fita de Bi2212 dopada com 1% peso ZrO₂, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS. a) Micrografia no modo de elétrons secundários obtida em MEV *field emission* com ampliação de 500 vezes e com o respectivo gráfico quantitativo dos elementos presentes durante as medidas da fita fraturada; b) Micrografia no modo de elétrons retroespalhados, com ampliação de 4000 vezes, da fita embutida e preparada com etanol para visualização das fases presentes.....124

- Figura 4.28 Micrografias da fita de Bi2212 dopada com 2% peso ZrO₂, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS. a) Micrografia no modo de elétrons secundários obtida em MEV *field emission* com ampliação de 500 vezes e com o respectivo gráfico quantitativo dos elementos presentes durante as medidas da fita fraturada; b) Micrografia no modo de elétrons retroespalhados da fita embutida e preparada com etanol para visualização das fases presentes..... 126
- Figura 4.29 Micrografia no modo de elétrons retroespalhados com ampliação de 4000 vezes da fita de Bi2212 dopada com 3% peso ZrO₂. A fita foi embutida e preparada com álcool etílico, após tratamento térmico 128
- Figura 4.30 Micrografia no modo de elétrons retroespalhados com ampliação de 4000 vezes da fita de Bi2212 dopada com 2 % peso ZrO₂ e 5 % peso prata. A fita foi embutida e preparada com álcool etílico, após tratamento térmico. 130
- Figura 4.31 Micrografias da fita de Bi2212 dopada com 3% peso ZrO₂ e 5 % peso Ag, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS. a) Micrografia no modo elétrons secundários em MEV *field emission* com ampliação de 500 vezes e com o respectivo gráfico quantitativo dos elementos presentes durante as medidas da fita fraturada; b) Micrografia no modo de elétrons retroespalhados da fita embutida e preparada com etanol para visualização das fases presentes..... 131
- Figura 4.32 Micrografias da fita de Bi2212 dopadas com 2% peso ZrO₂ e 5 % peso Ag, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS. 135
- Figura 4.33 Micrografias da fita de Bi2212 sem dopagem, após *quenching* em ar ocorrido à 890°C no modo de elétrons a) secundários e b) retroespalhados. Ampliação de 100 vezes..... 136
- Figura 4.34 Micrografia da fita de Bi2212 sem dopagem após *quenching* em ar ocorrido à 890°C com os pontos medidos em EDS..... 137
- Figura 4.35 Micrografias obtidas em MEV para amostra supercondutora Bi2212 dopada com 3 % peso ZrO₂ em forma de fita a) com ampliação de 100X no modo de elétrons secundários e b) ampliação de 500X no modo de elétrons retroespalhado..... 138

- Figura 4.36 Micrografias da fita de Bi2212 com dopagem de 3% peso ZrO_2 após *quenching* em ar ocorrido à 890°C com os pontos medidos em EDS no modo de elétrons a) secundários e b) retroespalhados. Ampliação de 1500 X.....138
- Figura 4.37 Micrografias em MEV, da amostra da fita de Bi2212, sem dopagem após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) fraturada com ampliação de 2500 vezes; b) lixada com ampliação de 2500 vezes; c) lixada com ampliação de 250 vezes.....140
- Figura 4.38 Micrografias em MEV, da amostra da fita de Bi2212, sem dopagem, após tratamento térmico com temperatura máxima de 892°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) fraturada com ampliação de 3000 vezes; b) lixada com ampliação de 2500 vezes; c) lixada com ampliação de 250 vezes.....142
- Figura 4.39 Micrografia em MEV da amostra da fita de Bi2212, dopada com 1% em peso de ZrO_2 da EEL, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos três pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) Fraturada com ampliação de 2500 vezes; b) lixada com ampliação de 2500 vezes; c) lixada com ampliação de 250 vezes.....145
- Figura 4.40 Micrografia em MEV da amostra da fita de Bi2212, dopada com 1% em peso de ZrO_2 (EEL), após tratamento térmico com temperatura máxima de 892°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos três pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) Fraturada com ampliação de 2500 vezes; b) lixada com ampliação de 2500 vezes; c) lixada com ampliação de 250 vezes.....147
- Figura 4.41 Micrografia em MEV da amostra da fita de Bi2212 dopada com 1% em peso de ZrO_2 (TOSOH), após tratamento térmico com temperatura máxima de 892°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos três pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) Fraturada com ampliação de 2500 vezes; b) lixada com ampliação de 2500 vezes; c) lixada com ampliação de 250 vezes.....149

Figura 4.42	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 embutida longitudinalmente dopada com 3% peso ZrO ₂ e 5 % peso Ag, ampliada 50000 X. Na imagem vemos, indicadas por flechas, as lamelas formadas.	151
Figura 4.43	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 embutida longitudinalmente, dopada com 3% peso ZrO ₂ e 5% peso Ag, ampliada 50000 X. As lamelas estão delimitadas por linhas brancas.	152
Figura 4.44	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 embutida longitudinalmente, dopada com 3% peso ZrO ₂ e 5% peso Ag, ampliada 50000 X. Na imagem vemos, indicadas por flechas as lamelas formadas.....	153
Figura 4.45	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 preparada longitudinalmente, dopada com 3% peso ZrO ₂ e 5% peso Ag, ampliada 12000 X, indicando as alterações na amostra devido à preparação com o equipamento PIPS.....	153
Figura 4.46	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 preparada longitudinalmente, dopada com 3% peso ZrO ₂ e 5% peso Ag, ampliada 4400 X.....	154
Figura 4.47	Difratograma real, pontilhados, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido SiO ₂	156
Figura 4.48	Estrutura cristalina do SiO ₂ (tridimita). Figura retirada de ICSD34867 da base de dados da CAPES.....	156
Figura 4.49	Difratograma real, pontilhados, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido CaZrO ₃	157
Figura 4.50	Estrutura tridimita do zirconato de cálcio. Esta estrutura foi obtido através do ICSD 37264 presente na base de dados da CAPES.....	157
Figura 4.51	Difratograma real, pontilhados, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido ZrO ₂ EEL.....	158
Figura 4.52	Difratograma real, pontilhados, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido ZrO ₂ TOSOH.....	159
Figura 4.53	a) Estrutura monoclinica de ZrO ₂ , de ICSD 26488; b) Estrutura tetragonal de ZrO ₂ , ISCD 66785.....	159
Figura 4.54	Difratograma real, pontilhado, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido Bi2212 não estequiométrico.....	160

- Figura 4.55 Difratoograma real, pontilhado, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ estequiométrico.161
- Figura 4.56 Estrutura do composto Bi2212, a) não estequiométrico desistema ortorrômbico, b) estequiométrico de sistema tetragonal.....161
- Figura 4.57 Difratoogramas de raios X das amostras de Bi2212 sem dopagem em forma de *bulks* e que receberam diferentes tratamentos térmicos em diferentes atmosferas.....162
- Figura 4.58 Difratoogramas de raios X da amostra Bi2212 em forma de *bulks* dopadas com 1% e 2 % em peso de ZrO_2 de óxido comercial (TOSOH) e EEL.....163
- Figura 4.59 Difratoograma de raios X da amostra Bi2212 em forma de *bulk* dopadas 2 % em peso de ZrO_2 de óxido comercial da TOLSOH...164
- Figura 4.60 Difratoogramas de raios X das amostras de Bi2212 (Merck) em forma de fitas dopadas com 0, 1, 2 e 3 % peso de ZrO_2 TOSOH e 0 ou 5 % peso Ag.....165
- Figura 4.61 Difratoogramas de raios X das amostras de Bi2212 (Nexans) em forma de fitas dopadas com 0 e 1 % em peso de ZrO_2 sob tratamento térmico com temperaturas máximas de 890°C e 892°C.....167
- Figura A.1 (a) Magnetização M e (b) indução magnética (densidade de fluxo magnético) B como função do campo magnético aplicado H . As curvas iniciais são mostradas com linhas tracejadas) [GOLDFARB, 1992].....186
- Figura A.2 Estado Crítico para uma amostra retangular longa com J_c anisotrópico.....189
- Figura A.3 Susceptibilidade ac para $(\text{Bi-Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. O campo aplicado foi suficiente para separar as componentes intrínsecas e de acoplamento (GOLDFARB, 1991).....195
- Figura A.4 Susceptibilidade ac para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com fraco acoplamento, medido em campos de 0,8 e 80 A.m^{-1} rms com frequência de 1000Hz (GOLDFARB, 1991).....196
- Figura A.5 Comparação de susceptibilidade ac e resistência como função da temperatura para $(\text{Bi-Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. (a) susceptibilidade de massa para quatro diferentes campos ac a 1000 Hz. A temperatura crítica intrínseca foi de 107,6K para o menor campo medido, e a T_c de acoplamento foi de 103,6K. (b) Resistência medida em corrente ac de 1mA a 500Hz (GOLDFARB, 1991).196

Figura A.6	Medidas de (a) susceptibilidade de massa e (b) resistência, como função da temperatura para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (GOLDFARB, 1991).....	197
Figura B.1	100 elétrons passando em quatro regiões diferentes em uma amostra hipotética. Os números mostram os elétrons espalhados mais que $0,5^\circ$ e aqueles não espalhados das seguintes regiões (números que estão abaixo do feixe perpendicular à superfície da amostra): a) 10 nm de carbono amorfo;b) 20 nm de carbono amorfo; c) 20 nm de chumbo amorfo e d) 20 nm de chumbo cristalino (CHESCOE, 1990).	202
Figura B.2	Esquema geral do microscópio eletrônico de transmissão. (LEAL, 2000).....	203
Figura C.1	Espalhamento e interferência de raios X por planos cristalográficos (NEVES, 2000).....	204
Figura C.2	Modelo de um aparato para medidas de difração de raios-X, sendo a) fonte de raios X, b) filtro e colimador; c) feixe colimado; d) amostra; e) detector de raios X (goniômetro) (NEVES, 2000).....	204
Figura D.1	Diagrama de blocos do método Pechini, ou Método dos Precursores Poliméricos (PECHINI, 1967).....	206

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1- Principais descobertas de supercondutores de alta temperatura crítica.....	39
Tabela 2.2- Família de óxidos $(ACuO_{3-x})_m(A'O)_n$ [Bednorz, 1990].....	40
Tabela 4.1- Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 5K em <i>bulks</i> supercondutores de Bi2212 (Merck) dopadas com 1,5 % peso SiO_2	85
Tabela 4.2- Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 5K em <i>bulks</i> supercondutores de Bi2212 (Merck) dopadas com 1,5 % peso SiO_2	85
Tabela 4.3 - Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 5K para pastilhas supercondutoras retangulares de Bi2212 (Nexans) dopadas com 0,5, 1,0 e 1,5 % peso $CaZrO_3$ para a temperatura de 5K.	89
Tabela 4.4- Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 10K para <i>bulks</i> supercondutores retangulares de Bi2212 (Nexans) dopados com 0,5, 1,0, 1,5 % peso $CaZrO_3$	90
Tabela 4.5- Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 20K para <i>bulks</i> supercondutores retangulares de Bi2212 (Nexans) dopadas com 0,5, 1,0 e 1,5 % peso $CaZrO_3$	91
Tabela 4.6-Valores da perda histerética ,W, em amostras de Bi2212 dopadas com 1 % peso de $CaZrO_3$, 1,5 % peso de SiO_2 e 2 % peso de ZrO_2	91
Tabela 4.7- Valores das temperaturas críticas intrínseca e de acoplamento para <i>bulks</i> supercondutoras de Bi2212 dopadas com 0, 0,5 e 1% peso ZrO_2	93
Tabela 4.8- Variação da posição dos picos nas medidas de susceptibilidade imaginária no eixo das temperaturas, ΔT , para <i>bulks</i> supercondutores de Bi2212 dopados com 0, 0.5 e 1% ZrO_2	94
Tabela 4.9—Áreas das fitas utilizadas em medidas de magnetização e nas medidas por transporte de corrente.....	99
Tabela 4.10- Amostras produzidas com as quantidades de dopagem de ZrO_2 (EEL ou TOSOH), temperatura máxima de fusão parcial e as suas respectivas Figuras.....	102
Tabela 4.11- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO para a fita fraturada de Bi2212 sem dopagem, depois do tratamento térmico (Figura 4.26a).....	123

Tabela 4.12- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e polida da amostra de Bi2212 depois do tratamento térmico (Figura 4.26b).....	123
Tabela 4.13-Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO para a fita fraturada de Bi2212 dopado com 1% peso ZrO ₂ , depois do tratamento térmico (Figura 4.27a).	125
Tabela 4.14-Quantificação em porcentagens em peso e atômica do composto Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO ₂ e 0 % em peso de Ag depois do tratamento térmico (Figura 4.27b).....	125
Tabela 4.15- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO para a fita fraturada de Bi2212 dopada com 2% peso ZrO ₂ , depois do tratamento térmico (Figura 4.28a).....	127
Tabela 4.16- Quantificação em porcentagens de peso e atômica do composto Bi2212 dopado com 2 % em peso de ZrO ₂ e 0 % em peso de Ag depois do tratamento térmico (Figura 4.28b).....	127
Tabela 4.17- Quantificação em porcentagens em peso e atômica do composto Bi2212 dopado com 3 % em peso de ZrO ₂ e 0 % em peso de Ag depois do tratamento térmico (Figura 4.29).....	129
Tabela 4.18- Quantificação em porcentagens peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e polida da amostra de Bi2212 dopada com 2 % em peso de ZrO ₂ e 5 % em peso de Ag, depois do tratamento térmico (Figura 4.30).....	130
Tabela 4.19- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO para a fita fraturada de Bi2212 dopada com 3% peso ZrO ₂ e 5 % peso Ag, depois do tratamento térmico (Figura 4.31a).....	132
Tabela 4.20- Quantificação em porcentagens em peso e atômica do composto Bi2212 dopado com 3 % em peso de ZrO ₂ e 5 % em peso de Ag depois do tratamento térmico (Figura 4.31b).....	132
Tabela 4.21- Quantificação em porcentagem atômica das lamelas presentes na fita de Bi2212 dopada com 2 % em peso de ZrO ₂ e 5 % em peso de Ag, depois do tratamento térmico (Figura 4.32).....	135
Tabela 4.22- Quantificação em porcentagem atômica das fases medidas na região longitudinal da fita de Bi2212 sem dopagem que sofreu <i>quenching</i> a 890°C (Figura 4.35).....	137
Tabela 4.23- Quantificação em porcentagem atômica de fases da fita com dopagem de Bi2212 com 3 % peso ZrO ₂ que sofreu <i>quenching</i> a 890°C.....	138

Tabela 4.24- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e fraturada, de Bi2212 sem dopagem, depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 890°C (Figura 4.37a).....	141
Tabela 4.25- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 sem dopagem, depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 890°C (Figura 4.37b).....	141
Tabela 4.26- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e fraturada, de Bi2212, depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C (Figura 4.38a).....	143
Tabela 4.27-Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 sem dopagem depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C.	143
Tabela 4.28- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e fraturada, de Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO ₂ (EEL), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 890°C (Figura 4.39a).	144
Tabela 4.29-Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO ₂ (EEL), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 890°C (Figura 4.39b).....	144
Tabela 4.30- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e fraturada, de Bi2212 dopado com 1% em peso de ZrO ₂ (EEL), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C (Figura 4.40).....	146
Tabela 4.31- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO ₂ (EEL), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C (Figura 4.40).....	146
Tabela 4.32- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal, de Bi2212 dopado com 1% em peso de ZrO ₂ (TOSOH), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C (Figura 4.41a).....	148
Tabela 4.33- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO ₂ (TOSOH), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C (Figura 4.41b).....	148

Tabela A.1- Magnetização para Estado Crítico para diferentes geometrias de amostras e diferentes orientações de campos aplicados. A magnetização é dada em $A.m^{-1}$, a densidade de corrente crítica está em $A.m^{-2}$ e as dimensões da amostra estão em metros.....189

Tabela A.2- Unidades das propriedades magnéticas (GOLDFARB, 1985).....200

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

ξ	Comprimento de coerência do supercondutor
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
K	Kelvin
H_{c1}	Campo magnético crítico inferior
H_{c2}	Campo magnético crítico superior
%at	Percentual atômico
% peso	Percentual em peso
H_{IRR}	Campo de irreversibilidade
J_c	Densidade de corrente crítica
$\mu_0 H$	Campo magnético externo aplicado
F_p	Força de aprisionamento volumétrica
M	Magnetização
χ	Susceptibilidade real magnética
BCS	Modelo Teórico da Supercondutividade (Bardeen–Cooper–Schrieffer)
APC	<i>Artificial Pinning Center</i> (Centro artificial de aprisionamento)
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
USP	Universidade de São Paulo
DRX	Difração de Raios X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	33
1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO.....	36

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DESCOBERTA DOS SUPERCONDUTORES DE ALTA T_c	39
2.2 PROPRIEDADES DOS SUPERCONDUTORES DE ALTA T_c	41
2.2.1 ESTRUTURA QUÍMICA E CRISTALINA.....	41
2.2.2 DIFERENÇAS ENTRE SUPERCONDUTORES METÁLICOS E ÓXIDOS SUPERCONDUTORES.....	44
2.3 COMPOSTOS BSCCO.....	44
2.3.1 PROCESSAMENTO E FABRICAÇÃO.....	45
2.3.2 FATORES RELEVANTES DO TRATAMENTO TÉRMICO QUE INTERFEREM NAS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DO SISTEMA BSCCO.....	47
2.3.2.1 ROTA DE FUSÃO PARCIAL.....	47
2.3.2.2 ATMOSFERA DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO E SUA INFLUÊNCIA NA TEMPERATURA CRÍTICA.....	49
2.3.2.3 ADIÇÃO DE PRATA	50
2.4 DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA.....	54
2.5 CENTROS DE APRISIONAMENTO DE FLUXO MAGNÉTICO EM SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA.....	56
2.6 COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS SUPERCONDUTORES GRANULARES.....	60

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS PRECURSORES.....	64
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	65
3.3 PREPARAÇÃO DOS <i>BULK</i>S DE Ag/Bi2212/ZrO₂ OU Ag/Bi2212/CaZrO₃	65
3.4 PREPARAÇÃO DAS FITAS DE Ag/Bi2212/ZrO₂ OU Ag/Bi2212/CaZrO₃ MONOFILAMENTARES.....	66
3.4.1 Preparação dos tubos de Ag.....	66
3.4.2 Empacotamento do óxido supercondutor de Bi2212.....	67
3.4.3 DEFORMAÇÃO A FRIO (FORJAMENTO ROTATIVO E LAMINAÇÃO).....	67
3.5 TRATAMENTOS TÉRMICOS DE TEXTURIZAÇÃO DA FASESUPERCONDUTORA DE Bi2212	68
3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS	71
3.6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	71
3.6.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS	71
3.6.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	72
3.6.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	73
3.6.2 CARACTERIZAÇÃO SUPERCONDUTORA DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS	74
3.6.2.1 CARACTERIZAÇÃO DA TEMPERATURA CRÍTICA (TC) E RESISTIVIDADE ELÉTRICA.....	74
3.6.2.2. CARACTERIZAÇÃO DE DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA POR TRANSPORTE (J_c).....	75
3.6.2.3 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO.....	77
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO.....	80
4.1.1 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO EM <i>BULK</i>S DE Bi2212.....	81
4.1.1.1 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DC EM <i>BULK</i>S DOPADOS.....	81
4.1.1.2 MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADE AC EM <i>BULK</i>S ZrO₂/Bi2212.....	92

4.1.1.3 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DC EM <i>BULK</i> S RETANGULARES DE Bi2212 COM DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	95
4.1.2 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FITAS DE Bi2212	98
4.1.2.1 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DC E DE TRANSPORTE EM FITAS DE Bi2212 (MERCK) E DOPADAS COM PÓ DE ZrO ₂ (NANOMÉTRICO -TOSOH) E PRATA.....	98
4.1.2.2 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DC EM FITAS DE Ag/Bi2212 (NEXANS) E DOPADAS COM ZrO ₂ COMERCIAL (NANOMÉTRICO-TOSOH) E “CASEIRO”	101
4.2 ANÁLISES EM MEV/EDS DE FITAS Ag/Bi2212	116
4.2.1 ANÁLISES EM MEV DE FITAS DE Ag/Bi2212 (MERCK) E DOPADAS COM PÓ NANOMÉTRICO DE ZrO ₂ (TOSOH) E PRATA.....	116
4.2.2 ANÁLISES EM MEV/EDS	120
4.2.2.1 ANÁLISES EM MEV/EDS DAS FITAS DE Ag/Bi2212 (MERCK) DOPADAS COM ZrO ₂ NANOMÉTRICO (TOSOH) E PRATA.....	121
4.2.2.2 ANÁLISES EM EDS DE FITAS DE Ag/Bi2212 (NEXANS), DOPADAS COM ZrO ₂ COMERCIAL (TOSOH) E “CASEIRO”.....	139
4.3 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	150
4.4. CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	155
4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS UTILIZADOS NAS AMOSTRAS.....	155
4.4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO SiO ₂	156
4.4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO CaZrO ₃	157
4.4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO ZrO ₂	158
4.4.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ SUPERCONDUTOR Bi2212	160
4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS Bi2212 TRATADAS TERMICAMENTE.....	162
5. CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO.....	168
5.1 TRABALHOS FUTUROS.....	173
REFERÊNCIAS	174

APÊNDICE A – MAGNETIZAÇÃO

1 LOOP DE HISTERESE MAGNÉTICA.....	185
2 MODELOS DE ESTADO CRÍTICO.....	187
3 EFEITO DA GRANULARIDADE NA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA ATRAVÉS DOS MODELOS DE ESTADO CRÍTICO.....	190
4 SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA.....	191
5 A SUSCEPTIBILIDADE REAL	192
6. A SUSCEPTIBILIDADE IMAGINÁRIA.....	193
7 INTERPRETAÇÃO DAS CURVAS OBTIDAS POR SUSCEPTIBILIDADE AC	194
8 FATOR DE DESMAGNETIZAÇÃO.....	198

APÊNDICE B - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	201
--	------------

APÊNDICE C – DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	204
--	------------

APÊNDICE D - PRODUÇÃO DE ÓXIDOS.....	205
---	------------

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Dentre os materiais tecnológicos, os supercondutores destacam-se por sua beleza ímpar e pela variedade de profissionais de diversas formações que podem a este estudo se dedicar.

O fenômeno da supercondutividade foi encontrado em Leiden, Holanda, por Heike Kamerlingh Onnes (1911). O estudo começou pouco tempo depois da liquefação do hélio realizada pela equipe liderada por Onnes. Onnes descobriu o fenômeno da supercondutividade com o súbito desaparecimento da resistência elétrica do mercúrio próximo da temperatura do hélio líquido, 4,2K, sendo chamado este novo estado de “estado supercondutor”. O descobrimento da supercondutividade rendeu a Onnes o Nobel de física em 1913. Quatro outros prêmios Nobel de física foram dedicados a cientistas que se dedicaram ao estudo da supercondutividade (OSTEMANN, 2005).

Logo depois da descoberta da supercondutividade no mercúrio, outros elementos da tabela periódica foram verificados também possuírem o comportamento supercondutor. Um marco importante foi a descoberta de compostos supercondutores à base de Nb, como o Nb_3Sn . Em 1986 ocorreu uma revolução dentro da supercondutividade com a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica, *high-T_c*. Para os *high-T_c* o líquido criogênico passou a ser nitrogênio líquido ao invés de hélio líquido, barateando assim o custo destes supercondutores (OSTEMANN, 2005).

O conhecimento dos óxidos supercondutores evoluiu rapidamente desde sua descoberta em 1986 por Bednorz e Mueller (1986) com o La_2CuO_4 dopado com bário, com temperatura crítica inicial próxima de 40K. Desde então vários sistemas cerâmicos supercondutores tais como La-Sr-Cu-O, Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, Tl-Ba-Ca-Cu-O, Hg-Ba-Ca-Cu-O, foram encontrados. Apesar de não possuir as temperaturas críticas mais elevadas destes sistemas, o sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O tem a vantagem de não empregar materiais com toxidez, como o Tl e o Hg, facilitando seu manuseio (NEVES, 2000). Representado pela série

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ este sistema contém fases, para $n=1, 2$ ou 3 . Para $n=2$ temos o composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, também chamada simplesmente de fase 2212 ou Bi2212, que possui valor suficientemente alto de temperatura crítica, grande estabilidade e preparação relativamente fácil. A temperatura crítica desta fase fica em torno de 80 K em amostras policristalinas.

Uma das vantagens da utilização dos óxidos supercondutores é o fato de as altas temperaturas críticas das cerâmicas supercondutoras permitirem um custo de operação mais baixo de equipamentos e dispositivos que são feitos com estes materiais, se comparados aos supercondutores metálicos, pois podem ser refrigerados com nitrogênio líquido. As cerâmicas também são materiais promissores para aplicações em alto campo magnético visto que os valores de campo magnético crítico superior B_{c2} são muito maiores aos encontrados para supercondutores metálicos (MUROGA, 1998).

Os supercondutores, quanto à penetração do fluxo magnético, podem ser classificados em Tipo I e Tipo II. Nos supercondutores Tipo I, o estado supercondutor é representado pelo estado Meissner onde não há penetração de linhas de fluxo magnético dentro do material supercondutor. Existe um valor de campo magnético H , acima do qual a supercondutividade é destruída. Este valor é chamado de campo magnético crítico termodinâmico H_c . Nos supercondutores Tipo II, encontramos dois valores de campos magnéticos críticos. Abaixo do campo crítico H_{c1} o material exibe o diamagnetismo perfeito. O estado normal ocorre acima de um valor limiar de campo magnético chamado de H_{c2} . Entre os campos H_{c1} e H_{c2} , o estado misto, encontramos a penetração parcial de fluxo na forma de linhas de fluxo magnético. No estado misto encontramos regiões supercondutoras e regiões normais. Os óxidos supercondutores são em geral do Tipo II, como os do sistema BSCCO.

A penetração do campo magnético dá-se através de linhas de fluxo quantizadas, chamadas de *quantum* de fluxo magnético ou fluxóides, organizadas em uma rede hexagonal, a Rede de Abrikosov. Quanticamente também descreve-se a corrente supercondutora, onde a função de onda quântica descreve o centro de massa de um par de Cooper, que é o par de elétrons supercondutores portadores de carga num supercondutor (NUNES, 2005). A exclusão do campo magnético no estado supercondutor é dada pela teoria de London (POOLE, 1995).

Devido às aplicações tecnológicas dos supercondutores cerâmicos ou convencionais serem definidas pelas densidades de corrente crítica J_c na presença de campo magnético, o aprisionamento das linhas de fluxo é de suma importância. São estudadas e utilizadas as imperfeições e as suas influências sobre as propriedades supercondutoras. Estas imperfeições que ancoram os vórtices são chamadas de centros de aprisionamento. Os supercondutores de Bi2212, com alta anisotropia, possuem centros de aprisionamento causados pelo processamento e tratamentos térmicos, porém estes centros são ineficientes visto que a aplicação de um campo magnético externo rapidamente vence os mesmos, fazendo com que os fluxóides se movam livremente nos planos de CuO_2 e, conseqüentemente, a rede de fluxóides seja fundida sobre uma grande porção do diagrama de fase H-T (MUSOLINO, 2003).

Encontramos na literatura várias tentativas de aprisionamento dos vórtices via dopagem substitucional ou dopagem que reaja com o óxido provocando segregações, preferencialmente nanométricas, ou pela inserção de defeitos pelo bombardeamento do material com íons pesados. Estes defeitos são chamados de centros artificiais de aprisionamento.

A natureza policristalina, os comprimentos de coerência dos supercondutores óxidos menores que os dos convencionais e a alta anisotropia também contribuem para a depreciação da corrente crítica destes supercondutores. Dentro deste enfoque o estudo de texturização também é realizado para melhorar a conectividade intergranular e o alinhamento dos grãos lamelares, visto que métodos de sinterização tradicional são ineficientes. Existem vários métodos de texturização aplicáveis ao sistema Bi2212: texturização mecânica (sinterização-deformação), texturização por aplicação de campo magnético, método de texturização por fusão (*melt-textured*) e métodos derivados (DESGARDIN, 1999). Para o processamento de fios e fitas de Bi2212 é comumente usado o Processo *Powder-in-tube* (PIT) (HELLSTROM, 1996; RODRIGUES JR., 2005).

Óxidos supercondutores de BSCCO podem ser fabricados na forma de monocristais, longas fitas, fios, filmes finos, “pellets” e barras.

Os desempenhos finais do Bi2212 são sensivelmente dependentes dos fatores de fabricação e processamento. Fatores tais como: adição de prata (KASE, 1991), espessura da camada de óxido (KASE, 1991), temperatura

máxima de processamento (LANG, 1997; NEVES, 2000) e taxa de resfriamento (NEVES, 2000), induzem a diferentes graus de texturização, influenciando nas características e propriedades supercondutoras.

Resultados conclusivos que avaliem as condições ideais de processamento para supercondutores de Ag/Bi2212 na forma de fitas visando utilização na geração de altos campos magnéticos não foram encontrados publicados até o momento.

A escolha da fase Bi2212 para estudo de texturização e introdução de centros de aprisionamento no presente trabalho deve-se ao fato da disponibilidade de material, interesse tecnológico e menor dificuldade de obtenção em relação à fase Bi2223. Sabe-se que a obtenção desta última fase é muito mais complicada devido à sua cinética de formação e à formação preferencial das fases Bi2201 e Bi2212 (NOUDEM, 2001).

1.2 OBJETIVOS DO TRABALHO

Nesse trabalho foram utilizados o método de fusão parcial e PIT em *bulks* e fitas de Bi2212 e verificou-se a influência da dopagem com zircônia e/ou zirconato de cálcio sobre o aprisionamento de fluxo e a influência da prata em relação às propriedades supercondutoras

O presente trabalho descreve uma metodologia para o desenvolvimento de *bulks* e fitas monofilamentares de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ com revestimento de prata e a análise de procedimentos de texturização do material visando obter supercondutores com orientação cristalográfica conhecida, definindo e controlando a anisotropia. Também faz a análise da introdução de centros artificiais de aprisionamento (*artificial pinning center* –APC). Os objetivos específicos foram:

1) Análise da inserção de óxidos como centros de aprisionamento

O trabalho propôs a análise de zircônia e zirconato de cálcio como possíveis centros de aprisionamento devido à provável baixa solubilidade dos mesmos em relação à matriz supercondutora. Também foi estudada a inserção de óxido de silício junto à matriz supercondutora para fins comparativos.

A zircônia teve partículas de dimensões submicrométricas e nanométricas, visando determinar sua influência no aprisionamento de fluxo quando estas fases aproximam-se do comprimento de coerência do supercondutor de Bi2212, que será a matriz onde estas fases serão introduzidas. A análise da inserção de zircônia foi inicialmente verificada em amostras na forma de *bulks*, devido ao alto custo da prata nas amostras em forma de fitas. Foi também analisada a inserção de zirconato de cálcio.

2) Análise da influência da adição de prata

Foram analisadas as influências da adição de 2% peso e 5% peso de Ag na fase supercondutora e sua interação com a zircônia. As análises indicaram que a presença de prata conjuntamente com a zircônia diminuíram o aprisionamento de fluxo magnético.

3) Análise da influência da atmosfera de tratamentos térmicos

A influência da atmosfera foi analisada de modo a se ter uma não estequiometria de oxigênio visando melhores resultados de temperatura crítica, sem depreciação da densidade de corrente crítica (sem depreciação do campo de irreversibilidade H_{irr}). Foram analisadas as influências dos parâmetros de tratamento térmico, tais como temperatura máxima de reação, tempo nesta temperatura máxima, taxa de resfriamento do estado líquido para o estado sólido, e temperatura e tempo de recozimento após solidificação. Verificou-se a influência do resfriamento do forno sobre a texturização e temperatura crítica.

A zircônia foi escolhida para centro de aprisionamento devido à sua aparente baixa solubilidade na fase Bi2212, como exposto na Seção 1.1. Foi demonstrado que o zirconato de cálcio não apresenta reação com a prata e com a fase Bi2212 (CURSINO, 2004a), como também visto na literatura (HELLSTROM, 1995). Estes comportamentos sugerem que estes materiais poderão ser incorporados na fase supercondutora como centros artificiais de aprisionamento.

Além disso, não foi encontrada na literatura qualquer menção sobre o uso destes materiais para este fim. Do ponto de vista prático, o presente trabalho utilizará o método *sol-gel*, para a obtenção destes pós cerâmicos, seguindo um procedimento que foi desenvolvido e já tem apresentado bons resultados, reforçando assim a escolha destes pós cerâmicos. O óxido foi preparado pelo Professor Dr. Sebastião Ribeiro, EEL-USP.

A otimização deste procedimento de preparação de amostras texturizadas com introdução de efetivos centros de aprisionamento resultou na obtenção de fitas supercondutoras de Bi2212 em matriz de prata com alta capacidade de transporte de corrente em temperaturas acima de 4,2 K. A escolha da fase Bi2212 para estudo de texturização deveu-se ao fato da disponibilidade de material, interesse tecnológico e menor dificuldade de obtenção em relação à fase Bi2223.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 DESCOBERTA DOS SUPERCONDUTORES DE ALTA T_c

Na Tabela 2.1 encontramos resumidas as principais descobertas em óxidos supercondutores desde a sua descoberta em 1986 por Bednorz e Mueller (NEVES, 2000).

O princípio estrutural destes óxidos pertence à mesma família $(ACuO_{3-x})_m(A'O)_n$, a qual é mostrada na Tabela 2.2 (BEDNORZ, 1990).

Tabela 2.1- Principais descobertas de supercondutores de alta temperatura crítica.

Ano da descoberta	Sistema do Cuprato	Composição Nominal do Cuprato	Pesquisador do Responsável	Temperatura Crítica
1987	La-Sr-Cu-O	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$	H. Takagi (TAKAGI, 1987)	38 K
1987	Y-Ba-Cu-O	$YBa_2Cu_3O_7$	M.K.Wu et al. (WU, 1987)	92 K
1987	Bi-Sr-Cu-O	$BiSrCu_2O_x$	C. Michel et al. (MICHEL, 1987) E Akimitsu et al. (AKIMITSU, 1987)	20 K
1988	Bi-Sr-Ca-Cu-O	$Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$	H. Maeda et al. (MAEDA, 1988)	80 K (Bi2212), 110 K (Bi2223)
1988	Tl-Ba-Ca-Cu-O	$Tl_2BaCaCu_2O_8$ $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	Z.Z. Sheng et al. (SHENG, 1988)	119 K, 128 K
1993	Hg-Ba-Ca-Cu-O	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$	S.N. Putlin et al. (PUTLIN, 1993)	133 K

Adaptado de (NEVES, 2000)

Tabela 2.2- Família de óxidos $(ACuO_{3-x})_m(A'O)_n$ (Bednorz, 1990).

$m \backslash n$	1	2	3
		$Tl_{1-x}Pr_x Sr_{2-y}Pr_y CuO_{5-\delta}$	
1	$La_{2-x}A_xCuO_4$ La_2CuO_4 (A = Ca, Sr, Ba) $T_c \approx 20K-40K$	$T_c \approx 40K$ (x=0,2, y=0,4) $Tl_{0,5}Pb_{0,5} Sr_2CuO_{5-\delta}$ N.S. $TlBa_{1+x}La_{1-x}CuO_{5-\delta}$ $T_c \approx 50K$ (x=0,2)	$Tl_2Ba_2CuO_6$ $T_c \approx 30K$ $Bi_2Sr_2CuO_6$ $T_c \approx 10-22K$
1.5	$Pb_2Sr_{1-x}Ca_xCu_3O_8$ $T_c \approx 50K$ (x=0.5) $Pb_{2-x}Bi_xSr_2Y_{1-y}Ca_yCu_3O_8$ $T_c \approx 79K$ (x=0,6, y=0,5,1)		
2	$La_{2-x}A_{1+x}Cu_2O_6$ A = Ca, Sr N.S.	$TlBa_2CaCuO_7$ $T_c \approx 60K$ $TlSr_2CaCuO_7$ $T_c \approx 50K$ $Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_2CaCu_2O_7$ $T_c \approx 85K$ $TlBa_2LnCu_2O_7$ Ln= Pr, Y, Nd N.S. $Pb_{0,5}Sr_{2,5}Y_{0,5}Ca_{0,5}Cu_2O_{7-\delta}$ $T_c = 59K$ $TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$ $T_c \approx 120K$	$Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ $T_c \approx 105K$ $Bi_2Sr_2CaCuO_8$ $T_c \approx 85K$ $Bi_{2-x}Pb_xSr_2Ca_{1-y}Y_xCu_2O_8$ $T_c \approx 85K$ to N.S. $Tl_{3-4x/3}Ba_{1+x}LnCu_2O_8$ Ln = Pr, Nd, Sm (x= 0,25) N.S. $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ $T_c \approx 125K$
3	$PbBaYSrCu_3O_8$ N.S.	$Tl_{0,5}Pb_{0,5}Sr_2Ca_2Cu_3O_9$ $T_c \approx 120K$	
4		$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$ $T_c \approx 108K$	$Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{12}$ $T_c \approx 115K$

N.S = Não superconductor. Retirado de (Bednorz, 1990).

2.2 PROPRIEDADES DOS SUPERCONDUTORES DE ALTA T_c

2.2.1 ESTRUTURA QUÍMICA E CRISTALINA

As cerâmicas supercondutoras possuem estruturas *rocksalt* e perovskita.

A estrutura *rocksalt* consiste de uma rede de ânions CFC com todas as posições octaédricas preenchidas com cátions. A razão r_c/r_a deverá estar entre 0,414 e 0,732, onde r_c é o raio do cátion e r_a é o raio do ânion. Compostos desta estrutura tem uma estequiometria ideal MX. Cada célula unitária contém quatro fórmulas unitárias. A Figura 2.1 abaixo mostra uma célula unitária desta estrutura (CHIANG, 1997).

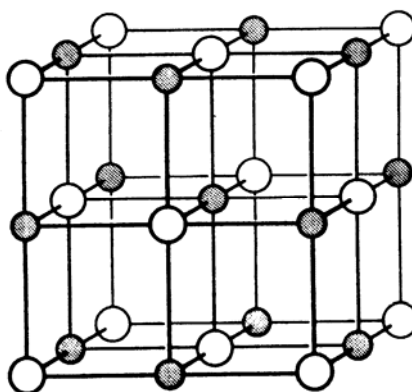


Figura 2.1 Estrutura *rocksalt* (CHIANG, 1997).

A estrutura perovskita inclui muitos compostos ternários de fórmula ABO_3 onde os cátions diferem consideravelmente em tamanho. A estrutura cristalina pode ser considerada uma estrutura derivada da CFC em que o maior cátion A e o oxigênio formam esta rede. O menor cátion B ocupa a posição octaédrica nesta estrutura e somente átomos de oxigênio são seus vizinhos mais próximos. A Figura 2.2 apresenta uma estrutura perovskita cúbica. Muitos compostos de estruturas perovskita são supercondutores (CHIANG, 1997).

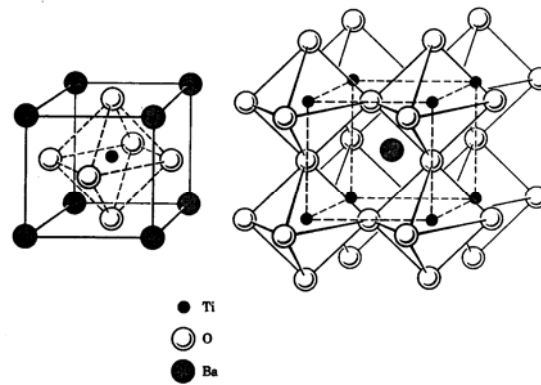


Figura 2.2 Posições de íons em uma estrutura perovskita cúbica (CHIANG, 1997).

A família dos cupratos supercondutores podem ser considerados derivados de estruturas perovskita e *rocksalt*. Na Figura 2.3 temos a formação estrutural do supercondutor de alta temperatura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, descoberto por Wu e Chu em 1987 com temperatura crítica em torno de 93 K (WU, 1987).

Na Figura 2.3a tem-se que este supercondutor está baseado em uma célula de perovskita tripla de “ YCuO_3 ”. Na Figura 2.3b tem-se que dois dos três Y^{3+} são substituídos por Ba^{2+} , obtendo-se a fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. A neutralidade de cargas é atingida pela remoção de um íon de oxigênio por fórmula unitária acompanhado por vacâncias de oxigênio ao redor do íon central Y^{3+} (Figura 2.3c) (CHIANG, 1997).

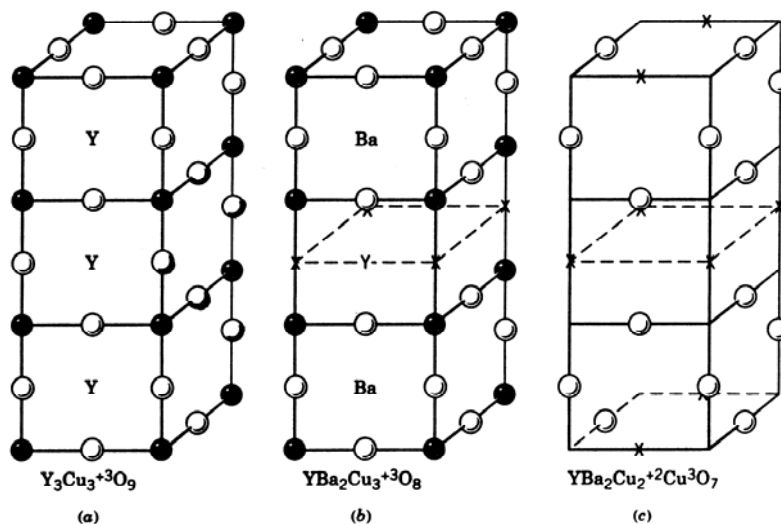


Figura 2.3 Formação estrutural do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (CHIANG, 1997).

Para cupratos supercondutores mais complexos, temos estruturas *rocksalt* adicionais e camadas de perovskita.

Muitos compostos de perovskitas são polimorfos de diferentes simetrias cristalinas por simples transformações de deslocamento de átomos. A mais importante é a transformação cúbica para tetragonal. No sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O temos uma transformação tetragonal para ortorrômbica, conforme a temperatura (CHIANG, 1997).

A célula unitária deste composto, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$, mostrada na Figura 2.4, contém 2 fórmulas por célula unitária. A célula unitária é composta por uma dupla perovskita na qual o cobre ocupa os lugares chamados de B e o estrôncio e cálcio ocupam os lugares chamados de A, que podem ser vistos no centro da célula unitária. Existe uma perovskita no topo e outra na parte inferior. Há a presença de dois *rocksalts* adicionais de Bi-O entre as camadas de Sr-O que repetem-se na seqüência $\text{Sr}_4\text{O} - \text{BiO}_4 - \text{Bi}_4\text{O} - \text{SrO}_4$ (CHIANG, 1997).

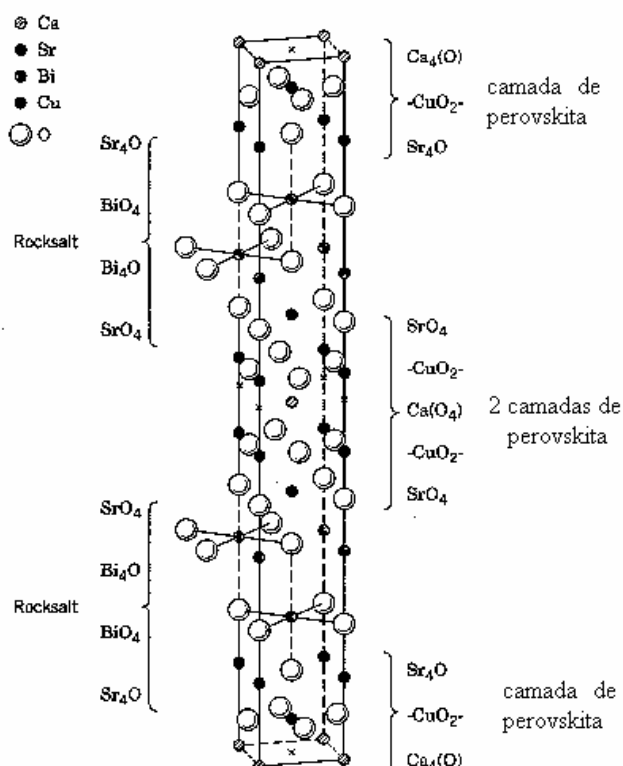


Figura 2.4 Estrutura do supercondutor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (CHIANG, 1997).

2.2.2 DIFERENÇAS ENTRE SUPERCONDUTORES METÁLICOS E ÓXIDOS SUPERCONDUTORES

Para os supercondutores metálicos convencionais, o valor máximo de T_c é atingido para os compostos A15, que possuem alta densidade de estados. Nos óxidos supercondutores (HTSC), para uma mesma densidade de estados, a transição em temperatura é várias vezes maior que nos supercondutores metálicos (LTSC). Isto demonstra a dificuldade da Teoria BCS em representar a supercondutividade em cerâmicas supercondutoras utilizando somente a interação elétron-fônon.

Alta polarizabilidade dos íons de oxigênio e baixa densidade de cargas podem resultar em forte acoplamento elétron-fônon. Desta forma T_c aumenta com o aumento do número de planos CuO_2 . O valor de T_c nestes compostos é fortemente dependente da concentração de oxigênio.

Os supercondutores de alta temperatura em contraste com os metálicos LTSC possuem muito pequeno comprimento de coerência (10\AA).

Medidas de Efeito Josephson mostram que pares de Cooper com carga $2e$ aparecem no estado supercondutor. Verificou-se experimentalmente que a carga fundamental são os buracos. O número de buracos dos pares de Cooper em HTSC são bem menores que o número de elétrons nos supercondutores metálicos convencionais LTSC.

As fortes ligações covalentes responsáveis pelas estruturas planares, fazem com que haja uma ausência de elétrons livres no sistema. (NEVES, 2000).

Em óxidos supercondutores o efeito isotópico é suprimido com $\alpha \approx 0,2 - 0,05$.

2.3 COMPOSTOS BSCCO

O sistema cerâmico BSCCO pode ser representado pela série $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ e contém várias fases, para $n=1, 2$ ou 3 , que apresentam supercondutividade com temperatura crítica de 30K, 80-90K e 110K,

respectivamente. Este sistema também inclui outras fases supercondutoras para $n=4$ ($T_c \sim 95$ K) e $n=5$ ($T_c \sim 45$ K), que aparecem com muito menor frequência e cujas estabilidades não são completamente conhecidas, mas que podem ser obtidas como fases puras na forma de filmes finos ou em amostras multifásicas (STROBEL, 1992). Dentre estas fases se destaca a de $n=2$ que forma o composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, também chamada simplesmente de fase 2212 ou Bi2212, por possuir valor suficientemente alto de temperatura crítica, grande estabilidade e preparação relativamente mais fácil.

Óxidos supercondutores BSCCO podem ser fabricados na forma de monocristais, longas fitas, fios, filmes finos, “pellets” e barras. Monocristais de Bi2212 podem ser crescidos pelo método “traveling solvent floating zone”, método do fluxo KCl, método vertical Bridgman e método do auto-fluxo (FUNABIKI, 2003). Fitas Bi2212 podem ser preparadas através de método “dip-coating” (SHIMOYAMA, 1992a; SHIMOYAMA, 1993; TOMITA, 1994; KUMAKURA, 1992; SHIMOYAMA, 1992b), processamento por fusão e método “powder-in-tube” (SASAKA, 1994; CURSINO, 2004a).

2.3.1 PROCESSAMENTO E FABRICAÇÃO

No processamento por fusão, o condutor é aquecido até a temperatura máxima de processamento, T_{\max} , que é maior que T_p , a temperatura de decomposição peritética do Bi2212 ($\text{Bi2212} \leftrightarrow \text{Líquido} + \text{fases secundárias}$), e então é resfriado lentamente para formar Bi2212 via reação peritética reversa. O método “Powder-in-tube” (PIT) consiste na compactação de pó precursor de BSCCO (ou óxidos iniciais) em tubo de Ag que, após ser deformado mecanicamente até as dimensões finais, fator que auxilia na texturização do pó supercondutor (CURSINO, 2004a), será tratado termicamente para formação da microestrutura final da fase supercondutora. Este método permite a obtenção de longos comprimentos de fitas mono e multifilamentares e de condutores com seção redonda. A manutenção do condutor em T_{\max} no estado fundido pode eliminar grande parte da porosidade proveniente da compactação (RIKEL, 2001a). Um ponto importante a ser considerado durante a fabricação de fios e

fitas PIT é a liberação de H_2O , CO_2 e O_2 durante o tratamento térmico, formando bolhas ou túneis, que causam a degradação da corrente crítica. Dentre estes gases liberados pelo pó supercondutor, o H_2O é um dos que mais apresenta problemas devido ao fato de o óxido supercondutor ser altamente higroscópico. Em (CURSINO, 2004b) foi encontrado um método para eliminação de umidade para qualquer comprimento de fita.

Desgardin et al, (1999), fizeram um estudo de diversos tipos de texturização em *bulks* supercondutores baseados no composto $YBa_2Cu_3O_7$ (composto Y123), cujos métodos de processamento podem ser transpostos para $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ com algumas modificações. Alguns métodos de texturização têm sido estudados: texturização mecânica (sinterização-forjamento), texturização por aplicação de campo magnético e método de texturização por fusão (*melt-textured*) e métodos derivados. O processamento por sinterização-forjamento, onde utiliza-se tratamento térmico e pressão, já é rotineiramente utilizado para os compostos Bi2223, visto que estes compostos são mais difíceis de serem texturizados, mas já existem alguns estudos deste processo também para Bi2212 (CAILLARD, 2000).

É reconhecido nos últimos anos que o processamento por fusão magnética (PFM ou *Magnetic Melt Processing* –MMP), também conhecido como crescimento de cristal em campo magnético, é um método bastante eficiente para induzir texturização em supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica. No caso de existir alguma anisotropia na susceptibilidade magnética ao longo dos eixos cristalinos destes materiais, alguma texturização pode ser induzida quando estes supercondutores solidificam na presença de um campo magnético aplicado obtendo-se valores da ordem de $10^5 A/cm^2$ para amostras em forma de fitas com espessura em torno de 80 μm , medidas a campo nulo e a 4,2K (CHEN, 1999). Este método foi primeiramente aplicado com sucesso no desenvolvimento de texturização em amostras espessas de YBaCuO (RANGO, 1991). Este método tem sido aplicado recentemente na texturização de amostras cerâmicas à base de Bi (STASSEN, 1996, CHEN, 1999, FERREIRA, 1999). Pavard et al, (1999) obtiveram alta densidade de corrente crítica semelhante aos valores de condutores multifilamentares, 165 kA/cm^2 a 4K, em bulks Bi2212/MgO texturizados por solidificação em alto campo magnético e com forjamento a quente.

O processamento por fusão parcial é uma das técnicas mais utilizadas para o processamento de fios e fitas de Bi2212 texturizados. A fase Bi2212 funde incongruentemente, gerando um produto consistindo de fase líquida, da fase de menor temperatura crítica Bi2201 e de fases não supercondutoras. A fase supercondutora Bi2212 deve ser formada durante o resfriamento. Alguns problemas podem acontecer durante a formação da fase Bi2212, tal como o consumo incompleto das fases não supercondutoras durante o resfriamento, que formam fases remanescentes após a solidificação e impedem a conversão completa para a fase Bi2212 (ZHANG, 1993). A fusão incongruente e a solidificação peritética densificam a cerâmica (LANG, 1998) e alinham os grãos (texturização) (CURSINO, 2004a; CURSINO, 2004b).

2.3.2 FATORES RELEVANTES DO TRATAMENTO TÉRMICO QUE INTERFEREM NAS PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DO SISTEMA BSCCO

A natureza policristalina, o comprimento de coerência muito pequeno da fase Bi2212 e a alta anisotropia fazem com que métodos de texturização devam ser estudados para melhorarem a conectividade intergranular e o alinhamento dos grãos lamelares visto que métodos de sinterização tradicional são ineficientes para estes fins. São fatores importantes para a texturização todos os fatores envolvendo o tratamento térmico, como a rota de fusão parcial, atmosfera e a presença de prata.

2.3.2.1 ROTA DE FUSÃO PARCIAL

A rota da fusão parcial consiste em um tratamento térmico com um estágio em temperatura próxima da fusão da fase supercondutora, chamado de temperatura máxima T_{max} . Esta rota permite a obtenção de valores otimizados das propriedades supercondutoras. São fatores de relevância nesta rota: a quantidade

da fase líquida, o valor da temperatura máxima de fusão, o tempo de resfriamento, o tempo de sinterização, a atmosfera de tratamento térmico, dentre outros. A rota deve ser otimizada pelo conhecimento do diagrama de fases do material supercondutor. Lang et al (1998) fazem o alerta para o fator da temperatura máxima, em seu trabalho observou uma drástica queda da densidade de corrente crítica para amostras processadas com desvio da ordem de 5% da temperatura máxima ótima. Para a temperatura máxima de processamento abaixo da temperatura ótima houve uma redução na densidade de corrente crítica devido à insuficiência de fase líquida. A queda na densidade de corrente crítica em amostras processadas com temperatura máxima acima da temperatura ótima foi atribuída à ocorrência de regiões de reduzida espessura e homogeneidade, resultando em uma seção de transporte de corrente menor. Amostras com altos valores de temperatura máxima apresentaram muitas regiões com segundas fases, poros e desalinhamento dos grãos de Bi2212. O desalinhamento dos *platelets* de Bi2212 se deve provavelmente ao aparecimento de uma maior quantidade de fase livre de bismuto nestas amostras, devido à vaporização deste elemento durante o tratamento em altas temperaturas. Há a observação de que os mais altos valores da densidade de corrente crítica para máxima temperatura de processamento em fitas de Bi2212 foram obtidos em um intervalo de temperatura entre 875°C e 878°C. Neste trabalho foi dada ênfase especial sobre a influência da temperatura máxima na microestrutura final e desenvolvimento de fases durante o processamento de filmes finos de Bi2212 visando elucidar a dependência da densidade de corrente crítica com a temperatura máxima de processamento.

Yan (2002) também faz o alerta de que as propriedades das cerâmicas são sensíveis à mudança em sua microestrutura e é fortemente afetada pela temperatura de sinterização. Um ponto também de suma importância é o tempo de resfriamento. Nas referências (NEVES, 2000; NEVES, 2001; KASE, 1991), existem estudos sobre o efeito do resfriamento sobre a formação da fase Bi2212. Resfriamentos lentos do líquido para o estado sólido levam à transformação do Bi2201 de volta a Bi2212, havendo uma redução na quantidade de Bi2212 com o aumento da taxa de resfriamento. Não encontramos na literatura estudos significativos sobre a influência das taxas de resfriamento sobre a formação destas fases do sistema BSCCO. Em (CURSINO, 2004a; RODRIGUES, 2004)

encontram-se as influências das taxas de resfriamento entre a temperatura máxima de processamento da amostra durante a fusão, 890°C, a temperatura de recozimento, 830°C, e sua influência com a adição de 0, 10 e 20% peso Ag.

2.3.2.2. ATMOSFERA DURANTE O TRATAMENTO TÉRMICO E SUA INFLUÊNCIA NA TEMPERATURA CRÍTICA

A atmosfera na rota de fusão parcial também representa um fator crucial durante os tratamentos térmicos visto que ela influencia a microestrutura e as características supercondutoras. Foi verificado por Fujii (2001) e Fujii (1997) que a pressão de oxigênio durante o tratamento térmico é um dos mais importantes parâmetros na otimização das propriedades supercondutoras. A alta pressão de oxigênio durante o tratamento foi efetivo no aumento de J_c e Fujii (1997) encontrou que a baixa pressão de oxigênio resultou em acoplamento fraco entre os grãos. Entretanto, Funahashi et al, (1997) obtiveram, através de baixa pressão de oxigênio e com fluxo de nitrogênio, excelente valor de J_c ($3,0 \times 10^5$ A/cm² a 0T e 4,2K) para fitas tratadas termicamente. Foi utilizado em seus trabalhos a propriedade de que o óxido Bi2212 diminui seu ponto de fusão com o aumento da pressão de oxigênio durante o tratamento térmico. Sob baixa pressão de oxigênio, através de fluxo de N₂, alguns trabalhos Rubin (1992) e Li (1991) e Triscone (1995) têm confirmado que o composto BSCCO é instável acima de 800°C.

