



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
CIÊNCIAS DA VIDA E DA NATUREZA
(ILACVN)**

ENGENHARIA FÍSICA

**Síntese e caracterização de sistemas à base de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ quando adicionado Fe^{+3}
para aplicações eletroeletrônicas a baixa e alta temperatura.**

VINÍCIUS VENÂNCIO REIS

Orientador: Dr. Johan Alexander Cortés Suárez

Foz do Iguaçu
2023

Síntese e caracterização de sistemas à base de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ quando adicionado Fe^{+3} para aplicações eletroeletrônicas a baixa e alta temperatura.

VINÍCIUS VENÂNCIO REIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Dr. Johan Alexander Cortés Suárez

Foz do Iguaçu
2023

VINÍCIUS VENÂNCIO REIS

Síntese e caracterização de sistemas à base de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ quando adicionado Fe^{+3} para aplicações eletroeletrônicas a baixa e alta temperatura.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Física.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Doutor Johan Alexander Cortés Suárez
UNILA

Prof. Doutora Alana Fernandes Golin
UNILA

Prof. Doutor Raphael Fortes Infante Gomes
UNILA

Foz do Iguaçu, 17 de novembro de 2023.

TERMO DE SUBMISSÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS

Nome completo do autor(a): Vinícius Venâncio Reis

Curso: Engenharia Física

	Tipo de Documento
(.....) graduação	(.....) artigo
(.....) especialização	(.....) trabalho de conclusão de curso
(.....) mestrado	(.....) monografia
(.....) doutorado	(.....) dissertação
	(.....) tese
	(.....) CD/DVD – obras audiovisuais
	(.....) _____

Título do trabalho acadêmico: Síntese e caracterização de sistemas à base de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ quando adicionado Fe^{+3} para aplicações eletroeletrônicas a baixa e alta temperatura.

Nome do orientador(a): Dr. Johan Alexander Cortés Suárez

Data da Defesa: 03/11/2023

Licença não-exclusiva de Distribuição

O referido autor(a):

a) Declara que o documento entregue é seu trabalho original, e que o detém o direito de conceder os direitos contidos nesta licença. Declara também que a entrega do documento não infringe, tanto quanto lhe é possível saber, os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade.

b) Se o documento entregue contém material do qual não detém os direitos de autor, declara que obteve autorização do detentor dos direitos de autor para conceder à UNILA – Universidade Federal da Integração Latino-Americana os direitos requeridos por esta licença, e que esse material cujos direitos são de terceiros está claramente identificado e reconhecido no texto ou conteúdo do documento entregue.

Se o documento entregue é baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não a Universidade Federal da Integração Latino-Americana, declara que cumpriu quaisquer obrigações exigidas pelo respectivo contrato ou acordo.

Na qualidade de titular dos direitos do conteúdo supracitado, o autor autoriza a Biblioteca Latino-Americana – BIUNILA a disponibilizar a obra, gratuitamente e de acordo com a licença pública *Creative Commons* **Licença 3.0 Unported**.

Foz do Iguaçu, 17 de novembro de 2023.

Assinatura do Responsável

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente meus pais Riciel e Daniele, por seus esforços e sacrifício durante todo meu curso.

A minha irmã Brunna, eterna companheira, por sua ajuda nas mais variadas situações.

A meus amigos Fábio José, Jorge Ignacio e Anton Simen que a suas maneiras tornaram meus dias mais felizes.

A Mish pelos diversos sorrisos e belos momentos que me proporcionou

A todos meus amigos de curso, pela convívio e aprendizagem nestes últimos anos

Ao professor Raphael Fortes que proporcionou muito suporte durante minha formação

A todos meus professores que me formaram, e transmitiram seu conhecimento, especialmente o professor Daniel.

Agradeço à Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), pela oportunidade de cursar Engenharia Física

A meu orientador Johan Alexander Cortés Suárez que além de me orientar, apoiou-me da melhor maneira possível, tornando o todo o projeto possível.

*O conhecimento é o único tesouro que aumenta quando
compartilhado.*

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

A busca por materiais que possam solucionar uma variedade de problemas, com destaque para a eficiência energética, conduziu à síntese de sistemas baseados em $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) neste estudo. Estes sistemas foram produzidos através do método de síntese de reação em estado sólido, com adição de 0,0; 1,0; 3,0 e 5,0% de Fe^{3+} . Análises de caráter estrutural foram conduzidas nos sistemas sintetizados utilizando Difractometria de Raio X, enquanto as características microestruturais foram investigadas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Além disso, outras análises essenciais, como Análise Termogravimétrica (ATG), foram realizadas para caracterizar os sistemas, juntamente com algumas outras avaliações destinadas a examinar suas respostas elétricas, como a Espectroscopia de Impedância (EI).

Primeiramente, os reagentes para a produção do Bi-2223 foram misturados utilizando um moinho de bolas e, em seguida, submetidos a análises térmicas para determinar a temperatura de calcinação, a qual foi estabelecida em 790°C . As amostras foram posteriormente avaliadas utilizando do ensaio de densidade a verde, demonstrando atingir 8.786 g/cm^3 sob uma força de 1.25 toneladas. Os corpos prensados foram então sinterizados a uma temperatura de 840°C por um período de 12 horas. No estudo microestrutural, a técnica de Difractometria de Raio X (DRX) foi empregada, identificando a presença de diversas fases na amostra com 0% de ferro. Conforme a quantidade de Fe^{3+} aumentava, observou-se uma estabilização das fases. A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelou que a introdução de Fe no sistema resultou em uma diminuição no tamanho dos grãos. Além disso, foram identificados grãos laminares que se alongaram e afinaram à medida que a quantidade de Fe^{3+} aumentava. Finalmente, a resposta elétrica das amostras à temperatura ambiente foi estudada por meio de espectroscopia de impedância, evidenciando um aumento na condutividade das amostras. As permissividades dielétricas foram medidas na ordem de 10^3 para uma ampla faixa de frequências.

Palavras-chave: Bi-2223; estrutura; processamento de material; física da matéria condensada; caracterização.

RESUMEN

La búsqueda de materiales que puedan resolver una variedad de problemas, destacando la eficiencia energética, condujo a la síntesis de sistemas basados en $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) en este estudio. Estos sistemas se produjeron mediante el método de síntesis de reacción en estado sólido, con la adición de 0,0; 1,0; 3,0 y 5,0% de Fe^{3+} . Se realizaron análisis de carácter estructural en los sistemas sintetizados utilizando Difractometría de Rayos X, mientras que las características microestructurales se investigaron mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEV). Además, se llevaron a cabo otros análisis esenciales, como Análisis Termogravimétrico (ATG), para caracterizar los sistemas, junto con algunas evaluaciones adicionales destinadas a examinar sus respuestas eléctricas, como la Espectroscopía de Impedancia (EI).

En primer lugar, los reactivos para la producción de Bi-2223 se mezclaron utilizando un molino de bolas y luego se sometieron a análisis térmicos para determinar la temperatura de calcinación, que se estableció en 790°C . Las muestras fueron posteriormente evaluadas mediante la prueba de densidad en verde, demostrando alcanzar 8.786 g/cm^3 bajo una fuerza de 1.25 toneladas. Los cuerpos prensados fueron luego sinterizados a una temperatura de 840°C durante un período de 12 horas. En el estudio microestructural, se empleó la técnica de Difractometría de Rayos X (DRX), identificando la presencia de diversas fases en la muestra con 0% de hierro. A medida que aumentaba la cantidad de Fe^{3+} , se observó una estabilización de las fases. El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEV) reveló que la introducción de Fe en el sistema resultó en una disminución en el tamaño de los granos. Además, se identificaron granos laminares que se alargaron y afinaron a medida que aumentaba la cantidad de Fe^{3+} . Finalmente, se estudió la respuesta eléctrica de las muestras a temperatura ambiente mediante espectroscopia de impedancia, evidenciando un aumento en la conductividad de las muestras. Las permitividades dieléctricas se midieron en el orden de 10^3 para un amplio rango de frecuencias.

Palabras clave: Bi-2223; estructura; procesamiento de materiales; física de la Materia Condensada; caracterización.

ABSTRACT

The search for materials that can address a variety of issues, with a focus on energy efficiency, led to the synthesis of systems based on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) in this study. These systems were produced using the solid-state reaction synthesis method, with the addition of 0.0, 1.0, 3.0, and 5.0% Fe^{3+} . Structural character analyses were conducted on the synthesized systems using X-ray Diffractometry, while microstructural characteristics were investigated through Scanning Electron Microscopy (SEM). Additionally, other essential analyses, such as Thermogravimetric Analysis (TGA), were performed to characterize the systems, along with some additional evaluations aimed at examining their electrical responses, such as Impedance Spectroscopy (IS).

Firstly, the reagents for the production of Bi-2223 were mixed using a ball mill and then subjected to thermal analyses to determine the calcination temperature, which was established at 790°C . The samples were subsequently evaluated using the green density test, demonstrating an achievement of 8.786 g/cm^3 under a force of 1.25 tons. The pressed bodies were then sintered at a temperature of 840°C for a period of 12 hours. In the microstructural study, X-ray Diffractometry (XRD) was employed, identifying the presence of various phases in the sample with 0% iron. As the amount of Fe^{3+} increased, a stabilization of the phases was observed. Scanning Electron Microscopy (SEM) analysis revealed that the introduction of Fe into the system resulted in a reduction in grain size. Additionally, lamellar grains were identified that elongated and thinned as the amount of Fe^{3+} increased. Finally, the electrical response of the samples at room temperature was studied through impedance spectroscopy, showing an increase in the conductivity of the samples. The dielectric permittivities were measured in the order of 10^3 for a wide range of frequencies.

Key words: Bi-2223; structure; material processing; condensed matter physics; description.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação do ano de descoberta dos supercondutores e suas temperaturas críticas. Fonte: adaptado de Yao & Ma, 2021.....	16
Figura 2. Fração volumétrica (2223) em função do tempo de tratamento térmico a 850°C para pós de sol-gel com três estequiometrias diferentes e pó reagido em estado sólido. Fonte: TAMPIERI et al., 2000.....	17
Figura 3. Principais aplicações de energia supercondutoras e suas regiões aplicáveis. Fonte: adaptado de Yao & Ma, 2021.....	19
Figura 4. Célula unitária da estrutura perovskita, sendo: A representa os cátions Sr ²⁺ , B os cátions Cu ²⁺ e O o ânion de oxigênio O ²⁻ . Fonte: RODRIGUES, 2011.....	19
Figura 5. Estruturas cristalinas do BSCCO nas fases. a) Bi-2201, b) Bi-2212 e c) Bi-2223. Fonte: SOUZA, 2018.....	20
Figura 6. Esquema das camadas de condução e ligante no sistema supercondutor BSCCO. Fonte: adaptado de RODRIGUES, 2011.....	21
Figura 7. esquerda: Defeito de Frenkel. Cátion deixando seu lugar, criando um interstício e uma lacuna. direita : Defeito de Schottky. Deslocamento de ânions e cátions, criando interstícios e lacunas. Fonte: W. DAVID KINGERY; RAHMAWATI; BIRNIE, 1996.....	22
Figura 8. Representações esquemáticas de átomos de impurezas intersticial, substitucional do ânion, e substitucional do cátion em um composto iônico. Fonte: Callister, 2002.....	23
Figura 9. Faixa de condutividades eletrônica (lado direito) e iônica (lado esquerdo) em $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ exibidas por cerâmicas e algumas aplicações. Fonte: BARSOUM, 2002.....	24
Figura 10. Condutividade elétrica em função da temperatura para materiais cerâmicos com vários tipos de comportamento de condução. Fonte: W. DAVID KINGERY; RAHMAWATI; BIRNIE, 1996.....	27
Figura 11. Esquema dos níveis de energia para (a) semicondutores intrínsecos, (b) semicondutores extrínsecos. Fonte: adaptado de BARSOUM, 2002.....	28
Figura 12. Comportamento da resistividade elétrica de um supercondutor, um condutor normal e um ideal. Fonte: autor, 2023.....	29
Figura 13. (a) e (b) Ilustração do efeito Meissner. (c) Distribuição de fluxo magnético em um corpo diamagnético. Fonte: MORI, 2008.....	30
Figura 14. Superfície tridimensional em função das variáveis que delimitam o estado supercondutor: temperatura (T), campo magnético (H) e densidade de corrente (H); adaptado de	

Vieira, 2014.....	31
Figura 15. Formação dos pares de Cooper (a) e (b) interação elétron-fonôn, (c) pares de Cooper..Fonte: RODRIGUES, 2011.....	32
Figura 16. Curvas de resistividade em função da temperatura para amostras de $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{B4C})_x$. Fonte: MARGIANI et al., 2018.....	33
Figura 17. Valores de J_c a 4,2 K e 14 T em relação ao tempo total de sinterização. (a) Ag/STD e Ag-0.1 M/STD (M = Ti, Zr ou Hf) e (b) 10 Cu/T2 e 10 Cu-0.1 M/T2 (M = Ti ou Hf). Fonte: ISHIZUKA; TANAKA; HASHIMOTO, 1997.....	34
Figura 18. Resumo dos principais resultados obtidos pelos artigos citados. Os resultados omissos contribuíram em outras propriedades. Fonte: autor.....	36
Figura 19. Figura 19: esquema do método pó em tubo (PIT) para fabricação de fios de Bi-2223. Fonte: SATO; KOBAYASHI; NAKASHIMA, 2012.....	37
Figura 20. Cabo supercondutor desenvolvido por HAYASHI, 2020.....	38
Figura 21. Esquemas de (a) sinterização por fase líquida; (b) sinterização no estado sólido. Fonte: BARSOUM, 2002.....	40
Figura 22.a) Trajetórias do tamanho de grão em relação à densidade para a densificação (curva z) e a coalescência de grãos (curva x). A curva y mostra um pó para o qual tanto a coalescência de grãos quanto a densificação estão ocorrendo simultaneamente. Fonte: adaptado de BARSOUM, 2002.	40
Figura 23. Diagramas de dois caminhos possíveis pelos quais uma coleção de partículas pode reduzir sua energia. (a) Compactação seguida por crescimento de grãos. Neste caso, o compacto diminui de tamanho. (b) Coalescência, em que os grãos maiores crescem à custa dos menores. Fonte: adaptado de BARSOUM, 2002.....	41
Figura 24. ((a) Estágio inicial do modelo de sinterização representado por esferas em contato. (b) Próximo do fim do estágio inicial; as esferas começaram a coalescer. (c) Estágio intermediário; os grãos adotaram a forma de dodecaedros, envolvendo canais de poros nas bordas dos grãos. (d) Estágio final; os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro dodecaedros se encontram. Fonte: adaptado de BARSOUM, 2002.....	42
Figura 25. Micrografias dos três estágios de sinterização. (I) estágio inicial; (II) estágio intermediário; (III) estágio final; (IV) estágio final, aproximando-se da densidade máxima teórica. Fonte: COBLE, 1961.....	43
Figura 26. Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X . Fonte: LUIS et al., [s. d.].....	47
Figura 27. Resposta na forma de uma onda senoidal. Fonte:WAGNER, 2011.....	48

Figura 28. Gráfico de Nyquist. Fonte: WAGNER, 2011.....	49
Figura 29. Amostra compondo um circuito RC-paralelo submetida à tensão alternada. Fonte: Appolari, 2019.....	50
Figura 30. Fluxograma da metodologia de preparação das amostras.....	51
Figura 31. Amostras logo após serem densificadas. (1) 0% Fe; (2) 1% de Fe; (3) 3% de Fe; (4) 5% Fe.....	52
Figura 32. Micrografias de MEV dos sistemas BSCCO dopadas com 0% de Fe,1% de Fe ,3% de Fe e 5% de Fe na ampliação de 20KX.....	53
Figura 33. Áreas dos grãos obtidas a partir das micrografias do MEV para as dopagens de 0% de Fe,1% de Fe ,3% de Fe e 5% de Fe.....	54
Figura 34. Comprimento dos grãos obtidas a partir das micrografias do MEV para as dopagens de 0% de Fe,1% de Fe ,3% de Fe e 5% de Fe.....	55
Figura 35. Comprimento das lâminas obtidas a partir das micrografias do MEV para as dopagens de 0% de Fe,1% de Fe ,3% de Fe e 5% de Fe.....	55
Figura 36. Difratoograma de Raios X para as amostras dopadas com 0%,1%, 3% e 5% de Fe.....	58
Figura 37. Estrutura cristalina do Bi-2223. Fonte: Autor.....	59
Figura 38. Estrutura cristalina do Bi-2223. Fonte: Autor.- Curvas de Z'' Vs. Z' das amostras dopadas com 0, 1, 3 e 5% de Fe. Fonte: Autor.....	60
Figura 39. Gráfico de permissividade dielétrica Vs frequência angular para as amostras de 0,1 3 e 5%. Fonte: Autor.....	61
Figura 40. Micrografias de MEV-FEG dos sistemas BSCCO dopadas com 0% de Fe,1% de Fe ,3% de Fe e 5% de Fe na ampliação de 10KX.....	68
Figura 41. Micrografias de MEV-FEG dos sistemas BSCCO dopadas com 0% de Fe,1% de Fe ,3% de Fe e 5% de Fe na ampliação de 5KX.....	69