O conteúdo de oxigênio na amostra depois do tratamento térmico é um dos principais fatores que influenciam a temperatura crítica. A temperatura crítica da fase Bi2212 varia entre 60 e 94K (HORICHI, 1996), e depende claramente da composição química da fase.

A temperatura crítica é dependente do processamento da amostra, em particular a temperatura de recozimento e as taxas de resfriamento (TARASCON, 1988). Neves (2001) observou que a temperatura crítica decresceu com o aumento da taxa de resfriamento. Em geral, temperaturas de recozimento mais altas produzem mais alta temperatura crítica e também aumenta o risco que um constituinte seja perdido, provavelmente Bi (TARASCON, 1988).

Diversos autores sugerem uma explicação para os diferentes valores de T_c . (ZHU, 1996) através de estudos em amostras da fase Bi2212 sugere que as mudanças na temperatura crítica são devidas às variações na estequiometria do oxigênio e concluiu que T_c depende fortemente da fração de oxigênio e que existe uma quantidade deste elemento que corresponde a um máximo T_c . Os valores de T_c e ΔT_c de monocristais indicam a distribuição de excesso da concentração de oxigênio e determinam a cinética do oxigênio na difusão (*in-diffusion* e *out-diffusion*). Segundo Zhu et al. (1996) a variação na supercondutividade é devido à *out-diffusion* do oxigênio e ela pode ser muito mais rápida no começo do recozimento. Majewski (2000b) menciona que o decréscimo da concentração de oxigênio deste composto ao longo do eixo c, com o aumento na concentração de cálcio e/ou bismuto em Bi2212, diminui a temperatura crítica. A razão para esta mudança é supostamente atribuída à variação na concentração de carga com a composição química do composto.

2.3.2.3. ADIÇÃO DE PRATA

Vários estudos do sistema BSCCO tem focado a dopagem com prata (CURSINO, 2004a; SANTOS, 2005; MAJEWSKI, 2000a) onde dentro de certas concentrações auxilia na texturização e nas propriedades supercondutoras. Devido ao fato de a fita supercondutora consistir de cerca de 80% de seu volume formado por prata e somente 20% de material cerâmico, o estudo da influência da prata no óxido é de suma importância. A prata foi escolhida por não mudar as propriedades do Bi2212:

- não deteriorar as propriedades do supercondutor Bi2212, em contraste com outros metais tais como Ni, Hastelloy-X, Pt ou materiais refratários (LANG, 1997; JONES, 1992). O interesse na prata em Bi2212 vem dos estudos de $YBa_2Cu_3O_7$ onde prata adicionada neste supercondutor mostrou-se ser inócua e menciona-se que existe uma possível exceção para amostras com chumbo;
- a prata não altera a rede cristalina de Bi2212 e não causa desvio na estequiometria de Bi2212 (JONES, 1992) além de não oxidar em altas temperaturas (LANG, 1997).

Além dos fatores supracitados podemos colocar como benefícios da adição de prata:

- Difusividade de oxigênio na prata é alta para temperaturas elevadas (LANG, 1997; MAJEWSKI, 1997);
- Fitas processadas com prata apresenta alta texturização com o eixo c dos grãos perpendiculares ao substrato; e registrou-se um aumento da densidade de corrente crítica para valores acima de 100 vezes para amostras com prata adicionada. Jones et al (1992) ressaltaram que tem sido observado que tanto a densidade de corrente crítica intergranular quanto a intragranular aumenta com baixa percentagem de prata e decrescem para mais altas concentrações. Em seu trabalho, Jones *et al.* observaram que as densidades de corrente crítica intergranular e intragranular aumentaram para adições de prata de até 3% peso, aproximadamente. Para adições maiores de prata, J_c decresceu.
- A prata abaixa a temperatura de fusão ($T_{solidus}$) de Bi2212 (LANG, 1997);
- A utilidade da prata possibilita a produção de fitas e fios através do processo *powder-in-tube*, com boa estabilidade mecânica (LANG, 1997);
- A prata não oxida em ar durante o processamento em alta temperatura (LANG, 1997);
- A prata melhora a densificação (WONG-NG, 1998);
- A prata melhora a morfologia das grãos (WONG-NG, 1998);
- A prata melhora a corrente crítica intergranular (WONG-NG, 1998);
- A prata acelera a formação das fases (WONG-NG, 1998). A prata causa uma aceleração da decomposição peritética da fase 2223 para temperaturas abaixo de 850°C (MAJEWSKI, 1997);
- A prata melhora o aprisionamento de fluxo (WONG-NG, 1998);

Estas propriedades fazem da prata o material mais usado nos compostos Bi-Sr-Ca-Cu-O, especialmente quando as amostras são preparadas com o processo de líquido assistido, como o da fusão parcial.

A mudança da dos componentes com a introdução da prata foi observado por Majewski et al (2000a). A solubilidade limite de Ca e Sr em Bi2212 parece não ser afetada pela prata. Entretanto, o máximo de solubilidade sólida de Sr é observado em temperaturas cerca de 20°C mais baixas do que aquelas encontradas no sistema livre de prata.

Segundo Kanai *et al.* (1994), a prata fica no estado líquido para a temperatura de fusão parcial de Bi2212. Prata líquida dissolve mais oxigênio do que prata sólida, acusando perda de oxigênio durante a fusão do pó supercondutor. A prata dissolvida no líquido em Bi2212 começa a se decompor. Em Lang (1997) têm-se uma explicação de que há uma perda menor de massa durante a fusão em amostras contendo prata devido ao fato de ela estar dissolvida como Ag^+ , ligando-se a íons de O^{2-} durante a fusão.

Jones *et al.* (1992) observaram que a prata pode ser adicionada na fase ou dissolvida de um substrato ou tubo, quando este é utilizado. A prata alterou os tamanhos dos grãos, tornando-os menores conforme a sua adição, distribuindo-se uniformemente na amostra e formando aglomerados entre os grãos adjacentes de Bi2212.

Adições de prata no supercondutor excedendo 2% em peso de prata abaixa T_{solidus} por 25 K na atmosfera de oxigênio puro (LANG, 1997).

A porcentagem em peso de prata C_{Ag} na amostra de BSCCO pode ser calculada pela expressão (WONG-NG, 1998)

$$C_{\text{Ag}} = W_{\text{Ag}} / (W_{\text{Ag}} + W_{\text{C}}) \times 100 \quad (2.1)$$

onde W_{Ag} é a massa de prata na amostra e W_{C} é a massa da cerâmica.

Cursino (2004a) estudou a influência da adição de 0, 10 e 20% em peso de Ag em fitas monofilamentares Ag/Bi2212 produzidas pelo método PIT. Estas amostras sofreram diferentes tratamentos térmicos a uma pressão de 1 atm de oxigênio. Também variou-se a taxa de resfriamento entre a temperatura máxima de processamento, que foi de 890°C à temperatura de recozimento isotérmico de 830°C e onde as taxas de resfriamento foram de 1h, 12h e *quenching*. Verificou-se que em todos os tratamentos a adição de 20% em peso de Ag depreciou a conectividade entre os grãos, através da depreciação de J_c (CAILLARD, 2000). A ausência de prata beneficiou o tratamento com resfriamento de 1 hora e a dopagem de 10% em peso de prata beneficiou o tratamento com resfriamento de 12 horas. Portanto a quantidade de prata que otimiza uma determinada temperatura de tratamento térmico é dependente do tempo, embora muita prata degrade a densidade de corrente crítica, como já observado em (JONES, 1992; CURSINO, 2004a). A variação do valor da densidade de corrente crítica com a

aplicação de um campo magnético paralelo à superfície da fita e de acordo com diferentes dopagens de prata e resfriamento das amostras está mostrada na Figura 2.5. A amostra com dopagem de 10% em peso de prata e resfriamento de 12 horas apresentou um excelente valor de J_c da ordem de 10^5 A/cm² sem aplicação de campo magnético a 4,2 K.

A influência da prata na estabilidade das fases supercondutoras do sistema BSCCO foi analisada em vários trabalhos. Os autores concordam que a prata diminui a temperatura de fusão do óxido supercondutor mas discordam sobre em qual intervalo de composição isto ocorre. Majewski *et al.* (1997) realizaram estudos ao ar para até 50% em mol de prata. Com o aumento da concentração de prata a temperatura de fusão decresce de 895°C até 865°C. Medidas em MEV + EDS e difração de raios X mostram evidências de muitas transições neste intervalo de acordo com a concentração de prata. O intervalo de temperatura 862°C–865°C poderia ser correlacionado com o começo da fusão peritética de Bi2212. Abaixo desta temperatura, Bi2212 e prata estão em equilíbrio termodinâmico, provavelmente abaixo de cerca de 650°C, que é o limite de menor estabilidade de Bi2212. Lang *et al.* (1997) mostraram conteúdos excedendo 5% peso Ag não tem influência sobre a temperatura *solidus*. Estes fatos concordaram com Mac-Manus-Driscoll *et al.* (1994), que determinaram que a adição de 20% peso de Ag na fase Bi2212 não altera a estabilidade da fase supercondutora abaixo de 883°C e pressão parcial de oxigênio de $7,1 \times 10^{-2}$ atm.

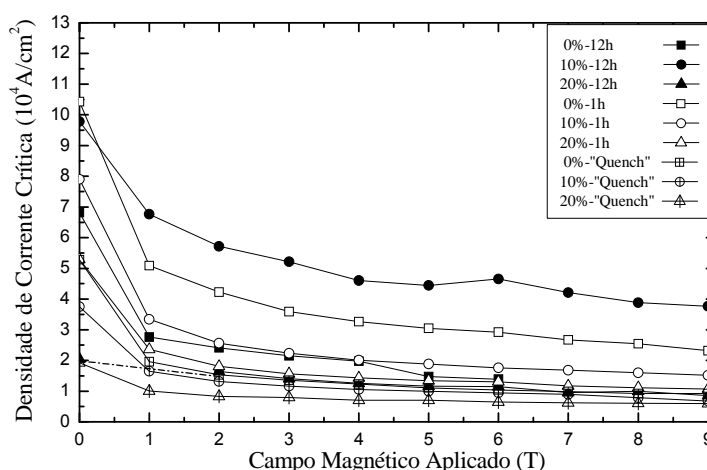


Figura 2.5 Densidade de corrente crítica versus campo magnético aplicado paralelamente à superfície de fitas Ag/Bi2212 ($J_c \times H$) para amostras tratadas termicamente (CURSINO, 2004a).

2.4 DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA

As aplicações em sistemas de potência dos supercondutores cerâmicos ou convencionais são definidas pelas densidades de corrente crítica J_c que os materiais conseguem conduzir.

Os óxidos supercondutores de alta temperatura que foram descobertos e mais estudados são: YBaCuO, ReBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaCuO e HgBaCaCuO. Os três primeiros são os sugeridos para aplicações com altas correntes (DESGARDIN, 1999).

Uma das maiores conquistas dos supercondutores de alta temperatura crítica é a possibilidade de se obter densidades de corrente crítica suficientemente altas para aplicações. O maior impedimento para esta meta é a natureza policristalina dos materiais cerâmicos (JONES, 1992).

Um estudo bastante completo de processamento eletromagnético e microestrutural, indica que o caminho da corrente em materiais granulares é tortuoso e definido por uma hierarquia de obstáculos (TSU, 2001). Intrinsecamente tem-se o pequeno comprimento de coerência, a estrutura cristalina de camadas altamente anisotrópicas, sensibilidade à dopagem e “*flux creep*” termicamente ativado (centros de aprisionamento fracos). Extrinsicamente, a supercondutividade pode ser depreciada ou localmente destruída por defeitos cristalinos que vão de defeitos pontuais a fraturas macroscópicas. Uma variedade de defeitos contribui para a definição do caminho percolativo da corrente através do policristal de materiais *High-T_c*. Contornos de grãos são geralmente identificados como pontos críticos devido às suas características de ligações fracas, constituindo Junções Josephson (TSU, 2001).

Podemos definir a corrente no material granular sob duas formas: intergranular e intragranular. A corrente intergranular define a capacidade de transporte de corrente do supercondutor granular. A densidade de corrente crítica para amostras sinterizadas é usualmente uma medida das ligações fracas entre os grãos, e uma função das condições de processamento. Igualmente importante é a corrente crítica intragranular – o máximo de corrente transportada pelos grãos individuais. O valor máximo da corrente crítica é a medida do máximo de transporte de corrente que poderá ser transportada em amostras idealmente

processadas, isto é, amostras sem ligações fracas (KASE, 1991). Alguns fatores, tais como microfaturas, variação local de porosidade e tensionamento térmico, fazem com que a medida da densidade de corrente intergranular varie em relação a diferentes partes da amostra e que haja uma irreprodutibilidade nos valores medidos (JONES, 1992).

Estudos realizados por Kase (1991) indicam que o aumento na concentração de prata ocasiona um decréscimo no tamanho dos grãos, aumentando o número de ligações fracas, causando um decréscimo na densidade de corrente crítica intergranular.

Sobre a depreciação da densidade de corrente crítica intergranular devido ao caráter anisotrópico do óxido supercondutor, mostra-se como solução o desenvolvimento de amostras texturizadas, ou seja, com grãos alinhados. São fatores importantes para o alinhamento dos grãos: resfriamento lento (KASE, 1991), camada fina de óxido (KASE, 1991) e a existência da prata (KASE, 1991; JONES, 1992); temperatura máxima de processamento, tempo de aquecimento e utilização de campo magnético (FERREIRA, 1999). Estes fatores aumentam o crescimento direcional, melhorando J_c .

Além dos fatores supra mencionados envolvendo fatores de texturização, um outro fator importante em relação à densidade de corrente crítica J_c , é a natureza essencialmente fraca dos centros de aprisionamento acima de 20 K, visto que a força de Lorentz para mover um fluxóide é dependente da temperatura (POOLE, 1995). Isto, sugere que a introdução de centros artificiais de aprisionamento possa ser estudada para melhorar o aprisionamento de fluxo e conseqüentemente aumentar o J_c , visto que os métodos de sinterização clássica não são eficientes para este fim.

Bi2212 exhibe características pobres de aprisionamento devido à sua alta anisotropia e ausência de centros de aprisionamento efetivos (MAKI, 2001). A aplicação de um campo magnético externo rapidamente vence estes centros não eficientes, fazendo com que os fluxóides se movam livremente nos planos de CuO_2 e, conseqüentemente, a rede de fluxóides seja fundida sobre uma grande porção do diagrama de fase H-T (MUSOLINO, 2003).

As forças de aprisionamento de fluxóides em geral não são bem entendidas nestes materiais e vários modelos e teorias foram propostos. Os defeitos cristalinos agem para a introdução de centros de aprisionamento de

fluxóides (FURUSAWA, 2003). Os fluxóides podem ser ancorados por: defeito pontuais, defeitos colunares, discordâncias helicoidais, vacâncias de oxigênio, superfícies de grãos, superfícies “twin boundary” (maclas) e regiões não supercondutoras intra ou intergranulares (POOLE, 1995).

As regiões não supercondutoras podem ser geradas por dopagem de elementos ou introdução de compostos que não reajam com Bi2212, ou reajam tendo como resultado segregações de outras fases. Deve-se estar atentos a estas possibilidades, pois as fases normais ou com propriedades distintas da matriz supercondutora agem como centros de aprisionamento e aumentam J_c quando distribuídas adequadamente, visto que a distribuição adequada dos centros de aprisionamento contribuem para altos J_c (POOLE, 1995) e também quando as estruturas podem ser comparadas ao comprimento de coerência do material supercondutor (RODRIGUES Jr., 2008). Devido ao fato das enormes dificuldades de termos estes dois fatores, distribuição adequada e tamanhos das fases diferentes da matriz supercondutora, podemos resumir que o sucesso desses defeitos dependem de um balanço entre o ganho no aprisionamento das linhas de fluxo e às perdas devido aos danos causados pelas alterações estruturais, microestruturais ou estequiométricas.

A intensidade do aprisionamento do fluxo magnético do material dita a intensidade da força de aprisionamento $F_p = J_c \times B$. Centros artificiais de aprisionamento são de fundamental importância para o aprisionamento do fluxo magnético, possibilitando o aumento dos valores de J_c e de outras propriedades supercondutoras, conforme veremos na próxima seção.

2.5 CENTROS DE APRISIONAMENTO DE FLUXO MAGNÉTICO EM SUPERCONDUTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA

As fases normais, ou com propriedades distintas da matriz supercondutora, possibilitam a geração de estruturas que podem aprisionar as linhas de fluxo magnético desde que sejam bem distribuídas e de tamanhos que sejam compatíveis com o comprimento de coerência, para não termos a depreciação ou até mesmo interrupção da supercorrente devido à quebra da interação fonônica.

Pode-se denominar os defeitos como extrínsecos e intrínsecos. Centros artificiais de aprisionamento e irradiação são responsáveis pelos defeitos extrínsecos. Tratamentos térmicos são responsáveis pelos defeitos intrínsecos, pois nenhum dopante é inserido na matriz supercondutora.

Os chamados *high-T_c*, como visto anteriormente, são extremamente sensíveis a todas as etapas do tratamento térmico e a reação peritética resulta em 10-20 % do seu volume em partículas de fases secundárias e Bi2201 (RICKEL, 2001). Defeitos como contornos dos grãos e variações nas composições da matriz supercondutora são responsáveis pelos acoplamentos fracos (*weak-links*). (LI, 2001) verificou que deficiências de oxigênio nas camadas Bi-O foram responsáveis pelo eficiente aprisionamento de fluxo.

Entretanto, os mecanismos que envolvem aprisionamento de fluxo magnético são mais estudados utilizando dopagens para criar centros de aprisionamento artificiais. O bombardeamento do material com íons pesados causa a inserção de defeitos colunares que mostraram-se eficientes como centros de aprisionamento (BANDYOPADHYAY, 1996; TERAÍ, 1997). Porém, esta técnica é inviável para aplicações em grande escala (TROCIEWITZ, 2002), fazendo-se necessário encontrar outros caminhos para a introdução de defeitos, tais como sobredopagem de oxigênio e adição de outros elementos e óxidos.

Muitos estudos têm sido realizados com dopagem de Pb na matriz Bi2212 (CHONG, 1997; MUSOLINO, 2003; SHIROMOYAMA, 2001; KINODA, 2003; ZANDBERGEN, 1999; SUGIMOTO, 2004; SASAKURA, 2001b). Encontra-se em estudos realizados por Chong *et al.* (CHONG, 1997) e Mussollino *et al.* (MUSOLINO, 2003) uma melhora no valor da densidade de corrente crítica devido à adição de Pb. No entanto, Shiromoyama (2001) obteve para monocristais Bi(Pb)2212 uma melhora na densidade de corrente crítica dentro dos grãos, J_c intragranular, mas J_c de transporte das fitas, J_c intergranular, não apresentou bons resultados, possivelmente devido ao pobre acoplamento intergranular do Bi2212 dopado. As propriedades magnéticas de amostras cerâmicas de $\text{Bi}_{2-2x}(\text{PbSn})_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ($x=0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,4$) mostraram que a dopagem com (Pb, Sn) introduziu novos sítios de aprisionamento, os quais foram particularmente significantes em altas temperaturas (LI, 2001).

Outra dopagem com bastante enfoque na literatura é o MgO (SASAKURA, 2001b; SHIROMOYAMA, 2001; FUJII, 2001; MARGULIES, 1996; CHRISTOVA,

2002). Encontra-se em trabalhos realizados por Sasakura *et al.* (2001b), Pavard *et al.* (1999) e Chistova *et al.* (2002) uma significativa melhora no aprisionamento de fluxo. Entretanto Shiromoyama (2001) e Sasakura (2001a) salientam os problemas ocasionados com o excesso desta dopagem com MgO.

É conhecido que terras raras substituem sítios de Sr e Ca em Bi2212 (MILLET, 1991; KAMBE, 1995; WAKATA, 1992), sendo que o sítio de substituição depende do tamanho iônico. Mochiku *et al* (2001) registraram o efeito da substituição de muitos elementos terras raras sobre o campo de irreversibilidade H_{irr} usando monocristais de Bi2212 crescidos ao ar com composição inicial $Bi_{2.1}Sr_{1.85}La_{0.05}CaCu_2O_y$ ou $Bi_{2.1}Sr_{1.9}Ca_{0.95}Ln_{0.05}Cu_2O_y$ (Ln=Y, Pr, Nd, La e Yb). Enquanto um decréscimo em H_{irr} foi observado para Nd e Yb, e um aumento foi observado para La, Y e Pr. Especialmente, La foi muito efetivo no aumento do campo de irreversibilidade (FUJII, 2001). Em geral, supercondutores de Bi2212 dopados com La são conhecidos por possuírem alta densidade de corrente crítica, sendo que a dopagem reduz a anisotropia (MAKI, 2001).

Foi verificado em Trociewitz (2002) a influência da adição de BaO₂, o qual reagiu com Bi2212, sobre a microestrutura e propriedades supercondutoras de Bi2212 obtendo-se precipitados micrométricos que, apesar de não promoverem aprisionamento diretamente, aumentaram o valor de J_c .

O efeito da dopagem de BeO sobre as propriedades de cristais Bi(Pb)2212 foram estudadas por Sasakura.(2001a) e verificou-se um aumento em J_c . Especialmente de 60 a 77K, sem campo aplicado, o J_c para amostras com adição de 10 % vol. BeO foi 10 vezes maior que para cristais não dopados.

Alguns autores estudaram a reação de alguns óxidos com o BSCCO. Entre estes trabalhos encontramos o de Kovác *et al.* (2002) que estudou a reatividade de alguns óxidos (SrCO₃, BaZrO₃, ZrO₂, Al₂O₃ e MgO) com óxido Bi2223 na forma de fitas. Os autores observaram que os óxidos reagiram com o BSCCO e influenciaram negativamente as propriedades das densidades críticas de corrente de transporte do supercondutor, afetando as transformações de fases e conectividade e crescimento dos grãos supercondutores. Os resultados com ZrO₂ indicaram que este óxido influenciou negativamente a difusão de oxigênio. Porém Wesolowski *et al.* (2005) estudando a reação de alguns óxidos (Al₂O₃, CeO₂, Y₂O, entre outros) com Bi2212 e prata, observaram para o ZrO₂ e CaZrO₃ que estes óxidos não reagem nem com o óxido supercondutor e nem com a prata.

Alguns trabalhos têm comparado os valores de J_c , determinados diretamente a partir da corrente de transporte, encontrando que normalmente são menores que aquelas determinadas indiretamente a partir da corrente de magnetização, deduzidas à partir de *loops* de histerese (modelo de Bean) (MUSOLINO, 2003). Em supercondutores de alta temperatura crítica isto deverá ser causado pela granulometria e contatos intergrãos, onde J_c é limitado pelos defeitos intergrãos e correntes de blindagem, em comparação às medidas de magnetização limitadas por efeitos intragranulares (POOLE, 1995).

Em MgB_2 , introdução de centros artificiais de aprisionamento foram estudados por Feng et al (2002), Senkowicz et al. (2005), Rodrigues Jr. (2008) dentre outros, com melhora no desempenho destes supercondutores para aplicações práticas. Vários elementos como carbono, alumínio, lítio, zinco, cobre, berílio, magnésio, nióbio, titânio, ferro, cobalto e níquel foram usados para dopar o MgB_2 , sendo que somente Zr teve influência no aumento do valor de T_c (RODRIGUES JR., 2008). Nos trabalhos de Zhao (2001) e Feng (2001) foi observado um aumento de J_c , sem campo aplicado, através da dopagem com Ti e Zr, respectivamente. Inserção de pós nanométricos de SiC e Y_2O_3 foram estudados em MgB_2 , respectivamente por (DOU, 2002) e (WANG, 2002), onde foi verificado uma melhora no J_c . Nanotubos de carbono e SiC foram utilizados como dopante no MgB_2 e notou-se uma melhora considerável na dependência de campo na densidade de corrente crítica e também nos valores de H_{c2} (YEOH, 2006).

Em YBCO encontramos trabalhos como o de Mozaffari (2008) que dopou o composto com Tb, onde análises em Raman revelaram que a substituição de Tb pelos sítios de Y foi restrita a baixas concentrações devido à formação de impurezas. A substituição por Tb também foi realizada em outros trabalhos, como os de McCall (1995); Gunasekaran (1993) e Staub (1994). Substituições de Pr foram estudadas por Akhavan (2002); Akhavan (2004) e Palles (2007).

Encontra-se que a dopagem também influencia os valores de temperatura crítica. (PADAM, 1997) cita os efeitos benéficos da incorporação de Pb na fase Bi2212 levando a melhorias em T_c . Em (SUN, 1999) foram apresentados monocristais de $Bi_2Sr_2Ca(Cu_{1-x}Mn_x)_2O_y$ crescidos pelo método de *self-flux*. A transição supercondutora decresceu dramaticamente com a dopagem com Mn, levando à supressão de T_c .

Microestruturalmente, as observações dos defeitos e texturização obtida pelos tratamentos térmicos podem ser realizadas via difração de raios-X, MEV, MET e EBSD. A análise em MET dá a oportunidade de ganhar compreensão do caminho da corrente em escala sub-micrométrica, incluindo espessuras dos grãos e ângulos dos contornos de grãos (GRINDATTO, 1997; ZHU, 1994; HENSEL, 1995; HOLESINGER, 2000). Em MET de alta resolução pode-se fazer a investigação na escala atômica e detectar uma eventual presença de fases ou domínios não supercondutores. Existem vários estudos aplicando MET em Bi2212 e Bi2223.

Nestes últimos anos as análises por EBSD tornaram-se mais acessíveis, sendo mais uma eficiente ferramenta para o fornecimento de informações essenciais sobre texturização, processos de crescimento e formação de fases e também sobre os fatores limitantes da densidade de corrente crítica para os supercondutores de alta T_c (KOBLSCHKA, 2003).

Porém os estudos em MET e EBSD tornam-se um pouco mais complicados em amostras cerâmicas e, devido a isto, os estudos em EBSD são bem limitados. Em relação aos compostos BSCCO encontramos um estudo muito limitado em fitas Bi2212.

Sobre a introdução dos defeitos via dopagem da matriz supercondutora, uma ferramenta importante de medida é realizada por medidas de magnetização, como descrito a seguir.

2.6. COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DOS SUPERCONDUTORES GRANULARES

A penetração dos fluxos magnéticos e a eficiência do aprisionamento dos fluxóides no supercondutor podem ser verificadas através de medidas de magnetização. Nos supercondutores ideais a penetração é reversível e não é útil para aplicações práticas (Figura 2.6a). Nos supercondutores com defeitos, a curva de magnetização assemelha-se aos materiais ferromagnéticos, Figura 2.6b (McELFRESH, 1994). Os defeitos ancoram as linhas de fluxo dentro do material supercondutor. A geometria da amostra tem influência na curva de magnetização,

influenciando na desmagnetização e irreversibilidade do fluxo magnético (NUNES, 2005). Na curva de magnetização, o valor máximo do módulo da magnetização acontece em H_{c1} e é nulo a partir de H_{c2} , devido ao estado normal. O valor em H_{c1} é máximo porque é o máximo valor de campo magnético que a amostra suporta sem que o campo H aplicado comece a penetrá-la (NUNES, 2005).

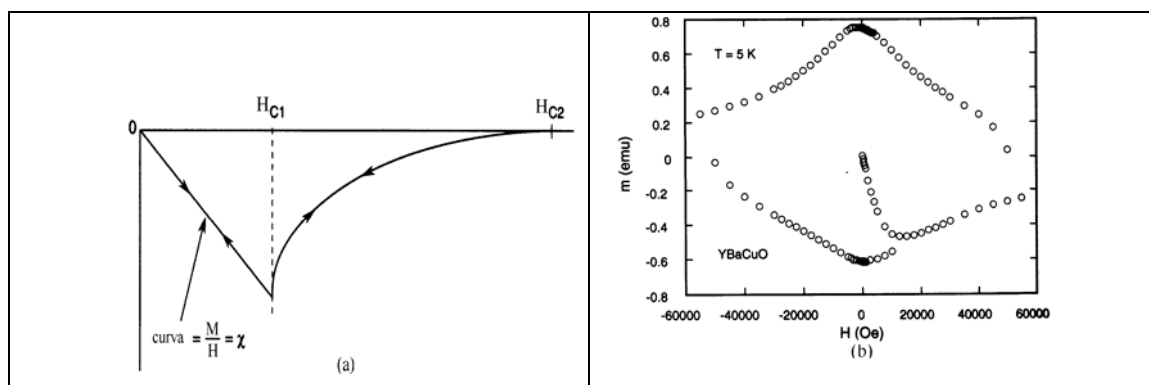


Figura 2.6 (a) Magnetização como função do campo magnético aplicado para um supercondutor ideal; (b) Magnetização como função do campo magnético aplicado para um supercondutor exibindo campo magnético irreversível associado com o aprisionamento de fluxo (McELFRESH, 1994).

Os centros de aprisionamento restringem o movimento das linhas de fluxo no interior do supercondutor, aumentando assim a densidade de corrente crítica. A intensidade de corrente que percorre o supercondutor pode ser determinada através dos *loops* de magnetização. A determinação é dada através de modelos de Estado Crítico (BEAN, 1964).

Vários modelos foram determinados para o estudo da penetração do fluxo magnético em materiais supercondutores. Estes modelos são tratados como modelos de estado crítico, sendo o modelo de Bean (1964) o mais conhecido. No modelo de Bean a densidade de corrente crítica depende somente do fator geométrico da amostra e do valor ΔM obtido da histerese magnética (POOLE, 1995). Uma fórmula geral para este modelo é dada através da expressão: $J_c = s \Delta M / d$, onde ΔM é a diferença de magnetização do *loop* em um determinado campo aplicado, s é uma constante dependente da forma da amostra e d é a largura ou o diâmetro da amostra (McELFRESH, 1994). Um outro modelo bastante utilizado é o modelo de Clem, onde é estimado que o fluxo penetra como “panquecas” em um supercondutor (CLEM, 1995). A coerência

tridimensional dos vórtices, segundo o modelo de Clem, pode ser perdida devido ao movimento das “panquecas” de vórtices nos planos supercondutores. Este modelo tem sido muito utilizado para estudar os efeitos da magnetização em cupratos supercondutores (NUNES, 2005).

Deve-se observar que a resposta da magnetização depende da posição da amostra em relação ao campo magnético aplicado. A Figura 2.7 apresenta os *loops* de magnetização para monocristais de Bi2212 quando o campo magnético é aplicado paralelo ao eixo c do Bi2212 (Figura 2.7a) e quando o campo é aplicado perpendicular a esse eixo (Figura 2.7b). Pode-se observar a diferença da resposta entre as duas direções de aplicação do campo em relação à amostra, observando-se que os valores de M são cerca de 20 vezes maiores quando o campo é aplicado paralelo ao eixo c.

A diferença na resposta da histerese em relação à orientação do campo pode ser atribuída às diferentes interações entre a supercorrente e o aprisionamento (*pinning*) intrínseco, para campo perpendicular ao eixo c, e panquecas de vórtices (*pancake*) para campo paralelo ao eixo c (KUNG, 1995). No sistema Bi2212 deve-se observar que este efeito é percebido em material texturizado (KUNG, 1995). Em alguns outros materiais, como em *bulks* policristalinos de Bi2223, não se conseguiu a distinção destes dois efeitos. A representação bidimensional de vórtices na forma de panquecas tem sido sugerida para descrever supercondutores BSCCO, na qual a dissipação no sistema está relacionada à componente perpendicular do campo magnético aos planos Cu-O (CLEM, 1991).

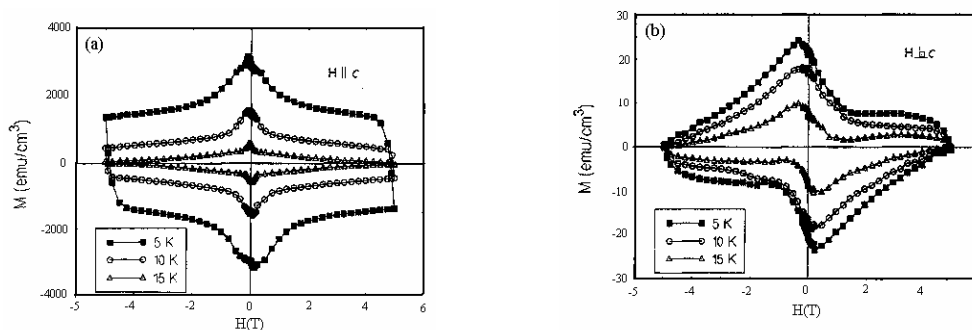


Figura 2.7 *Loops* de magnetização-histerese de monocristais de Bi2212 para (a) campo paralelo ao eixo c e (b) campo perpendicular ao eixo c (KUNG, 1995).

Supercondutores Tipo II não exibem um pronunciado Efeito Meissner, a expulsão completa do campo magnético de um supercondutor abaixo de sua temperatura crítica, se eles possuem eficiente aprisionamento de fluxo no estado misto (McELFRESH, 1994; GOLDFARB, 1991).

A condição granular dos supercondutores de alta T_c , e em alguns supercondutores de baixa T_c , fazem com que o acoplamento entre os grãos ou filamentos, respectivamente, tenham seus próprios valores de T_c , J_c , H_{c1} e H_{c2} para suportarem, respectivamente, seus valores críticos de temperatura, corrente e campo magnético aplicado. Portanto estes materiais exibem dois valores das propriedades supercondutoras: um intrínseco ao supercondutor e outro de acoplamento entre os grãos (GOLDFARB, 1991).

Através de medidas de T_c por susceptibilidade ac é possível determinar as temperaturas de transição intrínsecas e de acoplamento dos supercondutores granulares de alta temperatura crítica e avaliar a qualidade das amostras (GOLDFARB, 1991).

O Apêndice A apresenta uma extensa parte teórica referente à magnetização, visto que ela é uma das medidas de maior importância.

CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS PRECURSORES

Inicialmente as amostras de Bi2212 dopadas com zircônia foram preparadas utilizando-se pós estequiométricos de Bi2212 produzidos pela empresa Merck. Um segundo lote de amostras foi preparado utilizando-se pó de Bi2212 da Nexans com as composições nominais 2:2:1:2 e 2,16:1,98:0,88:1,97. A utilização de pó comercial procura evitar a introdução de parâmetros dependentes do processamento do material cerâmico, permitindo a análise de reprodutibilidade das amostras produzidas, e procura seguir as rotas normalmente utilizadas na produção de supercondutores de Bi2212. Isto possibilitará a análise comparativa da influência das dopagens e do aprisionamento de fluxo nas propriedades das amostras.

Seguindo resultados anteriores obtidos em CURSINO (2004a), foram feitas as adições de 0, 2 e 5% em peso de prata na fase Bi2212 visando definir sua influência no desenvolvimento de texturização e no mecanismo de formação de fases. Os pós de prata tiveram granulometria próxima daquela do Bi2212. O pó de prata foi obtido por doação da empresa Cennabras.

Estudamos a influência da adição de pó de zircônia e zirconato de cálcio nas propriedades da matriz de Bi2212 e com a prata, determinando a formação e tamanho de precipitados e sua influência como geradores de centros de aprisionamento. Os pós cerâmicos foram adicionados diretamente na fase Bi2212. As concentrações de zircônia e zirconato de cálcio não foram elevadas devido à possibilidade de destruição da fase supercondutora.

A zircônia foi produzida pela técnica *sol-gel*, pelo Prof. Sebastião Ribeiro do Grupo de Cerâmica do EEL-USP LORENA, e objetivou obter alta homogeneidade e pequenos tamanhos de partículas. Ao fazer a mistura com Bi2212, e após os tratamentos térmicos de reação e texturização da fase supercondutora, esperou-se que as partículas nanométricas funcionassem como efetivos centros de aprisionamento de fluxo magnético. Também foi utilizado pó comercial de zircônia

nanométrica da empresa Tosoh, cedido gentilmente pelo Professor Dr. Claudinei dos Santos do EEL-USP Lorena. O zirconato de cálcio, comercial, foi obtido da empresa AlfaAesar.

Os resultados obtidos da etapa de análise de amostras na forma de pastilhas (*bulk*) foram utilizados para a confecção das amostras na forma de fitas supercondutoras de Ag/Bi2212 com dopagem.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS

O comportamento de fusão do óxido supercondutor dopado com ZrO_2 foi analisado via DTA (*Differential Thermal Analysis*) nas atmosferas de oxigênio puro, ar e nitrogênio puro a serem utilizadas durante os tratamentos térmicos. Esta análise possibilitou a definição das temperaturas máximas de tratamentos térmicos quando utilizando cada uma destas atmosferas.

As amostras foram analisadas via difração de raios X, que também auxiliou na análise microestrutural, em conjunto com as análises em MEV.

3.3. PREPARAÇÃO DOS *BULK*S DE Ag/Bi2212/ZrO₂ OU Ag/Bi2212/CaZrO₃

Os *bulks* de Bi2212 foram preparados utilizando-se pós-estequiométricos da fase Bi2212 produzidos pelas empresas Merck ou Nexans. O pó da fase Bi2212 dopado foi prensado em pastilhas de 10 mm de diâmetro e 5 mm de espessura sob pressão de 250 MPa (9200 psi), em uma prensa uniaxial tipo SCHUMS – Mex PH515T, utilizando-se uma matriz de aço temperado.

As amostras prensadas foram colocadas em cadinhos de alumina (Al_2O_3) e foram tratadas termicamente em um forno horizontal. O forno utilizado foi construído no EEL-USP.

3.4 PREPARAÇÃO DAS FITAS DE Ag/Bi₂212/ZrO₂ OU Ag/Bi₂212/CaZrO₃ MONOFILAMENTARES

As fitas foram obtidas através do método *powder-in-tube* (PIT) com embutimento do pó cerâmico estequiométrico de Bi₂212 com dopagem em tubo de Ag, seguindo-se as etapas de deformação mecânica e de tratamento térmico. Este procedimento seguiu aquele já desenvolvido em trabalhos anteriores (CURSINO, 2004a, 2004b).

A preparação das fitas foi dividida em três partes, a saber: preparação do tubo de prata, empacotamento dos pós de Ag/Bi₂212/ZrO₂ ou de Ag/Bi₂212/CaZrO₃, e deformação mecânica a frio. Na Figura 3.1 é mostrado o esquema de processamento do material até a obtenção das fitas de Ag/Bi₂212.

3.4.1 PREPARAÇÃO DOS TUBOS DE Ag

O tubo de prata pura foi cortado próximo de 60 mm de comprimento. Sofreu limpeza com ultrassom em etanol por aproximadamente 30 minutos, sendo depois decapado em HNO₃ por aproximadamente um minuto, enxaguado com água deionizada, e limpo novamente no ultrassom em etanol por 30 minutos. Uma das extremidades foi fechada com ponteira de cobre com aproximadamente 3 mm de diâmetro, sendo feito o fechamento por laminação somente desta ponta no laminador de fios. O tubo com a ponteira foi pesado e depois permaneceu por um tempo na estufa em temperatura de 200°C para eliminação do excesso de umidade. Este procedimento já foi utilizado com sucesso em Cursino (2004c, 2005a).

3.4.2 EMPACOTAMENTO DO ÓXIDO SUPERCONDUTOR DE Bi2212

O pó estequiométrico de Bi2212 com mistura de dopagens permaneceu em estufa com temperatura de aproximadamente 200°C por cerca de 1 hora, para depois ser cuidadosamente compactado no tubo de prata preparado na etapa anterior usando-se espátula de prata. Foi deixado um espaço para a outra ponteira de cobre. Depois de empacotado o pó, o tubo foi pesado para verificar a massa do compósito supercondutor no interior deste.

Colocou-se o tubo de Ag + Bi2212 em barquinha de alumina e o conjunto foi colocado em tubo de quartzo fechado em um dos lados, selando-se o lado aberto do tubo com sistema de fluxo de gás. Para desumidificação o compósito foi aquecido em fluxo de oxigênio puro a 700°C durante 18 horas, subindo lentamente a temperatura (aproximadamente 1°C/min) à partir da temperatura ambiente. A temperatura também foi abaixada lentamente, com a mesma taxa, de 700°C para a temperatura ambiente. Retirando-se o compósito do forno, foi rapidamente selada a extremidade aberta do tubo de prata com ponteira de cobre, laminando-se a ponta, evitando-se assim contaminações e retorno de umidade.

3.4.3 DEFORMAÇÃO A FRIO (FORJAMENTO ROTATIVO E LAMINAÇÃO)

A etapa de deformação mecânica a frio consistiu de duas partes: forjamento rotativo e laminação.

O forjamento rotativo foi realizado utilizando-se as matrizes de 4,9 mm até 2,3 mm com redução de cerca de 10% em área entre os passos. Em seguida foi realizada deformação em laminador motorizado de rolos paralelos, devendo-se os rolos, limpos com etanol, serem aproximados a cada passe de deformação, girando-se estes meia volta a cada passe, findando-se esta etapa quando a fita atingia em torno de 150 µm de espessura.

As extremidades das fitas foram cortadas devido às ponteiros de cobre, seguindo-se o procedimento de cortar as extremidades a cada 10cm, verificando-

se a qualidade e distribuição de fases na face cortada. As fitas finalmente foram guardadas em dessecadores para evitar contaminação com umidade.

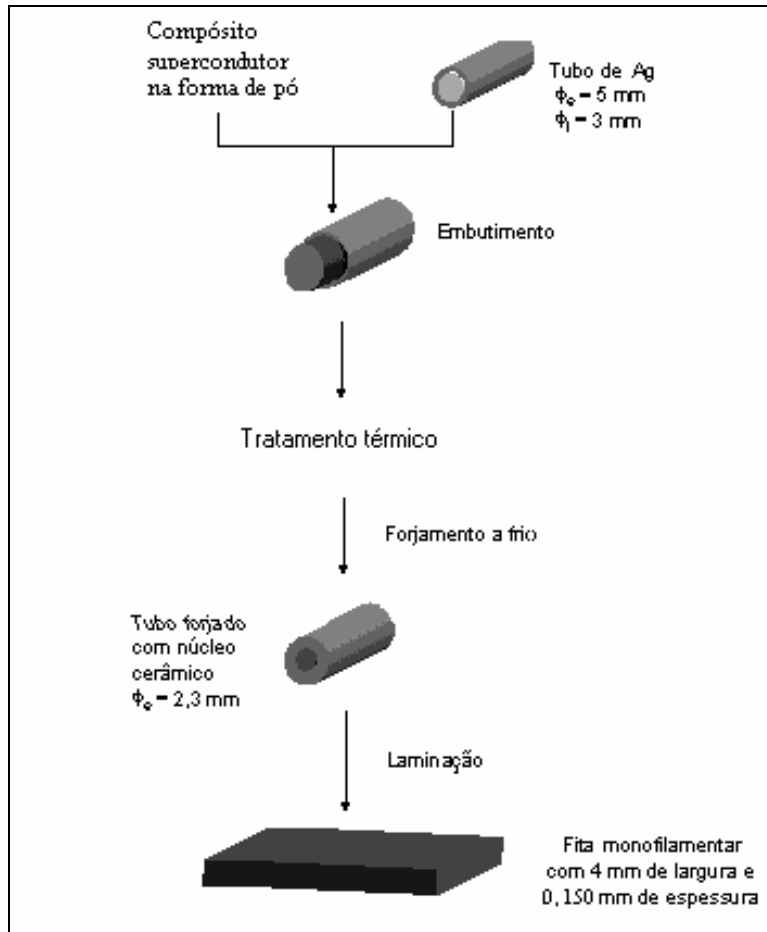


Figura 3.1 Procedimento de obtenção das fitas monofilamentares de Ag/Bi2212.

3.5. TRATAMENTOS TÉRMICOS DE TEXTURIZAÇÃO DA FASE SUPERCONDUTORA DE Bi2212

Os *bulks* e as amostras das fitas de Ag/Bi2212 monofilamentares foram colocadas em cadinhos de alumina, com uma camada de CaZrO_3 em seu fundo para evitar possíveis reações das amostras com o cadinho, e foram tratadas termicamente em forno tubular.

O perfil de tratamento térmico dos *bulks* seguiu aquele apresentado na Figura 3.2, sendo que podem ser definidos alguns estágios:

1. Estágio de fusão parcial das amostras

1.a. Fusão de amostras na temperatura de 890°C por 30 minutos (homogeneização da fase líquida) em fluxo de O₂ com pressão de 1atm. De acordo com RIKEL (2001a); BIGANSOLLI (2004), tempos muito longos de permanência no estado fundido levam à formação acentuada de Bi2201, dificultando sua transformação de volta para Bi2212. É aconselhável que este tempo seja inferior a 4 horas.

1.b. Fusão de amostras em temperaturas ao redor de 870°C em ar. Estas amostras possibilitaram a comparação direta com as amostras tratadas em fluxo de oxigênio puro obtidas anteriormente (CURSINO, 2004a). O resfriamento das amostras foi realizado também em fluxo de oxigênio.

Estas temperaturas de fusão foram verificadas através de DTA. Os DTAs destes itens foram executados pelo Professor Dr. Marcelo Neves, UFRRJ.

2. Estágio de resfriamento até 830°C abaixo da temperatura de fusão da amostra, em fluxo de oxigênio em 20, 12 e 6 horas (taxa de resfriamento de 3°C/h, 5°C/h e 10°C/h, respectivamente) seguido do resfriamento até temperatura ambiente.

3. Estágio de resfriamento de 830°C à temperatura ambiente ocorreu sob três formas para cada amostra: seguindo-se o resfriamento do forno, resfriamento em 2 horas e *quenching* em ar (taxa de resfriamento de 400°C/h e 800°C/h, respectivamente). Estas taxas de resfriamento permitiram a análise das propriedades supercondutoras das amostras na presença da dopagem com Ag e com ZrO₂ e/ou CaZrO₃.

A mudança de atmosfera nos itens 1a e 1b e o resfriamento da amostra do item 3, servem para abaixar o conteúdo de oxigênio nas amostras durante o tratamento térmico para, assim, tentar melhorar as propriedades supercondutoras e abaixar a temperatura de fusão para evitar a presença de fases espúrias. Estes tratamentos foram escolhidos em concordância com a pesquisa contida neste

trabalho e visto que a literatura nos diz que existe uma concentração ótima de oxigênio para se obter valores otimizados de temperatura crítica, como foi observado em estudos realizados por Kambe (1997).

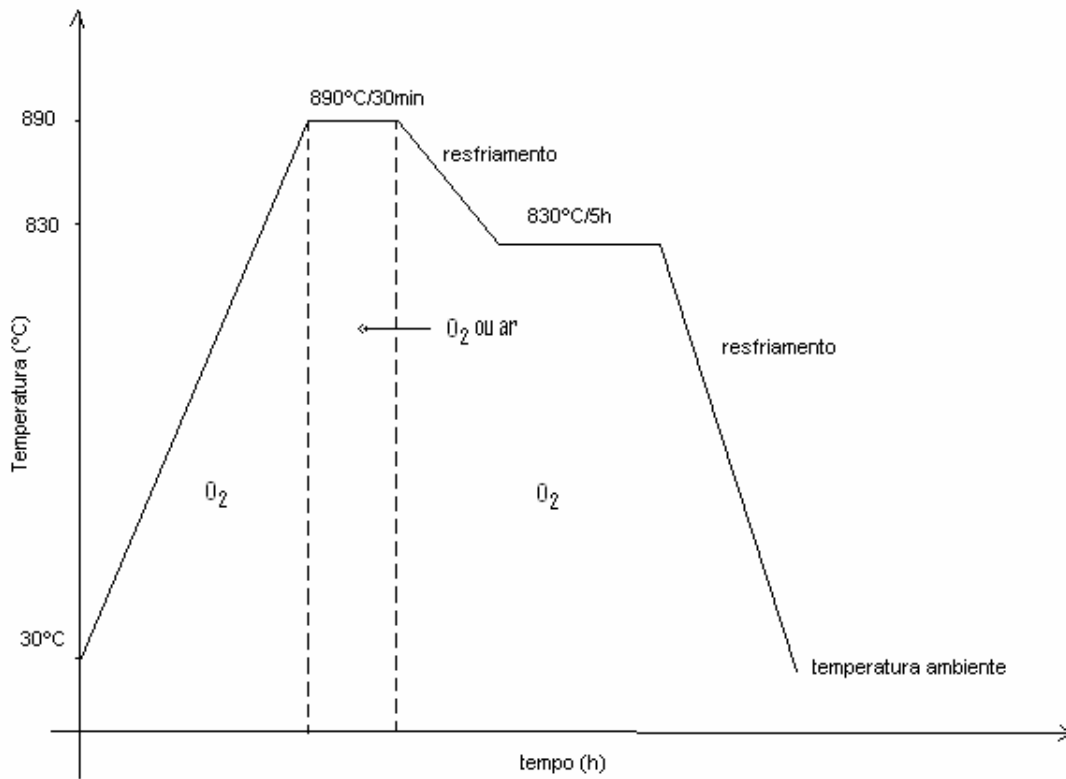


Figura 3.2 Perfil de tratamento térmico genérico utilizado para o processamento das amostras *bulks* e fitas de Ag/Bi2212/ZrO_2 e Ag/Bi2212/CaZrO_3 .

Os tratamentos térmicos das fitas foram baseados nos melhores resultados obtidos em *bulks*. Devido a estes resultados, apresentados no item 4.1.1.3, foram produzidas fitas com fusão de amostras na temperatura de 890°C por 1 hora), em fluxo de O_2 com pressão de 1atm e com taxa de resfriamento de 5°C/h , com resfriamento final de 800°C/h .

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS

3.6.1 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

A caracterização microestrutural das amostras é um dos pontos de grande interesse no presente trabalho e visa a determinação da morfologia das lamelas, homogeneidade das amostras, composição e distribuição das fases geradas pelos tratamentos térmicos e dopantes.

Esta caracterização será realizada através das metodologias:

3.6.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) DAS SUPERFÍCIES DAS AMOSTRAS

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um sistema Rich-Seifert existente no EEL-USP, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ e fazendo-se a varredura de raios X com ângulo 2θ variando de 10° a 70° . Os tempos de coleta por ponto para os difratogramas referentes à caracterização dos óxidos utilizados nas amostras (Seção 4.4.1) e em fitas foram de 2 segundos e os restantes DRXs tiveram coleta de 1 segundo. O intervalo de ângulos inclui todas as reflexões de interesse, incluindo os picos de prata. Esta análise possibilitou a definição do grau de orientação cristalográfica das amostras, dependendo das condições de preparação.

Os difratogramas foram analisados utilizando-se método de Rietveld e simulação de difratogramas. Esta análise permitiu as determinações das composições das amostras (com as limitações da técnica de raios X), determinação dos parâmetros de rede cristalina e tamanho médio das partículas. A determinação dos parâmetros de rede cristalina do óxido supercondutor foi feito depois de dopado e tratado termicamente para verificar se houveram alterações na estrutura cristalina. O tamanho médio das partículas foi verificado para os dopantes.

3.6.1.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Foram feitas as análises de amostras polidas e de amostras fraturadas das secções transversais das fitas de Ag/Bi2212. Esta análise teve como finalidade a análise do grau de texturização das amostras e as diferenças de fases presentes nas amostras depois dos tratamentos térmicos. As amostras fraturadas apresentaram as estruturas convencionais lamelares porém revelaram-se como insatisfatórias para análise das fases e microestruturas, levando-nos a reformular as análises utilizando amostras polidas. A utilização de EDS possibilitou a análise composicional das amostras em pequena escala levando-nos à análise de homogeneidade das amostras. As amostras que foram polidas sofreram os seguintes procedimentos:

- 1) embutimento de resina quente sem amostra (Figura 3.3a);
- 2) resina foi cortada em secções transversais em Isomet 1000 Buehler (Figura 3.3b);
- 3) amostra de fita supercondutora de Bi2212 foi ensanduichada entre duas secções de resina já cortadas e foram prensadas novamente com resina a quente para colar as amostras na resina que foi cortada transversalmente (Figura 3.3c);
- 4) o sistema resina-fita foi polido em politriz com lixas de grana 500 até 2000 usando-se etanol e sílica coloidal.

Foi utilizado o esquema acima para evitar que as amostras em forma de fita amassassem durante o embutimento.

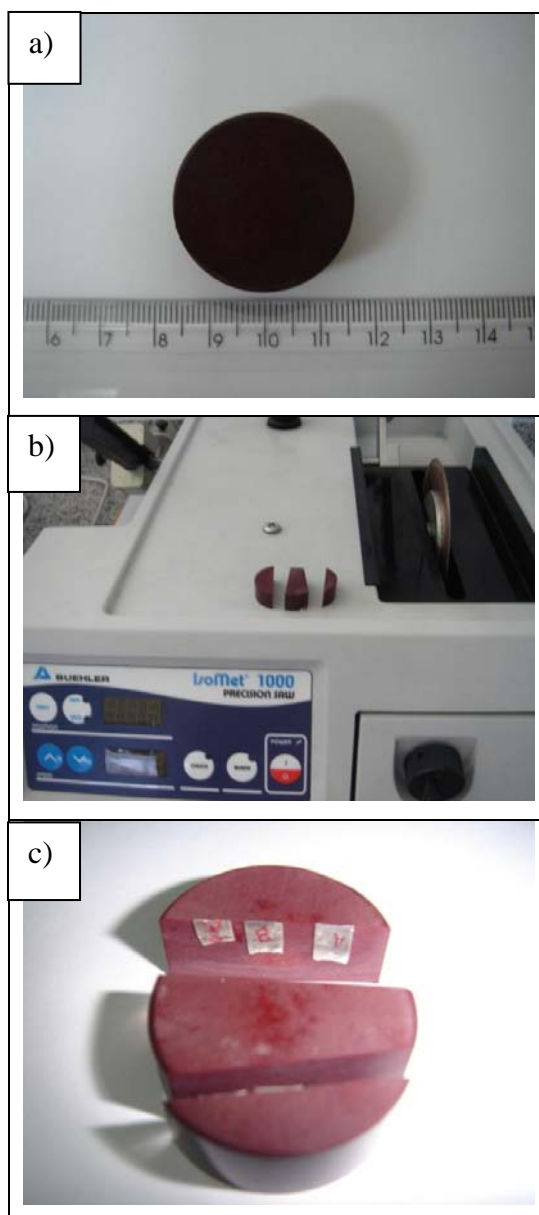


Figura 3.3 a) Embutimento de resina quente sem amostra; b) corte da resina embutida em Isomet; c) colagem das amostras na resina cortada.

3.6.1.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Esta caracterização possibilitou a determinação da morfologia das lamelas supercondutoras e a presença de dopante no interior ou exterior das lamelas por visualização de diferenças de contraste das lamelas.

Um estudo teórico desta metodologia está disposto no Apêndice B deste trabalho.

3.6.2. CARACTERIZAÇÃO SUPERCONDUTORA DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS

A caracterização supercondutora foi de suma importância para gerar informações quanto à qualidade das amostras produzidas e verificação do cumprimento dos objetivos do presente trabalho, que é a verificação da eficiência dos centros artificiais de aprisionamento (CAAs) nas propriedades supercondutoras e sobre as dificuldades de criação destes CAAs, acrescentando dados novos à literatura.

A caracterização supercondutora envolveu:

3.6.2.1. CARACTERIZAÇÃO DA TEMPERATURA CRÍTICA (T_c) E RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Através destas medidas experimentais é possível determinar a formação da fase Bi2212, a homogeneidade da mesma e sua qualidade quanto às propriedades supercondutoras.