Sumário

INTRODUÇÃO.....	15
PRIMEIRO CAPÍTULO – REFERENCIAL TEÓRICO.....	19
1.1 Estrutura.....	19
1.2 Defeitos.....	21
1.3 Propriedades elétricas dos materiais.....	23
<i>1.3.1 Condução iônica.....</i>	<i>26</i>
<i>1.3.2 Condução eletrônica.....</i>	<i>27</i>
1.4 Supercondutores.....	28
1.5 Características do BSCCO.....	33
<i>1.5.1 Dopagens e substituições.....</i>	<i>33</i>
<i>1.5.2 Aplicações do Bi-2223.....</i>	<i>37</i>
1.6 Sinterização.....	39
<i>1.6.1 Sinterização no estado sólido.....</i>	<i>40</i>
<i>1.6.2 fases de sinterização.....</i>	<i>41</i>
OBJETIVOS.....	43
SEGUNDO CAPÍTULO – MATERIAIS E MÉTODOS.....	44
2.1 Materiais.....	44
2.2 Sintetização.....	45
<i>2.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG).....</i>	<i>45</i>
<i>2.2.2 Difratomia de raios-x.....</i>	<i>46</i>
<i>2.2.3 Ensaio de densidade a verde.....</i>	<i>47</i>
TERCEIRO CAPÍTULO - RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	52
3.1 Ensaio de densidade a verde.....	52

3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	53
3.3 Difratometria de raio x.....	56
3.4 Espectroscopia de impedância.....	59
CONCLUSÕES.....	63
TRABALHOS FUTUROS.....	63
REFERÊNCIAS.....	64
APÊNDICES.....	67
APÊNDICE A – MICROGRAFIAS.....	68

INTRODUÇÃO

Ao misturar elementos metálicos e não metálicos e aquecê-lo a uma dada temperatura, pode-se obter uma diversidade cerâmica, que do ponto de vista mecânico, apresenta características relativamente rígidos e resistentes, apesar de, historicamente, sempre exibirem extrema fragilidade (ausência de ductilidade) e são altamente suscetíveis à fratura (ABDALA, 2018). Alguns exemplos mais comuns incluem o óxido de alumínio (ou alumina, Al_2O_3), TiC e ZrB_2 combinando metais (Ti,Zr) com semimetais (C,B). Entre a vasta gama de tipos de cerâmicas, as perovskitas vêm se tornando alvo central de pesquisas nos últimos anos, por conta de suas propriedades ferromagnéticas, ferroelétricas, piezomagnéticas, supercondutividade e magnetorresistência (PARSEKIAN, 2008). Por apresentarem diversas propriedades físicas e químicas interessantes, os compostos com estruturas cristalinas de perovskita são amplamente investigados dado seu alto potencial para aplicação tecnológica e científica, como por exemplo: em células solares à base de estruturas perovskitas, que apresentaram um aumento na eficiência em até 21% em comparação com tecnologias preexistentes (SILVA, 2016), e os sistemas Bi–Sr–Ca–Cu–O (BSCCO) que são dos óxidos cerâmicos supercondutores mais estudados.

O sistema BSCCO é um dos mais utilizados para a produção de fios(SATO; KOBAYASHI; NAKASHIMA, 2012), fitas, bobinas e cabos supercondutores (ZHU et al., 2014) (HONJO *et al.*, 2003) ,pois além de possuir alta temperatura crítica (T_c) $\approx 107K$, campo magnético crítico (H_c) maiores que 250T e altos valores de densidade de corrente crítica (J_c), ele oferece menos risco de toxicidade e não é necessário a utilização de elementos de terras raras (BUCKEL;KLEINER, 1992) como pode ser visto na Figura a seguir. Apesar disso, a preparação e obtenção de pós com alta pureza da fase 2223, ainda é um fator limitante para sua produção industrial (MARCONI; LUNG; POP, 2013). Desta forma, para que se possa aplicar esses materiais, trabalhos focados na produção da fase 2223 ainda são necessários. Assim, estudos visando a dopagem e/ou substituição

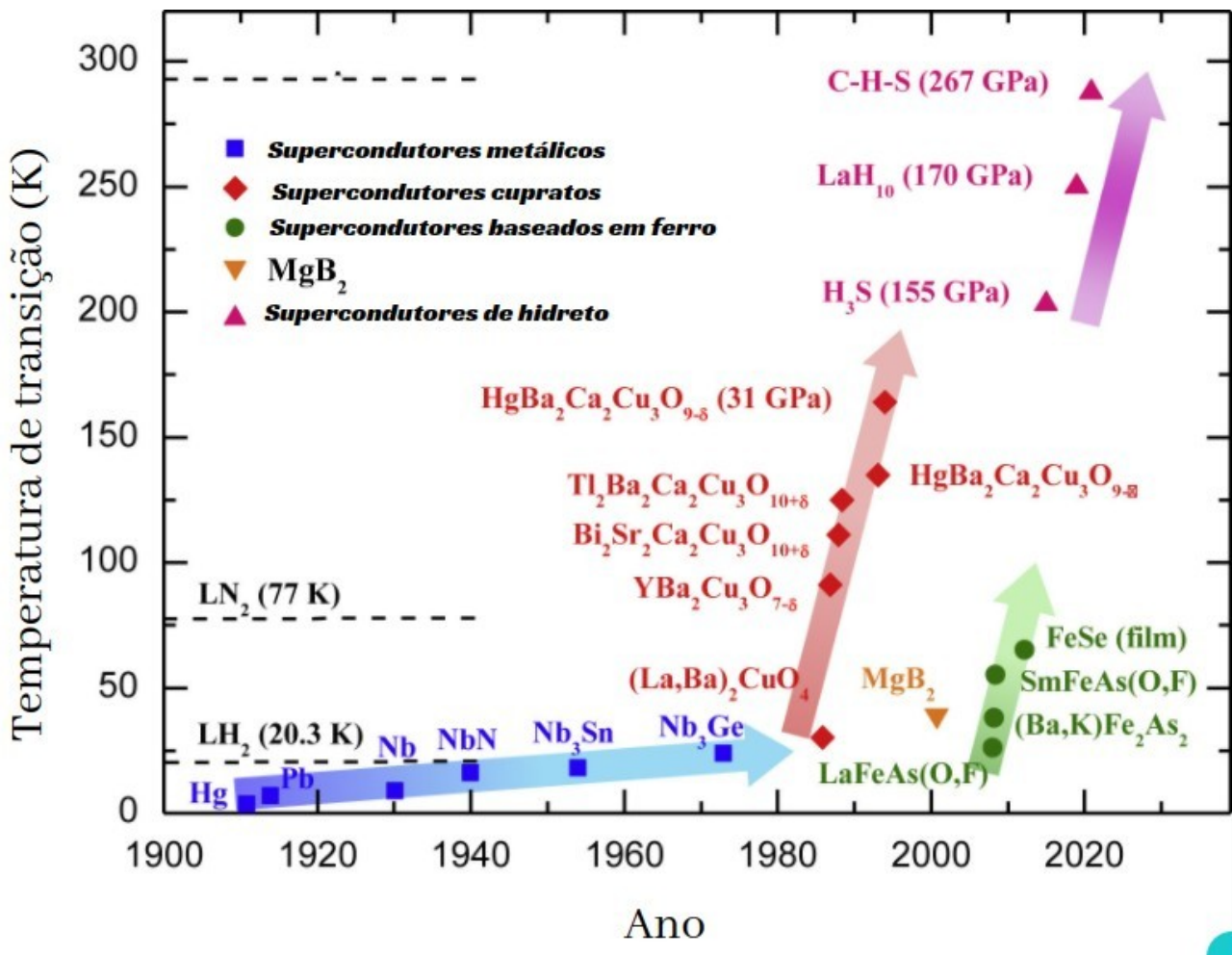


Figura 1: Representação do ano de descoberta dos supercondutores e suas temperaturas críticas. Fonte: adaptado de Yao & Ma, 2021.

química de amostras. Assim, estudos visando a dopagem e/ou substituição química de amostras com boas características são importantes, pois em determinadas quantidades de dopantes ou substituintes em sítios específicos da respectiva célula unitária, pode melhorar a estabilização das fases, considerando que muitos materiais tem apresentado melhoras significativas em várias propriedades quando adicionado, ou substituído algum dos seus elementos principais. Um dos exemplos mais bem sucedidos nesta área é a conhecida estabilidade de formação de fase 2223 adquirida ao substituir parcialmente o Bi pelo Pb como encontrado no artigo de (TAMPIERI *et al.*, 2000) que utilizou o método Sol-Gel para sintetização e alcançou a pureza de aproximadamente 92% da fase Bi-2223 com apenas 14 horas de tratamento térmico como está representado na Figura 2.