Estas medidas foram realizadas no EEL-USP usando o método chamado de “método de quatro pontas” no qual quatro fios são conectados na amostra, sendo dois para transportar a corrente elétrica de teste e os outros dois para leitura do sinal de tensão gerado na amostra durante a transição supercondutor-normal. O sistema utilizado foi desenvolvido na Instituição e as caracterizações foram executadas em *bulks*.

Durante as medidas experimentais foi variada a temperatura da amostra imersa em nitrogênio líquido. Não foram executadas medidas em hélio líquido devido às dificuldades econômicas.

3.6.2.2. CARACTERIZAÇÃO DE DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA POR TRANSPORTE (J_c)

A caracterização das propriedades de transporte (densidade de corrente crítica) possibilita a análise do aprisionamento de fluxo magnético agindo nas amostras, após introdução das partículas de zircônia e prata, através da passagem de corrente elétrica.

As amostras de fitas Ag/Bi2212 fabricadas com pós produzidos pela Merck foram caracterizadas com o campo magnético aplicado H_A perpendicular às superfícies das fitas. Não foi possível a caracterização das amostras com pó produzido pela Nexans devido ao alto custo das medidas.

As medidas de corrente crítica foram feitas à temperatura de 4,2 K, em banho de hélio líquido, variando-se o campo magnético aplicado até 9 T e utilizando-se do método das quatro pontas. O equipamento utilizado foi o pertencente ao EEL-USP e outro pertencente ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Campus de São Paulo. A Figura 3.4 mostra uma representação esquemática do sistema de medidas utilizado. O equipamento possui sistema com câmara de temperatura variável, modelo Maglab EXA da Oxford Instruments pertencente a EEL-USP.

O procedimento experimental seguiu a seqüência: as medidas de J_c foram feitas em 4,2 K, em banho de hélio líquido. Inseriu-se o suporte de amostras com a amostra soldada, o campo magnético aplicado foi fixado a um determinado valor e em seguida foi variada a corrente na amostra até que ocorresse a transição supercondutor-normal. Os dados de corrente e tensão na amostra foram simultaneamente enviados para um sistema de aquisição de dados e armazenados em um microcomputador. Para cada campo foi determinado a I_c .

Em seguida foram traçados os gráficos de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para todas as amostras. Os resultados de I_c seriam divididos pela área da secção transversal supercondutora e assim as curvas J_c versus H puderam ser obtidas. Porém as medidas de corrente crítica não apresentaram bons resultados e não foi possível colocar os gráficos no presente trabalho.

As medidas de corrente crítica foram feitas após as amostras passarem pelos tratamentos térmicos .

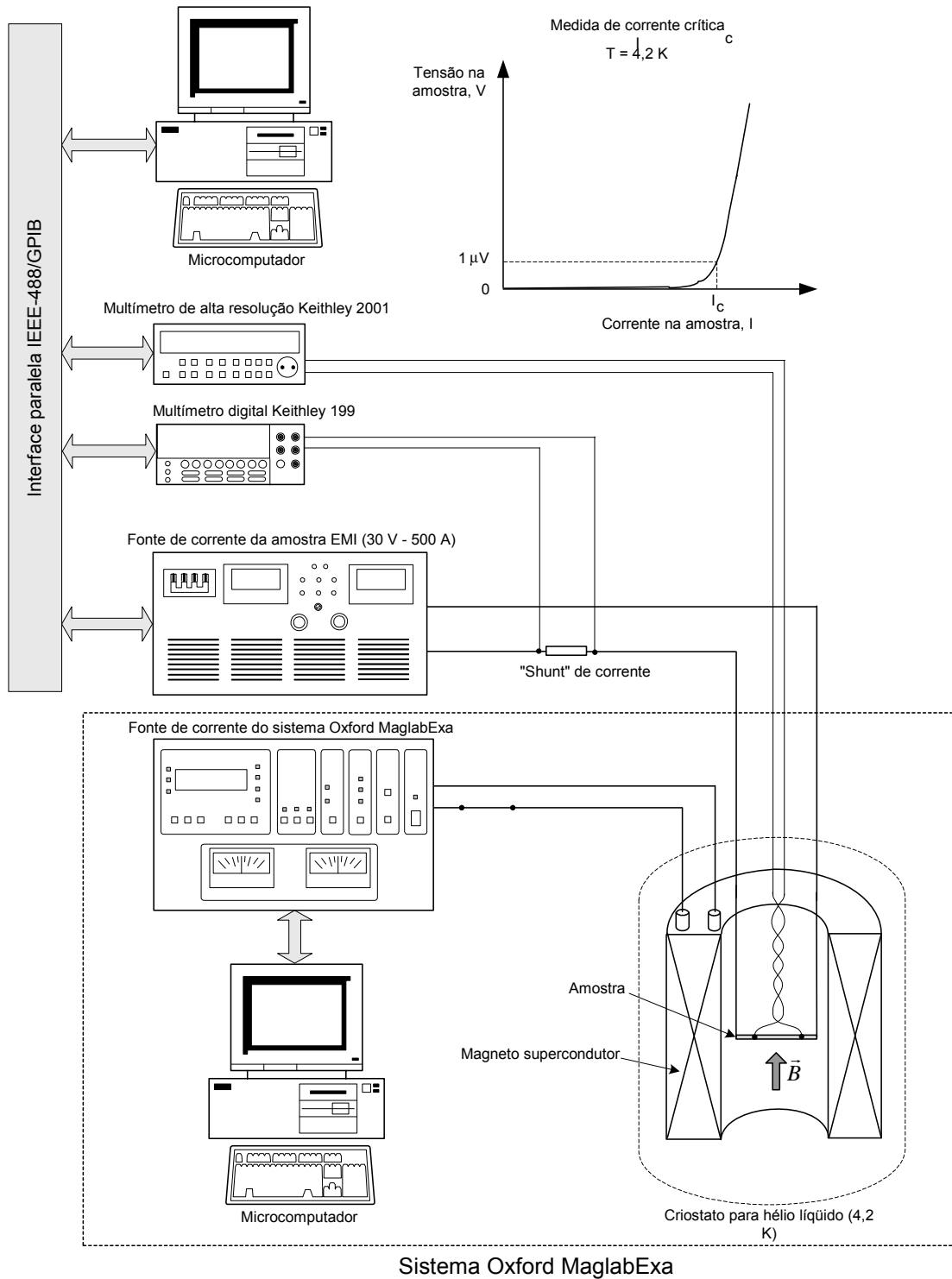


Figura 3.4 Representação esquemática do sistema de medidas de corrente crítica em campo magnético aplicado

3.6.2.3. MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

A caracterização supercondutora por magnetização envolveu medidas de magnetização DC versus temperatura e magnetização DC versus campo magnético.

As medidas de magnetização DC versus temperatura, com medidas no modo *Zero Field Cooled* (ZFC) permitiu a determinação magnética da temperatura de transição supercondutora.

Medidas de magnetização DC versus campo magnético foram executadas para verificação do *loop* supercondutor (histerese). Através destas medidas foi possível a verificação de $J_c(H,T)$. utilizando-se o modelo de Bean (BEAN, 1962). Segundo o modelo de Bean, existe um fator geométrico que deve ser considerado durante os cálculos de J_c . Este fator geométrico está no Apêndice A. À partir das medidas de $J_c(H,T)$ pôde-se determinar as forças de aprisionamento $F_p(H,T)$ e assim estabelecer comparações entre as diferentes amostras utilizadas neste trabalho.

Podemos dividir as amostras que foram medidas através de magnetização e o local de medidas em duas partes, descritas a seguir:

a) Amostras medidas na UFRJ:

Foram utilizadas amostras *bulks* na forma de disco com diâmetro d que foram preparadas por lixamento. As pastilhas utilizadas tinham diâmetro de aproximadamente 5 mm e 1 mm de espessura. Foram realizadas medidas a 4,2K em campo magnético que variou de 0 a 9T. As amostras analisadas foram dopadas com 0, 0,5 e 1% em peso de ZrO_2 .

Estas amostras foram medidas na UFRJ sob coordenação do professor Dr. Luis Ghivelder. Foram feitas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado. O campo magnético esteve perpendicularmente aplicado à superfície dos discos de $Bi2212/ZrO_2$. O equipamento utilizado foi um PPMS (*Physical Properties Measurement System*) da Quantum Design.

b) Medidas realizadas na Universidade del País Vasco, Bilbao, Espanha:

As amostras estavam na forma de fitas e *bulks*. Foram utilizadas amostras com secção retangular com secção $(b \times d)$ e comprimento l , onde $b > d$. As

amostras foram preparadas por corte e lixamento. Foram obtidos loops de magnetização ΔM_{DC} nas temperaturas de 5K, 10K e 20K com campo que variou de +12 a -12T paralelo à maior dimensão da amostra. O equipamento utilizado foi o PPMS-Quantum Design, apresentado na Figura 3.5. O professor responsável foi o Dr. José Sanz Garitaonandia.



Figura 3.5 Equipamento PPMS (Quantum Design) utilizado nas medidas de magnetização das amostras (Universidad del Pais Vasco, Espanha).

Durante as medidas de magnetização a amostra foi inserida no interior de uma bobina de detecção e esta foi posicionada no centro de um magneto supercondutor, por meio do qual foi aplicado um campo magnético dc à amostra. O momento magnético foi medido em função do campo dc deslocando-se a amostra com a bobina de detecção na região de campo magnético homogêneo. À medida que a amostra se movimentava, um sinal ac era gerado na bobina de detecção à uma frequência determinada pela oscilação da amostra. Este sinal de tensão é proporcional à variação temporal do momento magnético da amostra em função do campo magnético aplicado. O laço de histerese é construído aumentando-se o campo de valor zero até um valor máximo e deste ao campo zero novamente. A magnetização M é obtida dividindo-se o momento magnético pelo volume da amostra do supercondutor. As curvas foram obtidas para as amostras supercondutoras analisadas.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

Devido à natureza essencialmente fraca dos centros de aprisionamento com o aumento de temperatura e campo magnético, a inserção de centros artificiais de aprisionamento é necessária para melhorar o aprisionamento de fluxo. Neste tópico são apresentadas e discutidas as medidas de magnetização em *bulks* (cilíndricos e retangulares) e fitas das amostras produzidas.

A energia de dissipação devido ao movimento dos vórtices em compostos BSCCO é normalmente calculada usando medidas magnéticas. A explicação é dada segundo a literatura, onde a figura de panquecas bidimensionais de vórtices tem sido usada para descrever os compostos baseados em bismuto, no qual a dissipação neste sistema está predominantemente relacionada à componente do campo magnético perpendicular aos planos de CuO_2 (CLEM, 1991).

Usou-se a equação encontrada em Goldfarb (1985) para calcular a perda histerética em um supercondutor (W) gerada pela movimentação dos vórtices, que é dada por:

$$w = \mu_0 \int M \cdot dH \quad (4.1)$$

Para o cálculo foi utilizada a área $\int M \cdot dH$ obtida através do gráfico de magnetização versus campo magnético aplicado. As unidades utilizadas foram as do S.I..

O gráfico de magnetização versus campo magnético aplicado foi obtido através das medidas de momento magnético versus campo magnético aplicado. A magnetização é obtida dividindo-se o momento magnético pela área ou volume do supercondutor utilizado nas medidas. Os dados obtidos durante as medidas de magnetização, estavam originalmente em unidades CGS, transformadas em S.I.

Relacionou-se os valores de ΔM com a densidade de corrente através do modelo de Bean (BEAN, 1964), um dos modelos de Estado Crítico.

As conversões de unidades deste trabalho e fórmulas utilizadas no cálculo da densidade de corrente crítica obtidas através dos gráficos de magnetização para diferentes geometrias das amostras, estão no Apêndice A ao final do trabalho.

Para as geometrias utilizadas, foram relacionadas a histerese da magnetização para o cálculo da corrente crítica intragranular pelas seguintes equações:

- Amostra cilíndrica (*bulks*) com eixo paralelo ao campo aplicado: $(3\Delta M)/2a = J_c$, onde “a” é o raio do disco (cilindro).

- Amostra retangular (*bulks* e fitas) com seção transversal perpendicular ao campo magnético aplicado: $J_c = (\Delta M_{d0}/2) * 12b / (3bd - d^2)$, onde “b” e “d” são as dimensões da secção transversal.

Os valores de ΔM utilizados nas fórmulas foram obtidos como na Figura 4.1 (Edwards, 2003). O valor de ΔM foi calculado utilizando-se o programa Origin.

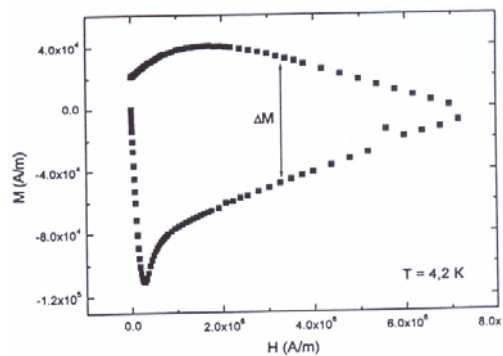


Figura 4.1- Semi-laço de magnetização onde é indicada a quantidade ΔM para um valor específico de campo magnético (Edwards, 2003).

A força de aprisionamento volumétrica, F_p , foi obtida através da multiplicação da densidade de corrente crítica pelo seu respectivo campo magnético.

4.1.1 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO EM *BULK*S DE Bi2212

4.1.1.1 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DC EM *BULK*S DOPADOS

Apresenta-se a seguir os resultados e discussões das medidas obtidas por magnetização para os *bulks* produzidos. O objetivo desta parte foi o de verificar e comparar os comportamentos da magnetização $M(T) \times H$ em *bulks* Bi2212 dopados.

Nas figuras 4.2-4.6, estão apresentados os *loops* de magnetização dc para as amostras de Bi2212 dopadas com óxidos (ZrO_2 , SiO_2 e $CaZrO_2$).

Os valores de densidade de corrente crítica foram colocados também na forma de tabelas e estão apresentados nas Tabelas 4.1 para Bi2212 dopado com ZrO_2 , IV.2 para amostras dopadas com SiO_2 , e IV.3 a IV.5 para amostras dopadas com $CaZrO_3$ medidas nas temperaturas de 5, 10 e 20K, respectivamente.

Depois dos tratamentos térmicos algumas amostras foram cortadas em formas retangulares e algumas poucas na formas de discos cilíndricos. As amostras retangulares tiveram dimensões b , d e ℓ onde $\ell > b > d$. As medidas de magnetização nas amostras retangulares foram executadas com campo paralelo à maior dimensão, ℓ . As amostras na forma de discos cilíndricos tinham diâmetros $2a$ e espessuras d , encontradas para cada amostra.

As medidas de magnetização dc em função do campo magnético aplicado apresentadas nos itens “a” das Figuras 4.2-4.5, revelaram aumento da histerese magnética com o aumento da dopagem com os óxidos, indicando que houve influência positiva da introdução dos centros artificiais de aprisionamento com a dopagem. Através do modelo de Bean (BEAN, 1964) verificou-se um aumento das densidades de corrente crítica para todas as amostras dopadas em comparação com a amostra sem dopagem. Conseqüentemente, os valores de força de aprisionamento ($F_p = J_c B$) aumentaram em todas as amostras com o aumento da dopagem.

A seguir são apresentados os resultados das medidas de magnetização para *bulks* Bi2212 (Merck) na forma de gráficos. Para a magnetização foram utilizadas amostras cilíndricas e foram utilizadas temperatura de 5K sob campo de 0-9T aplicado paralelamente ao eixo do cilindro. As medidas de magnetização dc

e densidades de corrente crítica utilizando-se o modelo de Bean estão apresentadas nas Figuras 4.2a e 4.2b, respectivamente. Os valores também encontram-se na Tabela IV.1

Na sequência temos medidas em *bulks* retangulares de Bi2212 (Nexans) dopados com 1 e 2 %peso ZrO₂ nanométrico (Tosoh). As amostras foram medidas em temperatura de 5K sob campo de 0-12T. O campo magnético foi aplicado paralelamente à maior dimensão da amostra. As medidas de magnetização dc, densidades de corrente crítica (modelo de Bean) e forças de aprisionamento estão apresentadas nas Figuras 4.3a, 4.3b e 4.3c, respectivamente. Na Tabela IV.2 estão dispostos os valores de densidades de corrente crítica.

Verifica-se nas medidas obtidas para as amostras de Bi2212 dopadas com ZrO₂ um aumento nas densidades de corrente crítica conforme o aumento da quantidade da dopagem. Pelos resultados obtidos para os distintos pós de Bi2212, verifica-se pelas amostras dopadas com 1%peso ZrO₂ que os resultados das densidades de corrente crítica sob campo magnético, estão muito próximos.

Na Figura 4.4 tem-se os resultados das medidas de magnetização dc para as amostras de Bi2212 (Merck) dopadas com 1,5 %peso de SiO₂. As medidas foram realizadas em amostras retangulares. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K sob campo magnético aplicado de 0-12T. As medidas de magnetização dc, densidades de corrente crítica (modelo de Bean) e força de aprisionamento estão apresentadas nas Figuras 4.4a, 4.4b e 4.4c, respectivamente, obtidas para amostras na forma de *bulks* retangulares de Bi2212 dopadas com 1,5 % peso de SiO₂. A dopagem com 1,5 % peso SiO₂ foi responsável por um sutil aumento da densidades de corrente crítica e forças de aprisionamento a 5K, quando comparadas com a amostra sem dopagem, que encontra-se na Figura 4.2. A 10K a força de aprisionamento aumentou até 4T e depois decresceu com o campo aplicado. Na temperatura de 20K percebem-se baixos valores da força de aprisionamento. Portanto percebe-se que esta dopagem não produziu centros artificiais de aprisionamentos efetivos sob aumento de temperatura e campo magnético

Comparando os valores de densidade de corrente crítica de *bulks* dopados com ZrO₂ e SiO₂ verifica-se que a dopagem com SiO₂ ofereceu um aumento no

aprisionamento das linhas de fluxo magnético. Porém, este efeito foi inferior ao conseguido com a dopagem de ZrO_2 .

Nas Figuras 4.5 (a-c) são apresentadas os *loops* da resposta da magnetização com o campo magnético aplicado para amostras supercondutoras de Bi2212 dopadas com 0,5, 1 e 1,5 % peso de $CaZrO_3$. Nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 estão colocados os valores das densidades de corrente crítica e forças de aprisionamento correspondentes aos gráficos das Figuras 4.6a e 4.6b.

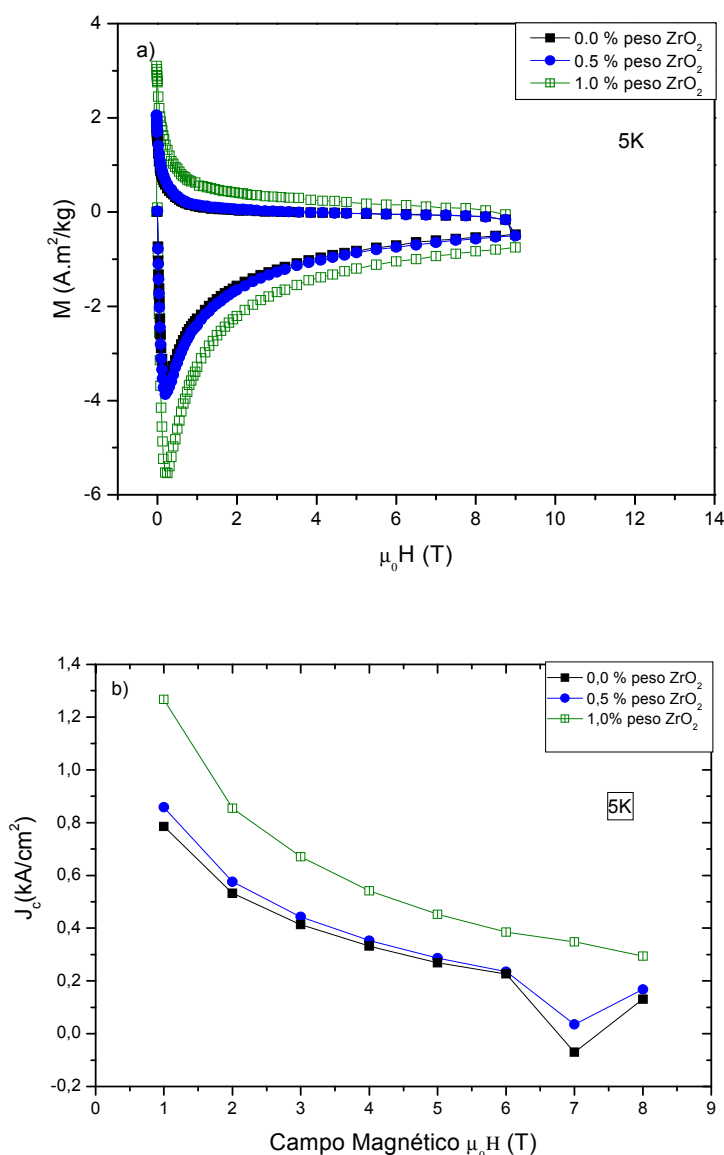


Figura 4.2

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado perpendicular à maior dimensão da amostra em forma de *bulk* cilíndrico de Bi2212 (Merck) dopado com 0, 0,5 e 1,0 %peso ZrO_2 nanométrico. A temperatura de medidas foi de 5K e o campo máximo foi de 9T. b) Curvas de densidades de corrente crítica versus campo magnético obtidas através do Modelo de Bean referente aos *loops* de magnetização do item “a”.

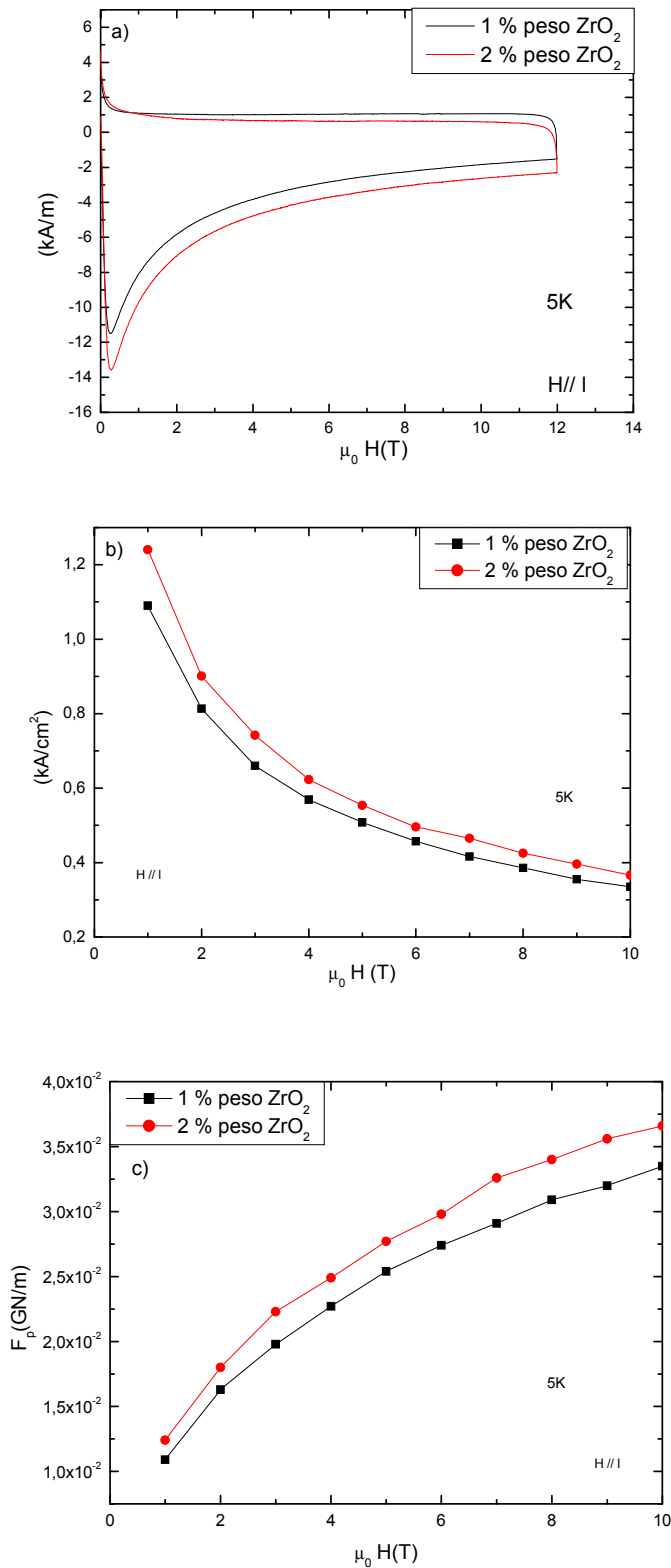


Figura 4.3

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de *bulk* retangular de dimensões b , d e ℓ ($\ell > b > d$) de Bi2212 (Nexans) dopado com 1 e 2 % em peso de ZrO₂. As temperaturas de medida foram de 5K e o campo máximo foi de 12T. Modelo de Bean aplicado às medidas obtidas no item “a” para b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético.

Tabela 4.1- Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 5K em *bulks* supercondutores de Bi2212 dopados com 0, 0,5 e 1 %peso ZrO₂ e pastilhas retangulares dopadas com 1 e 2 %peso ZrO₂.

Campo Magnético (T)	0 %peso ZrO₂ (Merck) (A/cm²)	0,5 %peso ZrO₂ (Merck) (A/cm²)	1 %peso ZrO₂ (Merck) (A/cm²)	1 %peso ZrO₂ (Nexans) (A/cm²)	2 %peso ZrO₂ (Nexans) (A/cm²)
1	778	847	1247	1234	1090
2	538	581	851	901	812
3	412	442	664	740	662
4	331	358	539	624	568
5	268	287	450	553	506
6	230	233	387	495	456
7			346	461	416
8	135	169	294	425	386
9				394	355
10				365	332

Tabela 4.2- Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 5K em *bulks* supercondutores de Bi2212 (Merck) dopadas com 1,5 %peso SiO₂.

Campo Magnético (T)	1,5 %peso SiO₂ (A/cm²)
1	885
2	633
3	515
4	434
5	372
6	331
7	294
8	267
9	246
10	220
11	206

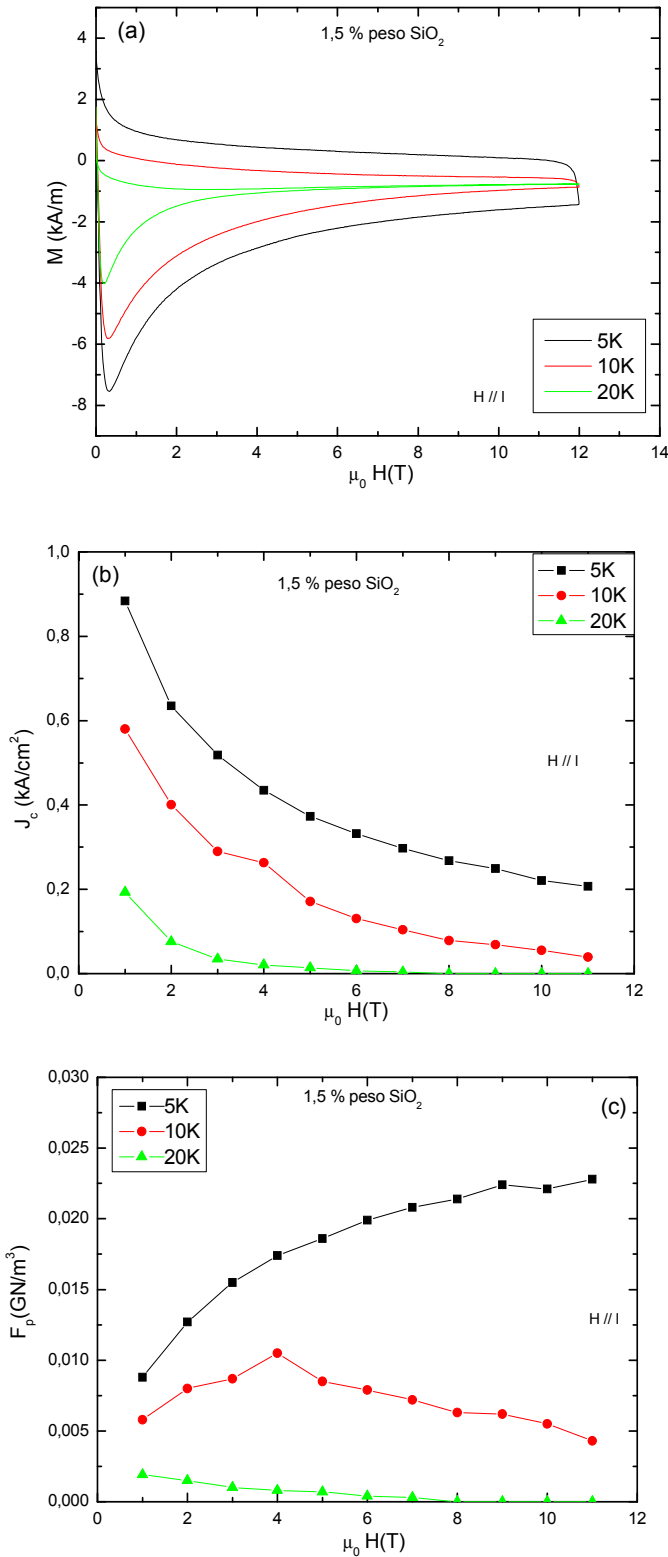


Figura 4.4

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de barra retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 dopado com 1,5 % em peso de SiO₂. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T. Modelo de Bean aplicado às medidas obtidas no item “a” para b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) Força de aprisionamento versus campo magnético.

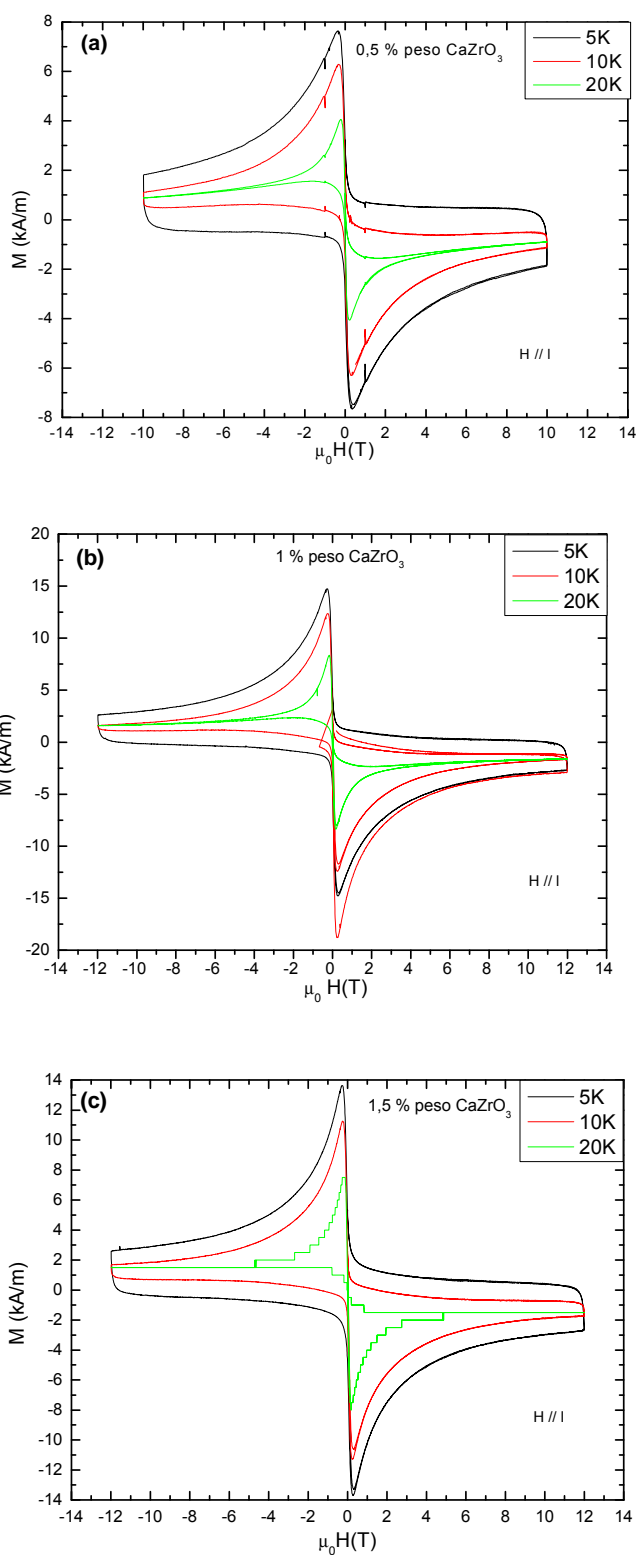


Figura 4.5

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de barra retangular de dimensões b , d e l ($l \gg b > d$) de Bi2212 dopado com a) 0,5% peso CaZrO₃, b) 1% peso CaZrO₃ e c) 1,5 % peso de CaZrO₃. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.

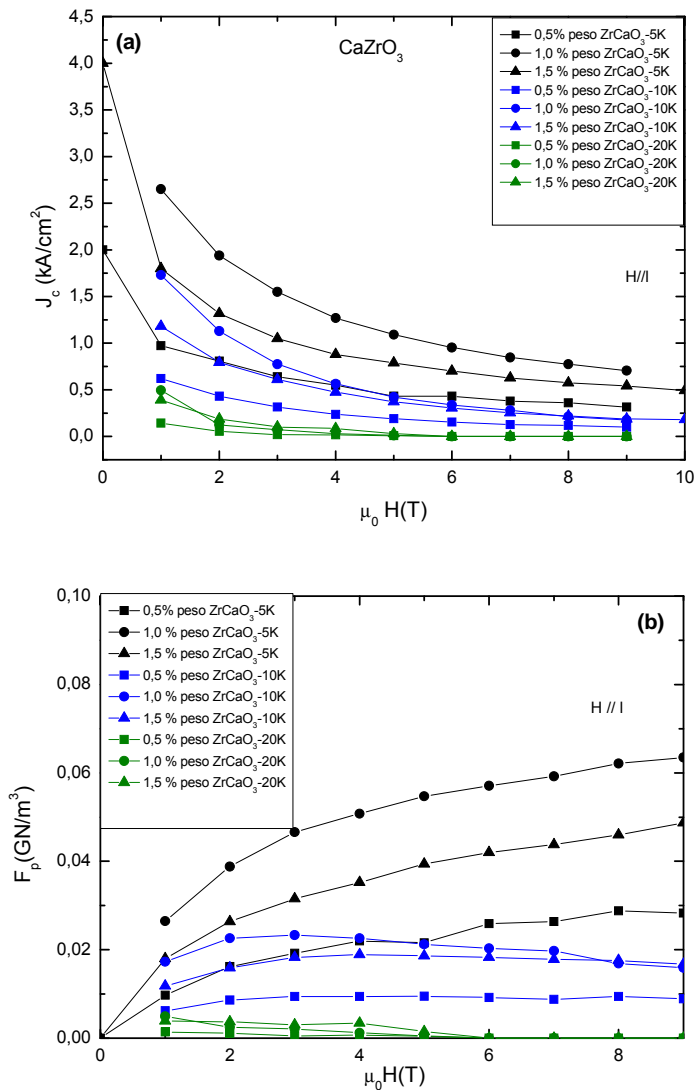


Figura 4.6 Modelo de Bean aplicado às medidas das curvas das Figuras 4.5 para cálculo de a) densidades de corrente crítica e b) força de aprisionamento, ambas versus campo magnético.

Pelos valores observados nos gráficos das Figuras 4.5 e 4.6 e pelas Tabelas 4.3-4.5, verifica-se que em altas temperaturas e campos magnéticos a dopagem com 1,5% peso CaZrO₃ cria efetivos centros de aprisionamento de fluxo magnético. Para temperatura de 20K sob campos magnéticos superiores a 6T os valores das densidades de corrente crítica tornam-se nulos, indicando que nestes valores as linhas de fluxo magnético estão fundidas e com total movimento dentro da cerâmica supercondutora (acima de H_{c2}). Os valores de J_c para as amostras dopadas com 1% peso de CaZrO₃ mostraram que esta dopagem foi responsável pelos melhores resultados de aprisionamento de fluxo magnético.

Pela observação da Figura 4.6b, onde encontra-se os valores da força de aprisionamento com o campo magnético, verifica-se que os valores das densidades de corrente crítica a 5K acompanham os aumentos da força de aprisionamento para todas as dopagens. Uma análise a 10K nos revela uma queda da densidade de corrente crítica e da força de aprisionamento. Uma análise da Figura 4.6b para as dopagens de 1% peso CaZrO_3 revela que a força de aprisionamento a 5K aumenta com o campo magnético e decai nas medidas a 10 e 20K. A 8T e 10K a amostra dopada com 1,5 % peso CaZrO_3 possui praticamente o mesmo valor de densidade de corrente crítica e força de aprisionamento que a amostra dopada com 1 % peso CaZrO_3 .

Tabela 4.3 Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 5K para pastilhas supercondutoras retangulares de Bi2212 (Nexans) dopadas com 0,5, 1,0 e 1,5 % peso CaZrO_3 para a temperatura de 5K.

Campo Magnético (T)	0,5 % peso CaZrO_3 (Nexans) (A/cm^2)	1 % peso CaZrO_3 (Nexans) (A/cm^2)	1,5 % peso CaZrO_3 (Nexans) (A/cm^2)
0	1998	-	4004
1	972	2645	1800
2	809	1940	1319
3	639	1552	1049
4	549	1270	880
5	432	1093	788
6	432	952	700
7	378	846	626
8	360	776	575
9	315	705	541
10	-	-	491

A Figura 4.6b revela que a amostra de menor dopagem possui força de aprisionamento praticamente nula sob temperatura de 20K. Nesta temperatura, a dopagem maior produziu melhor resultado, revelando que uma maior quantidade de defeitos extrínsecos foram mais efetivos no aprisionamento de fluxo magnético em altas temperaturas (20K). Porém os resultados de aprisionamento de fluxo a 20K são baixos para todas as amostras. Estes valores nos revelam que CaZrO_3 é um efetivo centro de aprisionamento das linhas de fluxo, principalmente sob campos magnéticos e altas temperaturas, tornando-se um dopante de aplicações tecnológicas.

Tabela 4.4 Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 10K para *bulks* supercondutores retangulares de Bi2212 (Nexans) dopados com 0,5, 1,0, 1,5 %peso CaZrO_3 .

Campo	0,5 %peso	1 %peso	1,5 %peso
Magnético	CaZrO_3	CaZrO_3	CaZrO_3
(T)	(Nexans)	(Nexans)	(Nexans)
	(A/cm²)	(A/cm²)	(A/cm²)
1	621	1728	1184
2	432	1129	795
3	315	776	609
4	235	564	473
5	189	423	372
6	153	339	304
7	126	281	254
8	117	212	220
9	100	176	186
10	-	-	180

Depois de analisadas separadamente as amostras supercondutoras com as diferentes dopagens, vamos comparar os resultados globais para verificação da eficiência dos centros artificiais de aprisionamento. Para tal intuito, estudaremos os melhores resultados obtidos em *bulks* retangulares de Bi2212 dopados com os diferentes óxidos utilizados neste tópico. Para tanto serão

comparadas as amostras 2 % peso ZrO_2 (“caseiro”), 1,5 % peso SiO_2 e 1 % peso $CaZrO_3$. As medidas serão analisadas através da perda histerética nas amostras supercondutoras gerada pela movimentação dos vórtices (equação 4.1). Os cálculos foram realizados utilizando-se os gráficos de magnetização versus campo aplicado à temperatura de 5K para uma amostra. Os resultados estão na Tabela 4.6.

Portanto, em *bulks* e através das dopagens realizadas, 1%peso $CaZrO_3$ mostrou produzir melhores centros artificiais de aprisionamento, seguido de 2%peso ZrO_2 e por último pela dopagem com 1,5%peso SiO_2 .

Tabela 4.5 Valores das densidades de corrente crítica versus campo magnético aplicado a 20K para *bulks* supercondutores retangulares de Bi2212 (Nexans) dopadas com 0,5, 1,0 e 1,5 %peso $CaZrO_3$.

Campo Magnético (T)	0,5 %peso $CaZrO_3$ (Nexans) (A/cm^2)	1 %peso $CaZrO_3$ (Nexans) (A/cm^2)	1,5 %peso $CaZrO_3$ (Nexans) (A/cm^2)
1	144	494	389
2	54	125	186
3	18	70	101
4	17	30	85
5	9	10	30

Tabela 4.6- Valores da perda histerética W , em amostras de Bi2212 dopadas com 1 %peso de $CaZrO_3$, 1,5 %peso de SiO_2 e 2 %peso de ZrO_2 .

Dopagem de bulks supercondutores de Bi2212	$W (J/m^3)$
1 %peso de $CaZrO_3$	$8,81 \cdot 10^{12}$
1,5 %peso de SiO_2	$6,83 \cdot 10^{11}$
2 %peso de ZrO_2	$9,93 \cdot 10^{11}$

4.1.1.2 MEDIDA DE SUSCEPTIBILIDADE AC EM *BULK*S ZrO₂/Bi2212

Na Figura 4.7, tem-se as medidas de susceptibilidade ac com a parte real e imaginária, para as amostras de Bi2212 com dopagens de 0, 0,5 e 1% peso ZrO₂ realizadas em campos de excitação ac de 1 e 5 Oe e frequência de 210 Hz. Os resultados para temperaturas críticas intrínseca e de acoplamento estão na Tabela 4.7. Logo abaixo da T_c intrínseca, χ' é negativa devido à blindagem supercondutora conforme Bolat (1998). Pelas curvas percebe-se que a blindagem do campo magnético intragrão para a amostra com 1% peso ZrO₂ se inicia em temperatura mais alta que para as amostras de menor dopagem, onde para estas houve praticamente uma coincidência da temperatura crítica intragranular. O valor de T_c de acoplamento é também maior para a amostra de maior dopagem e próximas para as duas restantes. Verifica-se que houve uma melhora na qualidade do acoplamento intergrãos para a amostra de maior dopagem em relação às demais.

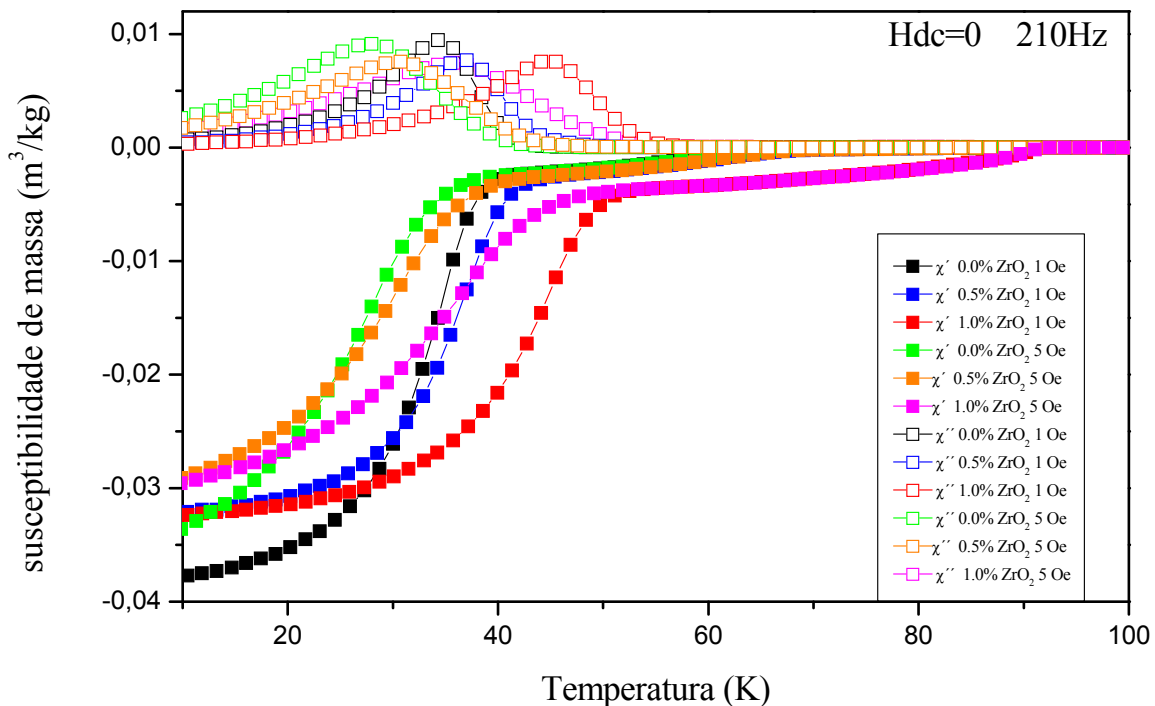


Figura 4.7 Medidas de susceptibilidade magnética em *bulks* supercondutores de Bi2212 dopados com 0, 0,5 e 1 %peso ZrO₂ em campos de excitação ac de 1 Oe e 5 Oe e frequência de 210Hz.

Tabela 4.7- Valores das temperaturas críticas intrínseca e de acoplamento para *bulks* supercondutoras de Bi2212 dopadas com 0, 0,5 e 1 %peso ZrO₂.

<i>DOPAGEM</i> (% EM PESO DE ZrO ₂)	<i>CAMPO</i> <i>MAGNÉTICO</i> (Oe)	<i>T_c</i> <i>INTRÍNSECA</i> (K)	<i>T_c</i> <i>ACOPLAMENTO</i> (K)
0	1	67,0	40,8
0,5	1	65,8	43,8
1	1	91,8	52,6
0	5	65,8	38,5
0,5	5	67,8	37,9
1	5	91,8	48,5

Pela Figura 4.7 observa-se que o diamagnetismo intragrão praticamente não sofreu alteração para campos de excitação de 1 e 5 Oe, para as 3 amostras. Verifica-se que na amostra sem dopagem a saturação da blindagem supercondutora ocorre para temperaturas menores que para as amostras restantes. Como é esperado, as temperaturas onde ocorrem os picos em χ'' estão em concordância com as temperaturas das transições em χ' , sendo que em geral os picos de χ'' coincidem com os pontos de inversão de inflexão das curvas de χ' nas transições.

Conforme verificado em Bolat (1998) e Muller (1991), para campos de 5Oe a posição do pico em χ'' migrou para temperaturas mais baixas que para campos de 1 Oe. Os deslocamentos das curvas para os dois campos utilizados estão apresentados na Tabela IV.8, onde $\Delta T = T_{1 \text{ Oe}} - T_{5 \text{ Oe}}$ é o deslocamento das temperaturas para os picos em χ'' para os campos de 1 Oe e 5 Oe.

Tabela 4.8 Variação da posição dos picos nas medidas de susceptibilidade imaginária no eixo das temperaturas, ΔT , para *bulks* supercondutores de Bi2212 dopados com 0, 0.5 e 1% peso ZrO₂.

<i>Dopagem</i> (% em peso de ZrO ₂)	ΔT ($\Delta T = T_{10e} - T_{50e}$) (K)
0	6,3
0,5	6,1
1,0	9,2

Pelos resultados das medidas de susceptibilidade ac apresentadas observa-se que o aumento da dopagem aumentou a largura do laço de histerese magnética, indicando que dopagens mais altas devam ser realizadas e que a dopagem de 1% peso ZrO₂ foi responsável por aumentar as Temperaturas Críticas tanto intra quanto intergranularmente. A T_c intrínseca atingiu o valor excelente de 91,80K. As amostras com menor dopagem mostraram valores baixos de T_c. A maior dopagem também foi responsável por melhorar o acoplamento intergrão. Com isto esta amostra deveriam apresentar os maiores valores de densidades de corrente crítica para medidas de J_c de transporte.

4.1.1.3 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DC EM *BULK*S RETANGULARES DE Bi2212 COM DIFERENTES TRATAMENTOS TÉRMICOS

Com a finalidade de otimizar as propriedades supercondutoras e a introdução de aprisionamento intrínseco, tratamentos térmicos distintos foram realizados em *bulks* de Bi2212. Foram utilizadas amostras retangulares nas medidas de magnetização dc.

Apresentam-se na Figura 4.8 as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado paralelo à amostra para os diferentes tratamentos térmicos realizados, conforme apresentados na Seção 3.5. As medidas foram realizadas em campos variando de 0 a 12T a 5K.

Os defeitos, em geral, incluindo os provenientes de tratamento térmico causados por regiões não supercondutoras, ocasionam uma brusca mudança na energia de condensação dos pares supercondutores, segundo Shimoyama *et al.* Shimoyama (1995).

Pelas análises das densidades de corrente crítica e forças de aprisionamento, percebe-se que o tratamento térmico sob atmosfera de oxigênio com 12 horas de resfriamento a partir da temperatura máxima de tratamento térmico de 890°C, e que sofreu *quenching* de 850°C à temperatura ambiente, foi o qual apresentou os melhores resultados. As diferenças presentes nos valores de densidade de corrente crítica intragranular obtida pela aplicação do modelo de Bean à curva de magnetização são devidas aos defeitos criados durante o tratamento térmico, que surgem principalmente devido à dificuldade de conversão em Bi2212 durante a solidificação ocorrida durante a reação peritética, resultando em diversas fases, conforme já verificada por alguns autores, entre eles Rikel *et al.* Rikkel (2002). Os defeitos gerados podem agir positivamente como aprisionadores intrínsecos, como ocorreu com a amostra tratada com 12 horas de solidificação sob fluxo de oxigênio e que sofreu *quenching* em ar depois de 5 horas a 850°C. Deve-se acrescentar também que o aumento do tempo de solidificação foi verificado por alguns autores, como Cursino (2004a), como tendo efeitos positivos na conversão de Bi2212. Porém o tempo de 6 horas de solidificação foi utilizado no intuito de se verificar a influência de maiores volumes de fases não supercondutoras sobre a densidade de corrente crítica; sendo que

foi verificado que as fases resultantes ao final do tratamento térmico decaíram o valor da supercorrente. Acrescenta-se também que o tratamento sob atmosfera de oxigênio e resfriamento rápido final foi o responsável pela quantidade mais efetiva de buracos nos planos Cu-O, ocasionados pela deficiência de oxigênio, que também contribuíram para o aumento de ΔM e, consequentemente, para o aumento das densidades de corrente crítica e das forças de aprisionamento. Todas as outras medidas de densidades de corrente crítica sob baixos campos magnéticos revelaram valores próximos entre si. Apesar de encontrarmos na literatura a importância de longos tempos de resfriamento à partir da temperatura de fusão parcial para a temperatura de solidificação (resfriamento lento), notamos pelas medidas de magnetização que a quantidade de oxigênio final na amostra tratada com resfriamento de 20 horas provavelmente excedeu a quantidade ideal de oxigênio. Os tratamentos feitos sob atmosfera de oxigênio e ao ar mostraram que o ar não ofereceu efeitos positivos sobre as densidades de corrente crítica e forças de aprisionamento.

Foi notado que a quantidade de oxigênio na amostra depois do tratamento térmico tem uma considerável importância nos valores das densidades de corrente crítica e forças de aprisionamento, efeito maior que aquele do tempo de resfriamento de $T_{m\acute{a}x}$ para T_{sol} . Porém este valor ideal da quantidade de oxigênio tem intervalo de concentração bastante estreito.

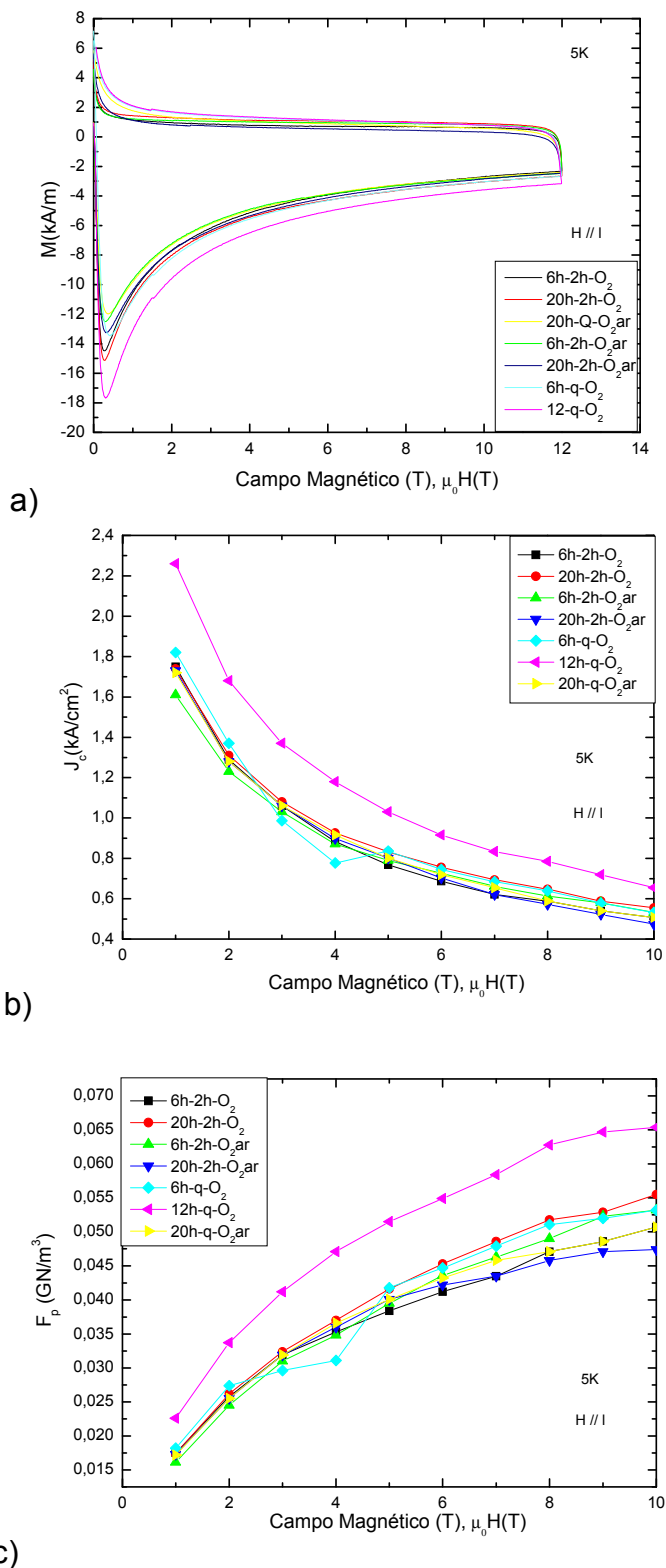


Figura 4.8 a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão l da amostra em forma de barra retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 que sofreram tratamentos térmicos. As temperaturas de medidas foram de 5K e o campo máximo foi de 12T.

4.1.2 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO EM FITAS DE Bi2212

4.1.2.1 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DC E DE TRANSPORTE EM FITAS DE Bi2212 (MERCK) E DOPADAS COM PÓ DE ZrO₂ (NANOMÉTRICO - TOSOH) E PRATA

Em virtude dos resultados apresentados nos *bulks*, foram produzidas fitas de Bi2212, produzidas com pó da Merck, dopadas com ZrO₂ e Ag. O pó de ZrO₂ é nanométrico de fabricação da empresa Tosoh. As amostras foram tratadas termicamente e foram resfriadas de 890°C em 12 horas para 830°C em atmosfera de oxigênio de 1 atm.

As amostras (fitas) dopadas foram medidas através de magnetização dc com campo magnético paralelo à maior dimensão da amostra. O formato das amostras foram retangulares. As medidas foram referentes a um ciclo completo de histerese onde o campo mínimo foi de -12T e o máximo foi de 12T.

As medidas de magnetização foram executadas em fitas de 1,1 cm e as áreas foram as mesmas que aquelas utilizadas durante o cálculo de medidas de transporte (apresentadas a seguir), visto que foram utilizadas as mesmas amostras para se manter a fidelidade e comparação das medidas.

As áreas de cada uma das fitas estão dispostas na Tabela 4.9.

As medidas das densidades de corrente crítica de transporte foram realizadas a 4,2K através do método dos quatro pontos e com campo magnético aplicado perpendicularmente à fita. Estas medidas são apresentadas nesta seção para efeito de comparação com as medidas magnéticas.

Os resultados obtidos para magnetização dc, densidades de corrente crítica obtidas através do modelo de Bean, forças de aprisionamento e medidas de corrente de transporte estão nas Figuras 4.9a-4.9d, respectivamente.

Os resultados em ordem decrescente de valores de corrente crítica I_c são: amostra sem doping, 1 % peso ZrO₂ sem prata, 1 % peso ZrO₂ com 5 % peso Ag, 2 % peso ZrO₂ sem prata, 2 % peso ZrO₂ com 5 % peso Ag. Portanto percebemos que a adição de dopantes diminuíram os valores de I_c e que a presença da prata, que deveria *a priori* aumentar as densidades de corrente crítica de transporte através de aumento na texturização, juntamente com a zirconia fez com que os

valores de I_c diminuíssem. A figura 4.9c é referente às forças de aprisionamento obtidas através das curvas da figura 4.9a e mostra que o melhor resultado para o aprisionamento de fluxo foi para a amostra não dopada.

Os valores da densidade de corrente obtidos por meio de medidas de transporte acompanharam os resultados obtidos por magnetização. Isto indica que para fins comparativos as duas medidas são equivalentes. Porém percebe-se um decréscimo nos valores obtidos por meio da corrente de transporte em relação os de magnetização porque as medidas de magnetização estão relacionadas às densidades de corrente crítica intragranulares e as de transporte também levam em consideração o caminho tortuoso da supercorrente através dos contornos de grãos, levando-nos a uma medida intergranular. As medidas de transporte dá-nos uma medida da qualidade da ligação entre as lamelas supercondutoras, dos *weak-links*.

Tabela 4.9 – Áreas das fitas utilizadas em medidas de magnetização e nas medidas por transporte de corrente.

<i>Fitas</i>	<i>Área (cm²)</i>
0 % peso ZrO ₂ e 0% peso Ag	$8,50 \cdot 10^{-4}$
1 % peso ZrO ₂ e 0% peso Ag	$1,85 \cdot 10^{-3}$
2 % peso ZrO ₂ e 0% peso Ag	$2,23 \cdot 10^{-3}$
3 % peso ZrO ₂ e 0% peso Ag	$1,6 \cdot 10^{-3}$
1 % peso ZrO ₂ e 5% peso Ag	$1,37 \cdot 10^{-3}$
2 % peso ZrO ₂ e 5% peso Ag	$2,10 \cdot 10^{-3}$
3 % peso ZrO ₂ e 5% peso Ag	$1,44 \cdot 10^{-3}$

Comparando-se os valores obtidos para as amostras sem dopagem e com dopagem de 1% peso ZrO₂ nas Figuras 4.9b e 4.9d percebe-se que as curvas para ambas as amostras encontram-se próximas em 4.9b e a amostra com dopagem de 1 % peso ZrO₂ em 4.9d encontra-se mais distanciada da amostra sem dopagem. Visto que a próxima amostra na sequência de menores valores das densidades de corrente crítica em 4.9b e 4.9d é a amostra com dopagem de

1 % peso ZrO_2 e 5 % peso Ag, pode-se concluir que o aumento da concentração de prata foi a responsável pela degradação da supercorrente.

Devido à corrente de transporte indicar a dificuldade do caminho percolativo da supercorrente, verificamos através destas medidas que a dopagem de ZrO_2 e prata contribuiu por dificultar o transporte da supercorrente. Segundo Angurel (1994), as medidas de corrente crítica dependem dos centros de aprisionamento agindo sobre os vórtices inter e intragranulares. Portanto ambas as dopagens ocasionaram uma queda na qualidade dos centros de aprisionamento, tanto inter quanto intragrão.

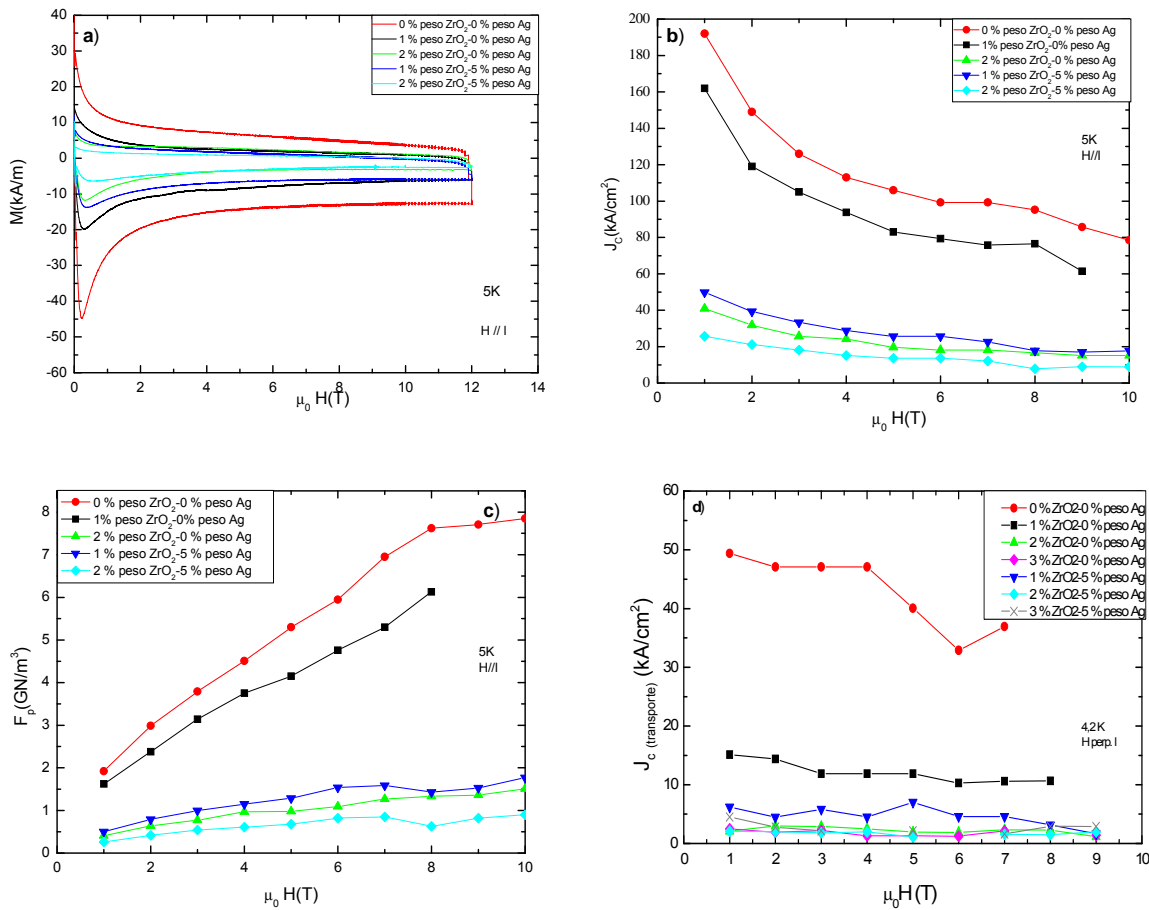


Figura 4.9 a) Medidas de magnetização DC versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e ℓ ($\ell > b > d$) de Bi2212 que foram dopadas com ZrO_2 e prata. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) as densidades de corrente crítica e c) forças de aprisionamento. A temperatura de medida foi de 5K e o campo máximo foi de 12T. Em d) tem-se as densidades de corrente crítica obtidas pelas medidas de transporte.

4.1.2.2 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DC EM FITAS DE Ag/Bi2212 (NEXANS) E DOPADAS COM ZrO₂ COMERCIAL (NANOMÉTRICO-TOSOH) E “CASEIRO”

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados das medidas de magnetização dc para as fitas produzidas através de pó supercondutor Bi2212. O pó supercondutor usado na confecção das fitas foi não estequiométrico de composição nominal 2.16:1.98:0.88:1.97, produzido pela empresa Nexans. O óxido supercondutor foi dopado com 0, 1 e 2% peso ZrO₂. Os óxidos ZrO₂ utilizados foram: nanométrico comercial, produzido pela empresa TOSOH e pó micrométrico EEL, produzido pelo grupo do professor Dr. Sebastião Ribeiro (EEL-USP).

Algumas fitas sofreram tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e outras com 892°C. Todos os tratamentos térmicos foram executados em atmosfera de oxigênio, solidificação à 850°C durante 5 horas, tempo de solidificação à partir da temperatura máxima até temperatura de solidificação de 12 horas e *quenching* ao ar à partir da temperatura de 850°C (seção 3.5).

As amostras tratadas termicamente foram cortadas em formatos retangulares de dimensões b , d e l ($l > b > d$) e foram levadas para medidas de magnetização sob campo magnético de -12 T a 12T. Estas medidas foram executadas sob três temperaturas de: 5, 10 e 20K. Para evitar desmagnetização, as amostras foram posicionadas paralelas ao campo magnético. Os gráficos $M(T) \times H$ estão colocados nos itens “a” das Figuras 4.10 a 4.18. Utilizando-se o Modelo de Bean foram calculadas as densidades de corrente crítica versus campo magnético, item “b” da Figuras 4.10-4.16, e encontrados os gráficos da forças de aprisionamento versus campo magnético relacionado a cada amostra, item “c” das figuras supracitadas. As legendas das Figuras indicam o tipo de ZrO₂, sua quantidade e o tratamento térmico utilizado.

Estão indicadas na Tabela 4.10 as amostras produzidas com as quantidades de dopagem de ZrO₂, fabricação de ZrO₂ (EEL ou TOSOH), temperatura máxima de fusão parcial e as suas respectivas Figuras.

Tabela 4.10- Amostras produzidas com as quantidades de dopagem de ZrO_2 , tipo de fabricação de ZrO_2 (EEL ou TOSOH), temperatura máxima de fusão parcial e as suas respectivas Figuras).

Figura	Dopagem (%peso)	Temperatura máxima de Tratamento térmico
Figura.4.10	sem dopagem	892°C
Figura 4.11	1 % peso ZrO_2 (EEL)	892°C
Figura 4.12	1 % peso ZrO_2 (TOSOH)	892°C
Figura 4.13	2 % peso ZrO_2 (EEL)	892°C
Figura 4.14	sem dopagem	890°C
Figura 4.15	1 % peso ZrO_2 (EEL)	890°C
Figura 4.16	2 % peso ZrO_2 (EEL)	890°C

Para efeitos comparativos entre os valores das densidades de corrente crítica nas três temperaturas analisadas para as amostras, foram traçados os gráficos que estão apresentadas na Figura 4.17.

Para verificar-se a atuação dos dopantes e dos diferentes valores de temperatura máxima de tratamento térmico sobre a temperatura crítica de transição supercondutora, foram realizadas medidas de magnetização dc versus temperatura. A transição foi obtida abaixando-se a temperatura de acima da transição supercondutora (por volta dos 120K) para a temperatura do hélio líquido (*Field cooling-FC*). O campo magnético utilizado foi de 1 kOe. Os gráficos do momento magnético versus temperatura estão apresentados na Figura 4.19.

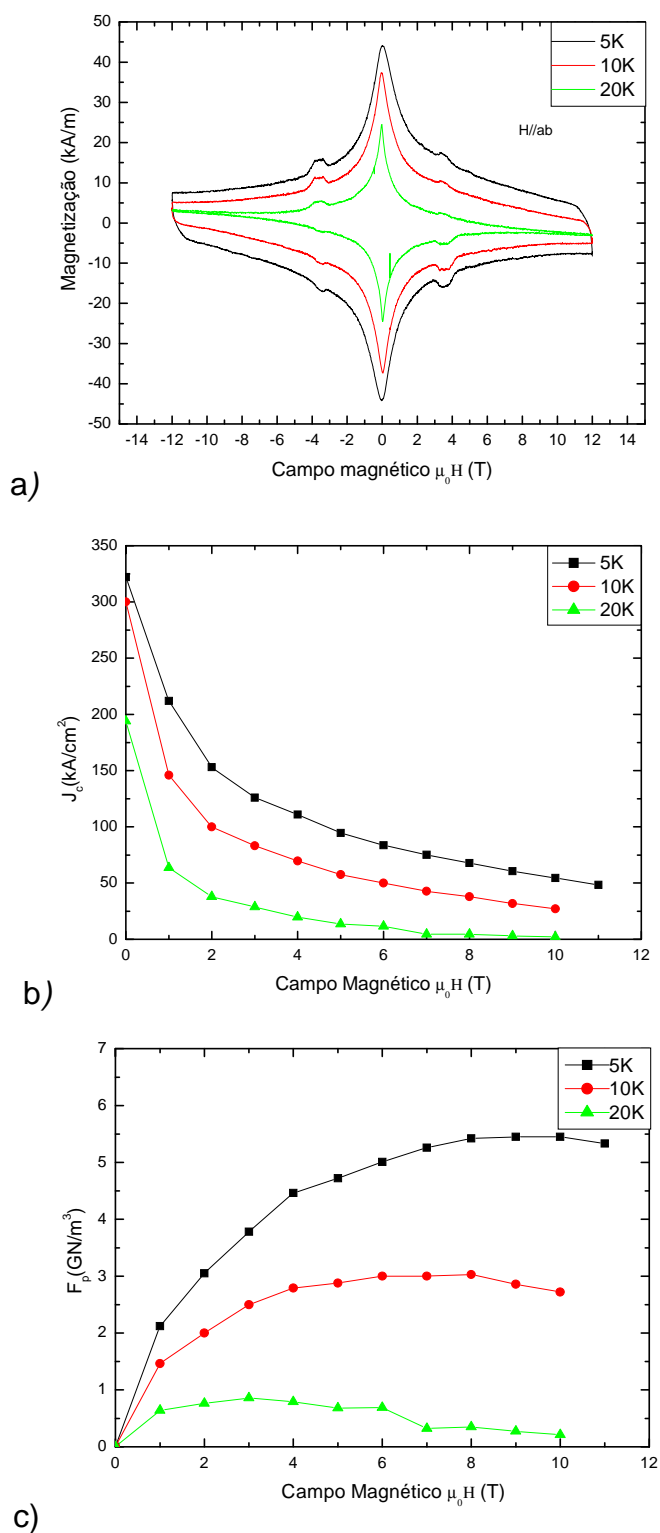


Figura 4.10

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à medida de maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e ℓ ($\ell > b > d$) de Bi2212 com 0 % peso ZrO₂ e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 892°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.

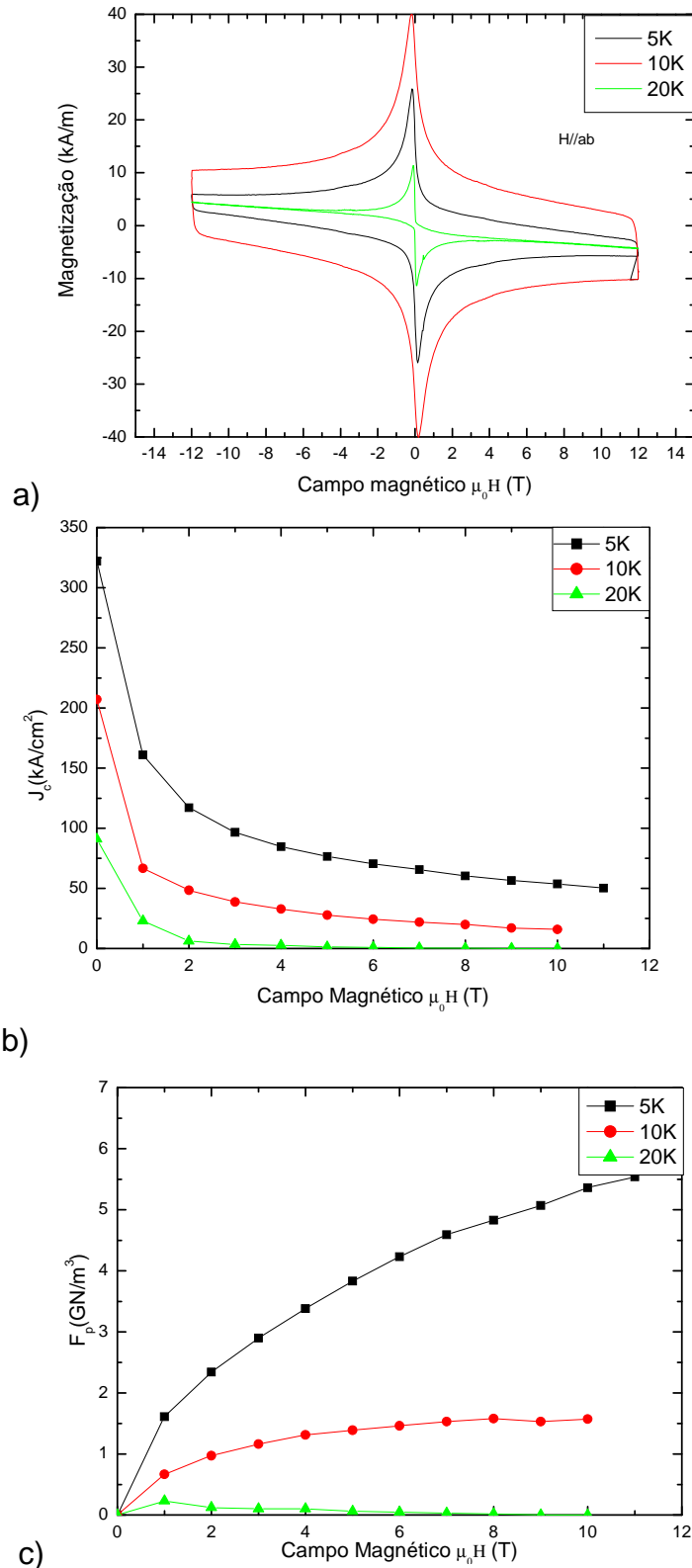


Figura 4.11

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e ℓ ($\ell > b > d$) de Bi2212 com 1 % peso ZrO_2 (EEL) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 892°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.

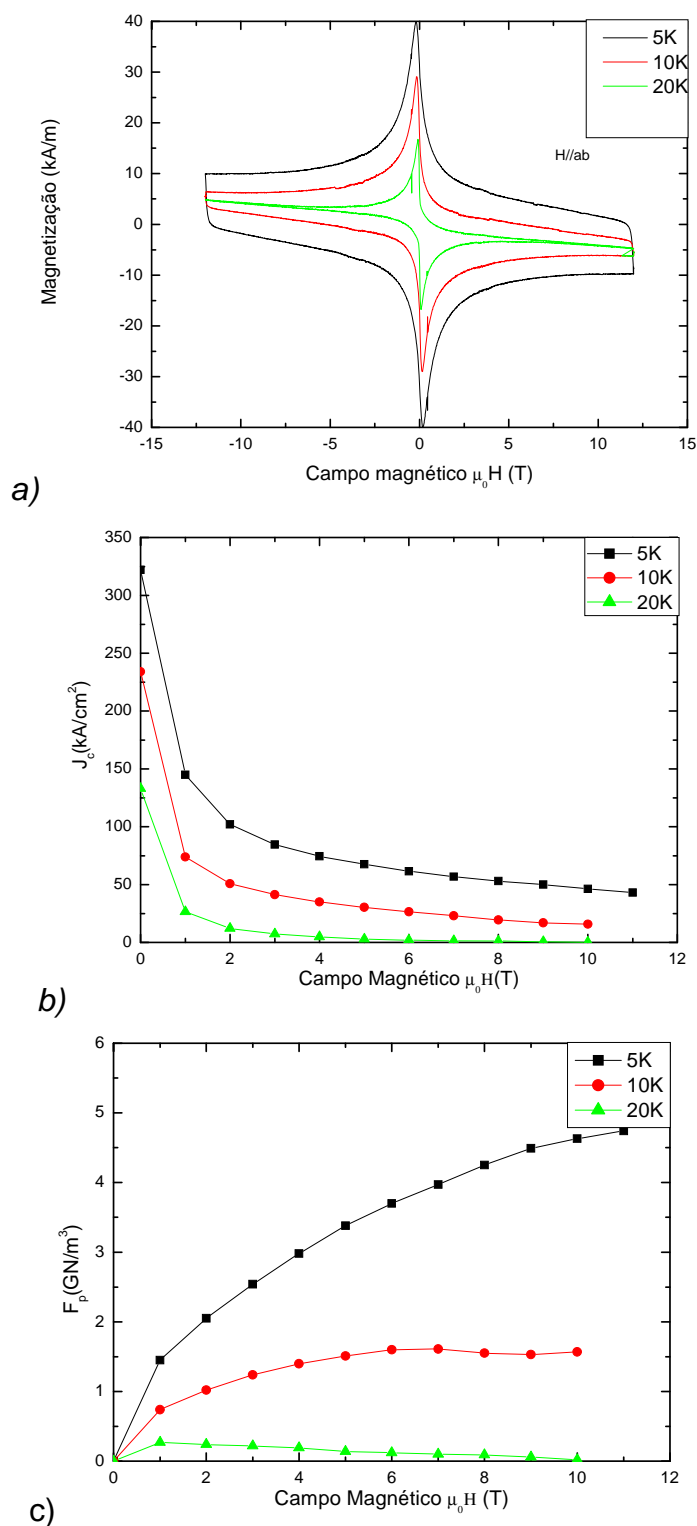


Figura 4.12

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e ℓ ($\ell > b > d$) de Bi2212 com 1 % peso ZrO_2 (TOSOH) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 892°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.

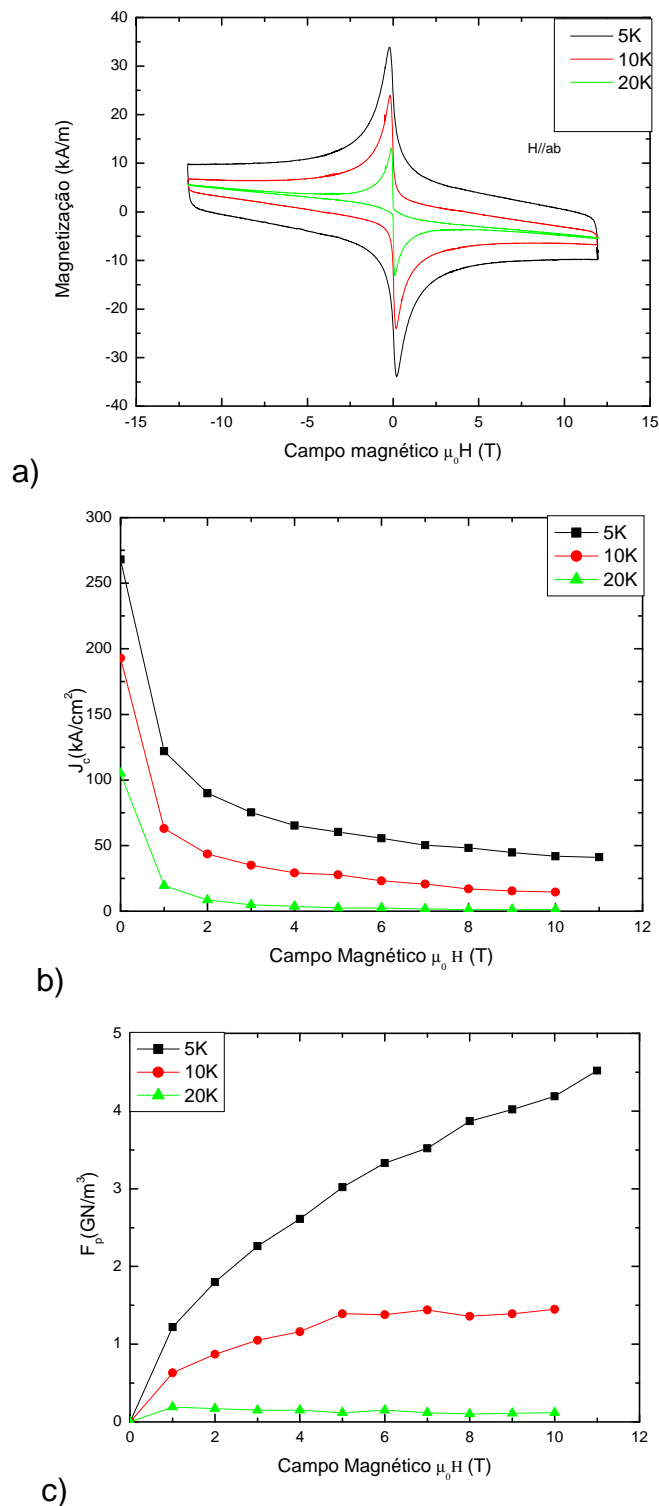


Figura 4.13

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e ℓ ($\ell > b > d$) de Bi2212 com 2 % peso ZrO₂ (EEL) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 892°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.

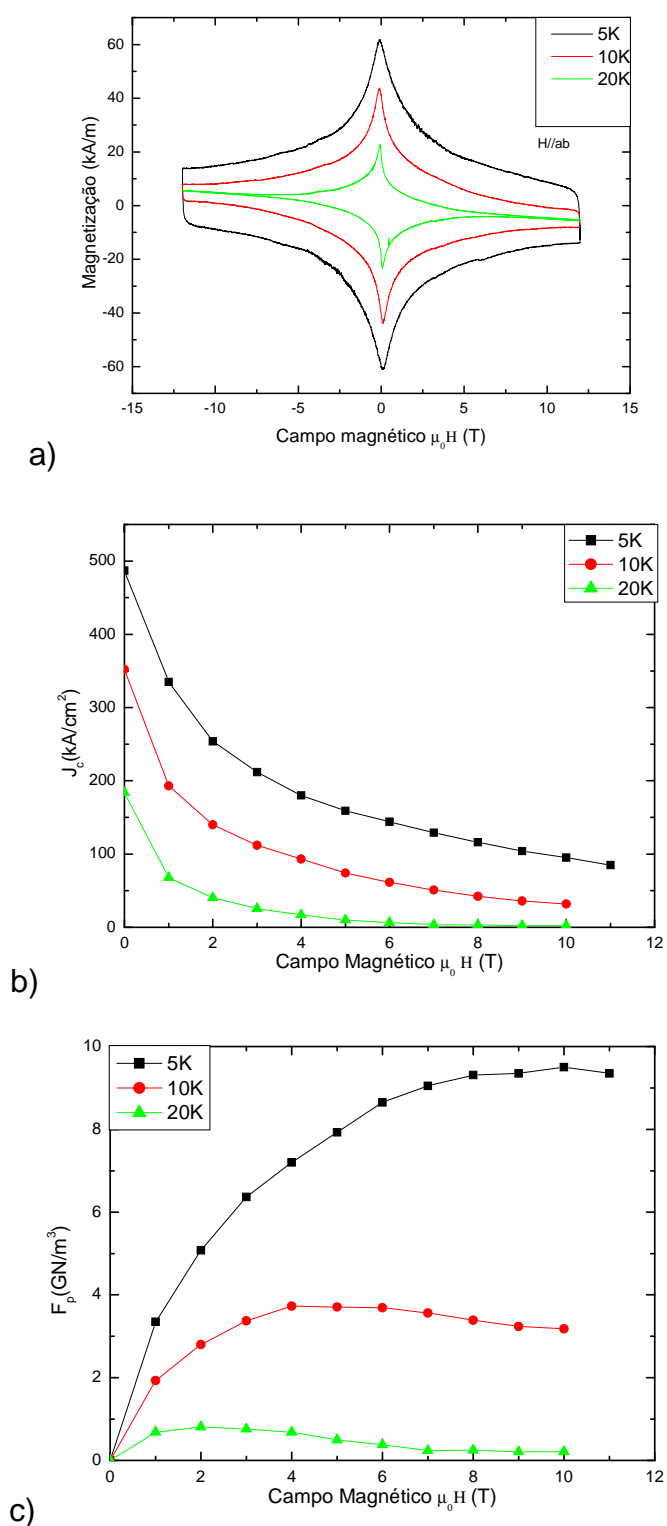


Figura 4.14

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e ℓ ($\ell > b > d$) de Bi2212 com 0 % peso ZrO_2 e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 890°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.

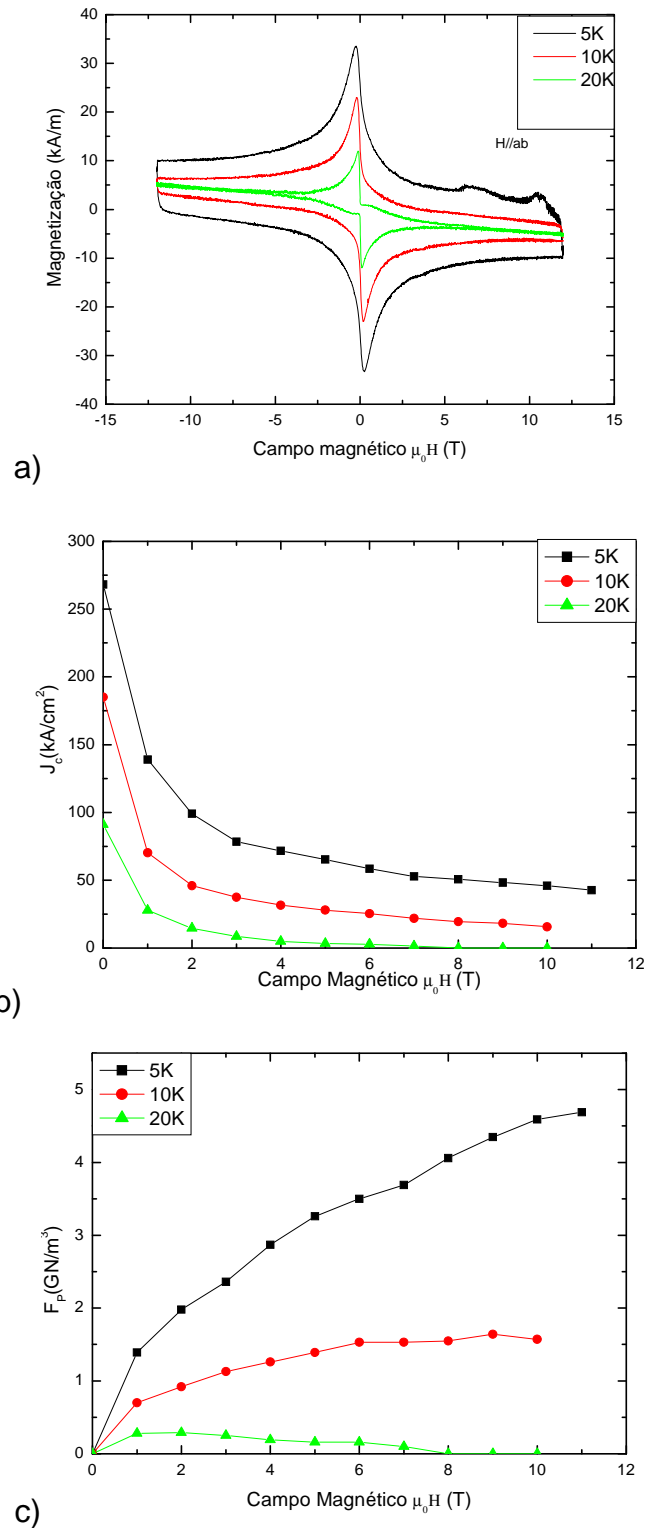


Figura 4.15

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e ℓ ($\ell > b > d$) de Bi2212 com 1 % peso ZrO₂ (EEL) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 890°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.

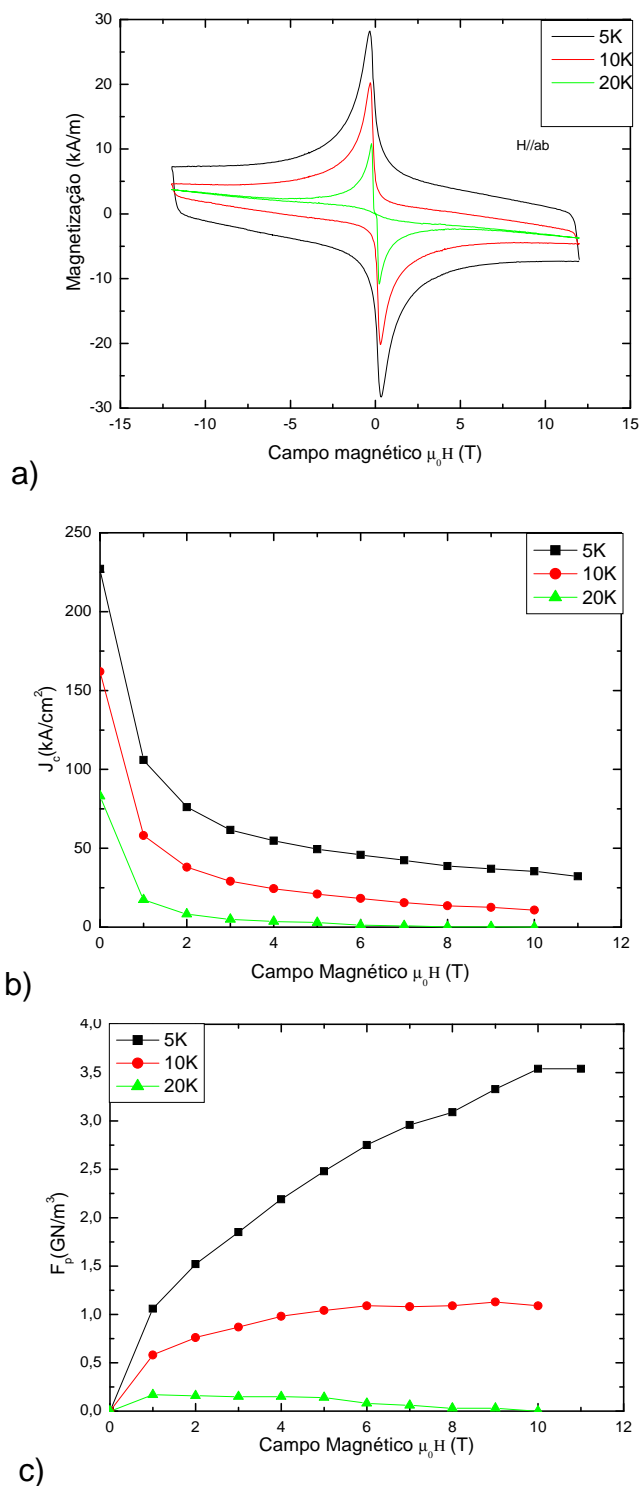


Figura 4.16

a) Medidas de magnetização dc versus campo magnético aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 com 2 % peso ZrO₂ (EEL) e que foi tratada termicamente com temperatura máxima de 890°C. Aplicando-se o Modelo de Bean temos b) densidades de corrente crítica versus campo magnético e c) forças de aprisionamento versus campo magnético. As temperaturas de medidas foram de 5, 10 e 20K e o campo máximo foi de 12T.

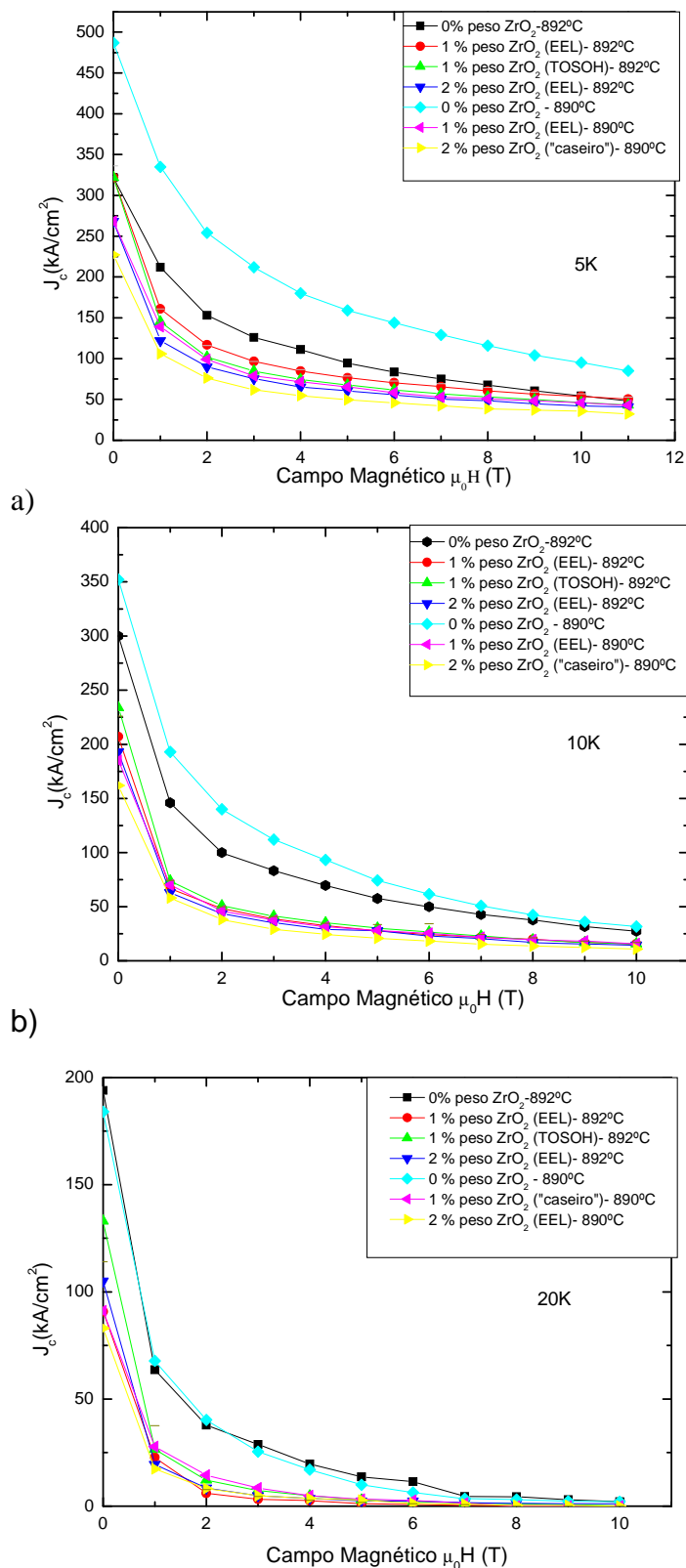


Figura 4.17

Curvas de densidades de corrente crítica versus campo magnético para todas as amostras em forma de fitas que foram produzidas com pó não estequiométrico de Bi2212, que foram dopadas com pó EEL e TOSOH de ZrO₂ e que foram tratadas termicamente sob fluxo de oxigênio com temperatura máxima de 890°C e 892°C para as seguintes temperaturas: a) 5K, b) 10K, e c) 20K.

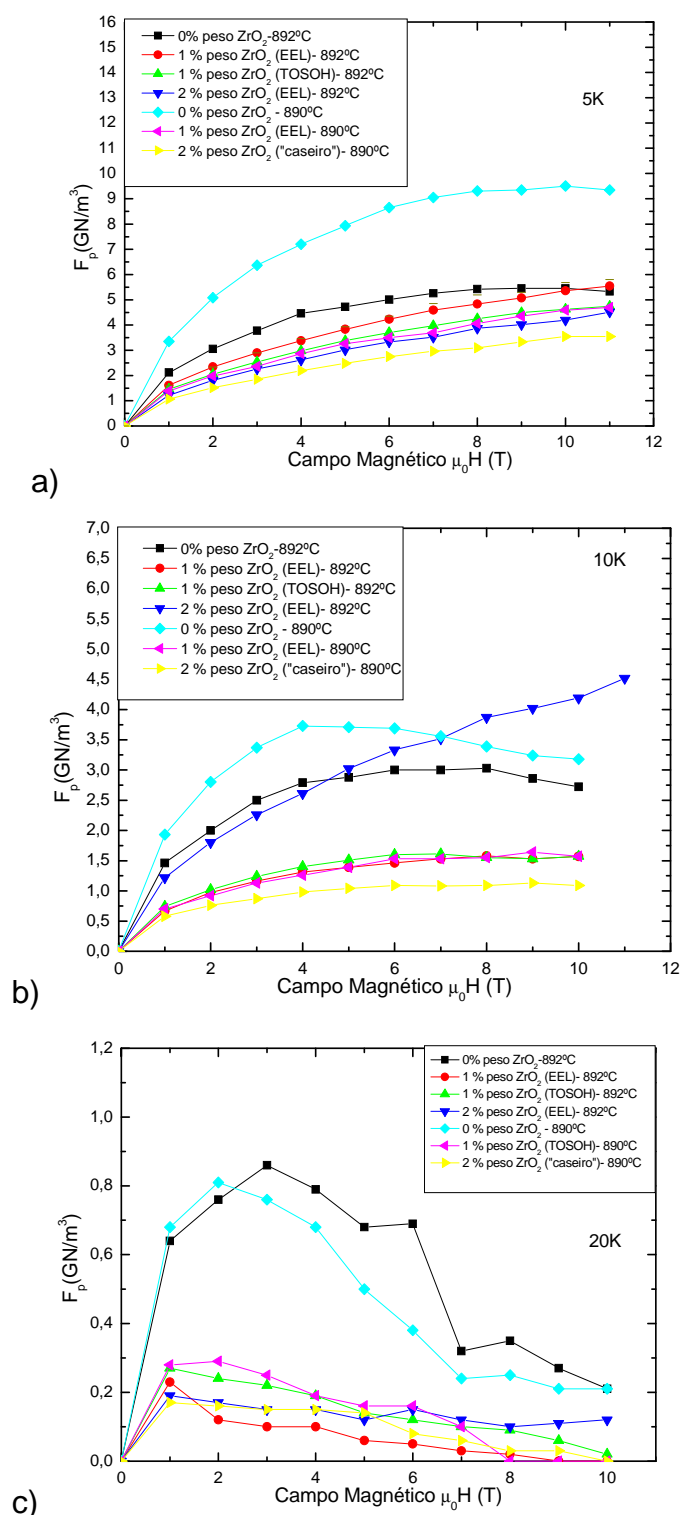


Figura 4.18

Curvas de forças de aprisionamento versus campo magnético para todas as amostras em forma de fitas que foram produzidas com pó não estequiométrico de Bi2212, que foram dopadas com pó EEL e TOSOH de ZrO₂ e que foram tratadas termicamente sob fluxo de oxigênio com temperatura máxima de 890°C e 892°C para as seguintes temperaturas: a) 5K, b) 10K, e c) 20K.

Devido à quantidade de informações, dividimos a análise das curvas em partes, considerando o efeito do tratamento térmico e da temperatura em que ocorreram as medidas:

Amostras sem dopagem de ZrO_2 : Verificamos que as amostras sem ZrO_2 foram as que apresentaram melhores resultados de densidades de corrente crítica e forças de aprisionamento. Para as amostras sem ZrO_2 , aquela tratada a $890^\circ C$ foi a que apresentou os melhores resultados de densidades de corrente crítica medidas nas temperaturas de 5K e 10K. Porém, verificamos que os valores de J_c para esta amostra decaem com aumento da temperatura. Verificamos que os defeitos intrínsecos gerados pelo tratamento térmico comportam-se de maneira distinta com o aumento da temperatura. Em temperatura mais baixa, 5K, os defeitos gerados pelo tratamento térmico a $890^\circ C$ foram mais efetivos que aqueles gerados a $892^\circ C$. Porém, com o aumento da temperatura, percebemos pela Figura 4.17 que os centros de aprisionamento da amostra tratada com temperatura mais alta vão tornando-se mais relevantes. A Figura 4.17 revela-nos que as densidades de corrente crítica a 20K para ambas as amostras são semelhantes, o que não ocorre a temperaturas mais baixas. Enquanto estas fases à temperatura mais baixa vem a dificultar o caminho da supercorrente, em temperaturas mais altas estas mesmas fases são mais efetivas no aprisionamento de fluxo magnético.

Amostras com dopagem de ZrO_2 : Verificamos para as amostras que possuem dopagem com ZrO_2 que os defeitos intrínsecos, obtidos pelo tratamento térmico, e extrínsecos, obtidos pela inserção de ZrO_2 na matriz supercondutora, tiveram uma atuação mais sutil nos resultados das densidades de corrente medidas à temperatura de 5K. À 10K verificamos, pelos valores das densidades de corrente crítica, que os distintos defeitos, sejam extrínsecos ou intrínsecos, são tais que produzem praticamente os mesmos resultados de densidades de corrente crítica. Como no caso anterior, porém de forma mais sutil, em temperaturas mais baixas alguns defeitos agem de forma negativa, tornando-se dificultadores da passagem da supercorrente. Em temperaturas mais altas estes defeitos agem positivamente produzindo melhor aprisionamento do fluxo magnético, como foi verificado para a amostra dopada com 1 % peso ZrO_2 (EEL) tratada a $892^\circ C$ (Figura 4.11). Contudo, a dopagem de 2 % peso ZrO_2 produziu os menores resultados de J_c em todas as temperaturas de medidas. Os valores

distintos das densidades de corrente crítica apresentados na Figura 4.17, com a mudança da temperatura durante as medidas para as diferentes amostras, é explicada por algumas mudanças dos valores da força de aprisionamento (Figura 4.18).

Verificando-se as Figuras 4.17 e 4.18 notamos que, comparando-se todas as temperaturas de medidas de todas as amostras dopadas, as amostras com 1 %peso ZrO_2 (EEL) tratadas a $890^\circ C$ e 1 %peso ZrO_2 (TOSOH) tratadas a $892^\circ C$, possuem valores muito próximos de densidades de corrente crítica e força de aprisionamento.

Verificamos, portanto, a sensibilidade de Bi2212 a todos os fatores, sejam de fabricação ou de tratamento térmico. Estes fatores geraram distintos defeitos nas amostras.

Amostras produzidas com ZrO_2 comercial e “caseiro”: Analisando-se as três amostras tratadas a $892^\circ C$ e produzidas com os pós EEL e TOSOH, observamos para as densidades de corrente crítica que a amostra com 1 %peso ZrO_2 (EEL) tratada a $892^\circ C$ foi a que mais variou com a temperatura e, para esta amostra, percebemos que os valores da força de aprisionamento, Figura 4.18, decaíram. Uma explicação provável seria devida aos tamanhos das fases resultantes depois do tratamento térmico devido à inserção de prata junto aos pós ZrO_2 e Bi2212. Porém destacamos que estas diferenças existem de forma sutil.

Comparando-se os resultados para as amostras na forma de fitas, Figuras 4.9 -4.18, e os resultados obtidos em *bulks*, Figuras 4.2 e 4.3, verificamos que a presença de prata junto à ZrO_2 causou depreciação das densidades de corrente crítica. Verificamos em 4.2 e 4.3 que ZrO_2 foi responsável pelo aumento das densidades de corrente crítica intragranular. Na Figura 4.9b verificamos uma queda da corrente crítica intragranular com a dopagem com ZrO_2 juntamente com a prata e na Figura 4.9d verificamos uma queda na corrente de transporte em fitas Bi2212 com o aumento da dopagem com ZrO_2 e prata. Nas Figuras 4.17 e 4.18 verificamos uma queda nas densidades de corrente e forças de aprisionamento, respectivamente, com a adição de ZrO_2 junto a fitas supercondutoras de Bi2212 confeccionadas com prata. A queda das densidades de corrente obtidas por magnetização na Figura 4.9b foi mais sutil que a obtida na Figura 4.9d (transporte). Tais fatos leva-nos a concluir que a zircônia aumenta o aprisionamento de fluxo magnético conforme foi verificado em *bulks*, porém junto

com a prata ela age de forma negativa tanto à passagem de corrente inter quanto intragranular. Estes resultados são válidos tanto para o pó supercondutor de Bi2212 estequiométrico quanto para o não estequiométrico e para os dopantes ZrO₂ nanométrico e não nanométrico.

O aumento da temperatura de medida ocasionou diminuição nas densidades de corrente crítica devido à força de Lorentz ser dependente da temperatura para mover um fluxóide (POOLE, 1995). A aplicação de um campo magnético externo rapidamente venceu os centros de aprisionamento não eficientes, fazendo com que os fluxóides se movessem livremente nos planos de CuO₂. Devido a tal fato, verificamos que, com aumento do campo magnético e da temperatura, a densidade de corrente tendeu a se anular. Isto ocorreu devido à rede de fluxóides se fundir sobre uma grande porção do diagrama de fase H-T (MUSOLINO, 2003).

Na Figura 4.19 encontra-se o gráfico MxT para as amostras analisadas. Verificamos que as temperaturas críticas praticamente não variaram para as diferentes amostras, porém as formas das curvas de transição variaram consideravelmente. A melhor transição (mais abrupta) deu-se para a amostra com 1% peso ZrO₂ produzida com pó comercial e tratada a 892°C. Mudando-se para pó EEL de ZrO₂, percebemos que a transição foi bem menos abrupta (muito ampla), mostrando a formação de mais fases, que não pertencem à fase Bi2212. As amostras sem dopagem apresentaram as transições de pior qualidade.

Concluimos que a dopagem de ZrO₂ junto à fita de Bi2212 produziu fases que diminuíram as densidades de corrente crítica mas porém foram benéficas à transição supercondutora.

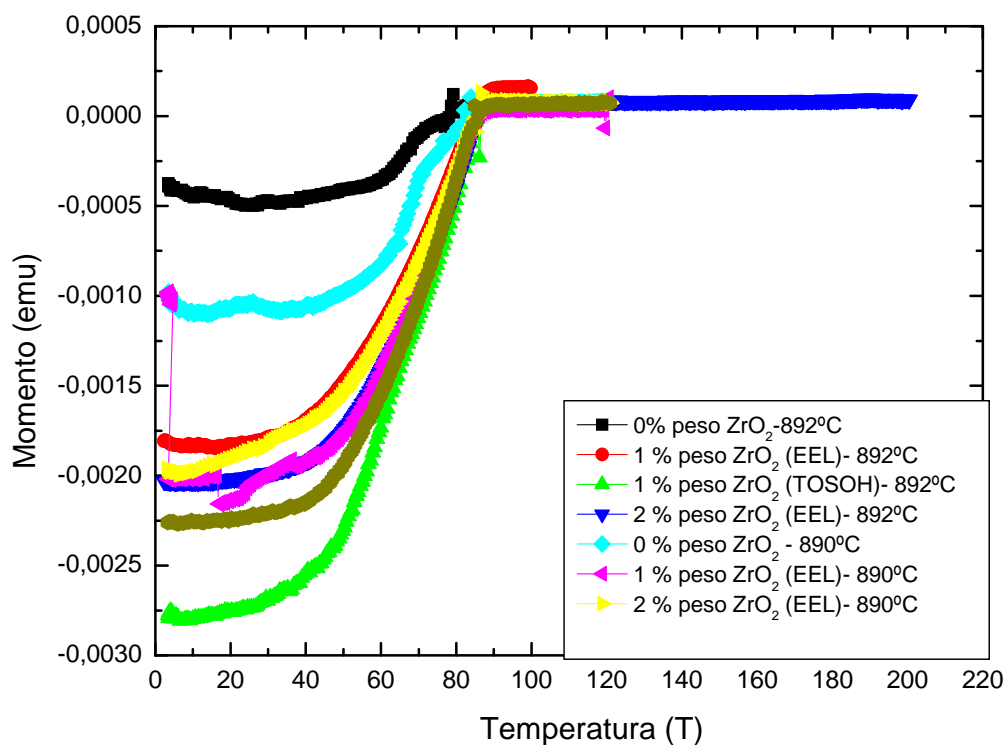


Figura 4.19 a) Medidas de magnetização dc versus temperatura com campo de excitação de 1kOe aplicado paralelo à maior dimensão da amostra em forma de fita retangular de dimensões b , d e l ($l > b > d$) de Bi2212 dopadas com ZrO_2 e que foram tratadas termicamente com temperatura máxima de 890°C e 892°C.

4.2 ANÁLISES EM MEV/EDS DE FITAS Ag/Bi2212

4.2.1 ANÁLISES EM MEV DE FITAS DE Ag/Bi2212 (MERCK) E DOPADAS COM PÓ NANOMÉTRICO DE ZrO₂ (TOSOH) E PRATA

As análises das microestruturas após os tratamentos térmicos são apresentadas a seguir, através da análise de amostras fraturadas. As amostras foram analisadas transversalmente. Com excessão da amostra dopada com 2 % peso ZrO₂ e 5% peso Ag, o restante das imagens foi obtido em microscópio *field emission* (MEV-FEG). As amostras foram analisadas em MEV-FEG em modo de elétrons secundários. A amostra com 2 % peso ZrO₂ e 5 % peso Ag foi analisada em modo de elétrons secundários e retroespalhados.

As análises ao microscópio eletrônico de varredura de secção transversal permitiram observar uma microestrutura predominantemente lamelar. Pequenas torções aplicadas à fita durante a fratura levaram a quebras das lamelas, que em alguns casos dificultaram as análises. Pequenas torções aplicadas à fita durante a sua colocação no porta amostra podem também ter causado distorções nas lamelas, já que a fina e dúctil parede de prata não oferece resistência mecânica eficiente para estas lamelas. Este fator deve ser levado em consideração quando analisa-se a orientação das lamelas através do microscópio eletrônico de varredura. Este tipo de caracterização torna-se portanto eficiente para verificação da presença de lamelas e realização de medidas de suas dimensões. Em relação ao grau de texturização, a caracterização por difração de raios X se torna mais confiável.

As micrografias expostas nas Figuras 4.20 a 4. 25 mostram as regiões fraturadas para as amostras tratadas com resfriamento de 12 horas, tratadas sob fluxo de oxigênio com temperatura máxima de 890°C. A Figura 4.20 refere-se à amostra sem dopagem. Na Figura 4.21 encontram-se as micrografias da amostra dopada com 1% peso ZrO₂. Na Figura 4.22 encontra-se uma micrografia da amostra dopada com 2% peso ZrO₂. As micrografias da amostra dopada com 3% peso ZrO₂ encontram-se na Figura 4.24 e a Figura 4.25 refere-se à da amostra dopada com 2% peso ZrO₂ e 5 % peso Ag.

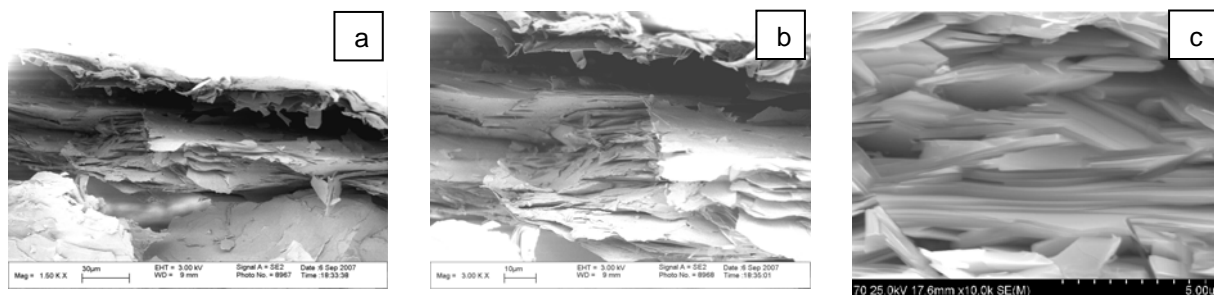


Figura 4.20 Micrografia MEV *field emission* com ampliação de: a) 1500, b) 3000 e c) 10000 vezes, da fita fraturada de Bi2212 sem dopagem, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio.