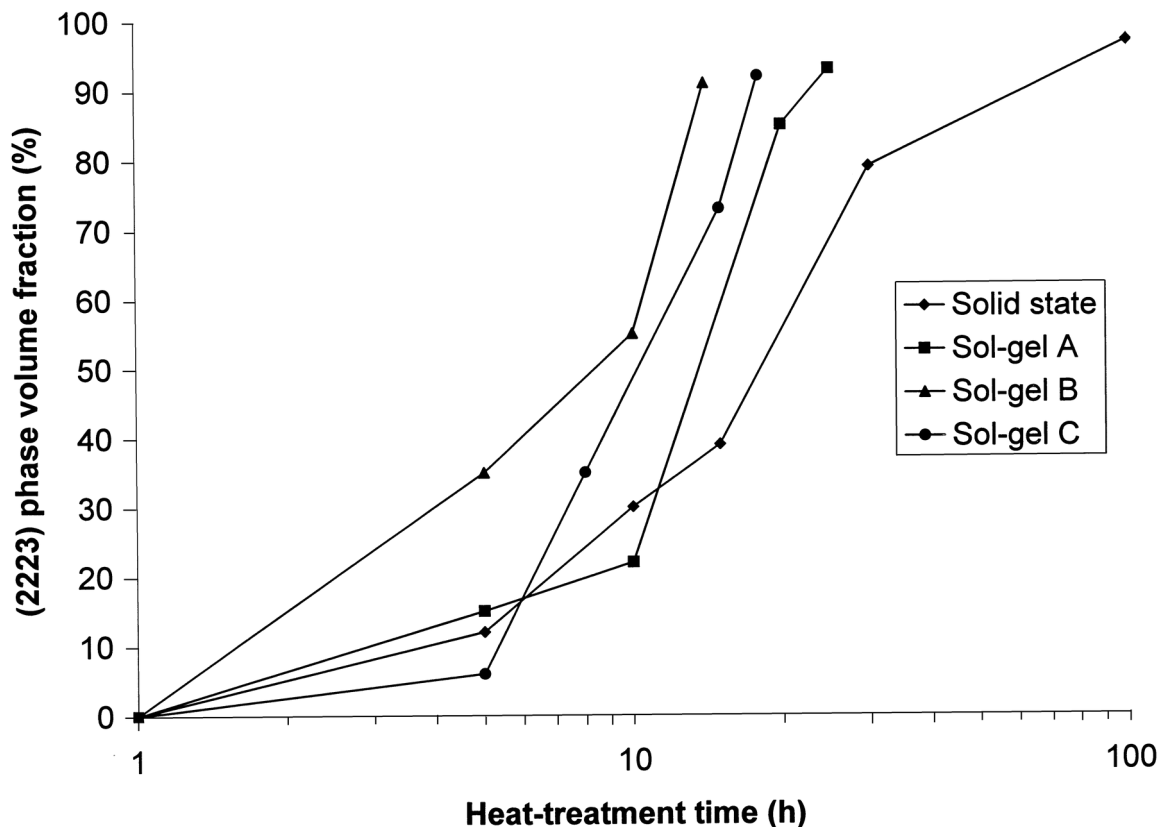


Figura 2: Fração volumétrica (2223) em função do tempo de tratamento térmico a 850°C para pós de sol-gel com três estequiometrias diferentes e pó reagido em estado sólido. Fonte: TAMPIERI et al., 2000.

Além desse, há outros métodos utilizados para a produção de materiais supercondutores cerâmicos como o de Matriz Polimérica (GARNIER; CAILLARD; DESGARDIN, 2001), reação de Estado Sólido (ABBAS; SALMAN, 2012) e o método de Pechini (F.A, 2015). Esse último método é muito utilizado, pois apresenta vantagens como, por exemplo, a possibilidade da criação de grãos mais homogêneos, o que permite um maior contato entre eles, aumentando, assim, sua J_c (KHALIL, 2001).

Sistemas como o BSCCO pode ser utilizados em diferentes áreas, tais como: medicina, transporte indústria e Energia, como apresentado na Figura 3.

Este estudo tem como objetivo a síntese e caracterização do sistema BSCCO, incorporando a dopagem com ferro. Ele representa uma aplicação abrangente e interdisciplinar de princípios fundamentais adquiridos ao longo do curso, abordando tanto aspectos teóricos quanto experimentais. A condução da síntese de materiais avançados exige a aplicação de conhecimentos



Figura 3: Principais aplicações de energia supercondutoras e suas regiões aplicáveis.
Fonte: adaptado de Yao & Ma, 2021.

sobre propriedades dos materiais, bem como conceitos de termodinâmica e reações químicas. A análise estrutural, que inclui técnicas como Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX), Análise Termogravimétrica (ATG) e Espectroscopia de Impedância, requer compreensão em áreas como óptica, eletromagnetismo e eletrônica, proporcionando uma oportunidade prática para a aplicação desses conhecimentos no contexto da engenharia.

PRIMEIRO CAPÍTULO – REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo será revisado o que compete ao sistema Bi-2223 em relação a estrutura, defeitos e propriedades elétricas.

1.1 Estrutura

Em 1987 foi descoberto o sistema Bi – Sr – Ca – Cu – O, que abrange uma série de compostos conhecidos como $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+y}$. Os mais conhecidos são aqueles com $n = 1, 2$ e 3 , ou seja, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+y}$ (Bi-2201), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ (Bi-2212) e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ (Bi-2223) respectivamente. A supercondutividade no sistema Bi-2201 foi creditada a (MICHEL *et al.*, 1987). A adição de Ca a este sistema Bi-2201 levou ao relato de uma transição supercondutora da T_c entre 80 e 110 K por (MAEDA; TANAKA; M. AND ASANO, 1988), (fases Bi-2212 e Bi-2223). Essa transição não é, apenas, uma função da densidade de portadores dopados (lacunas) em cada plano CuO_2 , mas também depende do número de camadas CuO_2 em cada célula unitária (CARDWELL; GINLEY, 2003).

Os compostos BSCCO apresentam estruturas que podem ser descritas em termos do tipo de estrutura Ruddlesden-Popper, que consiste basicamente da alternância entre blocos de perovskita (ABO_3) e unidades de blocos de sal (MATHEIS; SNYDER, 1990). Por ser flexível apresenta vários tipos de estruturas, como: cúbica, tetragonal, ortorrômbica, trigonal e monoclínica, que variam de acordo com os cátions, A e B da fórmula ABO_3 , sendo A os cátions Sr^{2+} , B os cátions Cu^{2+} e O o ânion de oxigênio O^{2-} . Uma célula unitária típica da estrutura perovskita pode ser observada na Figura 4.

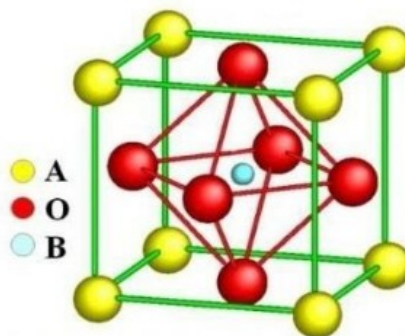


Figura 4: Célula unitária da estrutura perovskita, sendo: A representa os cátions Sr^{2+} , B os cátions Cu^{2+} e O o ânion de oxigênio O^{2-} . Fonte: RODRIGUES, 2011.

Uma célula que representa as fases do supercondutor com estrutura perovskita é o $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1}$ onde n representa a quantidade de planos de CuO_2 , que varia de 1 a 4 (SOUZA, 2018). Quando se tem apenas um ($n = 1$) plano de CuO_2 , obtém-se a fase Bi-2201 com uma temperatura crítica em torno de $T_c = 20\text{K}$; para dois ($n = 2$) planos de CuO_2 se tem a fase Bi-2212 com uma temperatura crítica aproximada de 85K ; três ($n = 3$) planos de CuO_2 obtém-se a fase Bi-2223 com $T_c = 110\text{K}$ e para quatro planos de CuO_2 a fase Bi-2234 é obtida. A fase Bi-2223 se comparada com outras deste mesmo sistema é muito instável. Tal instabilidade é decorrente da estreita faixa para a formação da fase 2223, ou seja, depende da faixa de temperatura que se trabalha para a formação do material, que durante o processo pode formar outras fases como a 2201 e 2212. A estrutura cristalina das fases Bi-2201, Bi-2212 e Bi-2223 estão representadas na Figura 5.