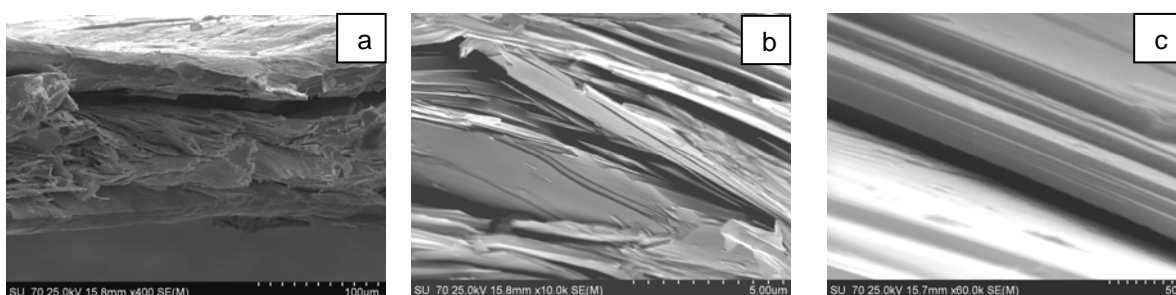


Figura 4.21 Micrografia MEV *field emission* com ampliação de: a) 400, b) 10000 e c) 60000 vezes, da fita fraturada de Bi2212 dopada com 1% peso ZrO_2 após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio.

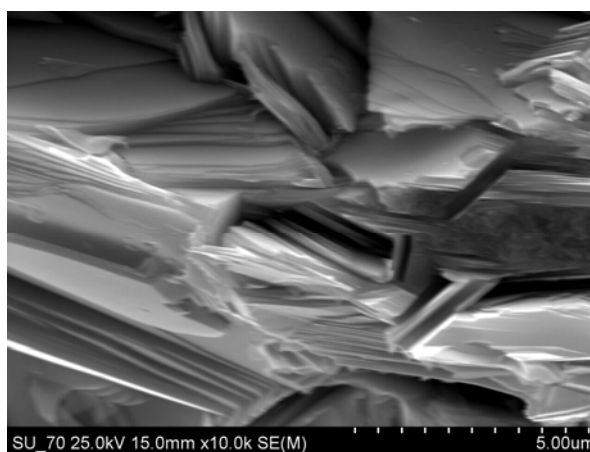


Figura 4.22 Micrografia MEV *field emission* com ampliação de 10000 vezes da fita fraturada de Bi2212 dopada com 2% peso ZrO_2 após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio.

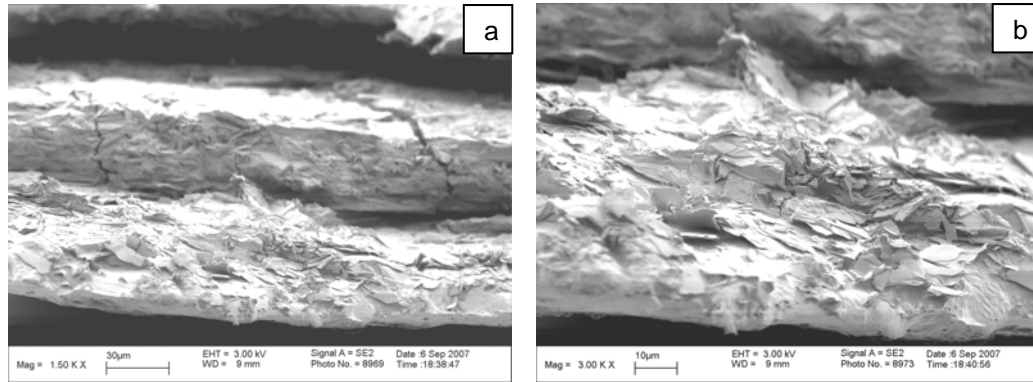


Figura 4.23 Micrografia MEV *field emission* com ampliação de: a) 1500 e b) 3000 vezes, da fita fraturada de Bi2212 dopada com 3% peso ZrO_2 após tratamento térmico com temperatura máxima de $890^\circ C$ e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio.

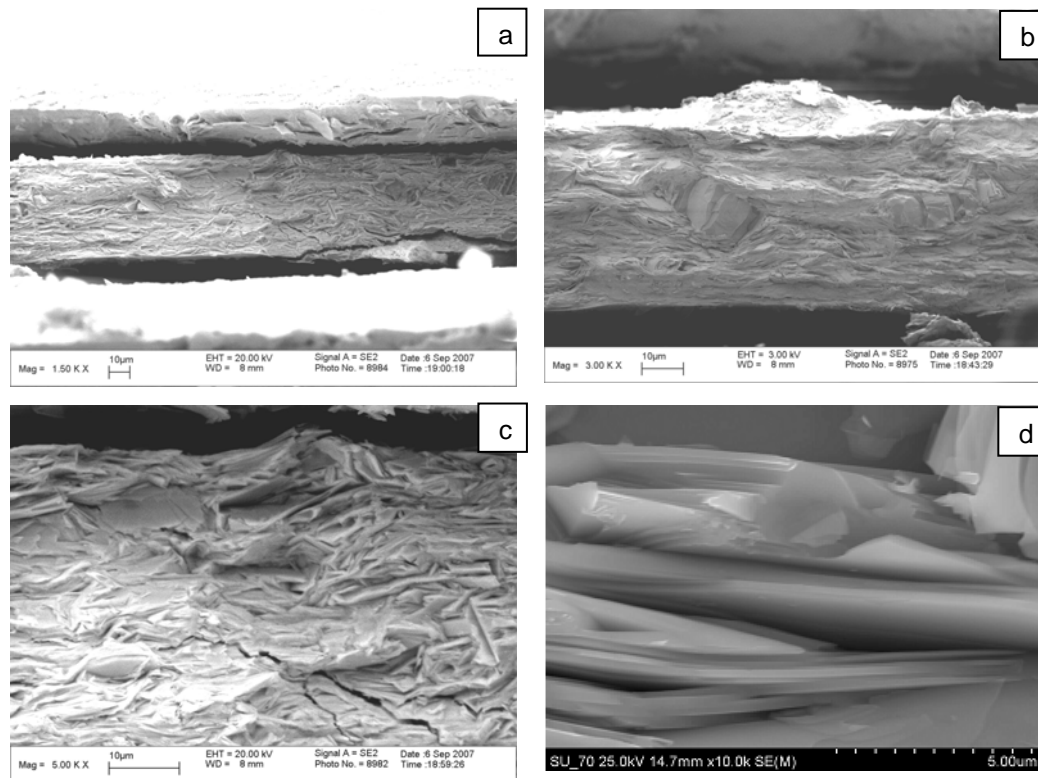


Figura 4.24 Micrografia MEV *field emission* com ampliação de: a) 1500 b) 3000, c) 5000 e d) 10000 vezes, da fita fraturada de Bi2212 dopada com 3% peso ZrO_2 e 5% peso Ag após tratamento térmico com temperatura máxima de $890^\circ C$ e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio.

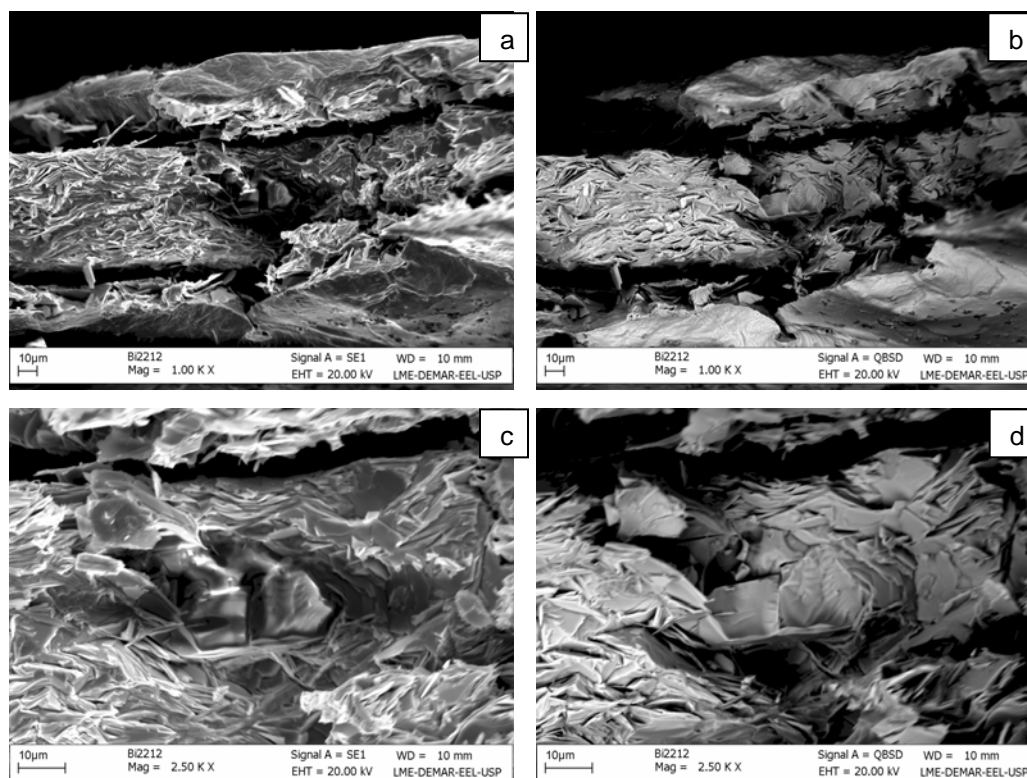


Figura 4.25 Micrografia MEV com ampliações de 1000 e 2500 vezes, da fita fraturada de Bi2212 dopada com 2 % peso ZrO_2 e 5 % peso Ag após tratamento térmico. “a” e “c”) foram obtidas no modo de elétrons secundários; “b” e “d”) foram obtidas no modo de elétrons retroespalhados.

Verificamos que os tamanhos dos grãos das amostras são influenciados pela quantidade de zircônia e prata. As lamelas diminuem de tamanho com o aumento de ambas as dopagens. Tais fatores ajudam a explicar o decaimento da densidade de corrente crítica.

O que também pode ser notado nas Figuras 4.20 a 4.25 é o alto grau de texturização das amostras, definido pelo tratamento térmico otimizado utilizado (CURSINO, 2004).

4.2.2 ANÁLISES EM MEV/EDS

Medidas em MEV com EDS foram realizadas para observar a influência das dopagens e dos tratamentos térmicos junto a fitas supercondutoras de Bi2212. Esta análise fez-se necessária visto que o pó supercondutor de Bi2212 tende a desviar-se de sua fase estequiométrica inicial com o tratamento térmico. O desvio ocorre pelo aparecimento de fases não supercondutoras e/ou pela presença da fase de menor temperatura crítica Bi2201. Não é desejado que este desvio seja acentuado pois assim têm-se o deterioramento das propriedades supercondutoras.

Sabe-se que a presença da prata diminui a temperatura de fusão do Bi2212, não reage com o mesmo e não altera sua estequiometria. Através de medidas de DTA, realizadas neste trabalho, foi verificado que a cada 1% peso de ZrO₂ adicionado ao pó supercondutor Bi2212, ocasionou-se a diminuição de 1°C na temperatura de fusão do supercondutor. Vimos nas medidas de magnetização que o ZrO₂ depreciou as densidades de corrente crítica nas fitas Ag/Bi2212, o que não ocorreu em *bulks* sem prata. Tal fato leva-nos a fazer a hipótese de reação da prata com o ZrO₂. A visualização e caracterização de tais compostos que depreciam a supercorrente foram os objetivo do estudo por EDS.

As caracterizações a seguir são relativas às amostras na forma de fitas de Bi2212 dopadas com zircônia e prata, tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio com temperatura máxima de 890°C e com resfriamento de 12 horas da temperatura máxima à temperatura de solidificação, 850°C. São apresentadas micrografias obtidas em MEV com *field emission* à partir de amostras fraturadas.

As análises através de EDS foram realizadas em pontos diversos das amostras. Os resultados foram expostos em tabelas com as composições em porcentagem atômica obtidas através do espectro de cada ponto das amostras. Nestas tabelas foram colocadas as fórmulas composicionais referentes a cada um dos espectros obtidos.

As medidas foram realizadas em amostras produzidas com o pó da Merck, que possui composição estequiométrica, e com o pó de fabricação da empresa Nexans, que não possui composição estequiométrica. A variação nas

composições nos pós nos ajudou a verificar a sua influência nos resultados relacionados às fases finais .

4.2.2.1 ANÁLISES EM MEV/EDS DAS FITAS DE Ag/Bi2212 (MERCK) DOPADAS COM ZrO₂ NANOMÉTRICO (TOSOH) E PRATA

As Figuras 4.26 a 4.31 mostram as micrografias das amostras de Ag/Bi2212 em forma de fitas produzidas com óxido supercondutor comercial da Merck e dopadas com 0, 1, 2 e 3 % peso ZrO₂ nanométrico (TOSOH) e 0 e 5 % peso Ag. Os valores composicionais medidos em EDS estão apresentados nas Tabelas 4.11 a 4.20.

Na Figura 4.26 encontram-se as micrografias da amostra sem dopagem.

Através da Figura 4.26 e Tabelas 4.11 e 4.12 observamos uma fase pobre em bismuto e rica em cobre. Várias das composições estão próximas da estequiometria de Bi2212.

Na Figura 4.27 estão apresentadas as micrografias da amostra em forma de fita dopada com 1 % peso ZrO₂. As composições dos pontos indicados estão dispostas nas Tabelas 4.13 e 4.14.

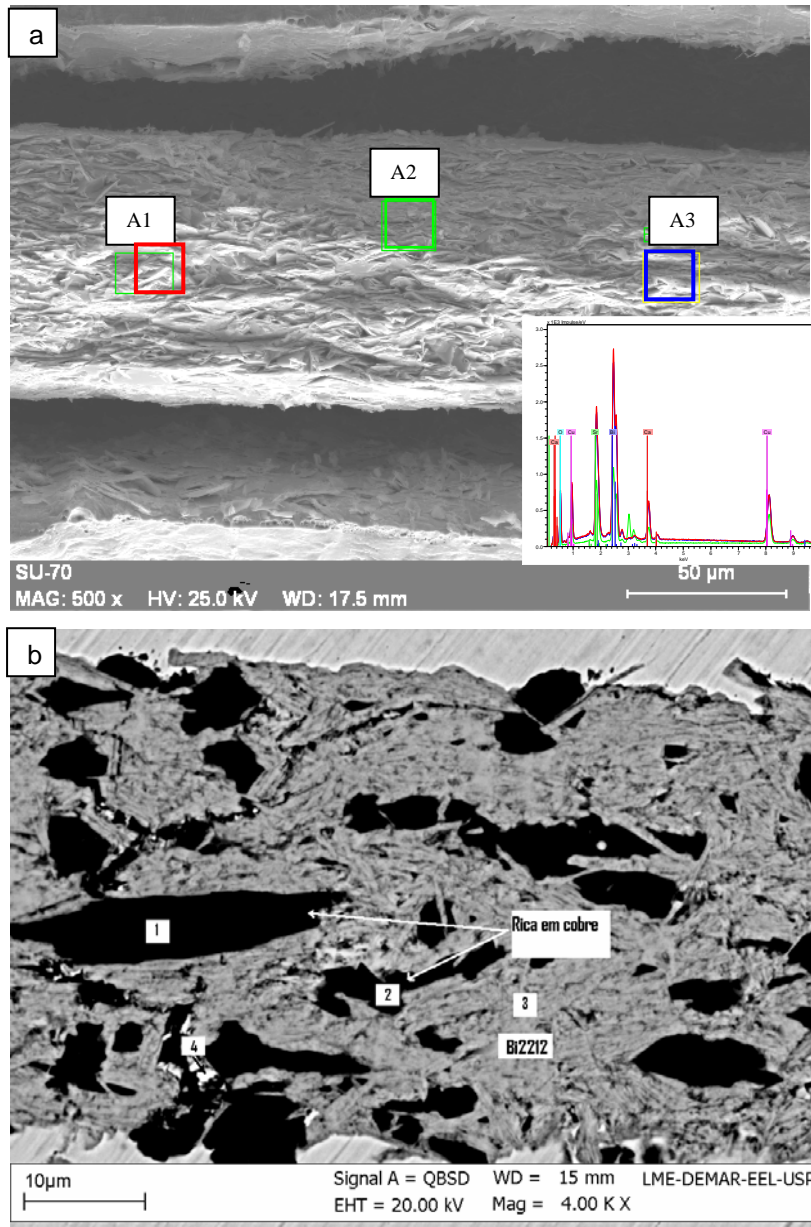


Figura 4.26 Micrografias da fita de Bi₂212 sem dopagem, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS. a) Micrografia no modo de elétrons secundários obtida em MEV *field emission* com ampliação de 500 vezes com o respectivo gráfico quantitativo dos elementos presentes durante as medidas da fita fraturada; b) Micrografia no modo retroespalhado, com ampliação de 4000 vezes, da fita embutida e preparada com etanol para visualização das fases presentes.

Tabela 4.11- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO para a fita fraturada de Bi2212 sem dopagem, depois do tratamento térmico (Figura 4.26a).

<i>Elemento</i>	<i>A1</i>		<i>A2</i>		<i>A3</i>	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	43,2	10,0	56,4	14,2	42,7	9,8
S	19,8	11,0	23,0	13,8	19,9	10,9
Ca	4,0	4,9	4,3	5,7	4,0	4,8
Cu	14,5	11,1	15,6	12,9	14,4	10,9
O	20,7	63,0	16,3	53,4	21,3	63,6
	Bi _{1,5} Sr _{1,6} Ca _{0,7} Cu _{1,7} O _{9,4}		Bi _{2,1} Sr _{2,1} Ca _{0,85} Cu _{1,93} O _{8,02}		Bi _{1,4} Sr _{1,6} Ca _{0,7} Cu _{1,63} O _{9,5}	

Tabela 4.12- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e polida da amostra de Bi2212 depois do tratamento térmico (Figura 4.26b).

<i>Elemento</i>	<i>1</i>		<i>2</i>	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	2,0	16,0	-	-
S	28,5	21,4	27,5	20,3
Ca	9,7	16,0	9,7	15,6
Cu	59,7	62,0	62,8	64,0
	Bi ₁ Sr _{1,5} Ca ₁ Cu _{4,2} O _{8+x}		Sr _{1,4} Ca _{1,1} Cu _{4,5} O _{8+x}	

<i>Elemento</i>	<i>3</i>		<i>4</i>	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	57,4	30,4	53,2	27
S	20,8	26,31	23,0	27,8
Ca	5,1	14,1	5,6	14,8
Cu	16,7	29,2	18,2	30,4
	Bi _{2,1} Sr _{1,8} Ca ₁ Cu ₂ O _{8+x}		Bi _{1,9} Sr _{1,9} Ca ₁ Cu _{2,1} O _{8+x}	

Tabela 4.13- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO para a fita fraturada de Bi2212 dopado com 1% peso ZrO₂, depois do tratamento térmico (Figura 4.27a).

<i>Elemento</i>	<i>B1</i>		<i>B2</i>	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	49,5	11,8	44,9	11,0
S	21,4	12,2	21,4	12,5
Ca	4,9	6,1	4,4	5,7
Cu	13,9	10,9	15,1	12,2
O	19,0	59,1	18,3	58,7
	Bi _{1.7} Sr _{1.8} Ca _{0.9} Cu _{1.6} O _{8.8}		Bi _{1.7} Sr _{1.9} Ca _{0.9} Cu _{1.9} O _{8.8}	

Tabela 4.14- Quantificação em porcentagens em peso e atômica do composto Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO₂ e 0 % em peso de Ag depois do tratamento térmico (Figura 4.27b).

<i>Elemento</i>	<i>1</i>		<i>2</i>		<i>3</i>	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	3,4	1,1	-	-	57,9	30,6
S	26,4	19,9	26,1	19,2	19,9	25,1
Ca	9,9	16,3	9,8	15,8	5,6	15,3
Cu	60,3	62,7	64,1	65,0	16,6	28,9
	Sr _{1.4} Ca _{1.1} Cu _{4.4} O _{8+x}		Sr _{1.3} Ca _{1.1} Cu _{4.6} O _{8+x}		Bi _{2.1} Sr _{1.8} Ca _{1.1} Cu ₂ O _{8+x}	

Na Figura 4.27b percebemos o aparecimento das regiões sem bismuto e ricas em cobre que encontram-se perto da região de prata. As micrografias mostram-nos boa texturização e tamanhos das lamelas maiores que as da amostra sem dopagem. As regiões lamelares tiveram um desvio em relação à estequiometria menores que a amostra anterior sem dopagem.

Na Figura 4.28 e Tabelas 4.15 e 4.16 temos os resultados obtidos através da análise em MEV/EDS para a amostra com 2 % peso ZrO₂.

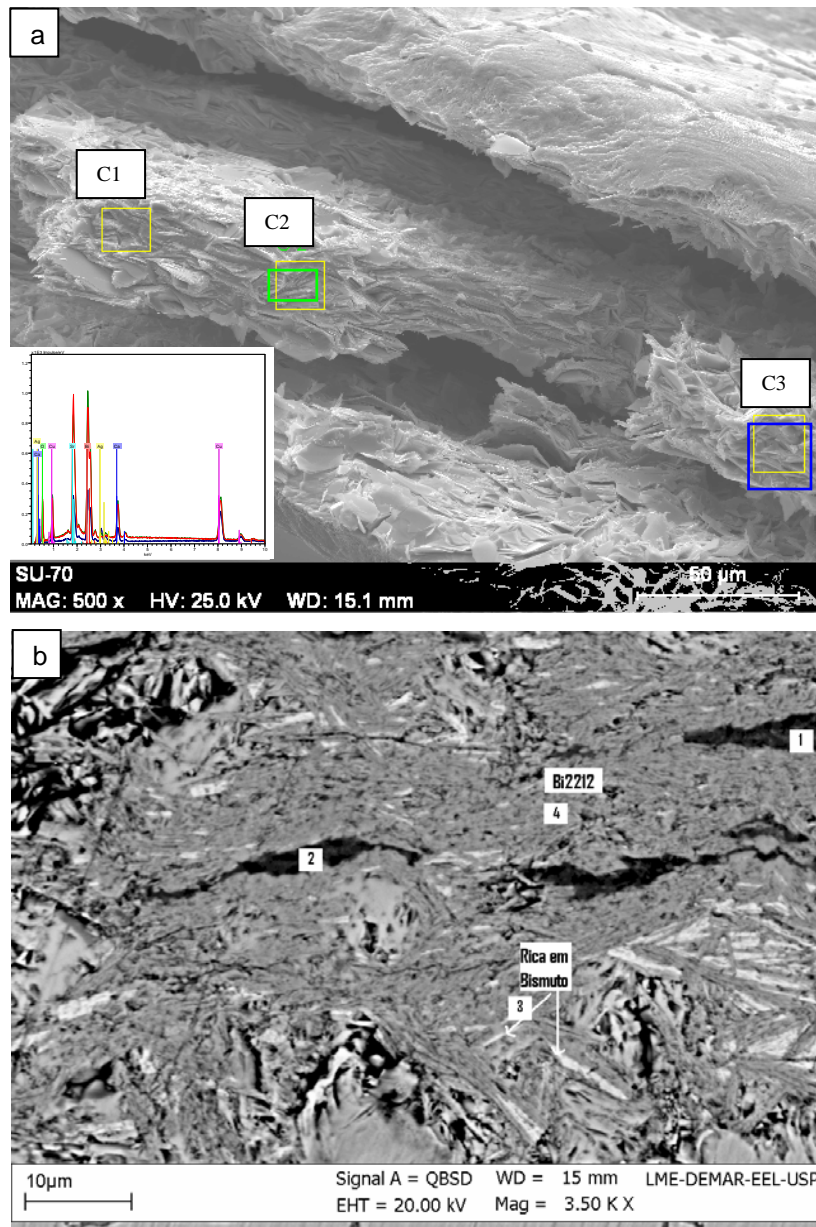


Figura 4.28

Micrografias da fita de Bi₂212 dopada com 2% peso ZrO₂, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS. a) Micrografia no modo de elétrons secundários obtida em MEV *field emission* com ampliação de 500 vezes e com o respectivo gráfico quantitativo dos elementos presentes durante as medidas da fita fraturada; b) Micrografia no modo de elétrons retroespalhados da fita embutida e preparada com etanol para visualização das fases presentes.

Tabela 4.15- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO para a fita fraturada de Bi2212 dopada com 2% peso ZrO₂, depois do tratamento térmico (Figura 4.28a).

<i>Elemento</i>	<i>C1</i>		<i>C2</i>		<i>C3</i>	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	40,7	9,5	41,8	10,0	50,4	11,4
S	29,9	16,6	24,8	14,1	27,3	14,8
Ca	4,2	5,1	4,4	5,5	5,1	6,0
Cu	13,0	10,0	14,0	11,0	16,9	13,0
O	19,4	58,8	19,2	60,0	18,6	55,2
	Bi _{1,4} Sr _{2,5} Ca _{0,8} Cu _{1,5} O _{8,83}		Bi _{1,5} Sr _{2,1} Ca _{0,8} Cu _{1,6} O _{8,9}		Bi _{1,7} Sr _{2,2} Ca _{0,9} Cu _{1,9} O _{8,3}	

Tabela 4.16- Quantificação em porcentagens de peso e atômica do composto Bi2212 dopado com 2 % em peso de ZrO₂ e 0 % em peso de Ag depois do tratamento térmico (Figura 4.28b).

<i>Elemento</i>	<i>1</i>		<i>2</i>	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	31,4	14,8	31,4	14,7
S	30,7	34,5	30,8	34,3
Ca	6,4	15,7	6,9	17,0
Cu	2,3	3,6	1,8	2,8
Zr	29,2	31,4	29,1	31,2
	Bi ₁ Sr _{2,4} Ca _{1,1} Cu _{0,3} O _{8+x} (Zr _{2,2})		Bi ₁ Sr _{2,4} Ca _{1,2} Cu _{0,2} O _{8,8} (Zr _{2,2})	

<i>Elemento</i>	<i>3</i>		<i>4</i>	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	64,8	38,3	57,9	30,6
S	19,8	27,9	19,9	25,1
Ca	3,2	9,9	5,5	15,2
Cu	12,2	23,8	16,7	29,1
	Bi _{2,7} Sr ₂ Ca _{0,7} Cu _{1,7} O _{8+x}		Bi _{2,1} Sr _{1,8} Ca _{1,1} Cu ₂ O _{8+x}	

Pelos resultados apresentados percebemos a presença do elemento Zr junto a uma composição pobre em cobre e bismuto. Encontramos a fase de contraste mais claro que está relacionada a uma composição com mais bismuto. A maioria das lamelas encontra-se com fase próxima à Bi2212.

A Figura 4.29 apresenta os resultados para a amostra com 3% peso ZrO_2 . Verifica-se a presença da fase sem bismuto e rica em cobre e regiões ricas em bismuto e pobre em cálcio, principalmente. Este fato indica que o tratamento térmico utilizado não foi suficiente para as difusões dos elementos durante o retorno à fase estequiométrica de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. Percebe-se que houve deficiências na difusão, principalmente do elemento bismuto.

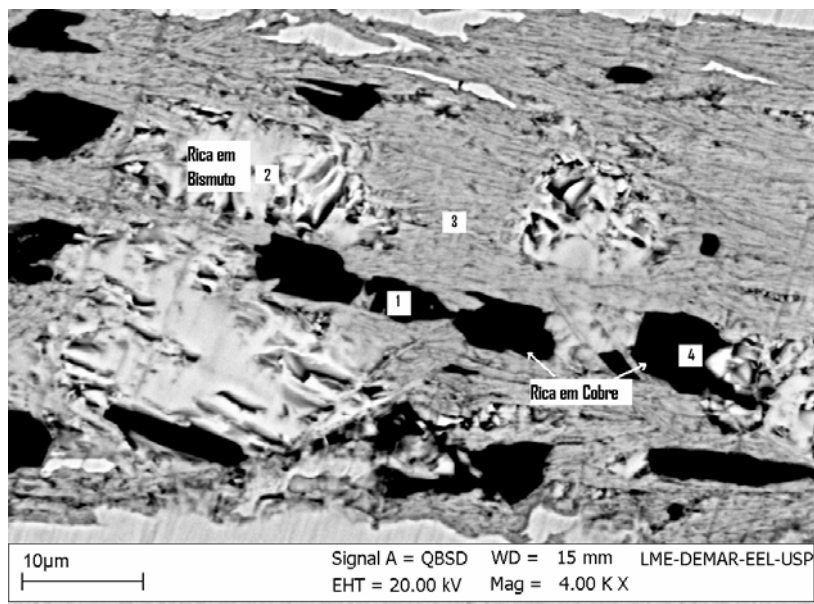


Figura 4.29 Micrografia no modo de elétrons retroespalhados com ampliação de 4000 vezes da fita de Bi2212 dopada com 3% peso ZrO_2 . A fita foi embutida e preparada com álcool etílico, após tratamento térmico

Tabela 4.17- Quantificação em porcentagens em peso e atômica do composto Bi2212 dopado com 3 % em peso de ZrO₂ e 0 % em peso de Ag depois do tratamento térmico (Figura 4.29).

<i>Elemento</i>	1		2	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	3,9	1,3	63,4	37,0
S	29,4	22,6	29,1	40,4
Ca	8,7	14,6	7,4	22,6
Cu	58,1	61,6	-	-
	Sr _{1,6} Ca ₁ Cu _{4,3} O _{8+x}		Bi _{1,6} Sr _{1,8} Ca ₁ O _{8+x}	

<i>Elemento</i>	3		4	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	57,7	31,0	-	-
S	21,0	26,9	29,5	22,0
Ca	4,5	12,6	9,5	15,4
Cu	16,8	29,6	61,0	62,6
	Bi _{2,5} Sr _{2,1} CaCu _{2,3} O _{8+x}		Sr _{1,5} Ca _{1,1} Cu _{4,4} O _{8+x}	

A Figura 4.30 apresenta os resultados para a amostra com 2% peso ZrO₂ e 5% peso Ag.

Pode ser observada a presença de fases de composições praticamente sem bismuto e rica em cobre e composições próximas à estequiométrica Bi2212 nas regiões lamelares.

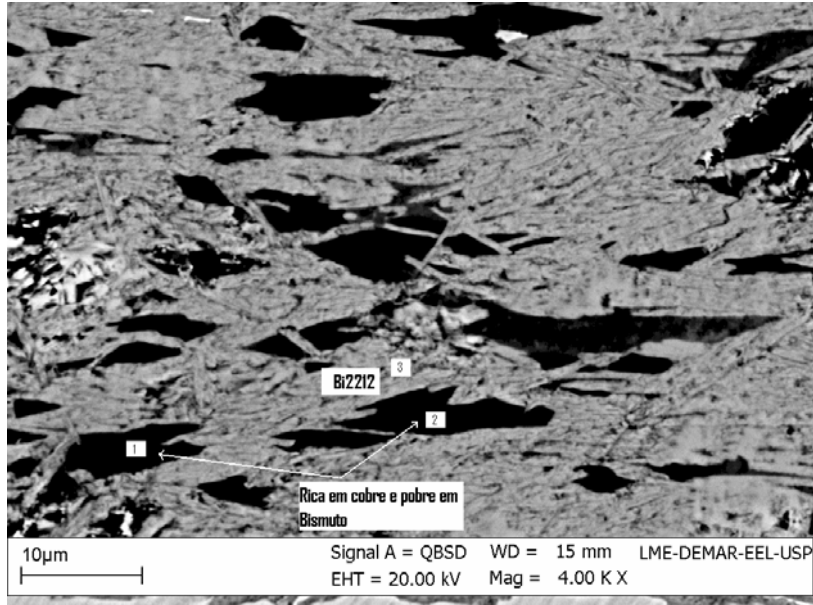


Figura 4.30 Micrografia no modo de elétrons retroespalhados com ampliação de 4000 vezes da fita de Bi2212 dopada com 2 % peso ZrO_2 e 5 % peso prata. A fita foi embutida e preparada com álcool etílico, após tratamento térmico.

Tabela 4.18- Quantificação em porcentagens peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e polida da amostra de Bi2212 dopada com 2 % em peso de ZrO_2 e 5 % em peso de Ag, depois do tratamento térmico (Figura 4.30).

Elemento	1		2		3	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	-	-	3,6	1,1	56,0	29,0
S	29,5	22,0	27,5	20,9	21,0	26,0
Ca	9,8	16,0	9,7	16,1	5,7	15,5
Cu	60,7	62,2	59,1	61,8	17,3	29,5
	$Sr_{1,5}Ca_{1,1}Cu_{4,4}O_{8+x}$		$Sr_{1,5}Ca_{1,1}Cu_{4,3}O_{8+x}$		$Bi_2Sr_{1,8}Ca_{1,1}Cu_{2,1}O_{8+x}$	

São apresentadas na Figura 4.31 e Tabelas 4.19 e 4.20 os resultados obtidos para a amostra com 3% peso ZrO_2 e 5% peso Ag. Observa-se pelos resultados dispostos nas tabelas que não existiram consideráveis variações das composições, com exceção para o aparecimento da fase que contém Zr e pobre em cálcio, como aquela que apareceu na medida da amostra dopada com 2 % peso ZrO_2 .

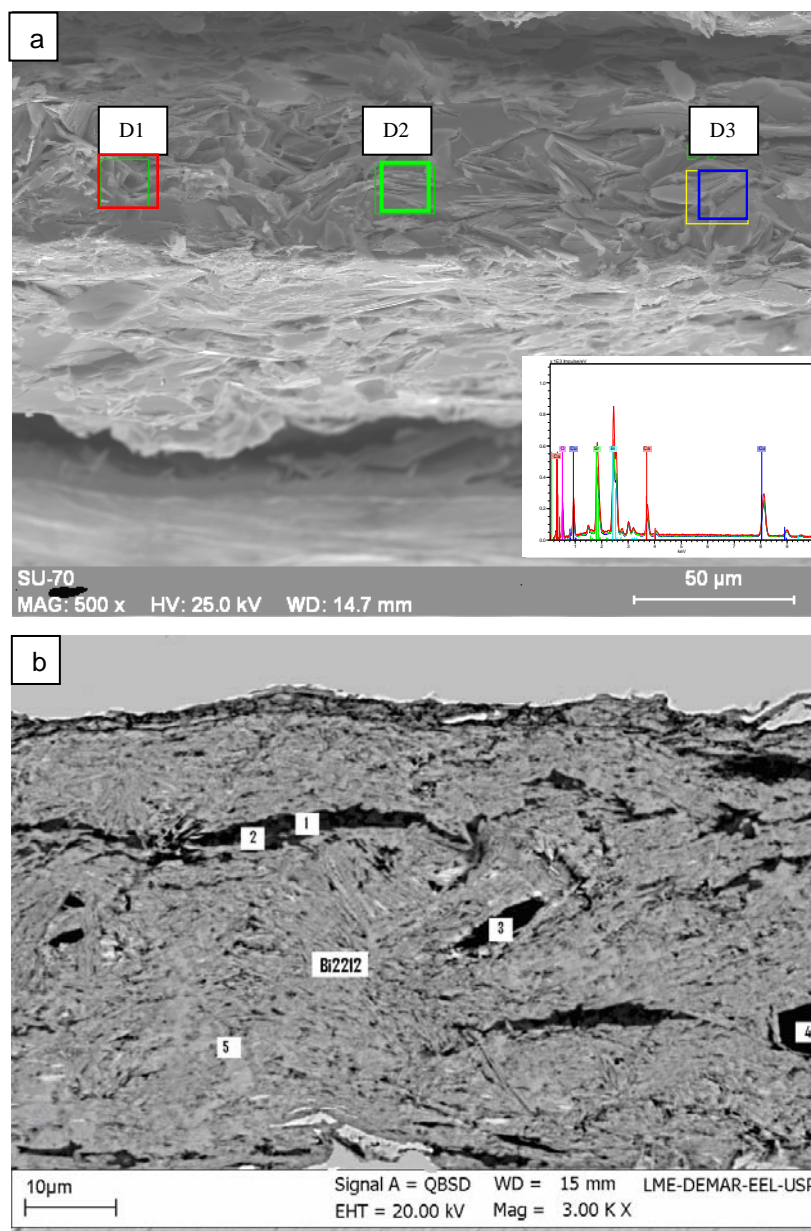


Figura 4.31 Micrografias da fita de Bi₂212 dopada com 3% peso ZrO₂ e 5 % peso Ag, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS. a) Micrografia no modo elétrons secundários em MEV *field emission* com ampliação de 500 vezes e com o respectivo gráfico quantitativo dos elementos presentes durante as medidas da fita fraturada; b) Micrografia no modo de elétrons retroespalhados da fita embutida e preparada com etanol para visualização das fases presentes.

Tabela 4.19- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO para a fita fraturada de Bi2212 dopada com 3% peso ZrO₂ e 5 % peso Ag, depois do tratamento térmico (Figura 4.31a).

<i>Elemento</i>	<i>D1</i>		<i>D2</i>		D3	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	47,0	11,1	46,6	10,6	51,2	11,0
S	22,4	12,6	22,3	12,2	23,8	12,2
Ca	4,5	5,6	4,3	5,1	4,7	5,3
Cu	15,0	11,6	15,8	11,9	15,6	11,0
O	19,2	59,1	20,2	60,2	21,4	60,4
	Bi _{1.7} Sr _{1.8} Ca _{0.8} Cu _{1.7} O _{9.1}		Bi _{1.7} Sr _{1.9} Ca _{0.8} Cu _{1.7} O _{8.9}		Bi _{1.6} Sr _{1.8} Ca _{0.8} Cu _{1.8} O ₉	

Tabela 4.20- Quantificação em porcentagens em peso e atômica do composto Bi2212 dopado com 3 % em peso de ZrO₂ e 5 % em peso de Ag depois do tratamento térmico (Figura 4.31b).

<i>Elemento</i>	<i>1</i>		<i>2</i>		3	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	28,8	13,4	56,2	29,5	57,5	30,3
S	33,0	36,7	22,6	28,3	20,3	25,5
Ca	5,2	12,5	5,7	15,7	5,7	15,7
Cu	4,3	6,6	15,4	26,5	16,5	28,5
Zr	28,8	30,7	-	-	-	-
	Bi _{0,9} Sr _{2,6} Ca _{0,9} Cu _{0,5} O _{8+x}		Bi _{2,1} Sr ₂ Ca _{1,1} Cu _{1,9} O _{8+x}		Bi _{2,1} Sr _{1,8} Ca _{1,1} Cu _{1,9} O _{8+x}	

<i>Elemento</i>	<i>4</i>		5	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	59,7	32,2	59,0	31,5
S	19,0	24,4	19,3	24,3
Ca	5,6	15,8	5,4	14,9
Cu	15,6	27,6	17,6	30,5
	Bi _{2,3} Sr _{1,7} Ca _{1,1} Cu ₂ O _{8+x}		Bi _{2,2} Sr _{1,7} Ca ₁ Cu _{2,1} O _{8+x}	

As micrografias das amostras fraturadas nos revelam a formação de lamelas de composições próximas à da fase Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}, com algumas

variações composicionais devido à cinética presente durante o processo de solidificação à partir da fusão parcial. Observamos, no geral na composição das lamelas, uma leve redução nas concentrações do elemento bismuto com aumento da dopagem de Zr e um sutil aumento na concentração de estrôncio.

Sabe-se que a cinética do resfriamento eutético da fase Bi2212 sugere uma reação eutética envolvendo a fase Bi2201 com uma fase rica em cálcio e outra rica em cobre, para serem retransformadas na fase Bi2212. Porém o processo de solidificação não transforma totalmente estas fases de volta à Bi2212. Observamos pelos resultados contidos nas Tabelas 4.11 a 4.20 que a fase rica em cobre é aquela pobre em bismuto. Não encontramos nas regiões observadas a fase rica em cálcio.

Concluimos, pelas observações em MEV/EDS, que as amostras fraturadas nos mostra a presença lamelar. A presença das fases que aparecem após o tratamento térmico tiveram que ser observadas em amostras embutidas e lixadas com álcool etílico e observadas no modo de elétrons retroespalhados. As amostras visualizadas não foram polidas em virtude da presença do líquido de polimento OP-S. Através das amostras embutidas e lixadas, é possível aferir sobre a disposição lamelar porém, para um estudo mais completo, é necessária a análise por difratometria de raios X. A quantidade de líquido durante a fusão parcial é importante para as fases finais. Observamos que a inclusão dos dopantes alteraram o ponto de fusão da amostra e alteraram a difusão dos elementos químicos que compõe o composto Bi2212, alterando o diagrama de fases do composto. De uma maneira geral, apareceram fases livres de bismuto e, em algumas amostras dopadas com Zr, apareceram fases contendo este elemento químico e pobres em cobre. Em medidas em amostras fraturadas, temos que considerar que não se consegue fraturar perfeitamente a mesma de modo que cause ruptura conservando-se as posições e formas iniciais das lamelas. Para tal correção a visualização das lamelas em MET e análises em difratometria de raios X são necessárias, e seus resultados estarão em tópicos a seguir.

Observamos nas micrografias a distribuição lamelar também nas amostras lixadas. Isto demonstra que as lamelas possuem resistência mecânica de modo que é possível lixá-las e não destruí-las completamente. Observamos também que a fase predominante é a fase Bi2212. A presença dominante da fase Bi2212

concorda com as medidas realizadas nas amostras fraturadas e também com as medidas por difratometria de raios X. As medidas em amostras fraturadas apresentaram-se um pouco distintas dos valores apresentados para as amostras lixadas em virtude de que durante as medidas das amostras fraturadas considerou-se a presença de oxigênio. Porém, devido à difusão dos elementos químicos durante o resfriamento eutético, mudanças composicionais de acordo com a posição são esperadas.

Os resultados em MEV/EDS serve-nos para informações quanto às fases finais porém as mesmas não nos ofereceram respostas sobre o decaimento das densidades de corrente crítica para algumas amostras. Através de uma observação mais atenta, percebemos nas imagens em MEV utilizando-se *field emission* que as amostras dopadas com Zr possuem algumas regiões em que as colônias de lamelas não se tocam e possuem tamanhos consideravelmente maiores que o comprimento de coerência para este supercondutor.

Notamos que as composições lamelares que foram medidas por EDS nas amostras fraturadas sofreram variações em todos os espectros. Para tanto, foram executadas análises em EDS em várias regiões da amostra dopada com 2 % peso ZrO_2 e 5 % peso Ag. A imagem da fita fraturada e a localização dos pontos utilizados para a coleta de dados por EDS estão apresentados na Figura 4.32. Os valores obtidos por EDS estão apresentados na Tabela 4.21.

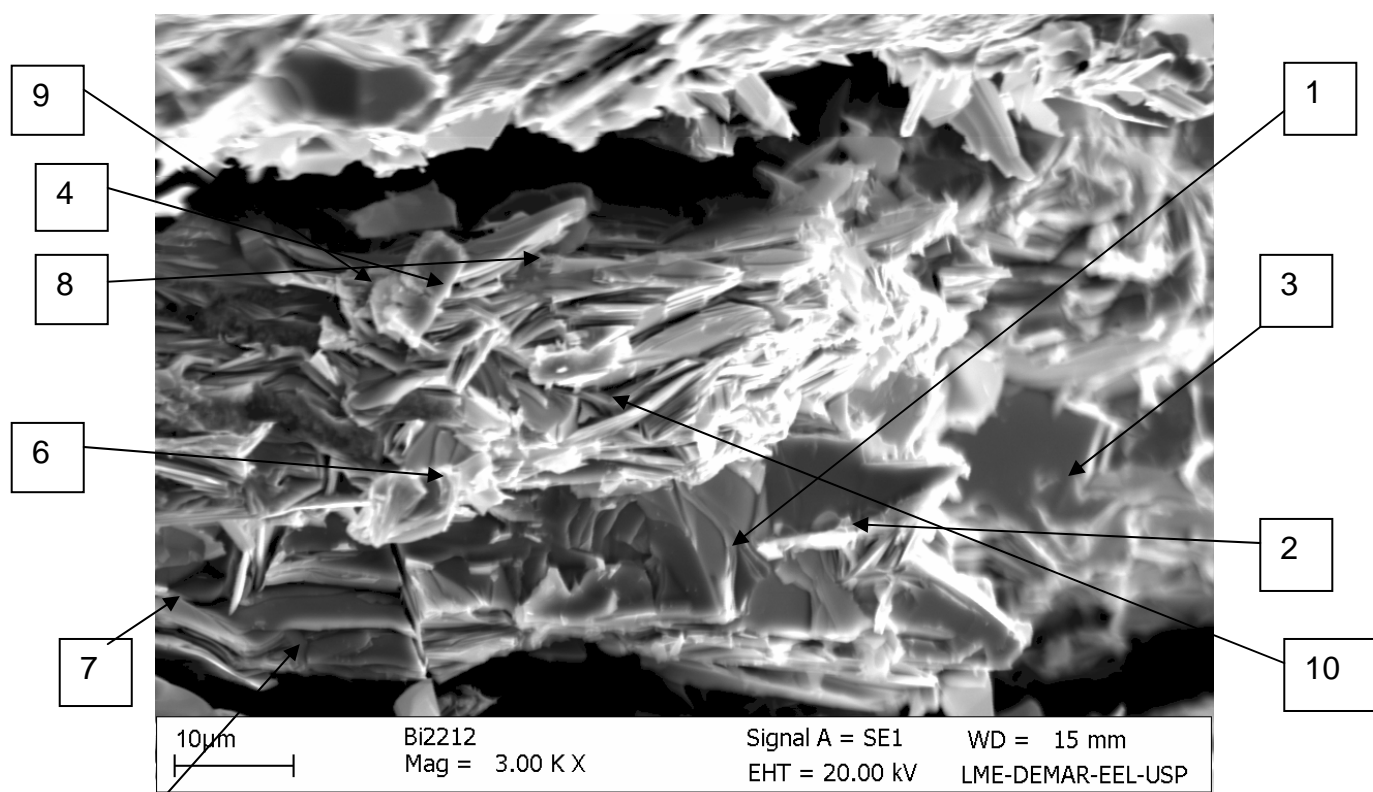


Figura 4.32 Micrografias da fita de Bi2212 dopadas com 2% peso ZrO_2 e 5 % peso Ag, após tratamento térmico com temperatura máxima de $890^\circ C$ e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS.

Tabela 4.21- Quantificação em porcentagem atômica das lamelas presentes na fita de Bi2212 dopada com 2 % em peso de ZrO_2 e 5 % em peso de Ag, depois do tratamento térmico (Figura 4.32).

	Ca	Cu	Sr	Bi	Zr	Fórmula
1	15,9	60,4	14,1	9,7	-	$Bi_{1,4}Sr_{2,1}Ca_{2,3}Cu_9O_x$
2	15,0	66,8	10,3	7,9	-	$Bi_{1,9}Sr_{1,5}Ca_{2,2}Cu_{10}O_x$
3	-	87,9	7,2	4,8	-	$Bi_{0,7}Sr_{1,1}Cu_{13}O_x$
4	4,2	91,7	2,1	1,8	0,2	$Bi_{0,2}Sr_{0,3}Ca_{0,6}Cu_{13,8}O_x$
5	31,4	-	-	68,6	-	$Bi_{10,3}Ca_{4,7}O_x$
6	4,7	83,0	6,7	5,6	-	$Bi_{0,8}Sr_{1,0}Ca_{0,7}Cu_{12,45}O_x$
7	12,8	48,1	18,7	20,4	-	$Bi_{3,1}Sr_{2,8}Ca_{1,9}Cu_{7,2}O_x$
8	1,9	96,5	0,9	0,7	-	$Bi_{1,0}Sr_{0,1}Ca_{0,3}CuO_x$
9	3,6	90,6	2,9	2,9	-	$Bi_{0,4}Sr_{0,4}Ca_{0,5}Cu_{13,6}O_x$
10	9,6	63,9	14,8	10,2	2,0	$Bi_{1,5}Sr_{2,2}Ca_{1,4}Cu_{9,6}O_x$

Verificamos, pelos resultados obtidos, que as composições das lamelas são bem diversas, mesmo para lamelas muito próximas. Foram encontradas lamelas contendo Zr, que também apresentaram-se ricas em cobre, como antes. Também verificou-se que a presença de Zr é extremamente sutil visto que as medidas em EDS foram pontuais e uma mudança mínima na posição do feixe de elétrons produzia resultados sem este elemento. Este problema de localização de Zr também foi observado nas medidas da amostra produzida com pó não estequiométrico, apresentadas mais adiante.

Para análises das alterações ocasionadas pelas dopagens de Zr e Ag durante a fusão parcial de Bi2212, foram realizadas medidas de MEV/EDS sobre fitas que sofreram *quenching* em ar no final da fusão parcial ocorrida a 890°C. Foi retirado um dos lados da fita de prata de modo que a cerâmica supercondutora ficou exposta longitudinalmente. Foram escolhidas uma amostra sem prata e outra com o máximo de dopagem com ZrO₂.

As micrografias da amostra sem dopagem foram obtidas nos modos de elétrons secundários e retroespalhados e estão apresentadas na Figura 4.33. Essas micrografias foram obtidas com ampliação de 100 vezes.

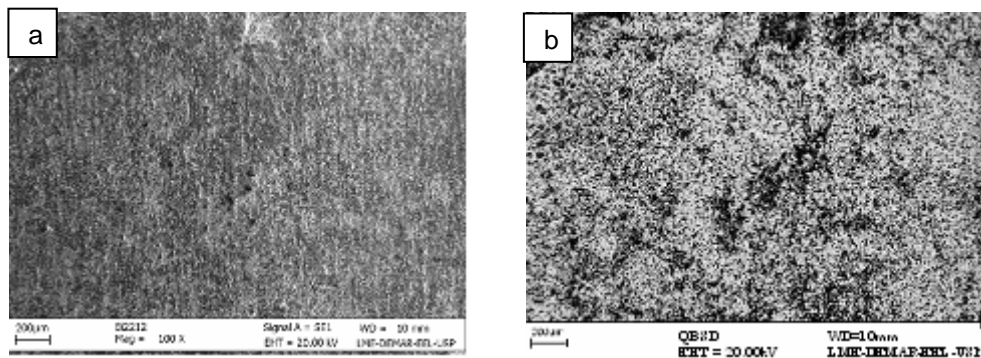


Figura 4.33 Micrografias da fita de Bi2212 sem dopagem, após *quenching* em ar ocorrido à 890°C no modo de elétrons a) secundários e b) retroespalhados. Ampliação de 100 vezes.

Análises em EDS foram realizadas para verificação das fases presentes, que estão apresentadas na Figura 4.34. Na Tabela 4.22 temos as composições destas fases encontradas.

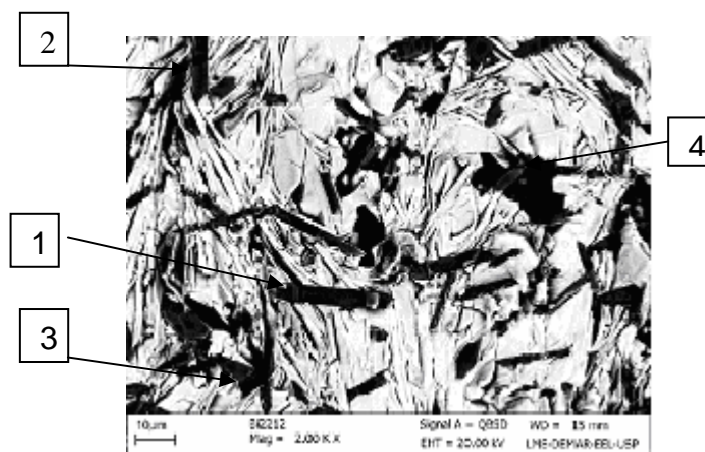


Figura 4.34 Micrografia da fita de Bi2212 sem dopagem após *quenching* em ar ocorrido à 890°C com os pontos medidos em EDS.

Tabela 4.22- Quantificação em porcentagem atômica das fases medidas na região longitudinal da fita de Bi2212 sem dopagem que sofreu *quenching* a 890°C (Figura 4.35).

Pontos	Ca	Cu	Sr	Bi	Fórmula
1	15,0	65,8	19,2	-	$Sr_{1,34}Ca_{1,04}Cu_{4,60}O_{8+x}$
2	11,9	69,9	18,2	-	$Sr_{1,27}Ca_{0,83}Cu_{4,89}O_{8+x}$
3	13,5	66,6	19,9	-	$Sr_{1,39}Ca_{0,94}Cu_{4,66}O_{8+x}$
4	-	92,8	7,2	-	$Sr_{0,5}Cu_{6,49}O_{8+x}$

Pelos resultados presentes na Tabela 4.21 verificamos a presença da fase sem bismuto e rica em cobre. Esta fase refere-se àquela que aparece no final do tratamento térmico em quase todas as amostras. Aqui esta fase encontra-se com um teor menor de estrôncio e maior de cobre que as composições da fase final do tratamento térmico.

A Figura 4.35 apresenta micrografias obtidas para a amostra de fita de Bi2212 dopada com 3 % peso ZrO_2 . Pelas micrografias percebe-se que a dopagem com ZrO_2 ocasionou considerável quantidade de pontos distintos na matriz supercondutora.

Na Figura 4.36 temos as micrografias nos modos de elétrons retroespalhados e secundários para a amostra com 3 % peso ZrO_2 e a localização das fases analisadas. As respectivas composições estão apresentadas na Tabela 4.23.

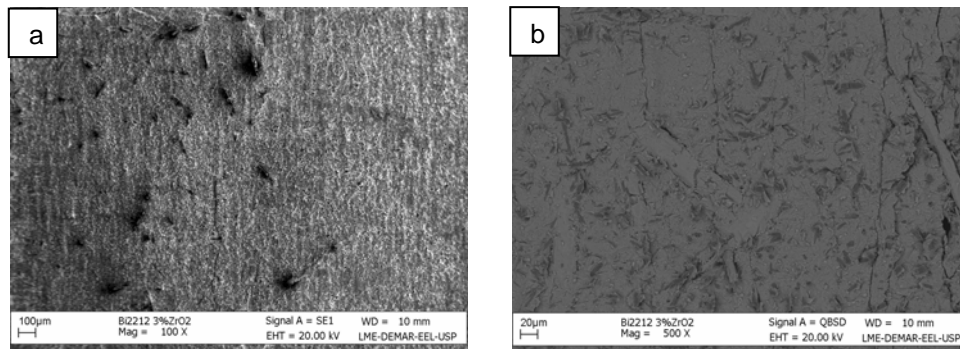


Figura 4.35 Micrografias obtidas em MEV para amostra supercondutora Bi2212 dopada com 3 % peso ZrO₂ em forma de fita: a) com ampliação de 100X no modo de elétrons secundários e b) ampliação de 500X no modo de elétrons retroespalhados.

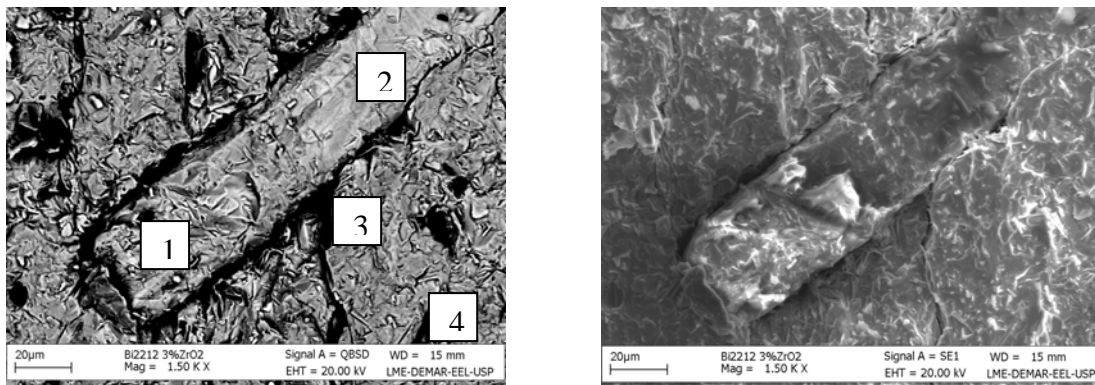


Figura 4.36 Micrografias da fita de Bi2212 com dopagem de 3% peso ZrO₂ após *quenching* em ar ocorrido à 890°C com os pontos medidos em EDS no modo de elétrons a) secundários e b) retroespalhados. Ampliação de 1500 X.