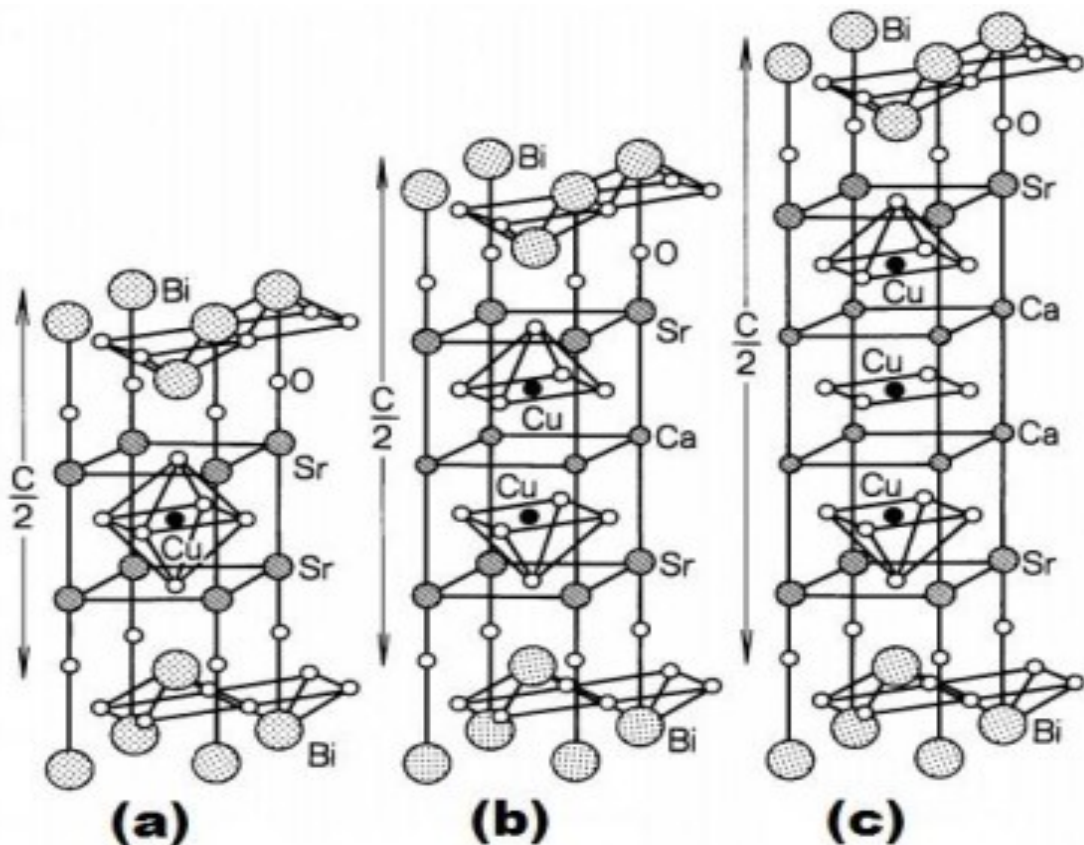


Figura 5: Estruturas cristalinas do BSCCO nas fases. a) Bi-2201, b) Bi-2212 e c) Bi-2223. Fonte: SOUZA, 2018.

Na Figura 6 é mostrado um esquema das camadas ligantes e de condução presentes nesses materiais. As camadas ligantes, também referidas como camadas de reserva de carga, desempenham uma função crucial ao armazenar a carga necessária para o processo de supercondução, além de contribuir para a estabilização da estrutura cristalina (OWENS; POOLE JUNIOR, 1996). Em contrapartida, as camadas condutoras consistem nos planos de CuO_2 , onde

cada íon de cobre é cercado por quatro íons de oxigênio. A integridade desses planos é assegurada pela presença dos íons de cálcio, posicionados entre eles na estrutura cristalina. É nas camadas condutoras que se realiza o transporte de elétrons. No sistema BSCCO, as camadas de reservatório de cargas são formadas pela presença dos planos de BiO e SrO e as de condução são referentes aos planos de CuO₂, separadas por Ca.

Em temperaturas baixas ($T < T_c$), no estado de supercondução, os elétrons liberados pelos átomos de cobre movimentam-se dentro do plano de CuO₂, formando pares de Cooper, os quais transportam uma corrente supercondutora ao longo desses planos (BUCKEL; KLEINER, 1992). Embora existam diferentes teorias para explicar o mecanismo de supercondução nestes materiais, ainda sabe-se pouco a respeito de como efetivamente ela ocorre. Quando a temperatura está acima da T_c , os elétrons liberados pelos átomos de cobre se movimentam no plano de CuO₂ por meio de saltos (hopping), gerando corrente elétrica.

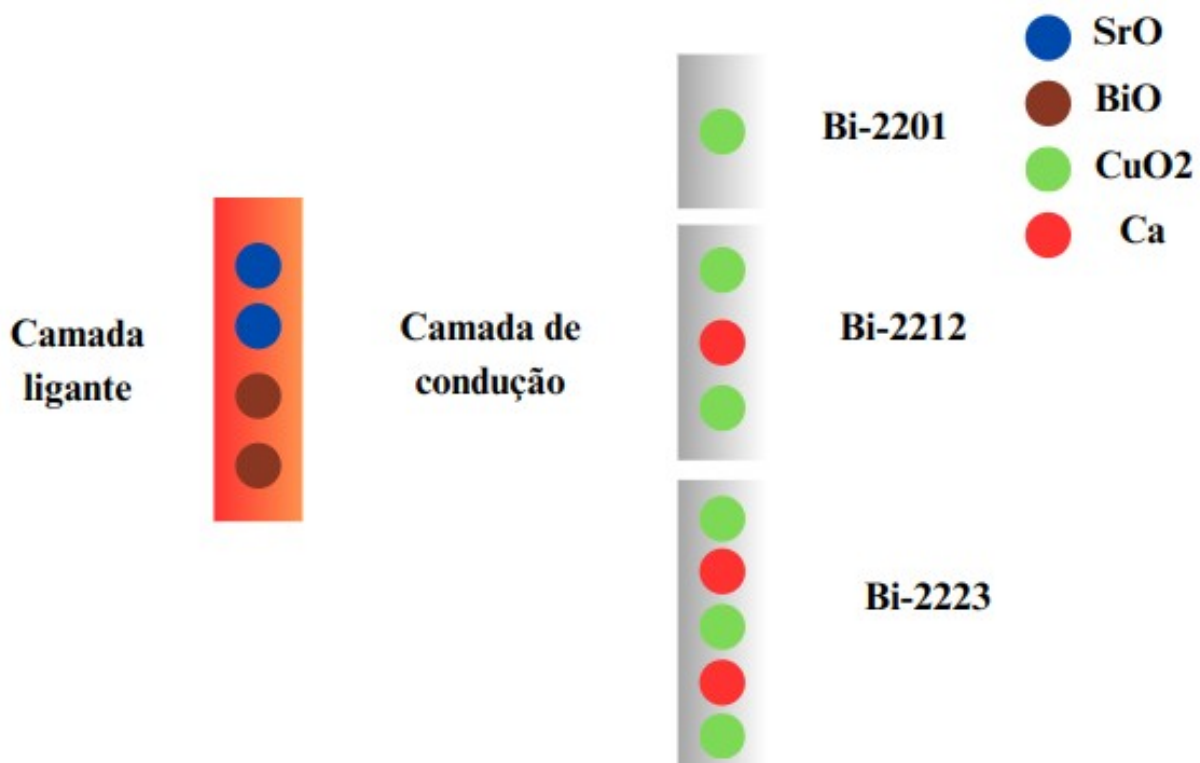


Figura 6: Esquema das camadas de condução e ligante no sistema supercondutor BSCCO. Fonte: adaptado de RODRIGUES, 2011.

1.2 Defeitos

Diversas propriedades dos cristais, como a densidade, ponto de fusão, condutividade elétrica, absorção óptica e entre outros, são determinadas por imperfeições. No caso da condutividade elétrica na maioria dos materiais cerâmicos, ela é determinada pelo número e tipo

de defeitos pontuais, que é definido como qualquer ponto da rede que não é ocupado pelo íon ou átomo apropriado necessário para preservar a periodicidade ao longo da estrutura. (W. DAVID KINGERY; RAHMAWATI; BIRNIE, 1996)

Em um cristal perfeito, a formação de defeitos atômicos ocorre apenas mediante um dispêndio de energia, geralmente na forma de energia térmica. À medida que a energia térmica aumenta e a amplitude das vibrações na rede se intensifica a altas temperaturas, a probabilidade de um átomo se deslocar de sua posição na rede também cresce. Dessa forma, a criação de defeitos atômicos é um processo termicamente ativado, em que a energia necessária para a formação do defeito representa a barreira de ativação. Em muitos sistemas cerâmicos, concentrações notáveis de defeitos só surgem em temperaturas significativamente superiores à metade da temperatura de fusão (W. DAVID KINGERY; RAHMAWATI; BIRNIE, 1996).

Os defeitos intrínsecos mais comuns em materiais iônicos são os defeitos de Frenkel e de Schottky. Esses são chamados de defeitos intrínsecos porque podem ser gerados termicamente em um cristal perfeito, ao contrário dos defeitos extrínsecos, que surgem apenas pela introdução de impurezas ou solutos. Um defeito de Frenkel, conforme ilustrado na (Figura 7) ocorre quando um átomo se desloca de sua posição normal para ocupar um sítio intersticial, resultando na formação de um par de defeitos: uma lacuna e um interstício. Em materiais iônicos, tanto o cátion quanto o ânion podem sofrer esse tipo de deslocamento.

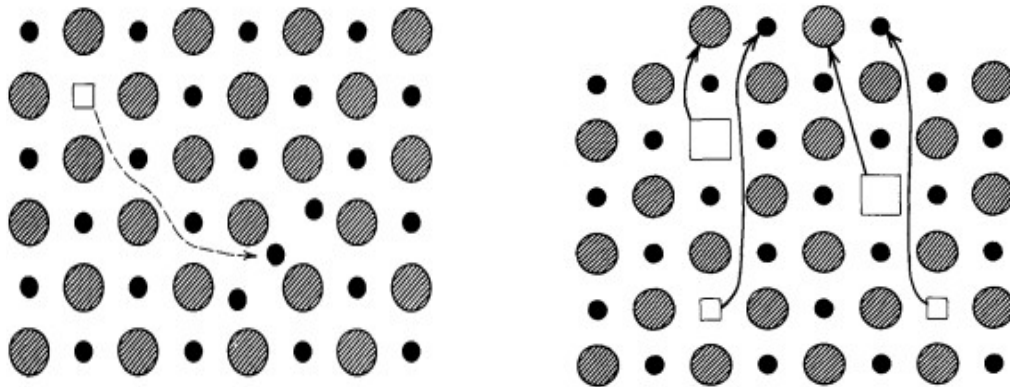


Figura 7: esquerda: Defeito de Frenkel. Cátion deixando seu lugar, criando um interstício e uma lacuna. direita : Defeito de Schottky. Deslocamento de ânions e cátions, criando interstícios e lacunas. Fonte: W. DAVID KINGERY; RAHMAWATI; BIRNIE, 1996.