Tabela 4.23- Quantificação em porcentagem atômica de fases da fita de Bi2212 com dopagem de 3 % peso ZrO₂ que sofreu *quenching* a 890°C.

Pontos	Ca	Cu	Sr	Bi	Fórmula
2	18,5	12,5	28,7	40,3	Bi _{2.81} Sr _{2.01} Ca _{1.3} Cu _{0.87} O _{8+x}
1	26,1	-	37,5	36,4	Bi _{2.54} Sr _{2.62} Ca _{1.82} O _{8+x}
3	13,5	26,6	26,3	33,6	Bi _{2.35} Sr _{1.84} Ca _{0.94} Cu _{1.86} O _{8+x}
4	16,6	66,5	16,9	-	Sr _{1.18} Ca _{1.15} Cu _{4.65} O _{8+x}

Notamos a presença da fase pobre em cobre e com composição de bismuto maior que a da estequiometria. Esta fase é a que se encontra na forma retangular. Os pontos 1 e 2 referem-se a esta região. O ponto 4 pertence à fase livre de bismuto.

4.2.2.2 ANÁLISES EM EDS DE FITAS DE Ag/Bi2212 (NEXANS), DOPADAS COM ZrO₂ COMERCIAL (TOSOH) E “CASEIRO”

Nas Figuras 4.37 a 4.41 encontram-se as micrografias referentes à fita Ag/Bi2212 produzidas com óxido supercondutor da Nexans e que foram dopadas com 0 e 1 % peso ZrO₂ (TOSOH) e EEL. As amostras sofreram tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C ou 892°C. As amostras foram fraturadas e suas micrografias em MEV estão apresentadas no item “a” das Figuras supracitadas. As micrografias das amostras lixadas e com ampliação de 2500 X estão apresentadas no item “b” e as de ampliação de 250 X estão apresentadas no item “c”.

Na Figura 4.37 encontra-se as micrografias para a amostra sem dopagem e tratada à 890°C. A Tabela 4.24 refere-se à quantificação em EDS dos pontos marcados na Figura 4.37a para a amostra fraturada e a Tabela 4.25 refere-se aos pontos marcados na Figura 4.37b para a amostra lixada, ambas sem dopagem, tratadas a 890°C.

Pelos resultados da amostra sem dopagem, verificamos fases praticamente livres de cobre com composição próxima à fase Bi2210. As fases que aparecem em cor negra na Figura 4.37b possuem composições diferentes, uma rica em estrôncio e a outra rica em cobre.

Na Figura 4.38 encontra-se as micrografias para a amostra sem dopagem e tratada à 892°C. A Tabela 4.26 refere-se à quantificação com EDS dos pontos marcados na Figura 4.38a para a amostra fraturada e a Tabela 4.27 refere-se aos pontos marcados na Figura 4.38b para a amostra lixada, ambas sem dopagem tratadas a 892°C.

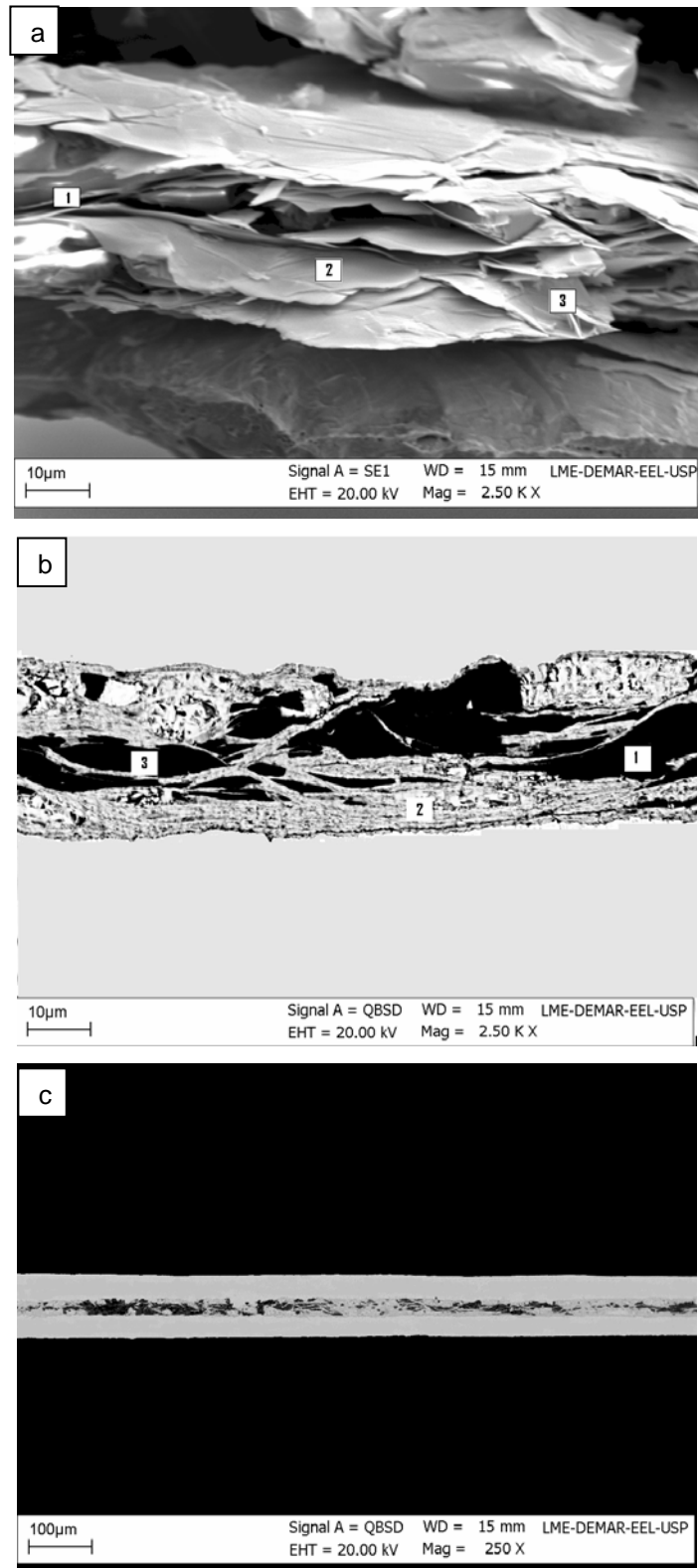


Figura 4.37 Micrografias em MEV da amostra da fita de Bi₂2212 sem dopagem após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) fraturada com ampliação de 2500 vezes; b) lixada com ampliação de 2500 vezes; c) lixada com ampliação de 250 vezes.

Tabela 4.24- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e fraturada, de Bi2212 sem dopagem, depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 890°C (Figura 4.37a).

Elemento	1		2		3	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	62,5	35,6	62,5	35,9	52,2	25,8
S	28,2	38,3	28,8	39,5	19,4	22,9
Ca	8,0	23,6	7,4	22,2	5,4	13,9
Cu	1,3	2,5	1,3	2,4	23,1	37,5
	Bi _{2,5} Sr _{2,8} Ca _{1,6} Cu _{0,2} O _{8+x}		Bi _{2,6} Sr _{2,8} Ca _{1,5} Cu _{0,2} O _{8+x}		Bi _{1,8} Sr _{1,6} Ca ₁ Cu _{2,6} O _{8+x}	

Tabela 4.25- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 sem dopagem, depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 890°C (Figura 4.37b).

Elemento	1		2		3	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	8,6	15,2	57,6	30,58	2,0	0,6
S	52,0	58,1	20,6	26,05	29,0	22,0
Ca	28,2	22,9	5,1	13,98	8,6	14,2
Cu	11,2	3,8	16,83	29,4	60,4	63,2
	Bi _{1,1} Sr _{4,1} Ca _{1,6} Cu _{0,3} O _{8+x}		Bi _{2,1} Sr _{1,8} Ca ₁ Cu _{2,1} O _{8+x}		Sr _{1,5} Ca ₁ Cu _{4,4} O _{8+x}	

O tratamento à temperatura mais alta, na fita produzida com pó supercondutor Bi2212 sem dopagem, revelou uma maior quantidade de fases ricas em cobre. Tal fato é observado na Figura 4.38c em comparação com a 4.37c. Porém percebemos pelas composições das lamelas, Tabela 4.26, que as composições estão mais próximas da estequiometria Bi2212 em comparação com a Tabela 4.24, que é referente à amostra tratada termicamente à 890°C.

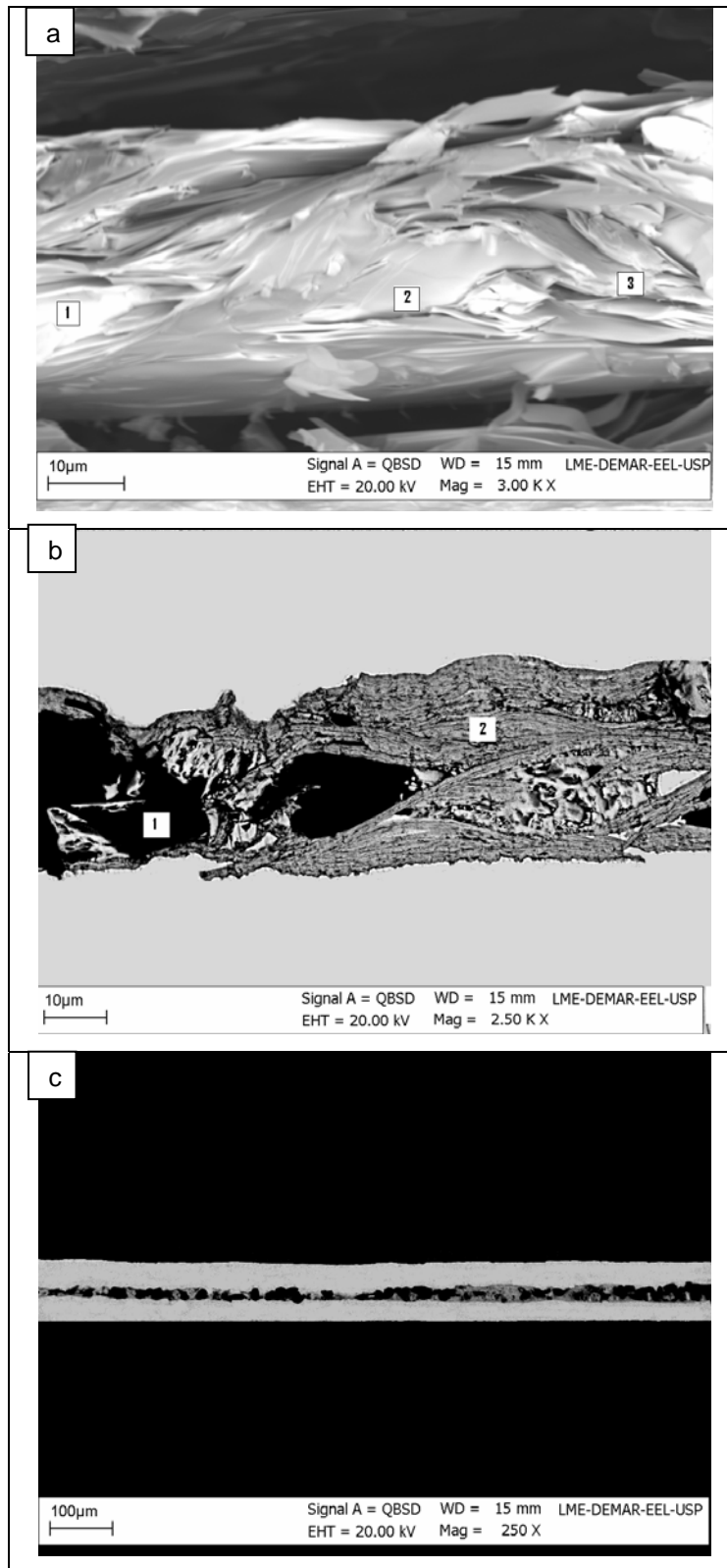


Figura 4.38 Micrografias em MEV da amostra da fita de Bi2212 sem dopagem após tratamento térmico com temperatura máxima de 892°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) fraturada com ampliação de 3000 vezes; b) lixada com ampliação de 2500 vezes; c) lixada com ampliação de 250 vezes.

Tabela 4.26- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e fraturada, de Bi2212 sem dopagem depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C (Figura 4.38a).

Elemento	1		2		3	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	58,1	31,2	59,6	32,6	56,8	30,0
S	20,4	26,1	22,0	28,7	20,9	26,3
Ca	4,7	13,1	5,4	15,5	4,8	13,2
Cu	16,8	29,6	12,9	23,2	17,6	30,5
	Bi _{2,2} Sr _{1,8} Ca _{0,9} Cu _{2,1} O _{8+x}		Bi _{2,3} Sr _{2,0} Ca _{1,1} Cu _{1,6} O _{8+x}		Bi _{2,1} Sr _{1,8} Ca _{0,9} Cu _{2,1} O _{8+x}	

Tabela 4.27- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 sem dopagem depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C (Figura 4.38b).

Elemento	1		2	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	2,2	0,7	59,2	32,1
S	30,7	23,5	20,2	26,2
Ca	8,3	13,8	4,7	13,4
Cu	58,8	62,0	15,8	28,3
	Sr _{1,6} Ca ₁ Cu _{4,3} O _{8+x}		Bi _{2,3} Sr _{1,8} Ca _{0,9} Cu ₂ O _{8+x}	

Comparando-se as Figuras 4.37 e 4.38 referentes às micrografias sem dopagem, notamos uma considerável quantidade de fases que aparecem com contraste escuro nas micrografias e que foram caracterizadas por uma delas ser rica em cobre, com fase próxima de Bi0214 e outra ser rica em estrôncio, com formulação próxima de Bi1420.

Na Figura 4.39 encontram-se as micrografias para a amostra com 1 % peso ZrO₂, tratada à 890°C. As Tabelas 4.28 e 4.29 referem-se à quantificação com EDS dos pontos marcados nas Figuras 4.39a e 4.39b, respectivamente, para esta amostra. Notamos que além das lamelas com composições próximas da fase Bi2212 apareceu também a fase rica em bismuto e pobre em cálcio, com contraste mais claro.

Tabela 4.28- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e fraturada, de Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO₂ (EEL), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 890°C (Figura 4.39a).

<i>Elemento</i>	1		2		3	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	57,3	30,3	59,7	32,9	54,7	27,9
S	20,3	25,5	21,4	28,0	19,0	23,1
Ca	5,2	14,4	4,5	12,8	4,7	12,6
Cu	17,2	29,8	14,5	26,3	21,6	36,3
	Bi _{2,1} Sr _{1,8} Ca ₁ Cu _{2,1} O _{8+x}		Bi _{2,3} Sr ₂ Ca _{0,9} Cu _{1,8} O _{8+x}		Bi ₂ Sr _{1,6} Ca _{0,9} Cu _{2,5} O _{8+x}	

Tabela 4.29- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO₂ (EEL), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 890°C (Figura 4.39b).

<i>Elemento</i>	1		2	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	67,7	42,7	57,8	30,5
S	20,6	31,0	19,8	25,0
Ca	1,5	4,9	5,4	15,0
Cu	10,3	21,4	17,0	29,5
	Bi ₃ Sr _{2,2} Ca _{0,3} Cu _{1,5} O _{8+x}		Bi _{2,1} Sr _{1,7} Ca ₁ Cu _{2,1} O _{8+x}	

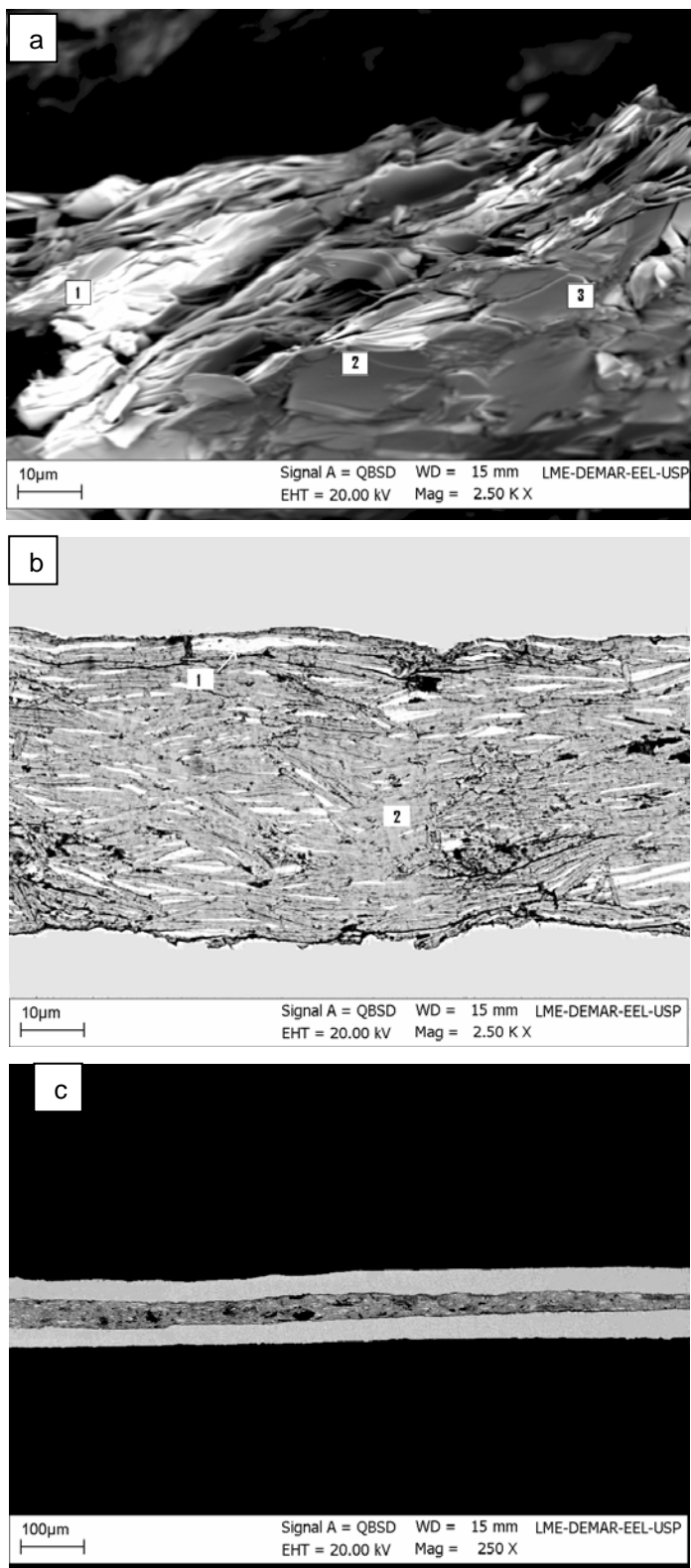


Figura 4.39 Micrografia em MEV da amostra da fita de Bi₂2212 dopada com 1% em peso de ZrO₂ da EEL, após tratamento térmico com temperatura máxima de 890°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) fraturada com ampliação de 2500 X; b) lixada com ampliação de 2500 X; (c) lixada com ampliação de 250 X.

Na Figura 4.40 encontram-se as micrografias para a amostra dopada com 1 % peso de ZrO_2 (EEL) tratada a $892^\circ C$. As Tabelas 4.30 e 4.31 referem-se às quantificações dos pontos marcados nas Figuras 4.40a e 4.40b, respectivamente, para esta mesma amostra. Uma vez mais encontram-se fases ricas em bismuto e pobres em cálcio, caracterizando a cinética de formação de fases durante os tratamentos térmicos das fitas de Bi2212.

Tabela 4.30- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e fraturada, de Bi2212 dopado com 1% em peso de ZrO_2 (EEL), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de $892^\circ C$ (Figura 4.40a).

Elemento	1		2		3	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	49,5	23,8	53,4	26,7	56,1	29,3
S	17,8	20,4	18,6	22,2	20,8	25,9
Ca	4,7	11,8	5,1	13,3	5,0	13,3
Cu	28,0	44,1	23,0	37,8	18,3	31,4
	$Bi_{1,7}Sr_{1,4}Ca_{0,8}Cu_{3,1}O_{8+x}$		$Bi_{1,9}Sr_{1,6}Ca_{0,9}Cu_{2,6}O_{8+x}$		$Bi_{2,1}Sr_{1,8}Ca_{0,9}Cu_{2,2}O_{8+x}$	

Tabela 4.31- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO_2 (EEL), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de $892^\circ C$ (Figura 4.40b).

Elemento	1		2	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	69,8	44,5	57,62	30,5
S	18,1	27,6	20,02	25,3
Ca	2,1	7,0	5,13	14,2
Cu	10,0	21,0	17,23	30,0
	$Bi_{3,1}Sr_{1,9}Ca_{0,5}Cu_{1,5}O_{8+x}$		$Bi_{2,1}Sr_{1,8}Ca_1Cu_{2,1}O_{8+x}$	

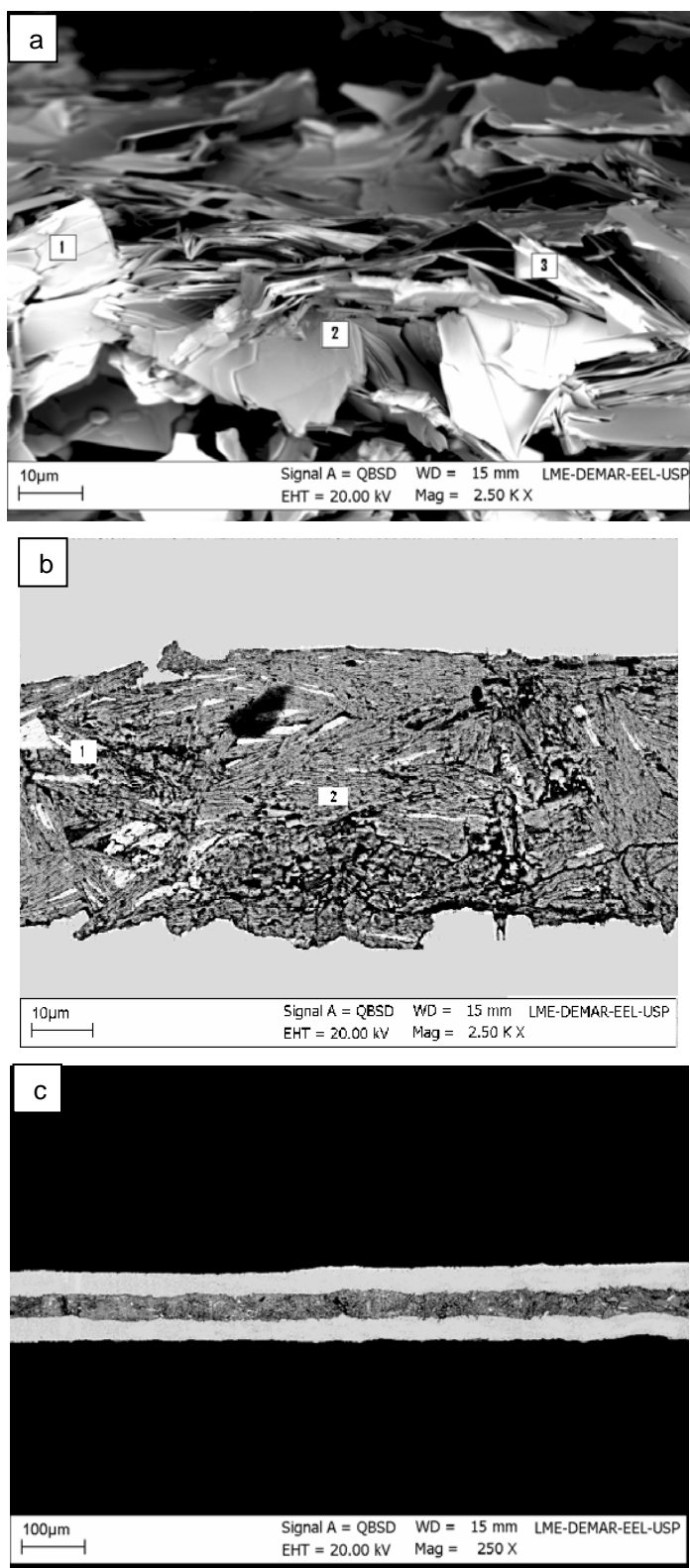


Figura 4.40 Micrografia em MEV da amostra da fita de Bi₂212 dopada com 1% em peso de ZrO₂ da EEL, após tratamento térmico com temperatura máxima de 892°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) fraturada com ampliação de 2500 X; b) lixada com ampliação de 2500 X; (c) lixada com ampliação de 250 X.

Na Figura 4.41 encontra-se as micrografias da amostra da fita de Ag/Bi2212, dopada com 1 % em peso de ZrO₂ (TOSOH), após tratamento térmico com temperatura máxima de 892°C, onde verifica-se uma maior quantidade da fase rica em bismuto e pobre em cálcio. As Tabelas 4.32 e 4.33 referem-se às quantificações com EDS dos pontos marcados nas Figuras 4.41a e 4.41b, respectivamente, para esta amostra.

Tabela 4.32- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e fraturada, de Bi2212 dopado com 1% em peso de ZrO₂ (TOSOH), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C (Figura 4.41a).

<i>Elemento</i>	1		2		3	
	% peso	% at.	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	60,0	33,0	18,3	6,4	57,2	30,5
S	17,9	23,4	4,0	3,3	22,0	28,0
Ca	3,4	9,8	1,7	3,1	4,9	13,6
Cu	18,7	33,8	75,9	87,1	15,9	27,9
	Bi _{2,3} Sr _{1,6} Ca _{0,7} Cu _{2,4} O _{8+x}		Bi _{0,4} Sr _{0,2} Ca _{0,2} Cu _{6,1} O _{8+x}		Bi _{2,1} Sr ₂ Ca _{0,9} Cu ₂ O _{8+x}	

Tabela 4.33- Quantificação em porcentagens em peso e atômica da fase BSCCO, para a região transversal e lixada, de Bi2212 dopado com 1 % em peso de ZrO₂ (TOSOH), depois do tratamento térmico à temperatura máxima de 892°C (Figura 4.41b).

<i>Elemento</i>	1		2	
	% peso	% at.	% peso	% at.
Bi	69,7	44,4	58,1	30,9
S	18,0	27,3	20,3	25,8
Ca	1,9	6,4	5,5	15,1
Cu	10,4	21,9	16,2	28,3
	Bi _{3,1} Sr _{1,9} Ca _{0,4} Cu _{1,5} O _{8+x}		Bi _{2,2} Sr _{1,8} Ca ₁ Cu ₂ O _{8+x}	

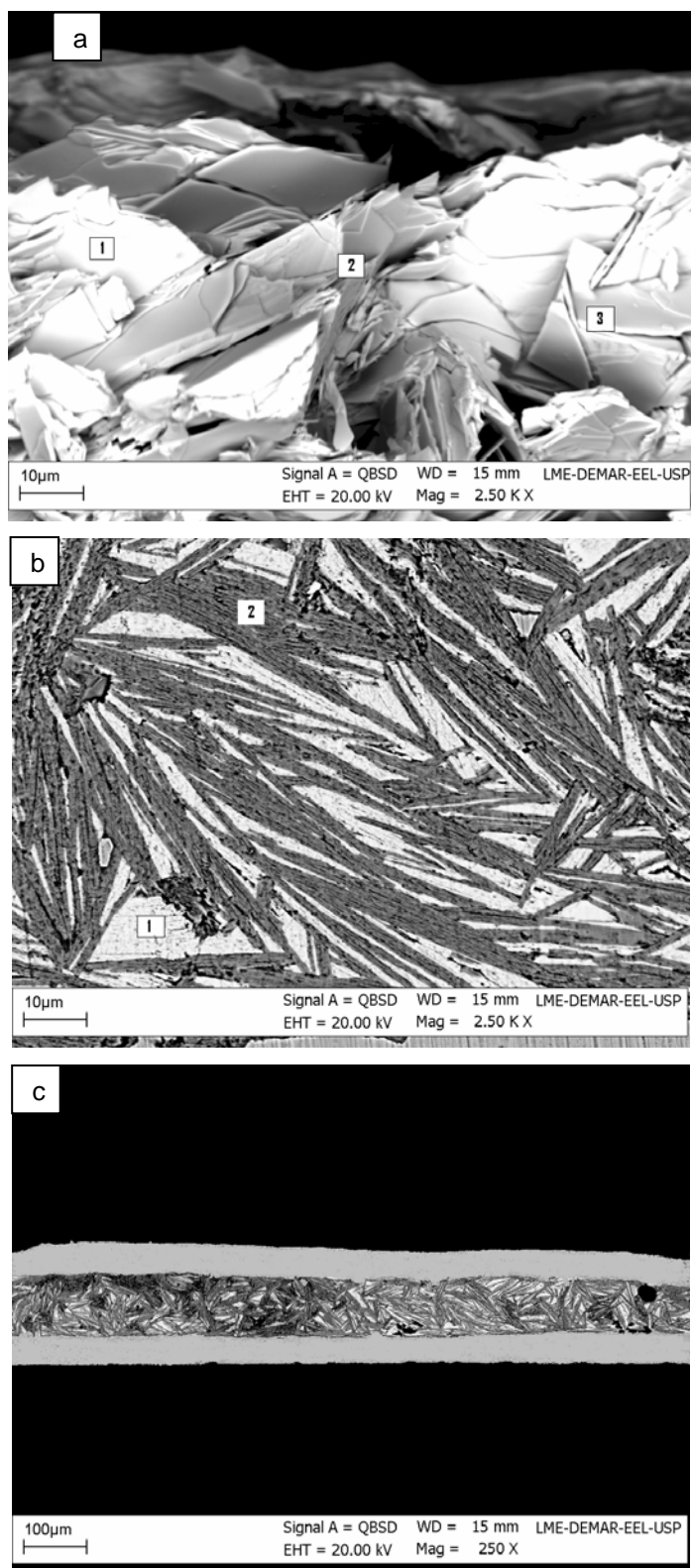


Figura 4.41

Micrografia em MEV da amostra da fita de Bi₂212 dopada com 1% em peso de ZrO₂ (TOSOH), após tratamento térmico com temperatura máxima de 892°C e resfriamento de 12 horas sob atmosfera de oxigênio, com a indicação das posições dos pontos onde foram coletados os dados de EDS (1, 2 e 3). a) fraturada com ampliação de 2500 X; b) lixada com ampliação de 2500 X; c) lixada com ampliação de 250 X.

As micrografias apresentadas nas Figuras 4.37-4.41, cujos resultados foram verificados por EDS e estão dispostos nas Tabelas 4.22- 4.31, nos informam que a inserção de 1 % peso ZrO_2 favoreceu o aparecimento da fase rica em bismuto e pobre em cálcio de composição próxima a $Bi_3Sr_2Ca_{0,5}Cu_1O_x$, e não favoreceu o aparecimento da fase livre de bismuto $SrCaCu_4O_y$ e da fase livre de cobre $BiSr_4Ca_2O_x$. Os resultados com o pó ZrO_2 comercial TOSOH mostra-nos uma maior formação da fase rica em bismuto e também de aumento nos tamanhos das lamelas, porém as mesmas encontraram-se mais aleatoriamente distribuídas. Pelos resultados das micrografias apresentadas para $892^\circ C$, observamos que o pequeno aumento de temperatura, $2^\circ C$, diminuiu a texturização lamelar.

Portanto, observamos que a adição de ZrO_2 induziu o aparecimento da fase rica em bismuto e pobre em cálcio, que aparece com contraste claro nas micrografias com elétrons retroespalhados, e diminuiu o aparecimento da fase livre de bismuto e rica em cobre, que possui contraste escuro nas micrografias.

Comparando com os resultados de magnetização, percebemos que a fase livre de bismuto não oferece problemas para as densidades de corrente crítica, como acontece com a fase rica neste elemento.

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As análises apresentadas neste tópico foram realizadas no Instituto de Biologia da Universidade do Porto, sob coordenação do Prof. Dr. Rui Fernandes. A voltagem utilizada foi de 50kV. Voltagem superior a esta fez com que a amostra se fundisse parcialmente durante a obtenção das micrografias. O equipamento utilizado foi um microscópio de transmissão Zeiss modelo 902 A.

As amostras escolhidas para serem visualizadas em MET foram as preparadas com Bi2212 (Merck) com maior dopagem em zircônia e prata, 3% peso ZrO_2 e 5 % peso Ag. O objetivo principal foi o de observar a atuação destes dopantes na matriz supercondura. As amostras foram preparadas transversalmente e longitudinalmente. As amostras seguiram a rota comum de

preparação de amostras para MET sendo que o afinamento final foi realizado em baixa temperatura utilizando-se Duo Mill, conforme utilizado em Grindatto (1997). Para fins de comparação, foi preparada uma amostra em PIPS. Devido aos altos custos de preparação de amostras e devido a perdas ocorridas durante as preparações e durante as análises das amostras, não foi possível termos análises das outras amostras.

Na Figura 4.42 é apresentada a análise da amostra com a parte cerâmica na posição longitudinal. Observamos a presença lamelar, onde as lamelas estão indicadas. Nesta amostra observamos lamelas dispostas longitudinalmente, porém com uma pequena angulação entre as colônias lamelares.

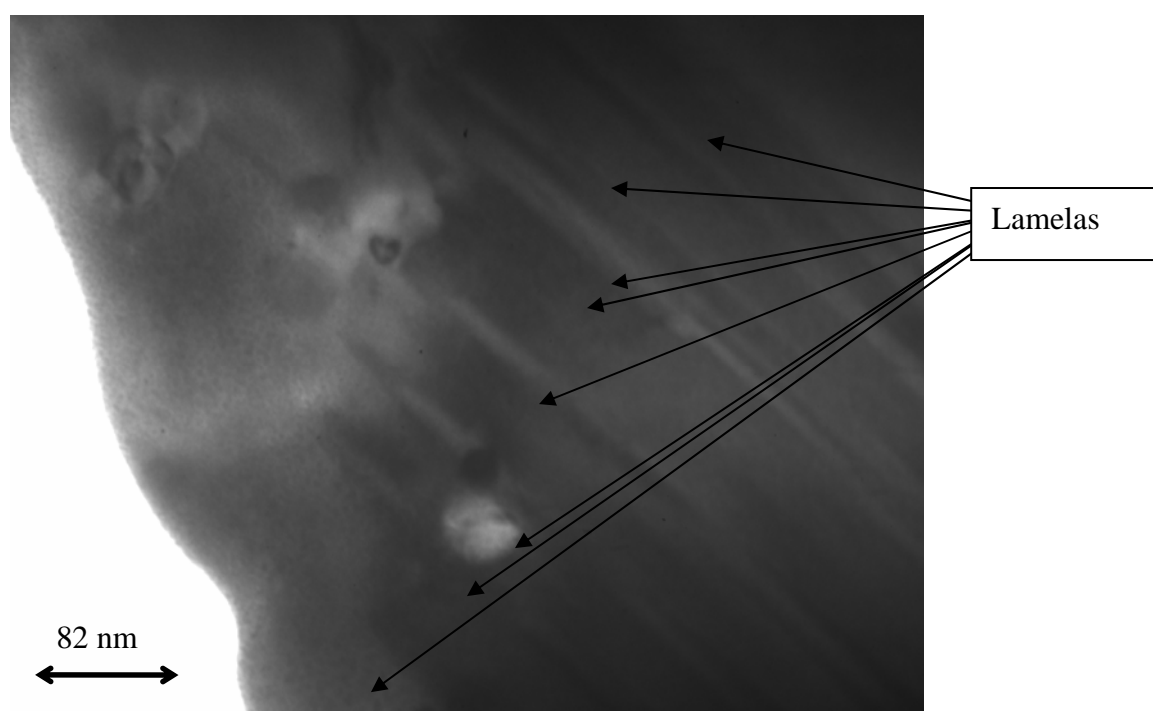


Figura 4.42 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 embutida longitudinalmente dopada com 3 % peso ZrO_2 e 5 % peso Ag, ampliada 50000 X. Na imagem vemos, indicadas por flechas, as lamelas formadas.

Na Figura 4.43, as lamelas estão limitadas pelas linhas brancas, desenhadas de modo a facilitar a visualização destas. Pelas posições das lamelas percebe-se facilmente que as mesmas estão fortemente destexturizadas e, apesar da amostra ser longitudinal, observam-se lamelas transversais.

Na micrografia da amostra longitudinal, apresentada na Figura 4.44, vemos claramente duas lamelas sobrepostas longitudinalmente e paralelas. Na parte superior encontramos a cerâmica supercondutora, que foi alterada pelo feixe de elétrons durante a análise TEM. Provavelmente a região foi afetada por ser mais fina. Observamos que as lamelas apresentam-se com pequenas ondulações.

Na Figura 4.45 temos a micrografia obtida de uma amostra transversal que foi preparada com o equipamento PIPS. Este equipamento não trabalha em baixas temperaturas, o que foi a responsável pela deteriorização da amostra conforme verifica-se na figura.

Na micrografia apresentada na Figura 4.46, obtida em uma amostra preparada longitudinalmente, observamos a morfologia de uma lamela. Observamos uma morfologia não planar.

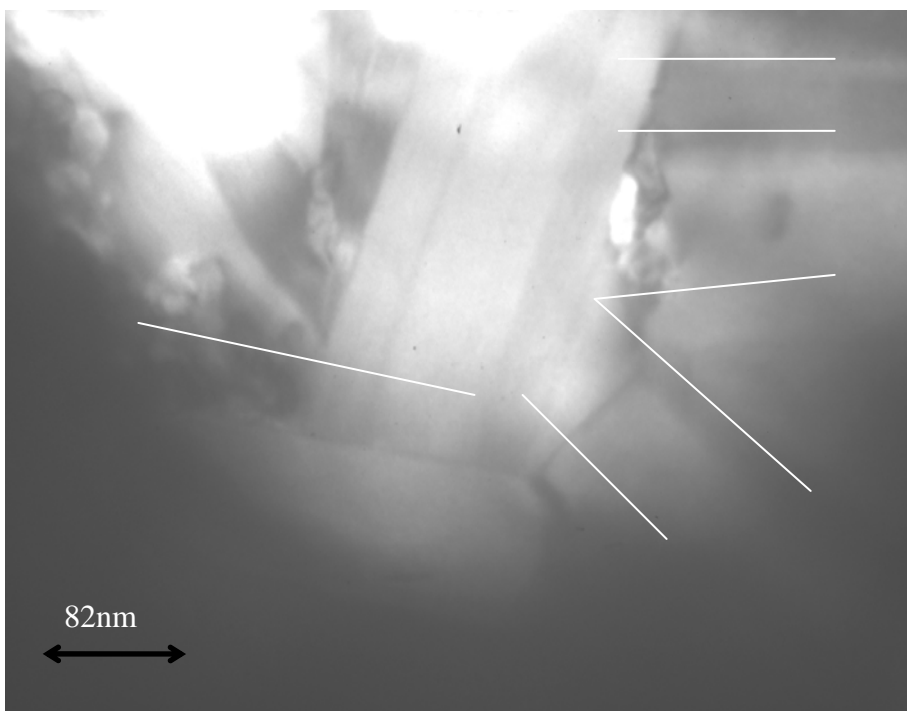


Figura 4.43 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 embutida longitudinalmente, dopada com 3% peso ZrO_2 e 5% peso Ag, ampliada 50000 X. As lamelas estão delimitadas por linhas brancas.

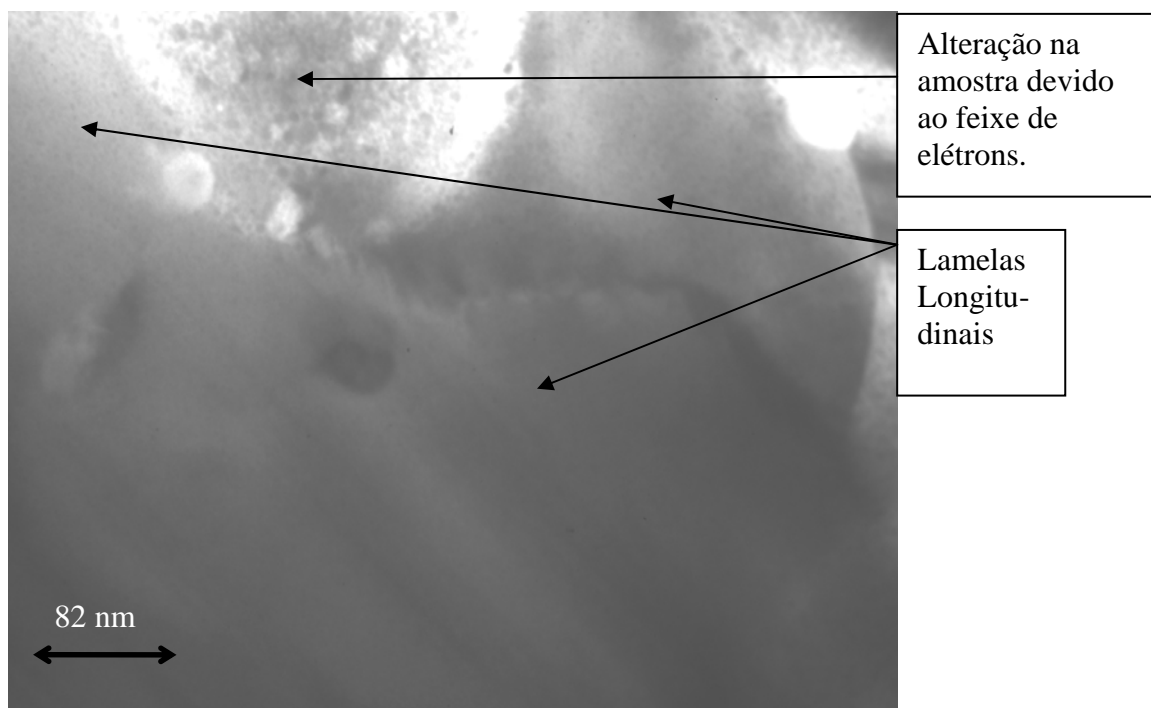


Figura 4.44 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 embutida longitudinalmente, dopada com 3% peso ZrO_2 e 5% peso Ag, ampliada 50000 X. Na imagem vemos, indicadas por flechas, as lamelas formadas.

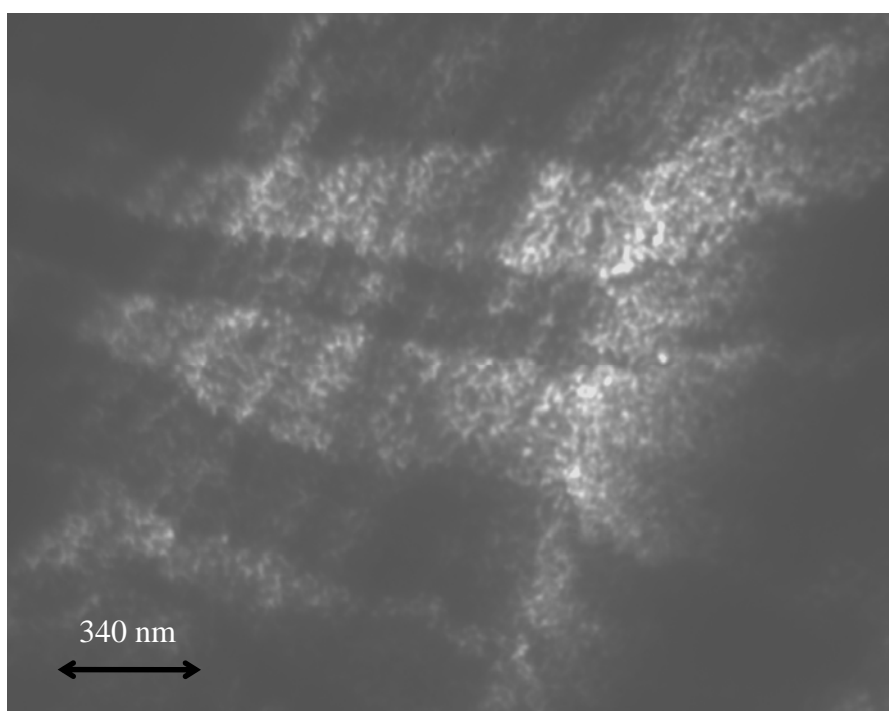


Figura 4.45 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 preparada longitudinalmente, dopada com 3% peso ZrO_2 e 5% peso Ag, ampliada 12000 X, indicando as alterações na amostra devido à preparação com o equipamento PIPS.

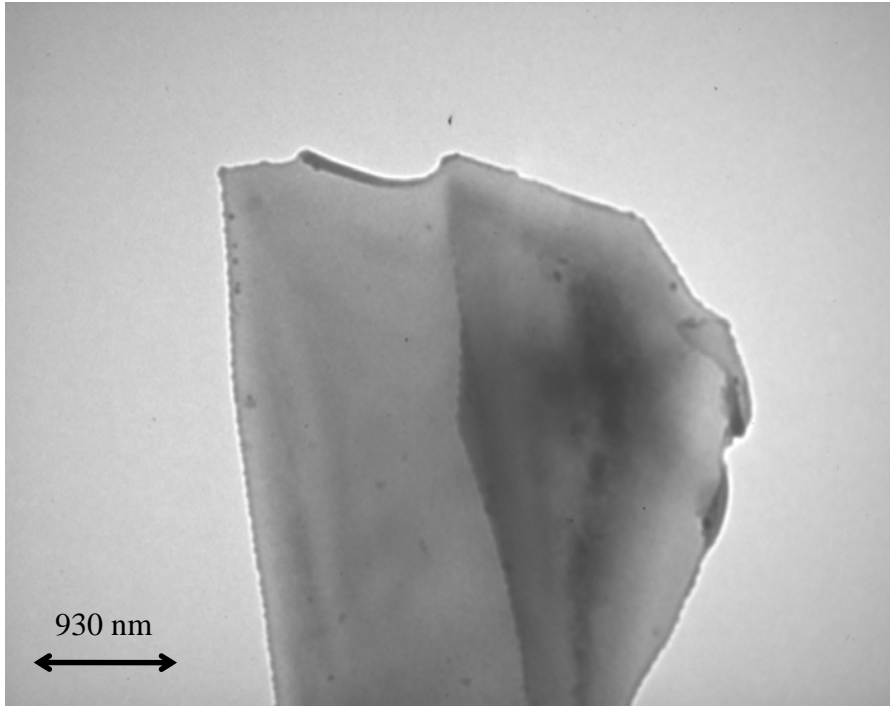


Figura 4.46 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) da fita Bi2212 preparada longitudinalmente, dopada com 3% peso ZrO_2 e 5% peso Ag, ampliada 4400 X.

Amostras transversal e longitudinal de fita de Bi2212 com o máximo de dopagem em zirconia e prata, sofreram a rota de preparação para TEM com afinamentos finais realizados em equipamentos PIPS e Duo Mill. Percebeu-se que durante o afinamento final a elevação da temperatura sofrida pela amostra no PIPS foi suficiente para alterar-lhes as microestruturas. A temperatura ocasionada pelo feixe de elétrons incidente através da amostra durante a coleta das imagens também causou alterações na amostra, levando as análises serem realizadas com uma voltagem máxima de 50kV no equipamento utilizado. Conclui-se então que as amostras são extremamente sensíveis à temperatura gerada durante a preparação das mesmas e formação de imagens. Portanto, durante a fase final do procedimento de preparação das mesmas deve ser utilizado Duo Mill como afinador da amostra, visto que o mesmo utiliza nitrogênio líquido como resfriamento, fazendo com que a amostra não aumente sua temperatura, o que causaria alterações em suas microestruturas e fases.

A amostra disposta longitudinalmente apresentou melhores imagens que as dispostas transversalmente, e também este modo de preparação resultou em ser muito mais fácil que as amostras preparadas transversalmente, visto que longitudinalmente a amostra não precisa de embutimento.

Pelas imagens conclui-se que os dopantes não se aglomeraram nas posições intergranulares de modo a dificultar a passagem de corrente de uma lamela a outra. Percebemos que algumas imagens revelaram uma morfologia curva das lamelas, o que ocasionaria uma fraca conexão entre algumas lamelas. Foi encontrada destexturização localmente localizadas das lamelas. Estas duas últimas colocações nos revelam que estes são fatores prováveis que poderiam levar à diminuição das supercorrentes durante a passagem destas pelas amostras.

4.4 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A seguir estão apresentados os resultados obtidos por difração de raios X para os distintos óxidos utilizados neste trabalho.

4.4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓXIDOS UTILIZADOS NAS AMOSTRAS

Neste tópico serão apresentados os difratogramas obtidos através de difração de raios X onde foi utilizado o Programa X`Pert HighScore Plus para identificação de fases e posteriormente foi aplicada a técnica Rietveld de Refinamento de Estrutura utilizando-se o Programa DBWSTools. Através do programa utilizado foi possível obtermos as estruturas e os grupos espaciais. As análises reais obtidas pelas medidas em difratometria de raios X estão descritas por pontilhados e as simulações obtidas por Rietveld estão em linha cheia. Os ICSD usados estão apresentados e foram retirados da base de dados da CAPES.

4.4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO SiO_2

Na Figura 4.47 encontramos o difratograma obtido para o óxido SiO_2 . O pó encontra-se totalmente amorfo e por conta disso o refinamento tornou-se complicado. Durante o refinamento foram tentados ICSDs das fases cristobalita, tetragonal, tridimita e monoclinica. A estrutura cristalina que ofereceu melhores resultados foi SiO_2 (tridimita) de ICSD 034867 e encontra-se na Figura 4.48. O grupo espacial da fase é C1C1.

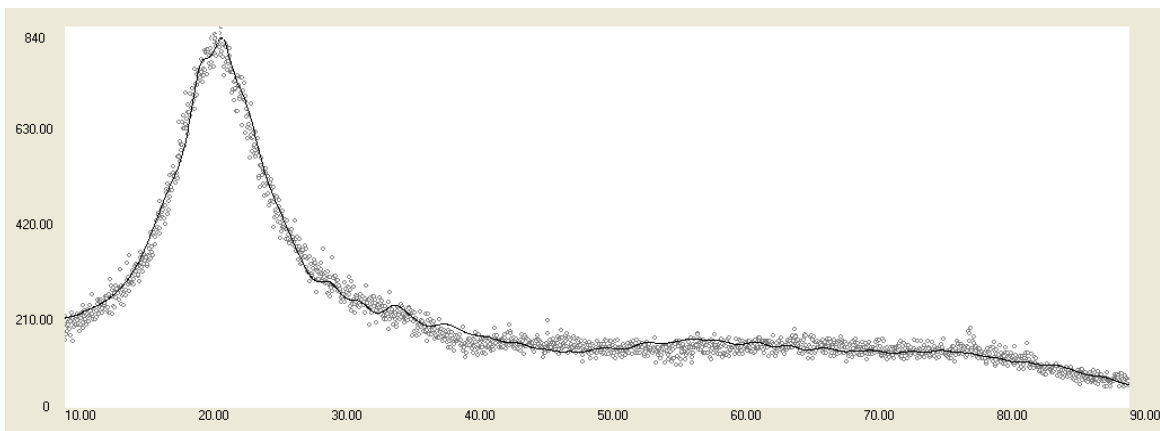


Figura 4.47 Difratograma real, pontilhados, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido SiO_2 .

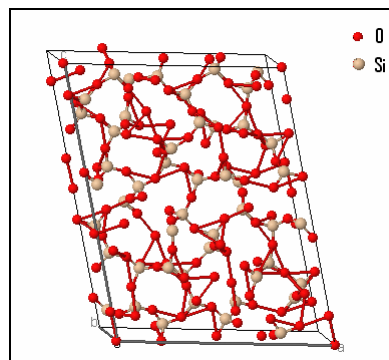


Figura 4.48 Estrutura cristalina do SiO_2 (tridimita). Figura retirada de ICSD34867 da base de dados da CAPES.

4.4.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO CaZrO_3

Na Figura 4.49 encontra-se o difratograma obtido para o óxido CaZrO_3 . O pó encontra-se cristalino. O refinamento foi executado com o ICSD 37264. O grupo espacial é o Pcmn, sistema cristalino ortorrômbico. A Figura 4.50 apresenta a estrutura do zirconato de cálcio.

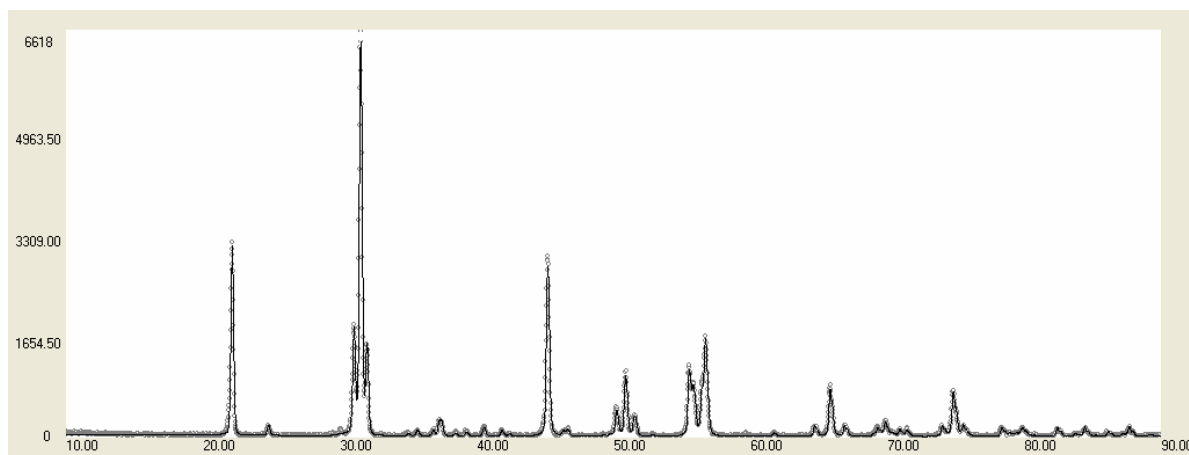


Figura 4.49 Difratograma real, pontilhados, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido CaZrO_3 .

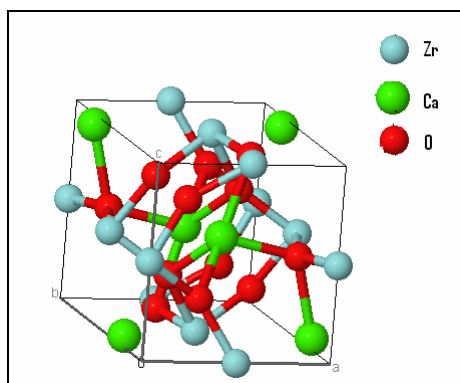


Figura 4.50 Estrutura tridimeta do zirconato de cálcio. Esta estrutura foi obtido através do ICSD 37264 presente na base de dados da CAPES.

4.4.1.3 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO ZrO_2

A Figura 4.51 mostra o difratograma do pó de zircônia estabilizada com ítria obtido para o pó EEL. A Figura 4.52 mostra o difratograma do óxido comercial TOSOH. Nestas figuras estão indicadas as fases presentes através da identificação pelo Programa X'Pert HighScore Plus. As reflexões indicadas pela letra T representa a fase ZrO_2 tetragonal e M representa ZrO_2 monoclinica. Como pode ser observado, o pó TOSOH possui mais fase tetragonal que o EEL, provavelmente devido ao uso de moagem de alta energia para produzir as partículas menores presentes neste pó. Os grupos espaciais são P21/1 para a monoclinica e a P42/nmc para a tetragonal. Os ICSD utilizados foram 026488 para a monoclinica e 066785 para a tetragonal.