O defeito de Schottky é exclusivo de compostos iônicos e é representado pela criação simultânea de lacunas tanto de cátions quanto de ânions, o que é ilustrado na Figura Erro: Origem da referência não encontrada. As lacunas devem ser formadas na proporção estequiométrica para preservar a neutralidade elétrica do cristal. O número total de sítios da rede aumenta em uma

unidade de fórmula ao formar um defeito de Schottky, ao contrário do defeito de Frenkel, que conserva o número de sítios da rede.

Outro tipo de defeito comum são, os extrínsecos, que são relativos a impurezas nas cerâmicas. Os átomos de impureza podem formar soluções sólidas, dos tipos substitucional e intersticial, em materiais cerâmicos (Callister, 2002). Para a intersticial, o raio iônico da impureza substituinte deve ser menor que do ânion hospedeiro. Já para a substitucional, o tamanho e a carga iônica da impureza devem ser muito próximos dos hospedeiros, para uma solubilidade sólida consistente, pois quando ela acontece com uma certa diferença, o cristal deve compensar criando defeitos na rede, lacunas ou intersticiais de ambos tipos de íons. As substituições ocorrerão, portanto, para os íons que mais assemelham-se no aspecto elétrico, como está representado na Figura 8.

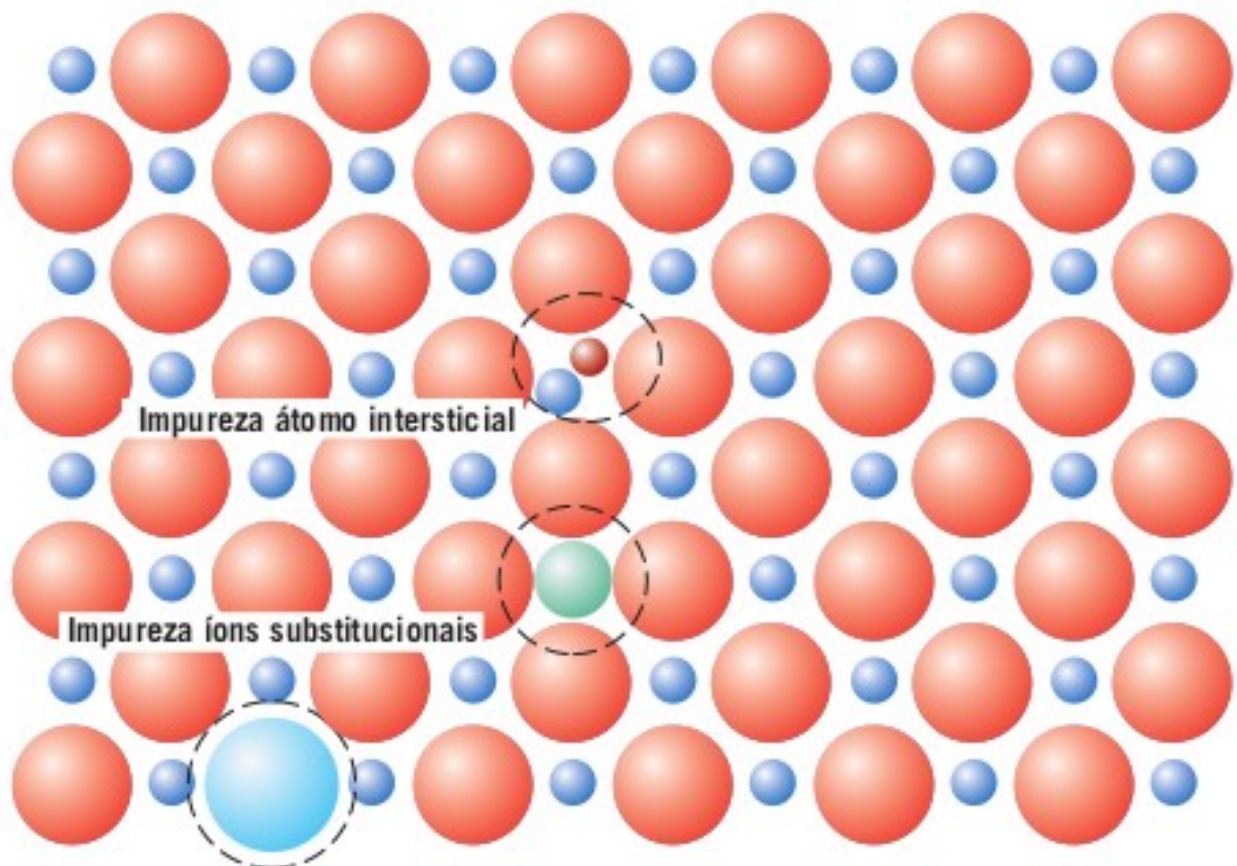


Figura 8: Representações esquemáticas de átomos de impurezas intersticial, substitucional do ânion, e substitucional do cátion em um composto iônico. Fonte: Callister, 2002.

1.3 Propriedades elétricas dos materiais

Define-se condutividade elétrica em um material como o produto entre a concentração, a carga e a mobilidade do portador de carga. No caso de mais de um tipo de portador,

a condutividade elétrica é expressa pela soma das contribuições individuais de cada portador. Estes portadores de carga podem ser iônicos ou eletrônicos (J.M, 1992).

A condutividade elétrica abrange diversos tipos de materiais, desde os supercondutores aos isolantes, podendo ser classificada em três categoriais (KAO, 2004-): i) Condutividade Intrínseca: quando portadores de carga são gerados nos materiais quando considera-se unicamente sua estrutura química. ii) Condutividade Extrínseca: quando os portadores de carga são gerados por impurezas no material, que podem ser introduzidas em seu interior ou dopados para um propósito específico. iii) Condutividade controlada por injeção: quando portadores de carga são injetados no material a partir de eletrodos.

Historicamente, as cerâmicas técnicas, materiais cerâmicos avançados para atender demandas específicas da indústria, foram exploradas pelas suas propriedades de isolamento elétrico, que juntamente com sua estabilidade química e térmica os tornou materiais isolantes ideais em aplicações que vão desde linhas de energia para núcleos com resistores de fio enrolado. Atualmente seu uso é muito mais onipresente – além de seu papel tradicional como isolantes, eles são usados como eletrodos, catalisadores, células de combustível, fotoeletrodos, varistores, sensores, substratos e muitas outras aplicações como representado na Figura 9. Na cerâmica, devido a presença de íons, a aplicação de um campo elétrico pode induzir a migração desses íons. Portanto, ao tratar da condução em cerâmica, deve-se considerar as contribuições iônicas e eletrônicas para a condutividade geral (BARSOU, 2002).

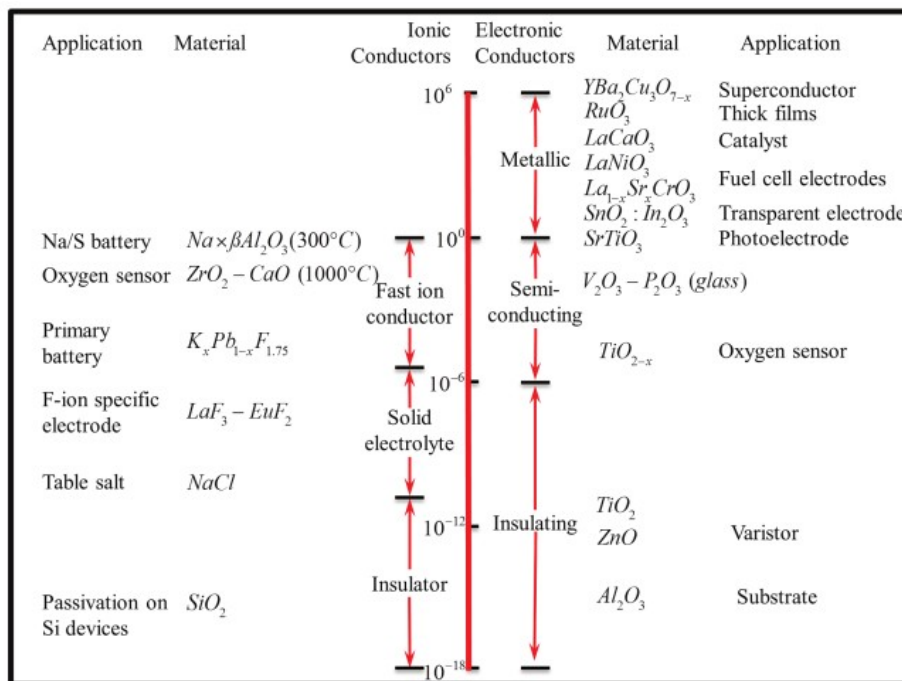


Figura 9: Faixa de condutividades eletrônica (lado direito) e iônica (lado esquerdo) em $\Omega^{-1} cm^{-1}$ exibidas por cerâmicas e algumas aplicações. Fonte: BARSOU, 2002.

Em muitas cerâmicas, a difusão e a condutividade elétrica estão ligadas por duas razões. A primeira é que as espécies iônicas podem ser induzidas a migrar sob a influência de um gradiente de potencial químico (difusão) ou um gradiente de potencial elétrico (condutividade elétrica). Em ambos os casos, o mecanismo atômico básico é mesmo. A segunda importante é que os defeitos necessários para a difusão e a condutividade elétrica é frequentemente criada em conjunto. (BARSOUM, 2002)

Para compreender a condutividade nas cerâmicas primeiramente convém definir o fluxo de partículas de forma geral como (W. D KINGERY; RAHMAWATI; BIRNIE, 1996):

$$J_i = c_i v_i = c_i B_i F_i \quad (1)$$

sendo J_i o fluxo de partículas, c_i a concentração de interstícios ou vacâncias, v_i a velocidade das partículas, B_i a mobilidade atômica e F_i a força sobre o íon que pode ser descrita da seguinte forma:

$$F_i = z_i e \frac{d\phi}{dx} = z_i e E \quad (2)$$

Sendo $z_i e$ a carga da partícula e Φ o potencial. O coeficiente de difusão D_i , definido como a facilidade e frequência com que o átomo ou íon salta em uma rede cristalina, é dado por:

$$D_i = D_0 e^{-Q/kT} \quad (3)$$

Onde Q é a energia de ativação para difusão, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta. A relação de B_i com o D_i é derivada da primeira lei de Fick e é dada por:

$$B_i = \frac{D_i}{kT} \quad (4)$$

Substituindo (3) e (2) em (1), obtém-se:

$$J_i = c_i z_i e \left(\frac{D_i}{kT} \right) E = c_i v_i \rightarrow v_i = \left(z_i e \frac{D_i}{kT} \right) E \quad (5)$$

Com isso podemos definir a mobilidade elétrica como:

$$\mu_i = \frac{v_i}{E} = z_i e \frac{D_i}{kT} \quad (6)$$

Sendo que μ_i tem ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$). que é a relação Nernst-Einstein.

1.3.1 Condução iônica

Nos condutores iônicos os portadores de carga móveis são os defeitos iônicos carregados. Os materiais com estrutura de perovskita são capazes de apresentar condutividade iônica, uma vez que disponham de vacâncias aniônicas, o que é intrínseco da sua estrutura.

A condutividade elétrica é definida pode ser descrita como (W. D KINGERY; RAHMAWATI; BIRNIE, 1996):

$$\sigma_i = \frac{c_i z_i e v_i}{E} = c_i z_i e \mu_i \quad (7)$$

A parte iônica da condutividade elétrica é definida ao substituir a relação Nernst-Einstein na equação acima (no caso de um único íon participando do processo de condução:

$$\sigma_i = \frac{c_i z_i^2 e^2 D_i}{kT} \quad (8)$$

A partir da Eq. 7, é evidente que a condutividade parcial de qualquer espécie depende do produto da mobilidade e da concentração de portadores de carga. Como a mobilidade de portadores eletrônicos são frequentemente ordens de grandeza maiores do que as de defeitos iônicos, é necessária uma concentração c_i correspondentemente maior destes últimos para uma condução iônica significativa. Quando a maioria da corrente elétrica é transportada por elétrons ou lacunas, o material é conhecido como condutor eletrônico, e quando as populações e mobilidades de defeitos iônicos são suficientemente altas para que a corrente iônica supere a eletrônica, ocorre a condução iônica. Condução mista refere-se às circunstâncias em que frações significativas da condutividade são transportadas tanto por defeitos eletrônicos quanto iônicos

Em metais, onde a concentração de elétrons livres não varia significativamente com a temperatura, a resistividade depende apenas da mobilidade e aumenta com a temperatura. Em comparação, a dependência da temperatura da condutividade eletrônica em semicondutores e isolantes é frequentemente dominada pela dependência da temperatura da concentração de portadores, que pode aumentar exponencialmente com a temperatura. Compostos são frequentemente classificados como metálicos ou semicondutores com base na dependência da temperatura da condutividade eletrônica. A condução iônica, por outro lado, sempre inclui uma mobilidade termicamente ativada, enquanto a dependência da temperatura da concentração de portadores pode ser forte ou fraca, dependendo da estrutura de defeitos.

As diferenças na dependência da temperatura da condutividade são mostradas na Figura 10, e é possível reparar como a temperatura afeta a condutividade para os diferentes tipos de materiais.

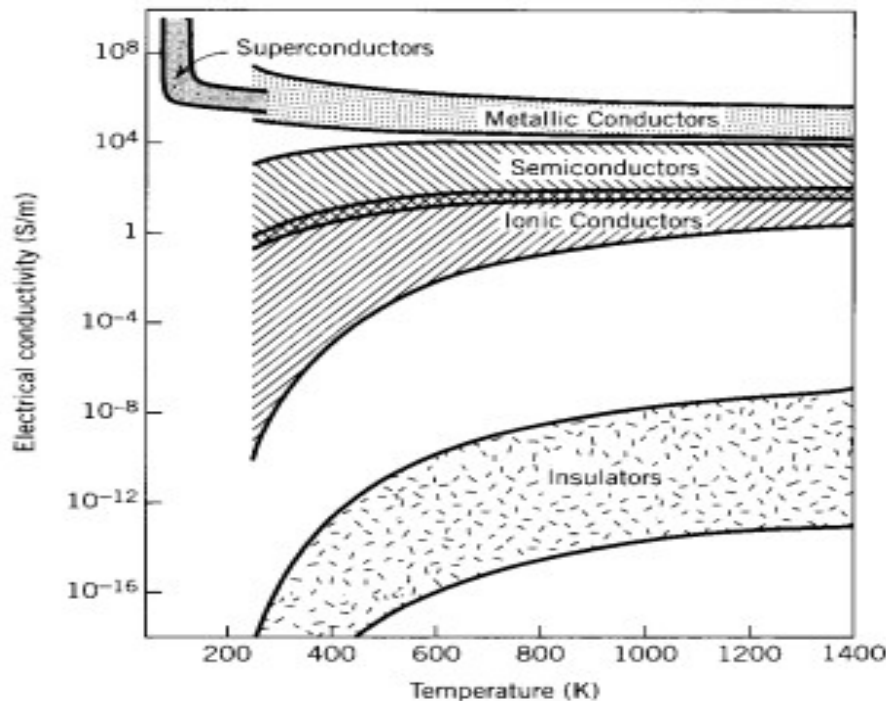


Figura 10: Condutividade elétrica em função da temperatura para materiais cerâmicos com vários tipos de comportamento de condução. Fonte: W. DAVID KINGERY; RAHMAWATI; BIRNIE, 1996.

1.3.2 Condução eletrônica

A condutividade eletrônica é capacidade de um material permitir o movimento de elétrons através dele em resposta a uma tensão aplicada, assim como sua contraparte iônica, é determinada pela Eq. (7) (BARSOUM, 2002) e é proporcional à concentração de portadores eletrônicos móveis, tanto elétrons quanto lacunas, e à sua mobilidade. Em geral, existem algumas maneiras pelas quais esses portadores eletrônicos móveis são gerados em cerâmica, a saber (1) por excitação através do band gap (intrínseco), (2) devido a impurezas (extrínseco).

Quando elétrons móveis ou buracos de elétrons estão presentes, mesmo em pequenas concentrações, sua mobilidade relativamente alta, várias ordens de magnitude maior do que as mobilidades iônicas, contribui de forma apreciável para a condutividade elétrica. No caso mais comum, existe uma lacuna de energia E_g entre as bandas preenchidas e vazias. A condução nesses materiais é dado por :

$$\sigma = |e|(n\mu_e + p\mu_h) \quad (9)$$

sendo n a concentração de elétrons de condução, p a concentração de buracos, μ_e e μ_h as mobilidades dos elétrons e dos buracos respectivamente. Em um material estequiométrico puro, o número de elétrons n na banda de condução é igual à concentração de buracos p , e é dado por:

$$n = p = 2 \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \right)^{3/2} (m'_e m'_h)^{3/4} e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (10)$$

onde h é a constante de Planck, E_g é o band gap (Figura 11), e m'_e e m'_h são as massas efetivas do elétron e do buraco, que dependem da força das interações entre o elétron e os buracos e a rede e podem ser maiores ou menores do que a massa de repouso do elétron. A mobilidade μ é:

$$\mu_e = \frac{e\tau_e}{m'_e}; \mu_c = \frac{e\tau_c}{m'_c} \quad (11)$$

sendo τ é o tempo de relaxação característico para colisões entre os portadores e fônons.