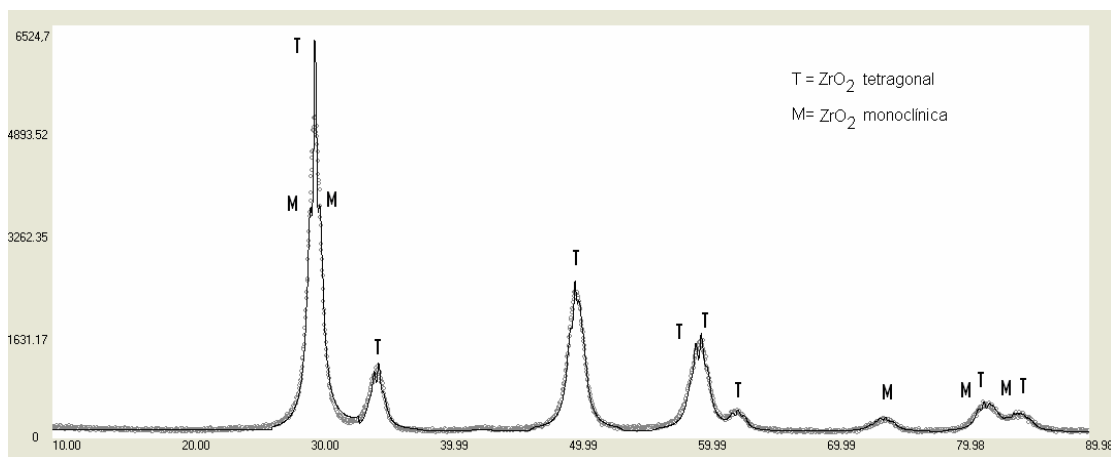


Figura 4.51 Difratograma real, pontilhados, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido ZrO_2 EEL.

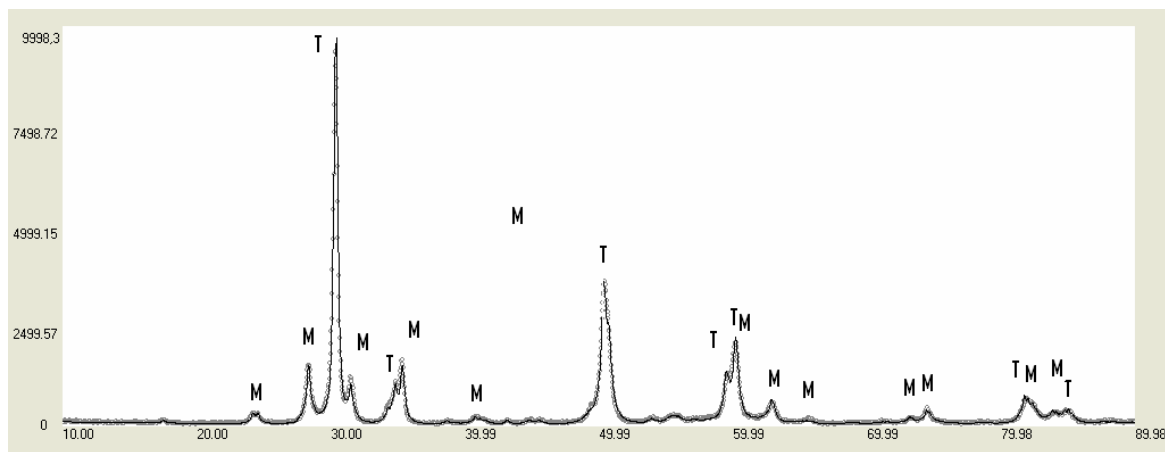


Figura 4.52 Difratograma real, pontilhados, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido ZrO_2 TOSOH.

Observa-se a presença das duas fases, monoclinica e tetragonal, no óxido de zircônia. A adição de óxido como a ítria (Y_2O_3) retêm as estruturas cristalinas de alta temperatura, tetragonal. A quantidade da fase tetragonal retida em temperatura ambiente é dependente dos tamanhos dos grãos e da quantidade de ítria da mistura de óxidos (SANTOS, 2008). O uso de moagem de alta energia para a produção do pó comercial contribuiu para o aparecimento da fase tetragonal. Altas temperaturas durante a fabricação dos pós também contribuíram para o aparecimento da fase tetragonal.

Nas Figuras 4.53a e 4.53b estão as estruturas monoclinica e tetragonal, respectivamente. A estrutura monoclinica para a zircônia é descrita como sendo constituída de quatro unidades de zircônia na célula unitária. Na tetragonal o átomo de zircônio é circundado por oito oxigênios (HEUER, 1981).

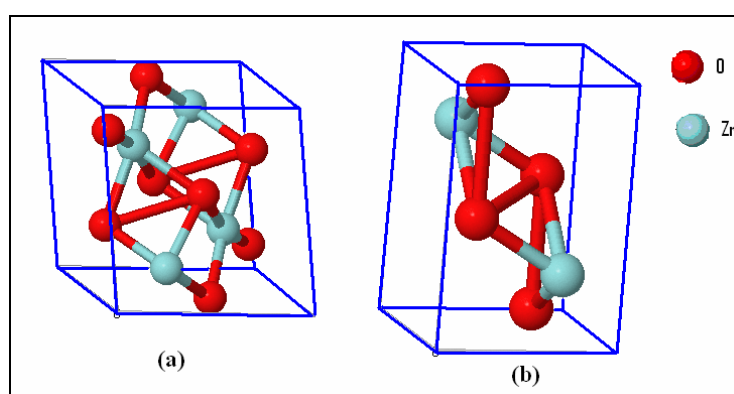


Figura 4.53 a) Estrutura monoclinica de ZrO_2 , de ICSD 26488; b) Estrutura tetragonal de ZrO_2 , ICSD 66785.

4.4.1.4 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ SUPERCONDUTOR Bi2212

Encontramos nas Figuras 4.54 e 4.55 os difratogramas refinados por Rietveld no para o óxido Bi2212 não estequiométrico e estequiométrico, respectivamente. Considerando que todos os programas de identificação oferecem problemas, encontramos que os programas utilizados não foi o ideal para o composto Bi2212. Não foi possível termos uma escolha de ficha de identificação de fases que melhor se adequasse aos difratogramas. Várias fichas obtidas no X`Pert HighScore Plus não possuíam ICSD e não foi possível encontrá-la na base de dados da Capes. Assim sendo, o DBWSTools não refinou o suficiente os difratogramas, como poderá ser verificado.

Foi encontrado o sistema cristalino ortorrômbico, grupo espacial Ccc2, para o óxido de Bi2212 não estequiométrico. Foi utilizado o ICSD 203211. Para o Bi2212 estequiométrico foi utilizado o ICSD 68188, tetragonal, grupo espacial I4/mmm. Estas estruturas cristalinas estão apresentadas na Figura 4.56.

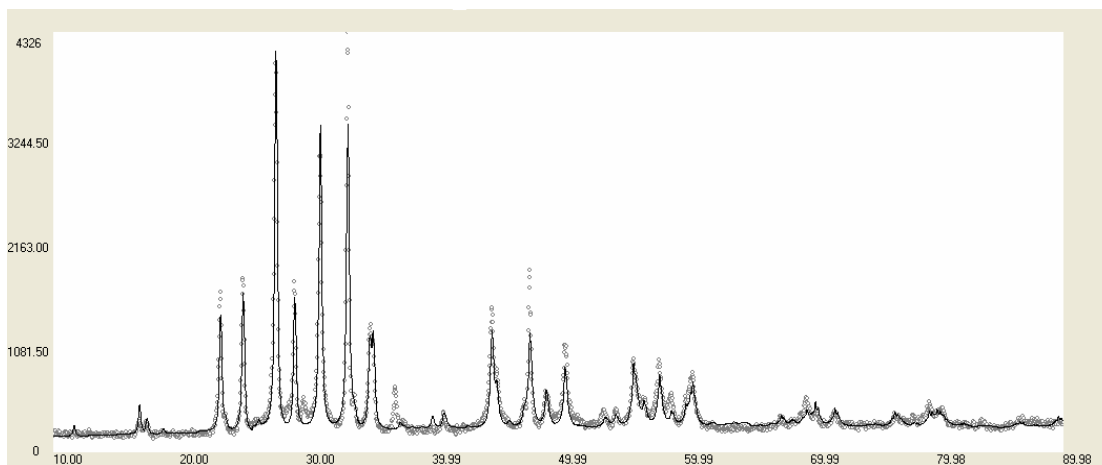


Figura 4.54 Difratograma real, pontilhado, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido Bi2212 não estequiométrico.

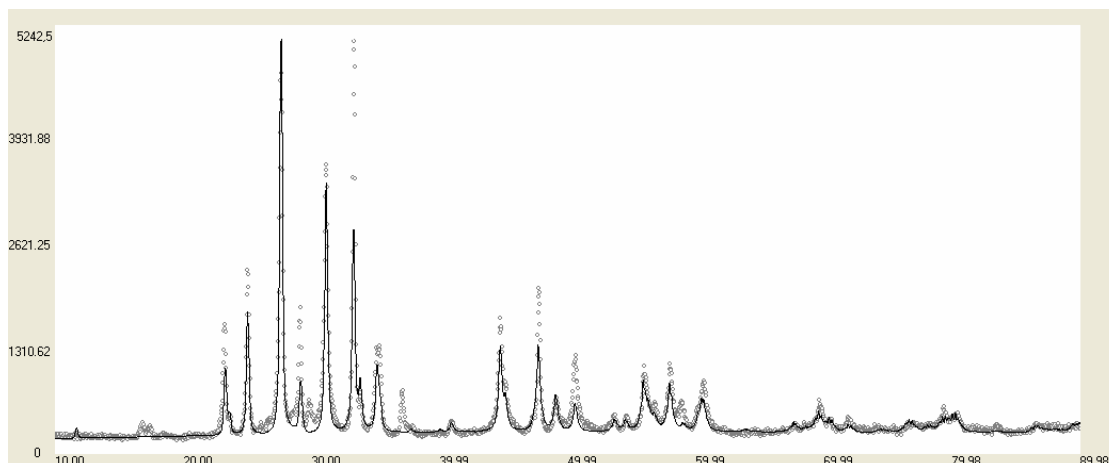


Figura 4.55 Difratoograma real, pontilhado, e o calculado obtido por Rietveld, linha cheia, para o óxido $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ estequiométrico.

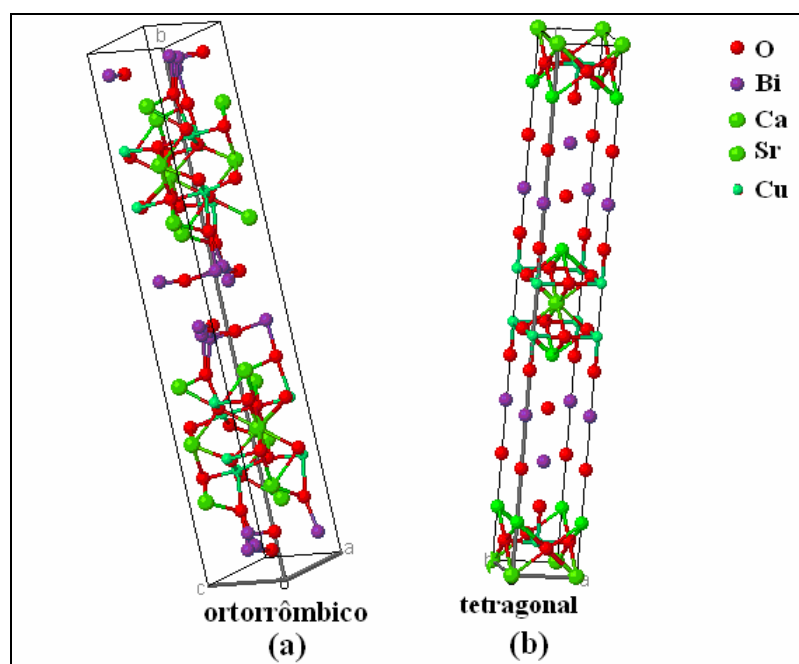


Figura 4.56 Estrutura do composto Bi2212, a) não estequiométrico de sistema ortorrômbico, b) estequiométrico de sistema tetragonal.

4.4.2 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE Bi2212 TRATADAS TERMICAMENTE

Os difratogramas da Figura 4.57 são referentes aos *bulks* de Bi2212 produzidos com o pó da Merck, sem dopagem, e que sofreram tratamento térmico. A finalidade destes difratogramas é mapear o aparecimento de fases no óxido supercondutor durante os diferentes tratamentos térmicos e em diferentes atmosferas de tratamento. Os picos referentes à fase Bi2212 estão anotados com um símbolo de asterisco (*).

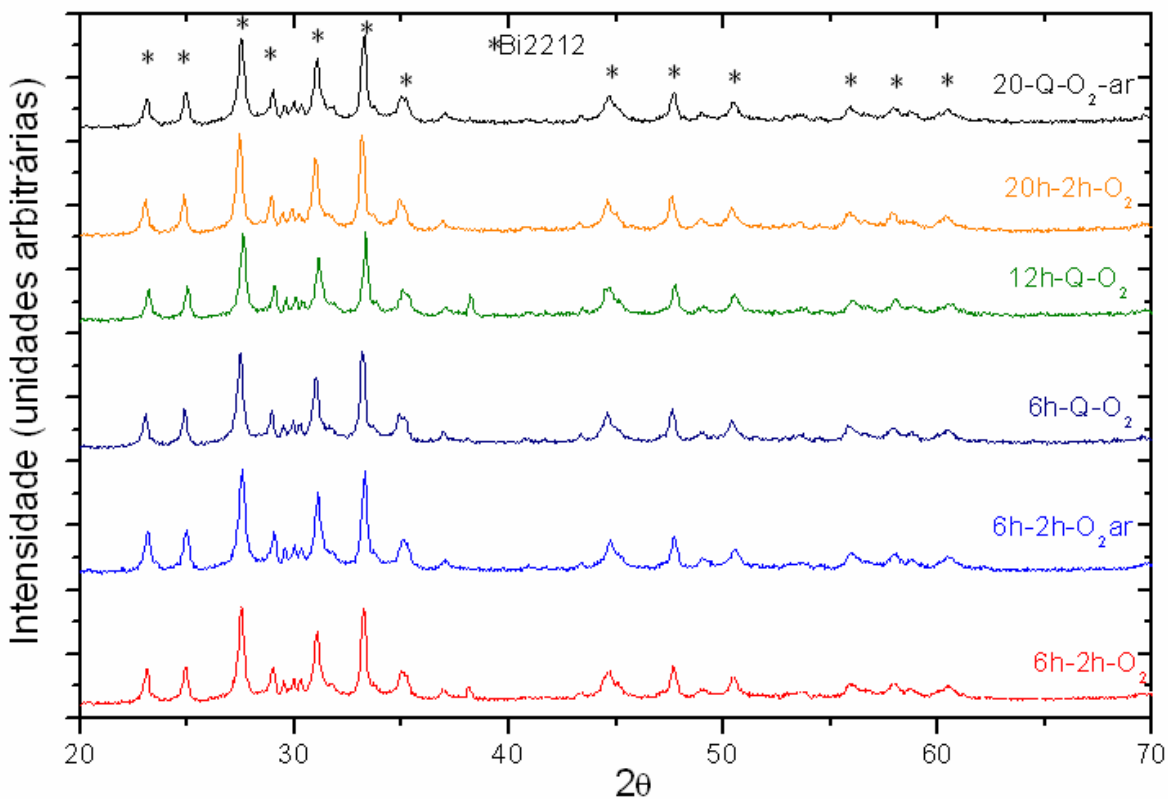


Figura 4.57 Difratogramas de raios X das amostras de Bi2212 sem dopagem em forma de *bulks* e que receberam diferentes tratamentos térmicos em diferentes atmosferas.

Percebemos que praticamente não houve alterações consideráveis, ainda que tenham sido mudados consideravelmente os tratamentos térmicos. As intensidades, larguras e posições dos picos estão muito próximas em valores. As

amostras depois dos tratamentos térmicos apresentaram boa cristalinidade, conforme as larguras dos picos difratados podem demonstrar.

A seguir serão apresentados os difratogramas das amostras em forma de *bulks* tratadas termicamente em fluxo de oxigênio e resfriamento de 6 horas da T_{\max} para T_{sol} . Os *bulks* foram dopados com 1 e 2 % em peso de ZrO_2 . Os pós de ZrO_2 utilizados foram os comercial da TOSOH e EEL. O pó supercondutor foi o produzido pela Merck. Comparando-se os difratogramas verificamos que as fases presentes depois do tratamento térmico nas amostras são praticamente coincidentes entre os difratogramas, com exceção do aparecimento do pico da fase supercondutora Bi2212 em aproximadamente 39° para as amostras dopadas com o óxido de zircônia da TOSOH. As intensidades dos picos das amostras dopadas com o pó não comercial EEL também apresentaram-se maiores quando comparadas com os picos das amostras dopadas com o óxido comercial da TOSOH.

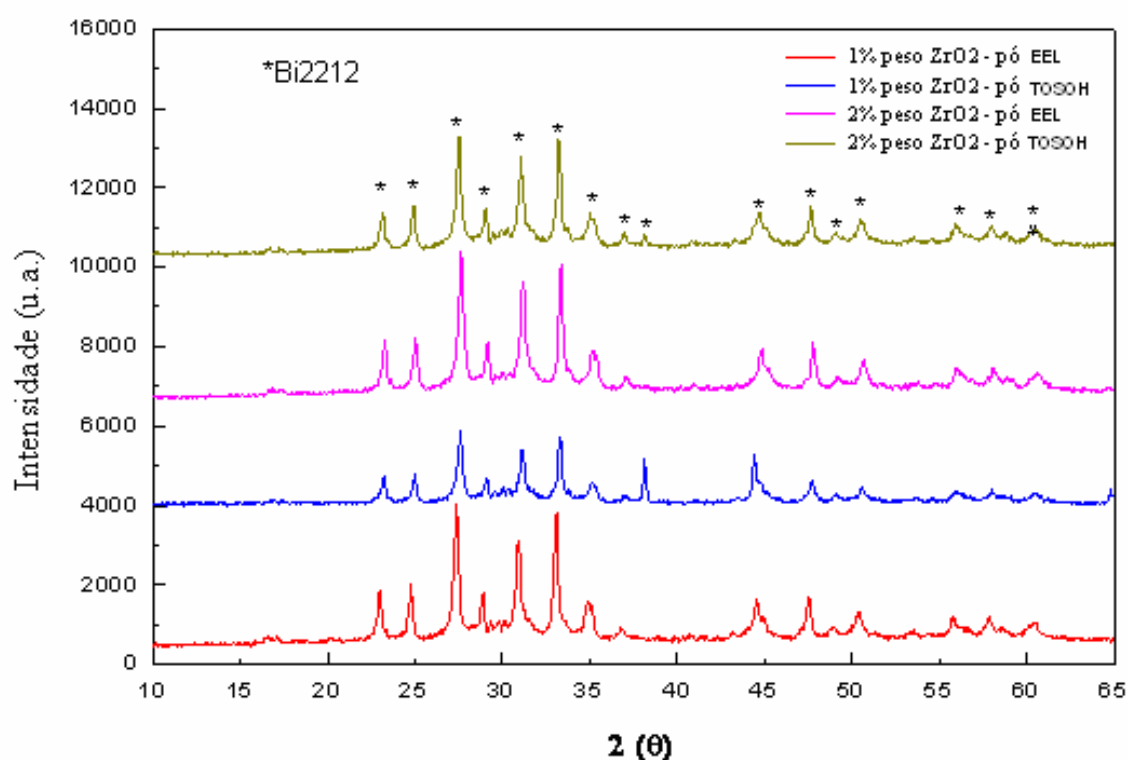


Figura 4.58 Difratogramas de raios X da amostra Bi2212 em forma de *bulks* dopadas com 1% e 2 % em peso de ZrO_2 de óxido comercial (TOSOH) e EEL.

Comparando-se os difratogramas de raios X da Figura 4.57, amostras sem dopagem, com os difratogramas da Figura 4.58, amostras dopadas com ZrO_2 , notamos que houve diminuição na largura dos picos no segundo grupo de medidas, indicando que a dopagem contribuiu para um aumento da cristalinidade das amostras. Este fato provavelmente deve-se à diminuição do ponto de fusão com a adição de ZrO_2 junto ao pó supercondutor Bi2212.

A Figura 4.59 apresenta a análise por difratometria de raios X da amostra em forma de *bulk* dopada com 2 % em peso de ZrO_2 comercial TOSOH. À partir desta Figura podemos verificar a indexação cristalográfica dos picos difratados.

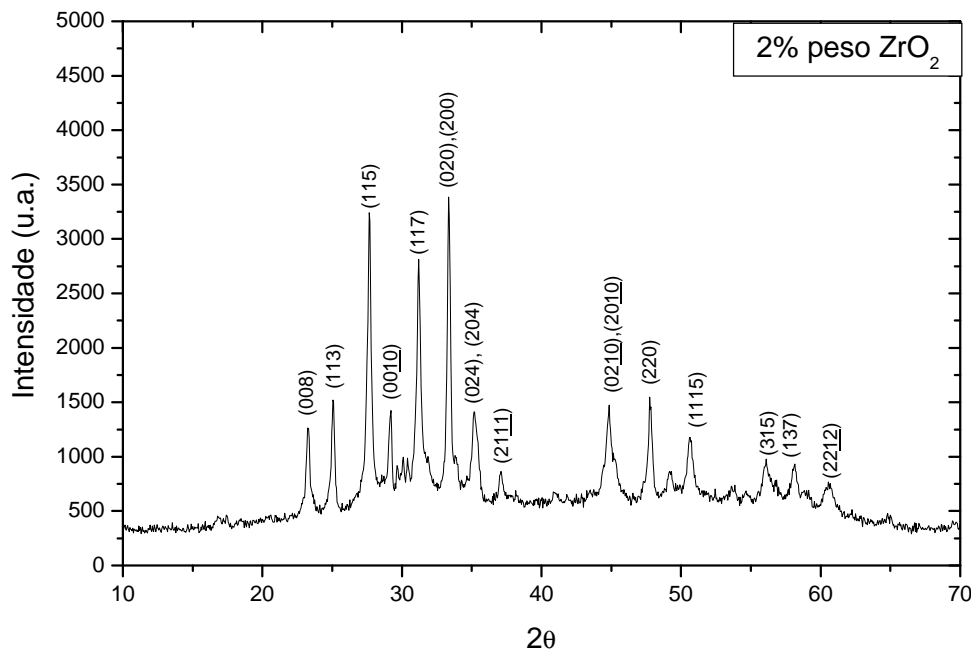


Figura 4.59 Difratograma de raios X da amostra Bi2212 em forma de *bulk* dopadas com 2 % peso de ZrO_2 de óxido comercial da TOSOH.

Os difratogramas e a análise das fases presentes referentes às amostras em forma de fitas com dopagem de 0 a 3 % peso ZrO_2 TOSOH e adição de 0 e 5 % peso Ag estão presentes na Figura 4.60.

Em todos os difratogramas são detectados picos da fase Bi2212, orientada com o eixo c perpendicularmente à seção longitudinal da fita, sendo bem mais visíveis as difrações dos planos (00ℓ) com ℓ par. Praticamente não existem diferenças consideráveis quanto à largura a meia altura e também não houve

deslocamentos dos picos. Portanto as dopagens não ofereceram quaisquer deformações na rede de Bi2212. A formação das fases encontradas nas análises por MEV/EDS foi muito pequena (pequeno volume) em relação à formação de Bi2212 e estas fases devem aparecer de forma muito sutil (baixa intensidade) nos difratogramas, e não foram identificadas, Confirmando os resultados de MEV/EDS os picos de Bi2201 não foram encontrados. Pela Figura 4.60 observamos que a adição de prata e zircônia melhoraram a texturização das amostras em comparação com a amostra sem dopagem. Porém também observamos que, comparando-se os difratogramas, a adição de zircônia concomitante com a prata fez com que as intensidades dos picos diminuíssem, refletindo efeito negativo de prata e zircônia juntas quanto à cristalinidade. Recordemos que as Figuras 4.20 e 4.23 mostraram que os tamanhos de grãos de Bi2212 diminuíram com a adição de zircônia e, através de análises por difratometria de raios X, verificamos que a prata juntamente com a zircônia foi prejudicial para a texturização.

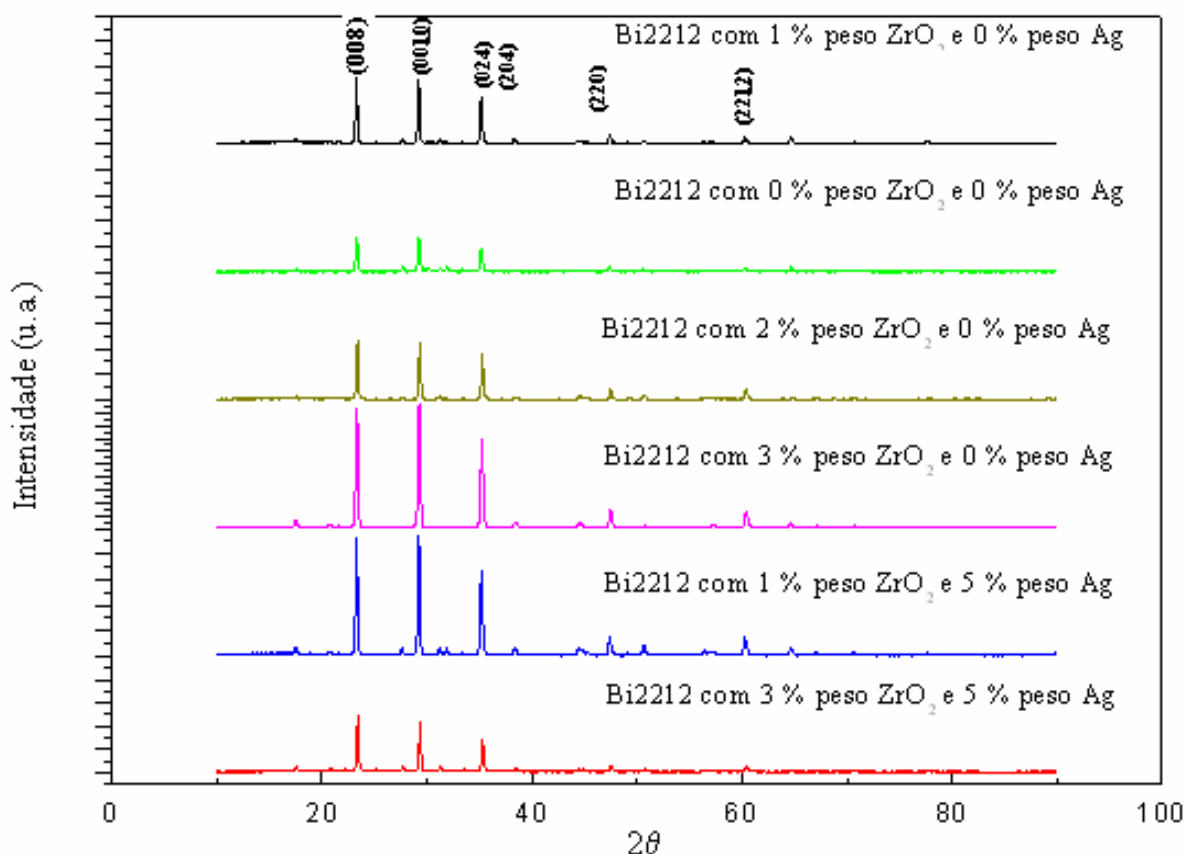


Figura 4.60 Difratogramas de raios X das amostras de Bi2212 (Merck) em forma de fitas dopadas com 0, 1, 2 e 3 % peso de ZrO_2 TOSOH e 0 ou 5 % peso Ag.

Os difratogramas da Figura 4.61 são referentes às amostras produzidas com pó não estequiométrico da Nexans e que sofreram tratamentos térmicos à temperaturas máximas de 890°C e 892°C. Duas características desses difratogramas nos chama a atenção. Um deles é referente às posições dos picos e a outra é referente às intensidades dos mesmos. Os deslocamentos relacionados às posições dos picos estão relacionados com deformações uniformes que ocorrem no material depois da dopagem e tratamento térmico. Comparando os três primeiros difratogramas entre si, notamos que o aumento de 2°C no tratamento térmico ou a dopagem com 1% peso de ZrO₂ EEL na matriz supercondutora, ocasionou as mesmas alterações nas posições dos picos em relação à amostra sem dopagem tratada à 890°C. Como observado nos difratogramas da Figura 4.60, a adição do pó comercial e nanométrico não alterou a posição dos picos em relação amostra sem dopagem.

Em relação à texturização verificamos que o aumento na temperatura da rota de tratamento térmico ou a inclusão de dopagem de ZrO₂ EEL foram benéficos para o alinhamento das lamelas. Não verificamos boa texturização na amostra dopada com 1% peso ZrO₂ comercial, o que nos mostra a sensibilidade desta matriz supercondutora a todos os parâmetros de fabricação.

Os resultados por difratometria de raios X comparados com os resultados obtidos para densidades de corrente crítica intragranular por magnetização, Figura 4.17a, nos leva a concluir que a texturização por si só não justifica os resultados encontrados para as densidades de corrente crítica. Como os difratogramas nos forneceram majoritariamente picos de Bi2212, e pouco nos informa sobre fases espúrias e intercrescimentos na matriz supercondutora, podemos dizer que resultados de difratometria de raios X pouco nos informa sobre os motivos que resultaram na depreciação da corrente crítica inter e intragranular para algumas amostras.

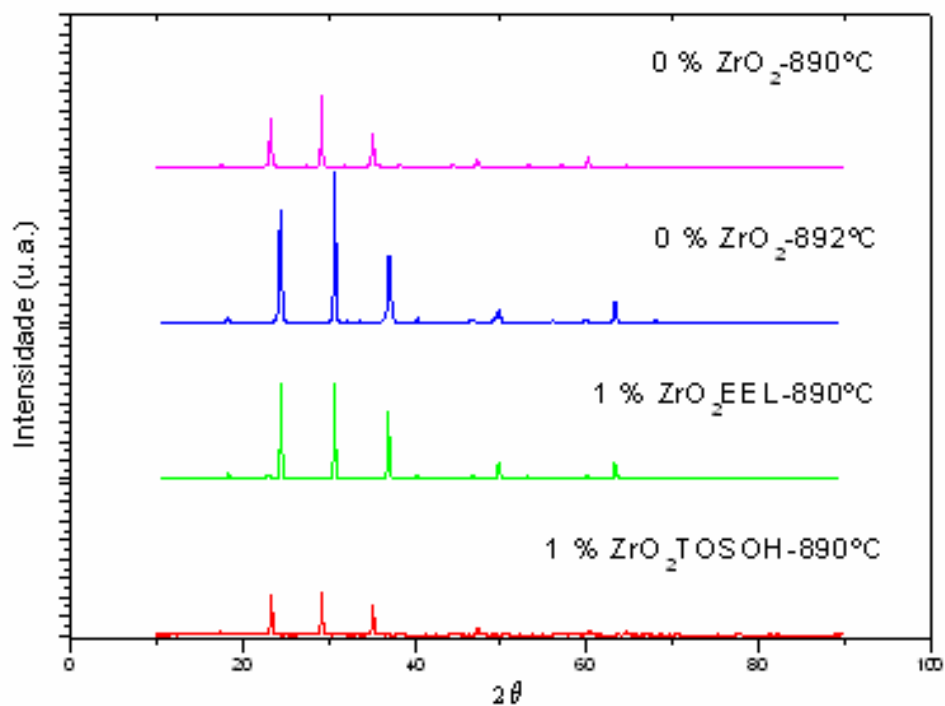


Figura 4.61 Difrátogramas de raios X das amostras de Bi₂212 (Nexans) em forma de fitas dopadas com 0 e 1 % em peso de ZrO₂ sob tratamento térmico com temperaturas máximas de 890°C e 892°C.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO

Desde a descoberta do compósito Bi2212 há pouco mais de duas décadas (SHIMOYAMA, 2001), os mecanismos de aumento da corrente crítica têm sido estudados, pois a maioria das aplicações práticas de BSCCO requer que estes supercondutores transportem altas densidades de corrente sob campo magnético. Para tal intuito, a presença de alguns tipos de defeitos é de suma importância para o aprisionamento do fluxo magnético, visto que materiais sem defeitos não têm importância prática. Existem dois tipos de defeitos: intrínsecos, provenientes dos tratamentos térmicos e condições de processamento; e extrínsecos, provenientes da inserção de centros artificiais de aprisionamentos através de dopantes (*artificial pinning center* – APC). Verificamos as eficiências do APCs de ZrO_2 , SiO_2 e $CaZrO_3$ em campos magnéticos e aumento da temperatura. Porém a inserção de APCs na matriz supercondutora pode alterar o diagrama de fases do supercondutor e, portanto, leva a alterações nas propriedades supercondutoras.

Puderam ser encontrados na literatura alguns poucos estudos envolvendo a inserção de ZrO_2 como APC em Bi2223, e estes trabalhos concluíram que ZrO_2 foi eficiente centro de aprisionamento em *bulks*, causando depreciação total da supercorrente em estudos executados em fitas de prata (JIA, 2000). Kovác et al (2002) chegaram a resultados de total depreciação da corrente crítica (medidas de transporte) em fitas Ag/Bi2223 e o mesmo coloca que uma das prováveis causas de tal resultado seria a reação entre os óxidos presentes. Porém Wesolowski et al (2005) verificaram experimentalmente, utilizando EDS, que ZrO_2 não é reativo com o óxido supercondutor e com a prata. Tais resultados experimentais encontrados na literatura são aparentemente contraditórios mas o presente trabalho mostra que não são e que também são válidos para a fase Bi2212. Os resultados da presente tese vão de encontro com os mesmos, interligando-os, e preenche a lacuna existente entre os mesmos.

O presente trabalho estudou, entre outros, o óxido ZrO_2 como provável APC em Bi2212 e chegou à conclusão que este óxido é um efetivo centro de aprisionamento em *bulks* de Bi2212. Porém medidas de transporte de corrente mostraram que este óxido foi responsável pela total, ou quase total, depreciação

da corrente crítica em fitas de Ag/Bi2212. Os resultados estão assim de acordo com a literatura mencionada anteriormente e mostra que elas não são contraditórias, porém incompletas. Os trabalhos anteriores foram executados ou somente na forma de *bulks* ou somente na forma de fitas. O presente trabalho mostra erros nas hipóteses propostas por Jia (2000) e Kovác (2002). O trabalho de Wesolowski (2005) do conceituado grupo do Prof. Dr. Eric E. Hellstrom, da Universidade de Wisconsin, foi o mais elucidativo e os resultados colocados são válidos para medidas com EDS, completados pelos resultados da presente Tese.

Os resultados obtidos no presente trabalho mostra-nos que medidas de EDS, magnetização DC, susceptibilidade AC, MET e difratometria de raios X não são capazes de nos mostrar claramente onde encontra-se a explicação desta lacuna deixada pelas aparentes contradições de medidas em *bulks* e fitas Ag/Bi2212 presentes neste trabalho. Verificamos que a corrente intragranular aumentou com a dopagem nas medidas realizadas em *bulks* e decaiu nas medidas realizadas em fitas Ag/Bi2212. A texturização aumentou em alguns casos aqui apresentados porém a corrente crítica intragranular e intergranular decaiu com a dopagem de ZrO₂. Praticamente não foi observado em MEV e MET a presença de ZrO₂ e de reações envolvendo o óxido dopante, de modo que impeçam a passagem da supercorrente. Porém este trabalho mostrou através de medidas de DTA e EDS/MEV que foram provocadas alterações no diagrama de fases do composto Ag/Bi2212/ZrO₂ e alterações microestruturais, que influenciaram decisivamente a qualidade da fase supercondutora.

A prata é considerada há anos pela literatura que, em quantidades consideráveis, tende a melhorar as densidades de corrente crítica. Os resultados obtidos no mestrado da presente autora (CURSINO, 2004) mostraram que 5% peso Ag é uma quantidade que melhora a texturização e a densidades de corrente. Porém os resultados da presente tese indicaram que não somente a dopagem de prata no compósito ZrO₂/Bi2212 foi negativa mas a própria fita de prata teve efeitos negativos sobre as densidades de corrente crítica e forças de aprisionamento.

Visto que os motivos da degradação das correntes intra e intergranular não serem facilmente encontrados através das medidas realizadas, concluímos então que a resposta estaria na presença da prata presente nas fitas Ag/Bi2212. A prata gera uma quantidade maior de líquido durante o tratamento térmico. Esta hipótese

está de acordo com a verificação da corrente intragranular decair com o aumento da quantidade de prata presente nas amostras. Em *bulks*, a quantidade de líquido presente durante o estágio em temperatura máxima diminui com a quantidade de ZrO_2 , de acordo com medidas em DTA. Porém, se a degradação da corrente estivesse somente vinculada à quantidade de líquido, teríamos que ter uma melhora nos resultados de densidade de corrente crítica intragranular com o aumento da dopagem com ZrO_2 , visto que esta dopagem diminui o ponto de fusão. Porém os resultados indicam que existe um aumento na degradação da corrente intragranular com o aumento da dopagem de ZrO_2 . Isto, portanto, leva à interpretação de que deve ser acrescentado à nossa conclusão que a dopagem com ZrO_2 altera a de líquido presente na rota de tratamento térmico.

Podem ser encontrados trabalhos na literatura em que foi feita a inserção de dopante não como APC mas para aumentar a densidade do líquido presente durante o tratamento térmico. Uma maior densidade do líquido presente na fusão parcial serviria para melhorar a qualidade dos grãos supercondutores. Baseados nestes trabalhos chegamos à conclusão de que a presença de ZrO_2 diminuiu a densidade do líquido, sendo negativa à difusão dos elementos químicos de Bi2212, causando variações consideráveis nas composições das lamelas. Medidas em MEV/EDS realizadas no presente trabalho indicam mudanças nas composições das lamelas supercondutoras. Houve, portanto, uma alteração no diagrama de fases envolvendo Ag, ZrO_2 e Bi2212. Esta conclusão está de acordo com os resultados obtidos em *bulks*, visto que o líquido pouco denso, estando em pequena quantidade, melhorou os resultados de corrente crítica intragranular.

Sobre a deteriorização da corrente intergranular, chegando à deterioração total, temos que considerar que as amostras policristalinas de qualquer supercondutor de alta temperatura podem ser considerados como uma composição de dois subsistemas, um formado pelos próprios grãos supercondutores e outro formado pelas ligações fracas entre eles. Estes elos de ligação são conhecidos como *weak-links*. Os *weak-links* apresentam-se como um problema para a densidade de corrente crítica em virtude de suas dimensões serem maiores que o comprimento de coerência, em torno de 10 Å para os supercondutores de alta temperatura crítica. As regiões intergranulares são compostas pelos contornos de grãos e fases secundárias (DEIMLING, 2006). Também no mestrado da presente autora (CURSINO, 2004), foi verificado que o

estado de texturização caracterizado por difratometria de raios X não está totalmente associado a um aumento da corrente crítica, mas à conectividade entre os grãos. Com base nestas colocações concluímos que a degradação da supercorrente com as dopagens esteve associada à diminuição dos tamanhos de grãos supercondutores e ao aumento no número de *weak-links*, e até mesmo com a anulação local da supercorrente devido à presença de fases espúrias e diferenças nas composições dos grãos, conforme visto em MEV e EDS. Medidas em difratometria de raios X indicaram que a degradação da corrente intergranular não esteve associada à texturização, visto que esta aumentou com a presença da dopagem, mas provavelmente com a falta de conectividade entre os grãos. Medidas em MET também mostraram grãos lamelares curvados, o que provavelmente fez com que houvesse diminuição da conectividade entre os grãos supercondutores, com degradação da supercorrente intergranular.

Sobre o aumento na corrente crítica intragranular em *bulks* dopados com ZrO_2 e a diminuição da mesma em fitas Ag/Bi2212, além dos prováveis motivos já mencionados anteriormente, colocamos que medidas realizadas em HRTEM nos responderiam sobre a presença de alterações pontuais dos constituintes dos grãos, que limitariam o movimento viscoso dos fluxóides, visto que alterações na ordem de 10 Å são suficientes para o aprisionamento destes.

Medidas de magnetização DC realizadas em diferentes temperaturas (5, 10 e 15K), nos revelaram que os APCs têm diferentes comportamentos com a temperatura. Uma determinada dopagem e tratamento térmico que geraram um bom aprisionamento de fluxo em uma dada temperatura não necessariamente será o melhor resultado em outras temperaturas. Isto foi verificado nas medidas realizadas com ZrO_2 TOSOH e EEL sob diferentes temperaturas máximas durante os tratamentos térmicos. Destes resultados também concluímos sobre a importância dos centros intrínsecos de aprisionamento de fluxo magnético gerados pelas diferentes rotas de tratamento térmico.

Análises realizadas em MEV também nos levam a concluir que as caracterizações destes supercondutores têm que ser realizadas com amostras lixadas. Somente análises em amostras fraturadas, presentes em muitos trabalhos da literatura, não nos levam a conclusões verdadeiras, visto que não nos levam a verdadeiras caracterizações das fases presentes e da distribuição das lamelas.

Foram utilizados dois tipos distintos de ZrO_2 : nanométrico e micrométrico. Os distintos pós foram utilizados para não termos dúvidas sobre a influência dos tamanhos das partículas e fases dos mesmos nos resultados finais. Inicialmente era esperado que o pó de ZrO_2 nanométrico, permitindo maior homogeneização na amostra, oferecesse bom aprisionamento de fluxo magnético em fitas. Porém verificamos que os dois tipos de pós causaram alterações similares durante a rota de tratamento térmico e foram prejudiciais às densidades de corrente intra e intergranular.

Foram utilizados dois tipos de pós supercondutores, um estequiométrico e outro não estequiométrico, visto que a composição do óxido influencia os resultados finais. Porém, para os dois pós utilizados, os resultados de magnetização DC convergiram, mesmo sendo verificadas diferenças nas fases finais formadas.

Medidas complementares sobre os tratamentos térmicos foram realizadas em fitas de Bi2212 e verificou-se que *quenching* em ar e tratamentos térmicos utilizando-se somente atmosfera de oxigênio ofereceram os melhores resultados. As explicações para tais resultados seriam quanto à quantidade de oxigênio e às fases presentes nas amostras ao final dos tratamentos térmicos.

O presente trabalho também apresentou medidas em *bulks* de Bi2212 dopados com SiO_2 e $CaZrO_3$. Este último apresentou os melhores resultados deste trabalho quanto à corrente crítica intragranular.

Este trabalho portanto leva a questionamentos sobre as publicações envolvendo APCs pois as medidas em somente uma forma (*bulks*, fitas ou fios) não são conclusiva e reais. Também trabalhos realizados somente com medidas de magnetização oferecem erros, visto que medidas de transporte são necessárias para determinação da qualidade da conectividade entre os grãos supercondutores.

5.1. TRABALHOS FUTUROS

- O estudo de compostos cerâmicos como o Bi2212 é complicado em virtude das alterações em seu diagrama de fases com dopantes. Estes estudos ainda encontram-se incompletos, inclusive quanto aos perfis de tratamento térmico. Para tanto, é proposto o estudo e o levantamento do diagrama de fases de Bi2212 dopado com prata, ZrO_2 e $CaZrO_3$.
- Medidas de corrente crítica intra e intergranular em fitas de Bi2212 dopadas com $CaZrO_3$, pois este dopante mostrou-se como eficiente centro de aprisionamento em *bulks*.
- Medidas de visualização dos caminhos das supercorrentes em fitas de Ag/Bi2212 dopadas com ZrO_2 , por magnetóptica para complementações das conclusões do trabalho desta Tese de doutorado.
- Medidas em HRTEM das fitas de Bi2212 dopadas com ZrO_2 e $CaZrO_3$, para verificação das possíveis alterações ocasionadas pelas dopagens.
- Aplicação de novos tratamentos térmicos, em temperaturas mais baixas, das fitas de Bi2212 dopadas com ZrO_2 , para verificação da possibilidade de termos melhores resultados de correntes intra e intergranulares. Foi verificado no presente trabalho que a dopagem diminui o ponto de fusão do Bi2212, permitindo talvez diminuir a máxima temperatura de tratamento e limitar a formação de fases espúrias, como a Bi2201.

6 REFERÊNCIAS

AKHAVAN, M. *Physica B*, v.321, p.265, 2002.

AKHAVAN, M. *Physics Status Solid B*, v.241, p.1242, 2004.

ANGUREL, L. A. et al. *Physica C*, v.230, p.361, 1994.

BANDYOPADHYAY, S.K. et al. *Physica C*, v.267, p.303, 1996.

BEAN, C.P., *Rev. Mod. Phys.*, v.36, p.31, 1964.

BEDNORZ, J.G., MULLER, K.A. *Z. Phys.*, v.B64, p.189, 1986.

BEDNORZ, J.G., MULLER, K.A. Earlier and recent aspects of superconductivity, Springer-Verlag, 1990.

BIGANSOLLI, A.R. Avaliação da influência da aplicação de campo magnético externo na síntese, orientação cristalográfica e texturização de Bi2212. Lorena:FAENQUIL-DEMAR, 2004. Exame de Qualificação de doutorado.

BIGANSOLLI, A. R.; CURSINO, E.; RODRIGUES JR., D. Microstructural characterization using scanning electron microscopy of the highly textured Ag/Bi2212 tapes. In: XX CONGRESSO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE MICROSCOPIA E MICROANÁLISE (XX CSBMM). 2005. Águas de Lindóia, SP, Brasil. Anais.

BIGANSOLLI, A. R.; CURSINO, E.; RODRIGUES JR., D. Microstructural characterization using scanning electron microscopy of the highly textured Ag/Bi2212 tapes. *Brazilian Journal of Morphological Sciences*, v. Suppl., p. 314-315, 2005b.

BOLAT, S. *Journal of Alloys and Compounds*, v.269, p.1-6, 1998.

CAILLARD, R. et al. *Physica C*, v.340, p.101-111, 2000.

CHEN, D. X., Goldfarb, R. B. *J. Appl.Phys.*, v.66, p.2489, 1989.

CHEN, W.P. et al. *Physica C*, v.324, p.172-176, 1999.

CHESCOE, D. et al. The operation of transmission and scanning Electron Microscopes, Microscopy Handbooks, Royal Microscopical Society, Oxford Science Publications, v.20, p.3-5, 1990.

CHIANG, Y., BIRNIE, D., KINGERY, W.D. *Physical ceramics*, New York: John Willey & Sons, 1997.

CHONG, I. *Science*, v.276, p.770, 1997.

CHRISTOVA, K. *Journal of alloys and compounds*, v.340, p.1-5, 2002.

CLEM, J. R. *Physical Review B*, v.43, p.7837, 1991.

CURSINO, E., *Desenvolvimento e caracterização de fitas monofilamentares de Ag/Bi2212 texturizadas pelo método de fusão parcial*. 2004. Dissertação (mestrado), FAENQUIL-DEMAR, 2004a.

CURSINO, E.; PAPINI, P. S.; BIGANSOLLI, A. R.; MACHADO, J. P. B.; SANTOS, D. I.; RODRIGUES JR., D. Método de eliminação de umidade durante a sinterização de fitas monofilamentares Ag/Bi2212. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (XVI CBECIMAT) 16. 2004b. Porto Alegre, RS. v. 1, p. 1-8.

CURSINO, E.; RODRIGUES JR., D. Texturing and Transport Properties of Ag/Bi2212 monofilamentary superconducting tapes. In: BRAZILIAN MRS MEETING (IV SBPMAT), 4, 2005. Recife, PE, Brasil. *Anais*, 2005a. v. 1, p. 40-40..

CURSINO, E.; RODRIGUES JR. D. *Development and characterization of highly textured Ag/Bi2212 monofilamentary tapes obtained by partial melting method*. In:

ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 28, 2005. Santos, SP. *Anais*, 2005b., p. 210.

DESGARDIN, G., MONOT, O., RAVEAU, B. ***Supercond. Sci. Technol.***, v.12, R115, 1999.

DOU, S.X. et al. ***Appl. Phys. Lett.***, v.81, p.3419, 2002.

EDWARDS, E.R. *Obtenção de fio superconductor multifilamentar de Nb-Ti para utilização em aplicações A.C.* 2003. Dissertação (Mestrado)-FAENQUIL-DEMAR, 2003.

EVETTS, J.E., CAMPBELL, A.M. In: *Concise Enciclopedia of Magnetic e Superconducting Materiais*. Oxford: Pergamon Press, p.95-102, 1992.

FENG., Y. et al, ***J.Appl. Phys.***, v. 92, n.5, p.2614, 2002.

FERREIRA, P.J. et al. ***J. Mater. Res.***, v.14, N7, 1999.

FUJII, H. et al. ***Physica C***, v.282-287, p.2567-2568, 1997.

FUJII, H. et al. ***Physica C***, v.355, p.111-118, 2001.

FUNABIKI, H. et al. ***Journal of crystal growth***, v. 259, p.85-89, 2003.

FUNAHASHI, R. et al. ***Physica C***, v.273, p.337-341, 1997.

FURUSAWA, K. et al. ***Physica C***, v.392-396, p.353-358, 2003.

GOLDFARB, et al. *Alternating-Field Susceptometry and Magnetic Suscptibility of Superconductors*, LaKeShore Catalogue, 1991.

GOLDFARB, R. B. In EVETS, J. *Concise Enciclopedia of Magnetic e Superconducting Materiais*. Oxford: Pergamon Press, p.253-258, 1992.

GRINDATTO, D.P. *Transmission electron microscopic study of (Bi, Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x silver-sheathed tapes*. 1997. Ph.D. Thesis. Swiss Federal Institute of Technology Zürich.

GUNASEKARAN, R.A. et al. **J. Mater. Sci. Lett.**, v.12, p.1151, 1993.

HELLSTROM, E.E. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v.8, p.317-323, 1995.

HELLSTROM, E. E., ZHANG, W. Important Parameters for Processing Long Lengths of Ag-Sheathed Bi₂Sr₂CaCu₂O_x Conductors. **Physica B**, v.216, p.252-254, 1996.

HENSEL, B. et al. **Phys. Rev. B**, v.51, p.15456, 1995.

HOLESINGER, T.G. et al. **J. Mater. Res.**, v.15, p.285, 2000.

HUERER, A. H. *Science and technology of zirconia: Advances in ceramics society*. The American ceramic society: Ohio. 1981.

HUEBENER, R.P. In: EVETS, J. *Concise Enciclopédia of Magnetic e Superconducting Materiais*. Oxford: Pergamon Press, p.232-242, 1992.

ISHIDA, T.; Goldfarb, R. B. **Phys. Rev. B**, v.41, p.8939, 1990.

JIA, Z.Y. et al. **Physica C**, v.337, p.130-132, 2000.

JONES, T.E. et al. **Physica C**, v.201, p.279-288, 1992.

KAMBE, S., et al. **Physica C**, v.250, p.50, 1995.

KANAI, T., INOUE, N., KAMO, T. **J. Mater. Res.**, v.9, n.6, p.1363, 1994.

KASE, J., MORIMOTO, T. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 27, n. 2, 1991.

KINODA, G., et al. **Physica C**, v.388-389, p.273-274, 2003.

KOBLISCHKA, et al , A. **Physica C**, v.392-396, p.545-556, 2003a.

KÓVAC, P.; HUSEK, I. **Physica C**, v.337, p.130-132, 2000.

KUMAKURA, H. *et al.* **Adv. Superconductivity**, v./V, p.547, 1992.

KUNG, P.J. et al. **Physica C**, v.249, p.53-68, 1995.

LANG, T. et al. **Physica C**, v.275, p.284-292, 1997.

LANG, T. et al. **Physica C**, v.294, p.7-16, 1998.

LEAL, L.H.M., Fundamentos de Microscopia, Rio de Janeiro: Ed.UERJ, 43-58, 2000.

LeBLANC, D.; LeBLANC, M.A.R. **Phys. Rev. B**, v.45, p.5443, 1992.

LI, T.W. et al. **Phys. Rev. B**, v.43, p.10445, 1991

MacMANUS-DRISCOLL, J.L. et al. **J. Am. Ceramic Soc.**, v.77, n.9, p.2305, 1994.

MAJEWSKI, P. et al. **Physica C**, v.275, p.47-51, 1997.

MAJEWSKI, P.; AUBELE, N.; ALDINGER, F. **Physica C**, v.341-348, p.517-518, 2000a.

MAJEWSKI, P. **J. Mater. Rev.**, v.15, p.4, 2000b.

MAKI, K.; KISHIDA, S. **Physica C**, v.357-360, p.716-718, 2001.

MARGULIES, L. et al. **Physica C**, v.266, p.62-74, 1996.

McCALL, S. et al. **J. Superconductors.**, v.8, p.669, 1995.

McELFRESH, M., Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements. CONEC Catalogue, 1994.

MOCHIKU, T. et al. **Physica C**, v.355, p.111-118, 2001.

MOZAFFARI, S.; AKHAVAN, M. **Physica C**, v.468, p.985-990, 2008.

MULLER, K.H. **Physica C**, v.159, p.717, 1989.

MULLER, K.H.; NIKOLO, M.; DRIVER, R. **Phys. Rev. B**, v.43, p.7976, 1991.

MUROGA, T. et al. **Physica C**, v.309, p.236-244, 1998.

MUSOLINO, N. et al. **Physica C**, v.399, p.1-7, 2003.

NEVES, M.A. *Sobre a influência de taxas de resfriamento na formação por melt processing e nas propriedades de fases supercondutoras no sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O*. 2000. Tese (Doutorado)-Instituto de Física da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

NEVES, M.A.; SILVEIRA, M.F.; SOARES, V. **Physica C**, v.354, p.391-395, 2001.

NOUDEM, J.G. et al. **Physica C**, v.349, p.47-52, 2001.

NUNES, J.S. *Interação entre a matéria de vórtices e arranjos minimamente ordenados de defeitos de aspecto colunas em YBCO*, Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.

ONNES, H. K. **Akad. Van Wetenschappen**, v.14, n.113, p.818, 1911.

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

PADAM, G.K. et al. **Physica C**, v.277, p.43-53, 1997.

PALLES, D. et al. **Physica C**, v.460, p.922, 2007.

PAVARD, S. et al. **Physica C**, v.316, p.198-204, 1999.

PECHINI, M.P., U.S. Patent 3, 330, 697, 1967.

POOLE, C.P. et al. *Superconductivity*. San Diego: Academic Press, 265-342, 1995.

RANGO, P.D. et al. **Nature**, v.349, p.770, 1991.

RIETVELD, H.M. **J. Appl. Cryst.**, v.2, p.65-71, 1969.

RIKEL, M.O. et al. **Physica C**, v.354, p.321, 2001.

RIKEL, M. O. et al. **Physica C**, v.372-376, p.1839-1842, 2002.

RODRIGUES JR., D.; BIGANSOLLI, A. R.; CURSINO, E.; PAPINI, P. S. In: 2004 APPLIED SUPERCONDUCTIVITY CONFERENCE, 2004, Jacksonville, EUA: National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL), Florida State University (FSU), v.1, 2004.

RODRIGUES JR., D.; BIGANSOLLI, A. R.; CURSINO, E.; PAPINI, P. S. Phase Formation and Evolution, Texturing and Current Transport in Ag/Bi2212 PIT Monofilamentary Tapes. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v.15, n. 2, p. 2546-2549, 2005.

RODRIGUES JR., D, Pós Doutorado, Universidade de Wisconsin, Estados Unidos, 2008.

RUBIN, L.M. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v.61, p.1977, 1992.

SANTOS, D. I.; RODRIGUES JR.; D., RUBO, E. A. A.; CURSINO, E. Changes on Electrical Properties of Ag/BSCCO PIT Tapes by the Addition of Different Proportions of Silver Metal Powder. **Brazilian Journal of Vacuum Applications**, v. 23, n.1, p.24-26, 2004.

SANTOS, D. I.; RODRIGUES JR., D.; RUBO, E. A. A.; CURSINO, E. Monofilamentary Ag/Bi2212 tapes - Effects of silver powder addition. **Materials Science Forum**, v.498-99, n.1, p.316-318, 2005a.

SANTOS, E. M. B., Desenvolvimento e Caracterização de cerâmicas biocompatíveis a base de zircônia e ítria visando aplicações em próteses. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) Escola de Engenharia de Taubaté, Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

SASAKURA., H. et al. **Physica C**, v.357-360, p.216-221, 2001a.

SASAKURA, H. et al. **Physica C**, v.354, p.247, 2001b.

SENKOWICZ, B.J. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v.86, 202, 502, 2005.

SHIMOYAMA, J. et al. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.31, p.L163, 1992a.

SHIMOYAMA, N. T. *et al.* **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.31, p.L1328, 1992b.

SHIMOYAMA, N. T. et al. **Appl. Superconductivity**, v.1, p.43, 1993.

SHIROMOYAMA, J. et al. **Physica C**, v.357-360, p.1091-1097, 2001.

SILVA, R. R. *Crescimento e caracterização de monocristais supercondutores de Bi2212 com alta qualidade.* 1998. Dissertação (Mestrado)-FAENQUIL, .

STASSEN, S. *et al.* **J. Cryst. Growth**, v.166, p.281, 1996.

STAUB, U. et al. **Phys. Rev. B**, v.50, p.7085, 1994.

SUN, X. F. et al. **Physica C**, v.324, p.193-197, 1999.

TARASCON, J.M. et al. **Physical Review B**, v.38, 1998.

TAVARES, P.M.M.B. Filmes finos supercondutores do sistema bi-sr-ca-cu-o obtidos por deposição química de vapores organometálicos assistida por aerossol. 2000. Tese (Doutorado), UNIVERSIDADE DE TRÁS-OS-MONTES E ALTO DOURO VILA REAL, Portugal, p.85-86, 2000.

TERAI, T. et al. **Physica C**, v.282-287, p.2135, 1997.

TIPLER, P.A. *Física*. 4ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2000

TOMITA, N. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v.65, p.898, 1994.

TRISCONE, G. et al. **Physica C**, v.176, p.247, 1995.

TROCIEWITZ, U.P. et al. **Physica C**, v.366, p.80-92, 2002.

TSU, I. et al. **Physica C**, v.349, p.8-18, 2001.

WAKATA, M. et al. **Adv. Supercond.**, v.IV, p.347, 1992.

WANG, J. et al. **Appl. Phys.Lett.**, v.81, p.2026, 2002.

WESOLOWSKI, D.E. et al. **Supercond. Sci Technol.**, v.18, p.934-943, 2005.

WONG-NG, W.K.; COOK, L.P. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.81, n.7, p.1829-1838, 1998.

WU, M.K. et al. **Phys. Rev. Lett.** v.58, p.908, 1987.

YAN, H. et al. **Materials Sci. Engineering**, v.B88, p.62-67, 2002.

YEOH, W.K. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v.19, p.L5-L8, 2006.

ZANDBERGEN, H.W. et al. **Physica C**, v.314, p.299, 1999.

ZHANG, W., HELLSTROM, E., **Physica C**, v.218, p.141, 1993.

ZHAO, Y. et al, ***Appl. Phys. Lett.***, v.79, p.1154, 2001.

ZHU, Y. et al. ***Appl. Phys. Lett.***, v.65, p.1832, 1994.

ZHU, J. et al. ***Physica C***, v.256, p.331-334, 1996.

APÊNDICE A – MAGNETIZAÇÃO

1. LOOP DE HISTERESE MAGNÉTICA

Considerando-se um material magnético no interior de um solenóide que gera um campo \mathbf{H} e produz uma magnetização \mathbf{M} na amostra, a indução magnética no interior da amostra é dado pela equação (TIPLER, 1995):

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (\text{A.1})$$

Portanto, a magnetização é dada por:

$$\vec{M} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{H} \quad (\text{A.2})$$

Reescrevendo novamente esta equação (POOLE, 1995) pode-se encontrar:

$$\mu_0\vec{M} = \langle \vec{B} \rangle - \mu_0\vec{H} \quad (\text{A.3})$$

onde $\langle \vec{B} \rangle$ é o campo médio de indução magnética.

Pode-se verificar que a magnetização determina a magnitude da diferença entre a média do campo interno e o campo aplicado.

As propriedades magnéticas de um material podem ser representadas através do gráfico de magnetização como função do campo magnético aplicado, ou de densidade de fluxo magnético como função do campo aplicado (Figura A.1). A área do *loop* de histerese, w , representa o volume de energia dissipada por ciclo de campo. A energia é dissipada como calor no processo irreversível de magnetização e desmagnetização, sendo que suas unidades estão em joules por metro cúbico (GOLDFARB, 1992; TIPLER, 1995).

A equação que representa a área correspondente à dissipação de energia é dada por:

$$w = \mu_0 \oint H dM = \oint H dB \quad (\text{A.4})$$

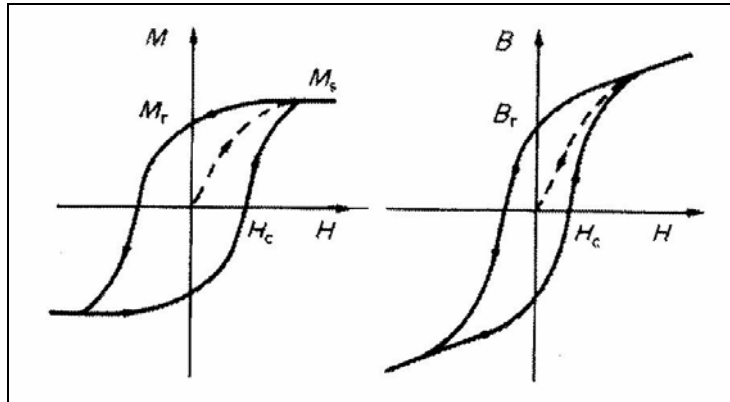


Figura A.1 (a) Magnetização M e (b) indução magnética (densidade de fluxo magnético) B como função do campo magnético aplicado H . As curvas iniciais são mostradas com linhas tracejadas) (GOLDFARB, 1992).

Os seguintes parâmetros devem ser considerados no *loop* de magnetização da Figura A.1a:

- M_s – magnetização de saturação;
- M_r – magnetização remanente, quando o campo aplicado se reduz a zero (TIPLER, 1995);
- H_c – campo coercivo.

Para a Figura A.1b considera-se a troca da denominação *magnetização* para *campo de indução*.

Materiais que possuem maiores perdas de energia, apresentando maior área de histerese, são chamados de materiais magnéticos duros, e os materiais que apresentam pouca perda de energia são chamados de materiais magnéticos moles (TIPLER, 1995).

Em supercondutores, a perda dominante em altas frequências vem de elétrons normais e excitações através do *gap* supercondutor. Para baixas frequências o efeito dominante é devido ao movimento dos vórtices. As forças sobre a rede de linhas de fluxo podem ser as forças de aprisionamento ou as forças de arraste viscoso devido à resistividade gerada pela movimentação de fluxo (CAMPBELL, 1992).

Se um supercondutor está em um campo magnético de amplitude oscilatória, não haverá perdas para muito baixas ou muito altas densidades de

corrente crítica onde, em cada caso, a histerese magnética tenderá a zero. A máxima perda ocorrerá quando o campo penetrar no centro da amostra, quando a magnetização deverá ser da ordem de B/μ_0 e a perda por ciclo será de B^2/μ_0 por unidade de volume. Perdas para mais baixas amplitudes de campo deverão ser reduzidas pela razão de penetração para a largura da amostra $B/\mu_0 J_c d$, onde d representa a largura. Para mais altas amplitudes vale o recíproco do fator anterior, $\mu_0 J_c d/B$. Perdas são minimizadas para amostras muito finas ou muito espessas (CAMPBELL, 1992).

Em uma curva de magnetização em função da temperatura, $M(T)$, o ponto da curva onde ocorre queda na magnetização está associado à Temperatura Crítica (McELFRESH, 1994).

2. MODELOS DE ESTADO CRÍTICO

Grande parte da explicação para o Modelo de Estado Crítico foi retirado de (EVETTS, 1992) e será evitada a repetitiva citação daquela referência.

O Modelo de Estado Crítico explica muitas das propriedades dos supercondutores do Tipo II, exceto para os casos em que a aplicação deste modelo se torna difícil, ou seja simplesmente inaplicável, tais como:

- quando o campo aplicado é baixo, da ordem de H_{c1} , isto é, quando o campo reversível de magnetização é grande;
- quando da existência de uma componente de corrente longitudinal paralela à B ;
- em pequenos deslocamentos de amplitude do fluxo de vórtices ou para pequenas amostras.

Estes casos, dentre outros mais teóricos, estão explicados na referência (EVETTS, 1992).

Este modelo descreve como a distribuição espacial do fluxo magnético dentro de uma amostra muda quando da mudança do campo aplicado ou corrente.

O Modelo de Bean utilizou-se de que quaisquer mudanças no campo magnético externo induz a correntes de blindagem na superfície da amostra. Quando o material entra no estado resistivo ocorre a penetração de fluxo. As

variações de fluxo para maiores distâncias à partir da superfície induzem correntes e as correntes continuam a espalhar-se no interior da amostra, até que a amostra inteira suporta a densidade de corrente crítica, e é dito que a amostra se encontra no Estado Crítico.

Em relação às linhas de fluxo, o modelo descreve como o aumento do campo externo deverá empurrar mais fluxo para o interior da amostra. O fluxo é impedido de mover-se para o interior da amostra através dos centros de aprisionamento e um gradiente de fluxo é formado até que se consiga vencer estes centros.

A densidade de corrente crítica da amostra é considerada constante para quando o campo aplicado possua uma intensidade de maneira tal que a intensidade do campo gerado pela corrente na amostra seja pequeno em relação à intensidade do campo aplicado.

A Tabela A.1 lista as expressões de magnetização para amostras isotrópicas, no Estado Crítico e J_c constante. À magnetização da Tabela A.1 deve ser adicionada ou subtraída a magnetização de equilíbrio reversível M_{rev} que deveria ser exibida pelos supercondutores na ausência de aprisionamento de fluxo (*flux pinning*).

Para quando J_c é anisotrópico o tratamento de Estado Crítico é mais simples para amostras retangulares ou quadradas (GYORGY, 1989). A solução mostra linhas de descontinuidade no fluxo de corrente um tanto similares ao caso isotrópico, só que as linhas de fluxo não são igualmente espaçadas.

A Figura A.2 mostra-nos dois exemplos características para o Estado Crítico para amostras com diferentes anisotropia de J_c , onde a magnetização é dada em cada caso.

Tabela A.1- Magnetização para Estado Crítico para diferentes geometrias de amostras e diferentes orientações de campos aplicados. A magnetização é dada em $A.m^{-1}$, a densidade de corrente crítica está em $A.m^{-2}$ e as dimensões da amostra estão em metros.

Forma da amostra e direção do campo	$\Delta M (A.m^{-1})$
Cilindro com diâmetro $2a$ com $B \parallel$ eixo	$J_c a / 3$
Cilindro com diâmetro $2a$ com $B \perp$ eixo	$4J_c a / 3\pi$
Placa infinita com espessura d , $B \parallel$ face	$J_c d / 2$
Barra quadrada ($d \times d$), $B \parallel$ eixo	$J_c d / 6$
Barra quadrada ($d \times d$), $B \perp$ face	$J_c d / 4$
Esfera com raio a	$3\pi J_c a / 32$
Disco, diâmetro $2a$, espessura d , $B \perp$ face	$J_c a / 3$
Barra retangular de seção ($b \times d$ com $b > d$)	$\frac{3b - d}{12b} J_c d$

Fonte: (EVETTS, 1992)

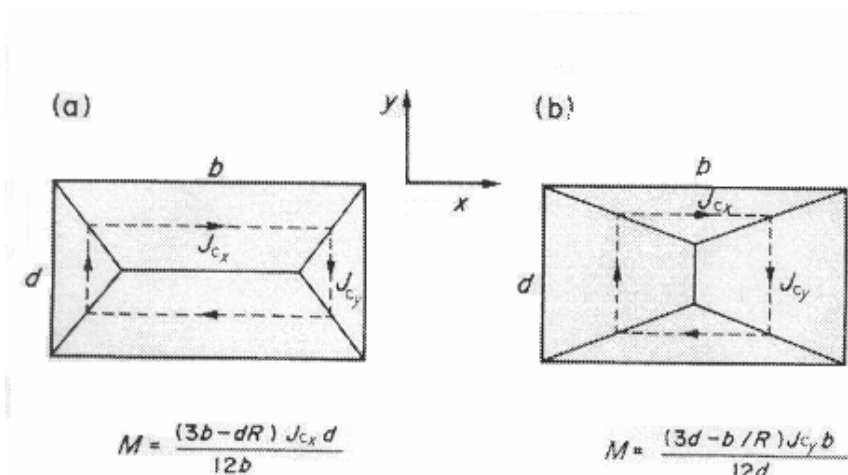


Figura A.2 Estado Crítico para uma amostra retangular longa com J_c anisotrópico: as linhas características da descontinuidade da corrente dependem se $R(d/b)$ é maior ou menor que a unidade, onde $R = J_{cx}/J_{cy}$ é a razão da densidade de corrente crítica nas direções x e y :

(a) $R < 1$, $R(d/b) < 1$; (b) $R > 1$, $R(d/b) > 1$.

Modelos de Estado Crítico têm tido muito sucesso para a maioria das características das curvas de susceptibilidade ac, χ_{ac} versus T, e sua evolução com H_{ac} e H_{dc} (MULLER, 1989; CHEN, 1989; ISHIDA, 1990; LeBLANC, 1992).

É possível, utilizando-se o modelo de Bean, calcular a susceptibilidade χ'' associada à componente intergranular, conforme foi calculado em (LeBLANC, 1992; CLEM, 1991) e foi utilizado em (BOLAT, 1998). A dependência da temperatura de H^* , a primeira penetração total do campo, pode ser aproximada por $H^* = \alpha R = \alpha_0 (1 - T/T_c)^n R$ (BOLAT, 1998).

De acordo com o modelo de Bean pode-se estimar a densidade de corrente crítica através da temperatura de pico da susceptibilidade real magnética, T_p , que pode ser escrita como $J_c(T_p) = H^*/a \approx H^*/\sqrt{ab}$, onde a e b são seções transversais de uma barra retangular de medidas $2a \times 2b$ (BOLAT, 1998).

Um modelo de Estado Crítico para supercondutores granulares está descrito em (MULLER, 1989), onde são consideradas junções Josephson para os grãos fracamente acoplados, mostrando que houve concordância com os dados experimentais para $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Em (MULLER, 1991) encontra-se a aplicação deste modelo em BSCCO em conjunto com o modelo de Anderson e determinou-se a força de aprisionamento intergranular. Nesta referência pode ser encontrada uma expressão teórica para o cálculo da densidade da força de aprisionamento.

3. EFEITO DA GRANULARIDADE NA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE CRÍTICA ATRAVÉS DOS MODELOS DE ESTADO CRÍTICO

O valor calculado da densidade de corrente crítica através de medidas de magnetização é bem maior que o seu valor obtido através de medidas de transporte, e esta diferença é associada à granularidade. Há uma barreira para a passagem da corrente de transporte nas interfaces, contatos e conexões entre os grãos, os quais são considerados ligações fracas e estrangulamentos para o fluxo de corrente entre os grãos (BOLAT, 1998).

Em amostras granulares tem sido utilizado o modelo do meio efetivo (CHEN, 1989; MULLER, 1989) que determina a distribuição da densidade de

corrente crítica associada com uma estrutura granular multinível. Neste modelo as amostras granulares são consideradas como compostas de grãos *bulks* e regiões intergranulares. De acordo com as propriedades físicas da amostra pode-se ter o modelo do meio efetivo convencional (CHEN, 1989; MULLER, 1989; BEAN, 1964).

4. SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA

O termo susceptibilidade originou-se com William Thomson (Lorde Kelvin) em seu trabalho “*Reprint of Papers on Eletrostatics and Magnetism*”, onde definiu-se a susceptibilidade magnética de uma substância isotrópica como a intensidade de magnetização adquirida por uma barra fina e infinita, para evitar a correção de demagnetização, colocando seu comprimento em um campo magnético uniforme (GOLDFARB, 1991).

A susceptibilidade magnética χ representa a resposta do material ao campo magnético aplicado H , onde $\chi = \mathbf{M}/\mathbf{H}$ ou, para a susceptibilidade em relação do volume da amostra $\chi = \mathbf{M}/\mathbf{HV}$ (GOLDFARB, 1991). Assim a susceptibilidade está relacionada ao momento magnético m da amostra. O momento magnético é uma propriedade da amostra e é uma medida do campo magnético gerado pela amostra (GOLDFARB, 1991).

Em medidas de susceptibilidade em campo dc, a curva ZFC (*zero-field-cooled*) demonstra a blindagem do fluxo magnético (*flux shielding*) sob resfriamento e em FC (*field-cooled*) a curva demonstra o efeito Meissner (expulsão do fluxo) sob resfriamento (GOLDFARB, 1991).

Mudanças no momento magnético (Δm) são medidas pela técnica em campo ac, e a susceptibilidade ac resulta no valor de dm/dH da curva de magnetização (GOLDFARB, 1991). Medidas em campos ac são usadas para diferenciar entre correntes intragranulares e correntes de acoplamento intergranulares e na determinação da qualidade do supercondutor (GOLDFARB, 1991).

Muitos trabalhos observaram a dependência da susceptibilidade ac em supercondutores de alta temperatura crítica, onde são fortemente dependentes com o campo H_{ac} (MULLER, 1989; CHEN, 1989; ISHIDA, 1990). Tem sido mostrado que a dependência da susceptibilidade ac com a amplitude do campo H_{ac} foi determinada pela força de aprisionamento (MULLER, 1989; LeBLANC, 1992).

Encontra-se em (BOLAT, 1998) o registro de medidas de susceptibilidade ac em Bi(Pb)_{2223} , com composição $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Ag}_x\text{O}_{12}$ dopado com prata com $x=0-1,0$, para frequências fixas e campo dc zero. Foi encontrado que a prata não melhorou a interconectividade dos grãos. Em fracos campos magnéticos ac a natureza dos mecanismos de aprisionamento intergranular puderam ser investigados através de susceptibilidade ac (BOLAT, 1998).

5. A SUSCEPTIBILIDADE REAL

Medidas de susceptibilidade ac refletem a penetração de fluxo dentro e entre os grãos com o acréscimo da temperatura. Quando a amostra está logo abaixo de T_c , os grãos supercondutores blindam o campo magnético e χ' é negativo. Para temperaturas suficientemente baixa, a componente intergranular de χ' aparece e para temperaturas extremamente baixas todo o volume da amostra é blindado pela supercorrente circulando na amostra e então esta curva satura (BOLAT, 1998). Desta forma, medidas de transição supercondutora através de susceptibilidade ac mostram que em temperaturas logo abaixo da T_c há um brusco decréscimo de χ' como consequência do diamagnetismo dos componentes granulares (ISHIDA, 1990). A quantidade $\Delta(\chi'_{H_{ac} \text{ maior}}(T) - \chi'_{H_{ac} \text{ menor}}(T))$, que denota a diferença na susceptibilidade para o maior campo aplicado ac e para com o menor campo, ambos para uma mesma temperatura T , revela informações de interconectividade entre os grãos, onde a densidade de corrente crítica decresce com o aumento da diferença, conforme observado em (BOLAT, 1998). Também neste artigo encontra-se que a transição da curva χ' versus T para uma amostra Ag/Bi(Pb)_{2223} foi mais abrupta para a amostra sem dopagem

de prata, indicando que a adição de prata não melhora a interconectividade dos grãos, resultando num decréscimo da densidade de corrente crítica intergranular.

6. A SUSCEPTIBILIDADE IMAGINÁRIA

A caracterização de χ'' representa uma medida de perdas dissipativas no sistema magnético em estudo (ISHIDA, 1990; BOLAT, 1998), isto é, uma medida da energia absorvida pela amostra à partir do campo aplicado (GOLDFARB, 1991).

Em supercondutores Tipo II encontram-se vários mecanismos de perdas, tais como movimentação de fluxo (*flux flow*) ou perdas viscosas, perdas histeréticas relacionadas aos aprisionamento volumétrico e perdas por cisalhamento ou da ligação entre as linhas de fluxo. A parte imaginária da susceptibilidade representa perdas intergranulares de aprisionamento volumétrico (MULLER, 1991).

A curva da susceptibilidade χ_1'' pode apresentar duas componentes: uma relacionada à componente intrínseca e outra relacionada ao acoplamento intergranular (GOLDFARB, 1991). Tem-se em (ISHIDA, 1990) estudos em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ para valores baixos de H_{ac} . Em (BOLAT, 1998) tem-se registrado que, se o campo aplicado é alto o suficiente, na plotagem de χ'' como função da temperatura pode-se verificar dois picos, um perto de T_c , associado com a densidade de corrente crítica intragranular, e um outro em temperatura mais baixa, associado com a densidade de corrente crítica intergranular ou componente de acoplamento. A posição do pico de χ'' varia conforme a amplitude do campo ac. Quando o campo ac aumenta, o pico muda para temperaturas mais baixas (BOLAT, 1998; MÜLLER, 1991). A variação da posição do pico é proporcional à força de aprisionamento. Quanto maior a mudança do pico, mais fraca é a força de aprisionamento e portanto menor a densidade de corrente crítica intergranular. Quanto maior for o campo magnético aplicado mais o pico se deslocará para temperaturas mais baixas (BOLAT, 1998; ISHIDA, 1990). (ISHIDA, 1990) encontrou que a altura e a largura dos picos aumentam com o campo.

Encontra-se neste artigo que a perda por unidade de volume por ciclo de campo é dado pela expressão: $W = \pi\mu_0 H_{ac}^2 \chi''$.

(MULLER, 1991) realizou estudos em BSCCO(Pb) utilizando-se do modelo de Anderson em conjunto com o Modelo de Estado Crítico para vórtices Josephson, que foi empregado para explicar quantitativamente a dependência da temperatura de pico de χ'' sobre a frequência e intensidade do campo ac.

Susceptibilidade é uma ferramenta bastante útil de análise de supercondutores de alta temperatura crítica, para ser utilizada em conjunto ou como uma alternativa para medidas de resistividade e susceptibilidade dc.

7. INTERPRETAÇÃO DAS CURVAS OBTIDAS POR SUSCEPTIBILIDADE AC

Agora que já foi estudada a susceptibilidade magnética, serão identificadas as duas componentes, intrínseca e de acoplamento, em gráficos de medidas de susceptibilidade ac em supercondutores de alta temperatura crítica. Será identificada a temperatura crítica e será verificada a diferença entre estes gráficos para uma amostra de boa qualidade, com grãos bem acoplados, e comparação a uma amostra de qualidade não muito boa, com junções fracas entre os grãos.

Nesta seção serão analisados e interpretados alguns gráficos de medidas de susceptibilidade ac em supercondutores de alta temperatura crítica.

Para a “leitura” destas análises é importante lembrar que os materiais granulares exibem dois valores para suas propriedades supercondutoras: um componente intrínseco e outro de acoplamento. Também deve-se lembrar que as medidas de susceptibilidade *in-phase* (real) estão relacionadas às medidas de blindagem diamagnética e a susceptibilidade *out-of-phase* (imaginária) estão relacionadas às perdas de energia. E a verificação das duas componentes de susceptibilidade ac é dependente do campo magnético aplicado. Assim, com base nestes conhecimentos, verifica-se na Figura A.3 em medidas de susceptibilidade ac a existência dos dois valores de componentes, intrínseco e de acoplamento, para as medidas de $\chi' \chi''$.

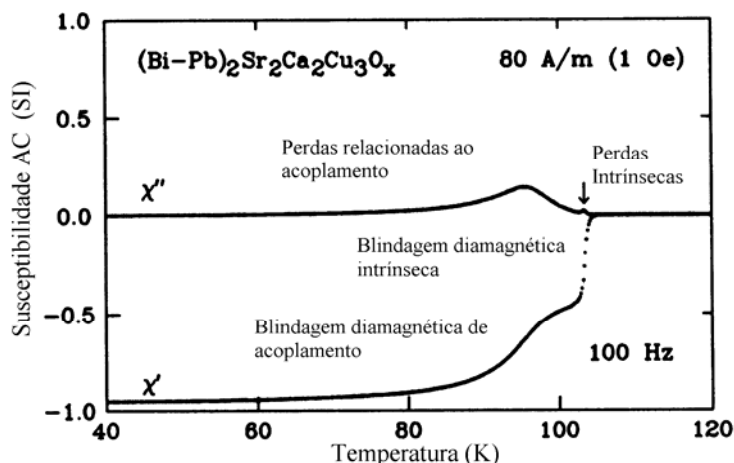


Figura A.3 Susceptibilidade ac para $(\text{Bi-Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. O campo aplicado foi suficiente para separar as componentes intrínsecas e de acoplamento (GOLDFARB, 1991).

É possível verificar-se a qualidade do acoplamento nestas medidas. Para os supercondutores fortemente acoplados, com alta qualidade, as duas temperaturas críticas coincidem para medidas com baixo campo. A temperatura crítica de acoplamento não é muito depreciada com o aumento do campo, o que não acontece com amostra de qualidade inferior (GOLDFARB, 1991). Na Figura e foi apresentada uma medida de um material de boa qualidade onde, em medidas de baixo campo de $0.8 \text{ A.m}^{-1} \text{ rms}$, houve a sobreposição das temperaturas críticas. Comparando a Figura A.3 com a Figura A.4, para uma amostra com pior qualidade e maior número de acoplamentos fracos, pode-se notar que não apareceu o pico χ'' intrínseco e a medida de χ' não apresenta a estrutura de dupla transição.

Nas Figuras A.5a e A.5b tem-se identificados os pontos de temperatura crítica para $(\text{Bi-Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ encontradas através de medidas de resistência elétrica e susceptibilidade ac. Verifica-se que a temperatura de 107,6 K corresponde à T_c intrínseca e a temperatura de 103,6K está relacionada à T_c de acoplamento, que coincide com a temperatura de resistividade nula. A T_c de acoplamento corresponde à temperatura para a susceptibilidade magnética quando a blindagem volumétrica é estabilizada. Para campos moderadamente altos, verifica-se a separação das partes intrínseca e de acoplamento nas curvas obtidas para χ' e χ'' .

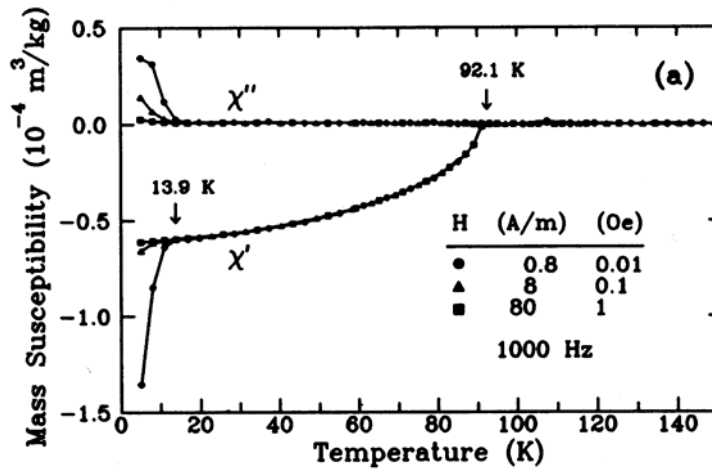


Figura A.4 Susceptibilidade ac para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com fraco acoplamento, medido em campos de 0,8 e 80 $\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$ rms com frequência de 1000Hz (GOLDFARB, 1991)

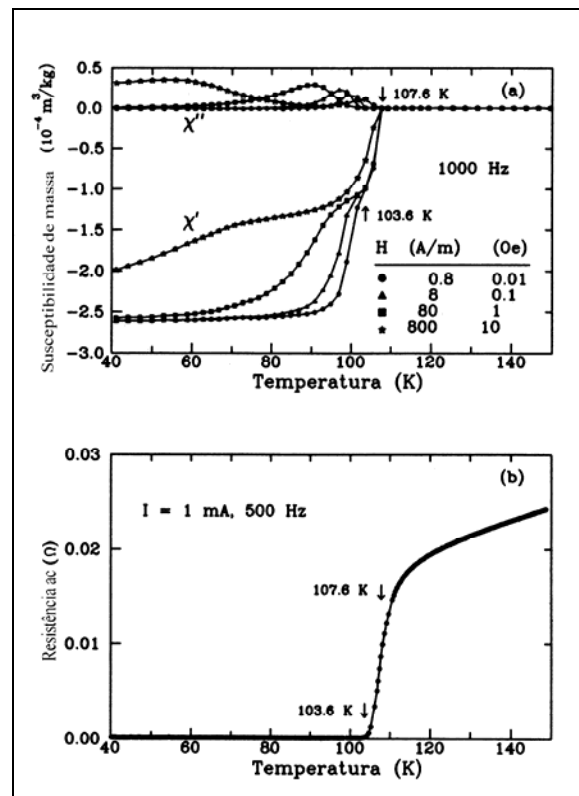


Figura A.5 Comparação de susceptibilidade ac e resistência como função da temperatura para $(\text{Bi-Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. (a) susceptibilidade de massa para quatro diferentes campos ac a 1000 Hz. A temperatura crítica intrínseca foi de 107,6K para o menor campo medido, e a T_c de acoplamento foi de 103,6K. (b) Resistência medida em corrente ac de 1mA a 500Hz (GOLDFARB, 1991).

Para fins comparativos, tem-se nas Figuras A.6a e A.6b medidas em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com acoplamento extremamente fraco, onde a T_c intrínseca foi de 92,1K e a T_c de acoplamento foi de 13,9K. Acima da T_c intrínseca o material tornou-se semicondutor (GOLDFARB, 1991).

Pode-se concluir que a temperatura para a queda inicial da resistividade está relacionada ao *onset* da T_c intrínseca e a temperatura para a resistividade nula está relacionada ao *onset* de T_c de acoplamento da susceptibilidade, a qual está relacionada à qualidade do acoplamento intergrãos.

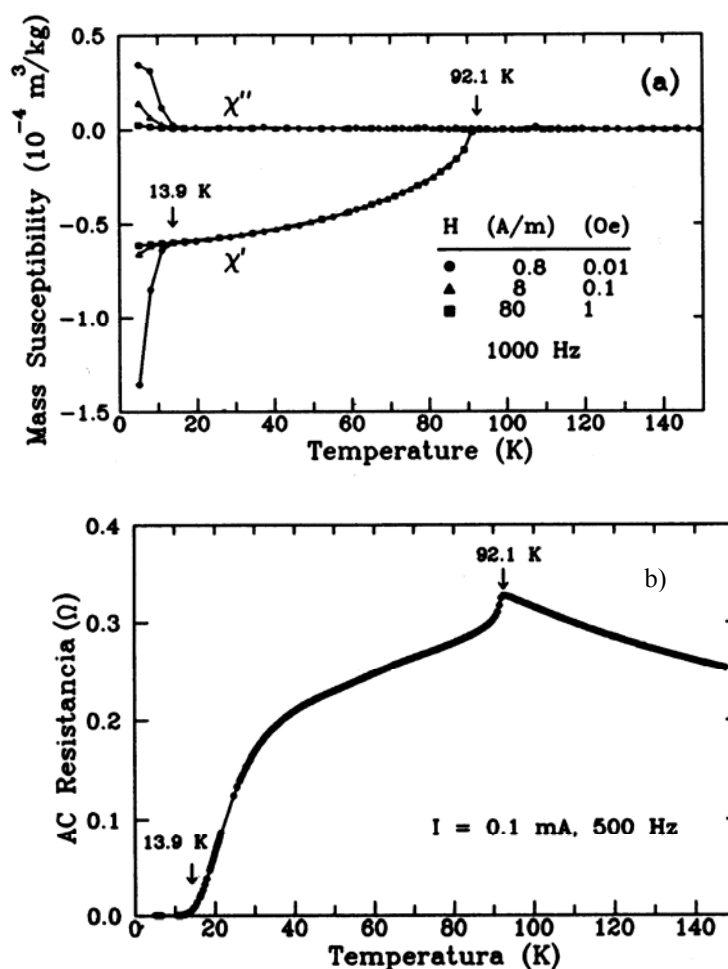


Figura A.6 Medidas de (a) susceptibilidade de massa e (b) resistência, como função da temperatura para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (GOLDFARB, 1991).

8. FATOR DE DESMAGNETIZAÇÃO

Para medidas realizadas em amostras com grandes valores de magnetização é importante fazer-se correções de desmagnetização (MCELFRESH, 1994; GOLDFARB, 1992). O mesmo vale para amostras cujas dimensões paralelas ao campo aplicado são pequenas (GOLDFARB, 1992).

Fatores de desmagnetização são usados para corrigir dados sobre amostras magnéticas e estão associados com o fato de que o campo H no interior da amostra depende da forma da amostra (MCELFRESH, 1994; GOLDFARB, 1992). A correção de demagnetização do campo aplicado H_a , pelo campo de demagnetização H_d para produzir o campo magnético interno é dado por (GOLDFARB, 1992):

$$\vec{H} = \vec{H}_a + \vec{H}_d \quad (\text{A.5})$$

O campo aplicado está relacionado ao campo produzido pela corrente na bobina do magneto (MCELFRESH, 1994). O campo de demagnetização H_d está relacionado à magnetização M da amostra pelo fator de demagnetização geométrico N (MCELFRESH, 1994; GOLDFARB, 1992):

$$H_d = -N.M \quad (\text{A.6})$$

Algumas vezes o símbolo D é usado ao invés de N . Em unidades SI, $0 \leq N \leq 1$. Em unidades cgs tem-se $0 \leq N \leq 4\pi$.

Em (GOLDFARB, 1992) há fatores para N para o cálculo de desmagnetização para amostras elipsóides e cilíndricas.

A geometria que oferece uma maior exatidão para a correção de demagnetização é o elipsóide, porque oferece um campo uniforme através da mesma, condição para exatidão durante uma correção de demagnetização. Para outras amostras não elipsóides, o método de correção é aproximado. Algumas vezes materiais na forma de esferas podem oferecerem mais exatidão (McELFRESH, 1994).

A desmagnetização é importante em uma amostra cujas dimensões paralelas ao campo aplicado são pequenas (McELFRESH, 1994) pois não se tem uma completa expulsão do campo magnético (Efeito Meissner) (HUEBENER, 1992). O caso de menor valor de demagnetização ($N=0$) ocorre para uma amostra

longa e fina em um campo paralelo ao seu eixo, enquanto para uma amostra pequena e fina em um campo perpendicular, a correção de

Susceptibilidade magnética, permeabilidade e a forma da curva de magnetização como função do campo são afetadas pela correção de desmagnetização (McELFRESH, 1994)

9. UNIDADES MAGNÉTICAS

Medidas de magnetização normalmente apresentam o momento magnético em emu (cgs). Obtem-se a magnetização M dividindo-se o valor do momento magnético pelo volume, massa, ou o número de moles na amostra. No CGS, a unidade para a indução magnética B é o Gauss (G) e a unidade para H é o Oersted (Oe). Um Oersted e um Gauss possuem as mesmas dimensões.

A magnetização M pode ser dada dividindo-se o momento magnético pelo volume, massa ou número de moles da amostra, onde tem-se respectivamente: emu/cm³, emu/g, emu/mole (no sistema cgs). Algumas vezes o magnetismo está associado com certo átomo no composto que é medido, e pode-se escrever, por exemplo, emu/Cu-átomo, onde dividiu-se o momento medido pelo número de moles dos átomos de Cu da amostra (McELFRESH, 1994).

As duas outras quantidades freqüentemente usadas em magnetismo são a susceptibilidade magnética e a permeabilidade magnética, sendo ambas dadas, respectivamente, por $\chi=M/H$ e $\mu=B/H$ (McELFRESH, 1994)

Os sistemas cgs e SI são os mais usados para unidades magnéticas. O uso do sistema SI, preferível que o cgs, é recomendado por organizações de padrões internacionais. Uma de suas vantagens é a unificação de quantidades magnéticas com unidades elétricas práticas, como ampére e volt. Algumas desvantagens do sistema SI seriam as incômodas magnitudes dos valores para H e o fato que $\mu_0 \neq 1$.

A seguir é apresenta a Tabela A.2, encontrada em (GOLDFARB, 1985), com unidades para as propriedades magnéticas.

Tabela A.2. Unidades das propriedades magnéticas (GOLDFARB, 1985).

Simbolo	Quantidade	Unidades SI	Conversão de cgs para SI
Φ	Fluxo magnético	Wb, Vs	1 Mx \rightarrow 10^{-8} Wb
B	Densidade de fluxo magnético, indução magnética (Φm^{-2})	T, Wb.m ⁻²	1 G \rightarrow 10^{-4} T
U_m	Diferença de potencial magnético	A	1 Gb \rightarrow $10/(4\pi)$ A
H	Campo magnético	A.m ⁻¹	1 Oe \rightarrow $10^3/(4\pi)$ A. m ⁻¹ ; 1 γ \rightarrow $10^{-2}/(4\pi)$ A. m ⁻¹
M	Momento magnético	A.m ² , JT ⁻¹	1 erg.G ⁻¹ \rightarrow 10^{-3} A.m ² (c)
M	Magnetização (volume)	A.m ⁻¹	1 erg. G ⁻¹ cm ⁻³ \rightarrow 10^3 Am ⁻¹ (d) 1 G \rightarrow $10^3/(4\pi)$ A. m ⁻¹
Σ	Magnetização (massa)	A.m ² .kg ⁻¹	1 erg. G ⁻¹ .g ⁻¹ \rightarrow 1 A. m ² kg ⁻¹ (c)
J	Momento de dipolo magnético	Wb.m	1 erg. G ⁻¹ \rightarrow $4\pi 10^{-10}$ Wb.m (c)
J	Polarização magnética	T, Wb.m ⁻²	1 erg. G ⁻¹ .cm ⁻³ \rightarrow $4\pi 10^{-4}$ T (d)
χ, κ	Susceptibilidade (volume)	adimensional	1 meu. cm ⁻³ .Oe ⁻¹ \rightarrow 4π (f)
χ_ρ	Susceptibilidade (massa)	m ³ .kg ⁻¹	1 meu. g ⁻² .Oe ⁻¹ \rightarrow $4\pi 10^{-3}$ m ³ .kg ⁻¹ (g)
χ_{mol}	Susceptibilidade (molar)	m ³ .mol ⁻¹	1emu. mol ⁻¹ .Oe ⁻¹ \rightarrow $4\pi 10^{-6}$.m ³ .mol ⁻¹ (h)
M	Permeabilidade (B/H)	H.m ⁻¹ , Wb.A ⁻¹ .m ⁻¹	1 \rightarrow $4\pi 10^{-7}$ H.m ⁻³
μ_r	Permeabilidade relativa ($\mu/\mu_0=1+\chi$)	adimensional	$\mu \rightarrow \mu_r$
w, W	Densidade de energia (volume) (BH, μ_0MH)	J.m ⁻³	1 erg. cm ⁻³ \rightarrow 10^{-1} J.m ⁻³
N, D	Fator de demagnetização	adimensional	1 \rightarrow $1/4\pi$

(a) Wb = weber; V = volts= segundo; T= tesla; m= metro; A= ampère; J= joule; kg= kilograma; H= Henry; (b) unidades Gaussianas são as mesmas que unidades cgs para magnetostática; Mx= Maxwell, G= gauss, Gb= gilbert, γ = gama; (c) Frequentemente expressada como emu; (d) Frequentemente expressada como emu. cm⁻³; (e) Frequentemente expressada como emu. g⁻¹; (f) Frequentemente expressada como emu.cm⁻³ ou como uma quantidade dimensional; (g) Frequentemente expressada como meu.g⁻¹ ou como cm³.g⁻¹; (h) Frequentemente expressada como emu.mol⁻¹ ou como cm³.mol⁻¹.

APÊNDICE B - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Quando um feixe de elétrons passa através de uma amostra podem acontecer as seguintes interações:

- a) elétron é transmitido sem interação com quaisquer átomos da amostra;
- b) o elétron é defletido sem perdas de energia (espalhamento elástico);
- c) ocorre perdas de energia com provável deflexão (espalhamento inelástico). Como resultado elétrons secundários ou raios X podem ser excitados.

No microscópio para termos contraste na imagem deve-se separar os elétrons defletidos (b e c) dos não defletidos, a, usando lentes objetivas.

A imagem é formada através do número de elétrons que passam através de uma abertura situada logo abaixo da amostra onde esta serve para barrar os elétrons espalhados mais que $0,5^\circ$. Materiais não cristalinos de elementos pesados espalham mais que elementos leves e regiões mais espessas de um mesmo material espalham mais elétrons que regiões mais finas. Regiões cristalinas formam-se figuras de difração onde a maioria dos elétrons espalhados possuem direções de duas vezes o ângulo de Bragg com o feixe não espalhado. O número de elétrons difratados depende da orientação da amostra e espessura e pode ir de 0 a 100% neste caso. O brilho da imagem formada de cada região é proporcional ao número de elétrons não espalhados os quais passam através da abertura. Assim regiões com maior peso atômico e de maior espessura aparecer mais escuras que regiões de menor peso atômico e regiões de menor espessura.

A Figura B.1 ilustra 100 elétrons passando através de uma amostra composta por duas regiões de carbono com diferentes espessuras, regiões a e b, e regiões de chumbo não cristalino, c, e chumbo cristalino, d. Os números anotados abaixo do feixe de elétrons nos mostra o quanto de elétrons que não foram espalhados e os números à esquerda nos mostra o número de elétrons espalhados em cada situação. Como resultado teremos que a região com chumbo nos aparecerá como uma região mais escura e a região com diferentes

espessuras de chumbo nos aparecerá com pequeno contraste (CHESCOE, 1990).

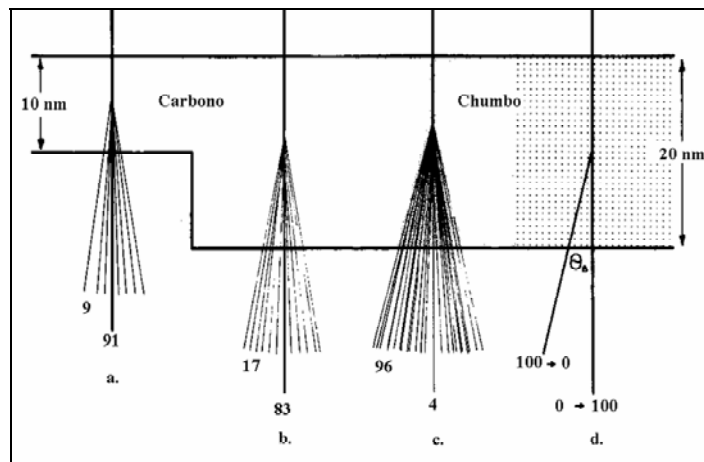


Figura B.1 100 elétrons passando em quatro regiões diferentes em uma amostra hipotética. Os números mostram os elétrons espalhados mais que $0,5^\circ$ e aqueles não espalhados das seguintes regiões (números que estão abaixo do feixe perpendicular à superfície da amostra): a) 10 nm de carbono amorfo; b) 20 nm de carbono amorfo; c) 20 nm de chumbo amorfo e d) 20 nm de chumbo cristalino (CHESCOE, 1990).

A imagem no MET é vista através de uma tela fosforescente ou através da sensibilização de um filme.

O microscópio MET pode ser comparado ao microscópio de luz onde as diferenças estão no tipo do filamento (normalmente no de luz utiliza-se uma lâmpada de halogênio e, em MET utiliza-se um filamento de tungstênio) e no fato de as lentes em MET não serem de vidro e sim eletromagnéticas.

O MET é composto de vários sistemas integrados: **Sistema de iluminação**, consistindo de **canhão de elétrons**, *electron gun*, e **lentes condensadoras**, que nos dão o controle da quantidade de radiação que deve chegar à amostra; **Porta objeto** e acessórios para manipulação da amostra; **Sistema de imagem** composto pelas **lentes objetivas**, **intermediária** e **projetoras** e **Sistema de vácuo**. Abaixo na Figura B.2, encontramos um esquema geral do microscópio eletrônico de transmissão (LEAL, 2000).

Em (MET) foram preparadas amostras transversais das fitas de Ag/Bi2212/ZrO₂. Foram caracterizadas quanto à distribuição e morfologia das partículas de ZrO₂ e prata após processamento, verificando-se suas possíveis influências no aprisionamento de fluxo magnético nas fases supercondutoras.

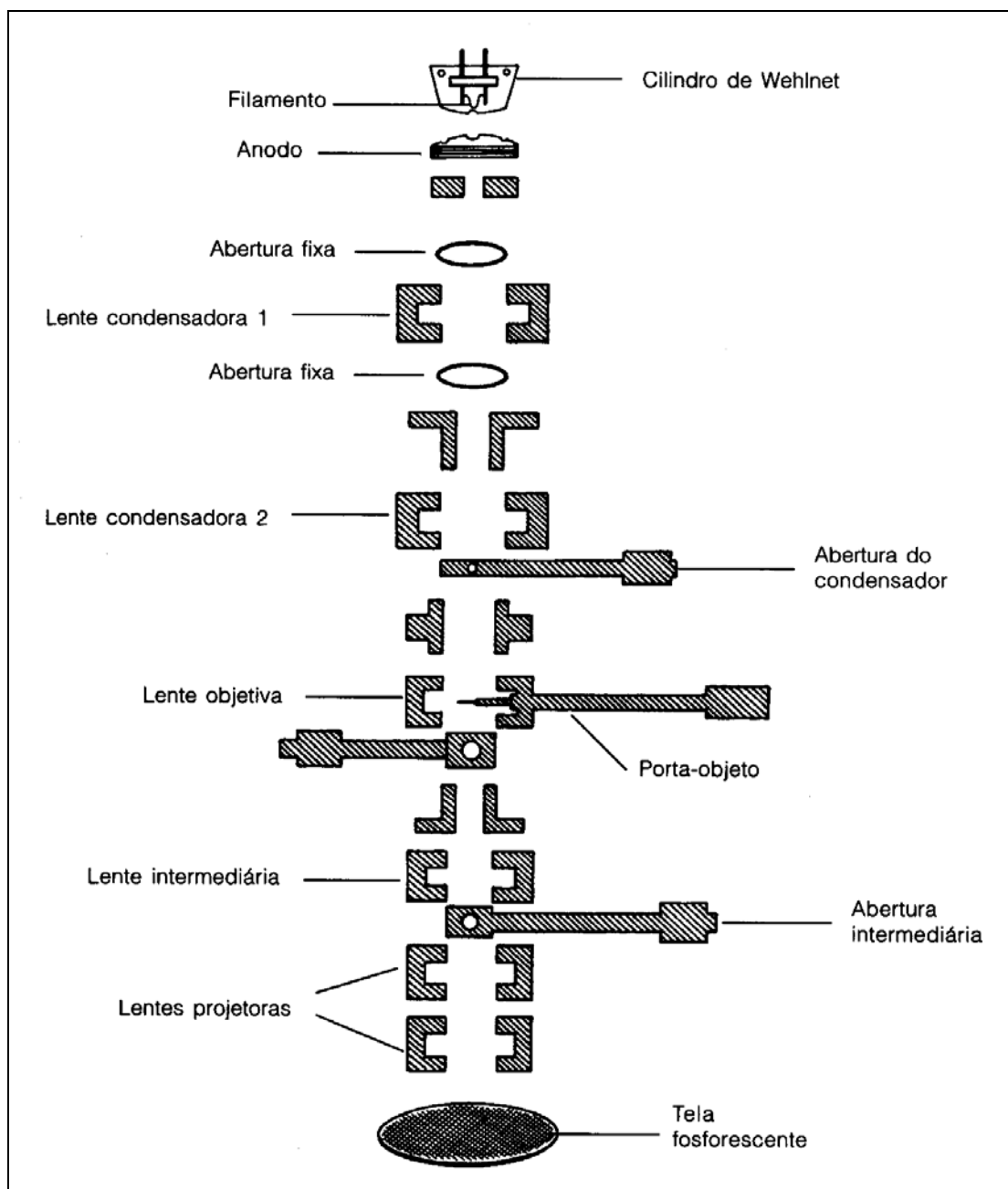


Figura B.2 Esquema geral do microscópio eletrônico de transmissão. (LEAL, 2000)

APÊNDICE C – DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Na difração de raios X, faz-se incidir raios X em um material, as direções do espalhamento desta radiação sofrerá interferência construtiva quando a diferença de caminho óptico for um múltiplo inteiro “n” do comprimento de onda λ empregado, onde a condição de interferência construtiva é dada pela Lei de Bragg:

$$2.d.\text{sen}\theta=n\lambda \quad (\text{C.1})$$

onde, d é o espaçamento entre os planos cristalinos adjacentes; λ é o comprimento de onda dos raios-X que incide na amostra; θ é o ângulo entre a direção do feixe de raios X e o plano cristalino.

A Figura C.1 ilustra o espalhamento e interferência de raios X através de planos cristalográficos (NEVES, 2000).

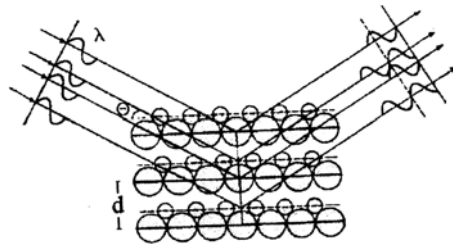


Figura C.1 Espalhamento e interferência de raios X por planos cristalográficos (NEVES, 2000).

Um aparato para medidas de difração de raios X está ilustrado na Figura C.2 (NEVES, 2000).

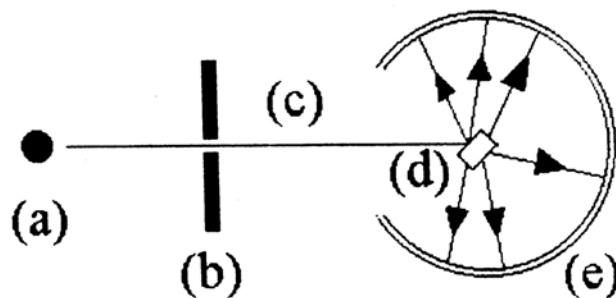


Figura C.2 Modelo de um aparato para medidas de difração de raios-X, sendo a) fonte de raios X, b) filtro e colimador; c) feixe colimado; d) amostra; e) detector de raios X (goniômetro) (NEVES, 2000).

APÊNDICE D - PRODUÇÃO DE ÓXIDOS

Para este trabalho foram utilizados somente óxidos na forma de pós. Os óxidos supercondutores foram comerciais e ZrO_2 foi comercial TOSOH e o pó ZrO_2 EEL que foi produzido pelo Prof. Dr. Sebastião Ribeiro, DEMAR-EEL-USP LORENA.

Para fins de conhecimentos adicionais, este anexo contém as formas de produção de pós.

A produção dos pós supercondutores cerâmicos deste trabalho podem dar-se via métodos Sol-Gel ou reação do estado sólido. O método para produção de Sol-Gel utiliza o chamado Método de Pechini (Figura D.1). Basicamente temos duas reações químicas básicas: quelação e poliesterificação. Durante a quelação um complexo de cátions do qual queremos estudar é adicionado ao ácido cítrico com a produção de citrato metálico. Na reação de poliesterificação, o citrato metálico é somado com etilenoglicol gerando um polímero.

Quanto à reação do estado sólido temos uma descrição fornecida pelo Dr. Alexander Polasek, CEPEL-RJ, para o composto Bi2212 : Reagentes Bi_2O_3 , $SrCO_3$, $CaCO_3$ e CuO , com alta pureza (99,9%) são pesados na seguinte proporção nominal: $Bi_{2,2}Sr_{2,05}Ca_{0,95}Cu_2O_8$. Cada um dos lotes de óxidos e carbonatos iniciais com a composição nominal do composto acima, será misturado e homogeneizado manualmente em gral de ágata durante 45 minutos. Após isto, o pó será tratado termicamente ao ar por 24 horas em cada uma das seguintes temperaturas: 790, 820 e 860°C. Depois de cada tratamento térmico, o pó será pulverizado, misturado e homogeneizado manualmente em gral de ágata. Comenta-se para encontrar a temperatura ótima de tratamento pois existe variação.

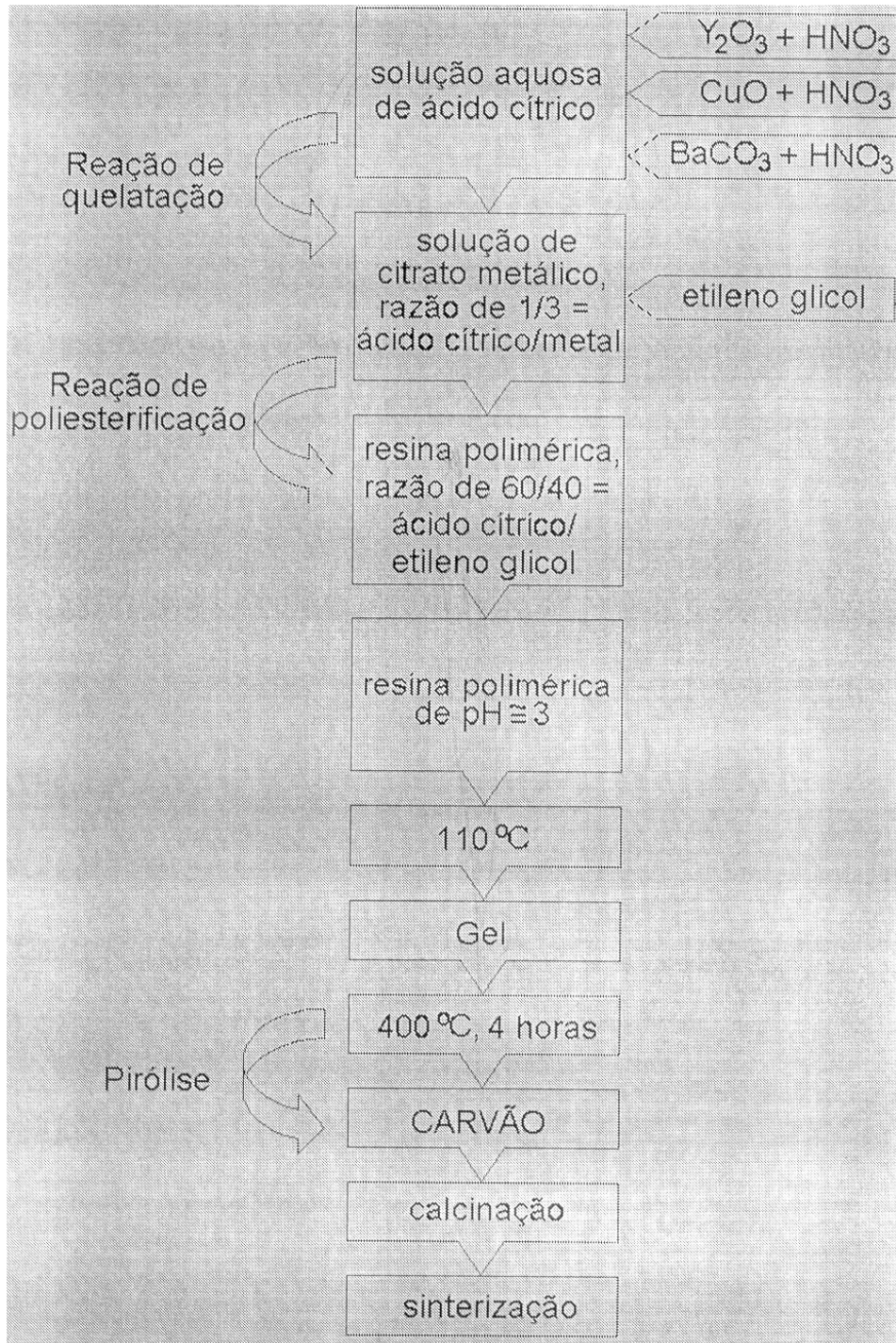


Figura D.1 Diagrama de blocos do método Pechini, ou Método dos Precursores Poliméricos (PECHINI, 1967).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)