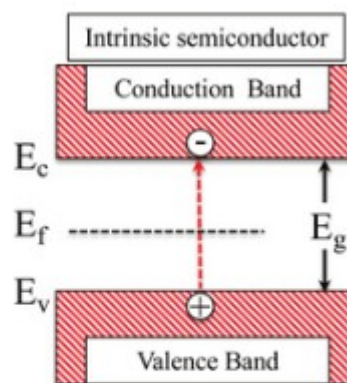


Figura 11: Esquema dos níveis de energia para (a) semicondutores intrínsecos, (b) semicondutores extrínsecos. Fonte: adaptado de BARSOU, 2002.

1.4 Supercondutores

A física clássica nos diz que alguns materiais contêm uma grande quantidade de elétrons livres que movem-se desordenadamente no interior da rede cristalina. Ao aplicarmos uma diferença de potencial no material, surge uma força de origem elétrica que atua sobre cada um dos elétrons livres, dando origem a um movimento ordenado com uma direção preferencial. Este movimento de cargas constitui a corrente elétrica. Quando ocorre com relativa facilidade, denominamos este material como condutor. Em alguns materiais, haverá mais choques dos elétrons

durante o transporte, que outros, devido à presença de impurezas ou imperfeições na rede cristalina e a vibrações térmicas que deslocam os íons de suas posições de equilíbrio. Estes dois efeitos que destroem a perfeita periodicidade da rede cristalina causam espalhamento dos elétrons de condução (livres) em outras direções diferentes daquela da corrente elétrica. Esses são os materiais mais resistivos. Quando a temperatura é diminuída, as vibrações térmicas dos íons diminuem e os elétrons de condução sofrem menor número de espalhamentos e apresentam um comportamento de um metal normal representado na Figura 12 (Vieira, 2014)

Com o advento da liquefação do hélio em 1908, Heike Kamerlingh Onnes iniciou o estudo das propriedades elétricas de metais em baixas temperaturas, próximas a 4K. Ele iniciou seus estudos submetendo vários metais a essas temperaturas com o objetivo de estudar suas propriedades elétricas. Ao estudar amostras de platina (Pt) e de ouro (Au) de alta pureza, ele observou que a resistência desses materiais caía continuamente e alcançava um valor limite, chamado de resistência elétrica residual, semelhante ao representado na Figura 12, a qual apresentava forte dependência com a pureza da amostra (JR. *et al.*, 2007-). Onnes acreditava que em metais extremamente puros, a resistência elétrica residual poderia desaparecer completamente. Para verificar tal hipótese passou, então, a estudar o comportamento elétrico do mercúrio (Hg). Para sua surpresa, a resistividade elétrica do mercúrio em função da temperatura caía abruptamente a zero abaixo de 4,2K como está representado na Figura 12, o que possibilitou que, em 1911, ele descobrisse o fenômeno da supercondutividade. Até o presente, encontrou-se que a resistividade de um supercondutor não é

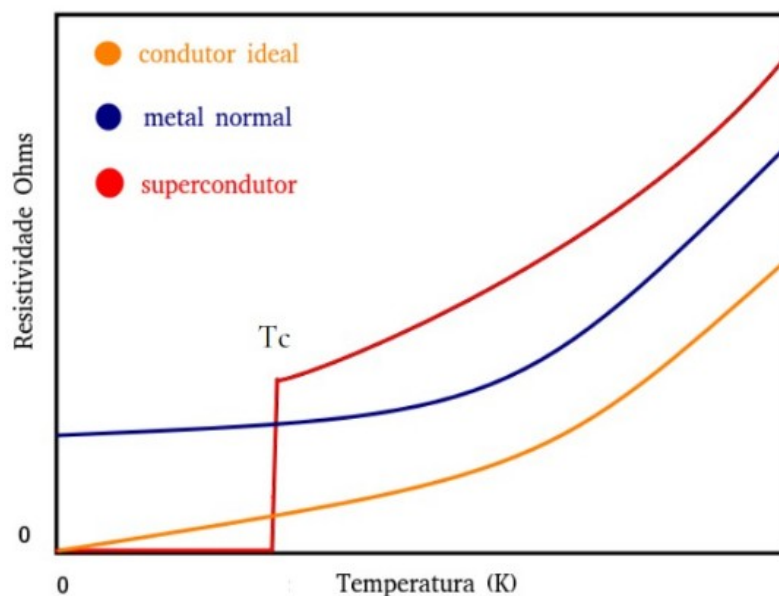


Figura 12: Comportamento da resistividade elétrica de um supercondutor, um condutor normal e um ideal. Fonte: autor, 2023.

maior que aproximadamente 10^{-22} ohm/cm. Para comparação, a resistência do cobre em baixas temperaturas é da ordem de 1.10^9 ohm/cm.

Nota-se a diferença entre os diferentes tipos de materiais. Enquanto que no condutor ideal espera-se que atinja a resistividade nula de forma gradativa, no supercondutor ocorre de maneira praticamente instantânea. Quando um material (BUCKEL; KLEINER, 1992-) é submetido a um campo magnético, este penetra no mesmo, ainda que o valor em seu interior seja, diferente do valor do campo aplicado (Figura 13.a). Nos supercondutores, entretanto em campos menores que H_c , o valor do campo magnético no interior do material é zero, ou seja, os supercondutores expõem o campo magnético como apresentado na Figura 13.b, esse efeito foi denominado de efeito Meissner, diferenciando-os dos condutores tradicionais. Por conta disso a supercondutividade é concebida como um novo estado da matéria, com propriedades particulares.

Considerando um condutor ideal, diamagnético em baixa temperatura que não apresenta resistividade. Ao aplicar um campo magnético, de acordo com a Lei de Faraday-Lenz (COSTA; PAVÃO, 2012), aparecerão correntes induzidas que circularão na superfície da amostra de tal maneira a criar um campo magnético dentro do material que seja igual e oposto ao campo aplicado. Como essas correntes são persistentes (não há resistividade), o fluxo total dentro do material permanece nulo. A Figura 13.c ilustra esta situação: as correntes de superfície i geram uma densidade de fluxo B_i , que exatamente cancela o campo magnético externo B_a em qualquer ponto dentro do metal. Estas correntes superficiais são frequentemente chamadas de correntes de blindagem. O fluxo criado pelas correntes superficiais não desaparecem, pois formam curvas fechadas em torno da amostra. Dentro dela a densidade deste fluxo é igual e oposto ao campo aplicado, e fora forma um padrão que é como se o corpo diamagnético tivesse impedido que o fluxo do campo entrasse em seu interior.

Nas primeiras pesquisas com supercondutores, descobriu-se que o estado

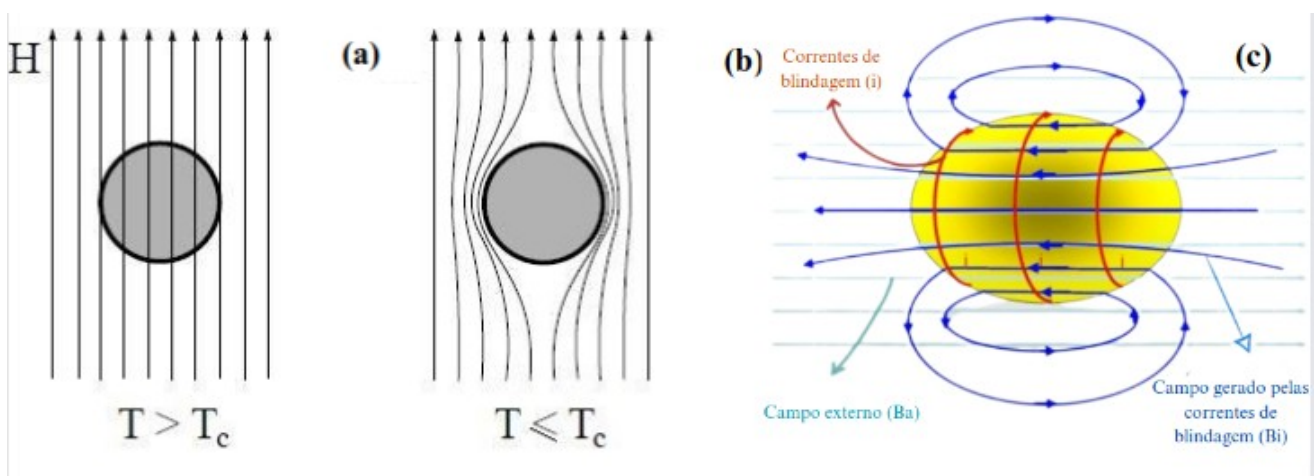


Figura 13: (a) e (b) Ilustração do efeito Meissner. (c) Distribuição de fluxo magnético em um corpo diamagnético. Fonte: MORI, 2008.

supercondutor é delimitado, não somente, com o campo magnético externo como também com a temperatura crítica e densidade de corrente, isso está representado superfície da Figura 14. Quando essas propriedades são maiores que um certo valor crítico (H_c), (J_c) e (T_c), o estado supercondutor é destruído delimitando suas aplicações.

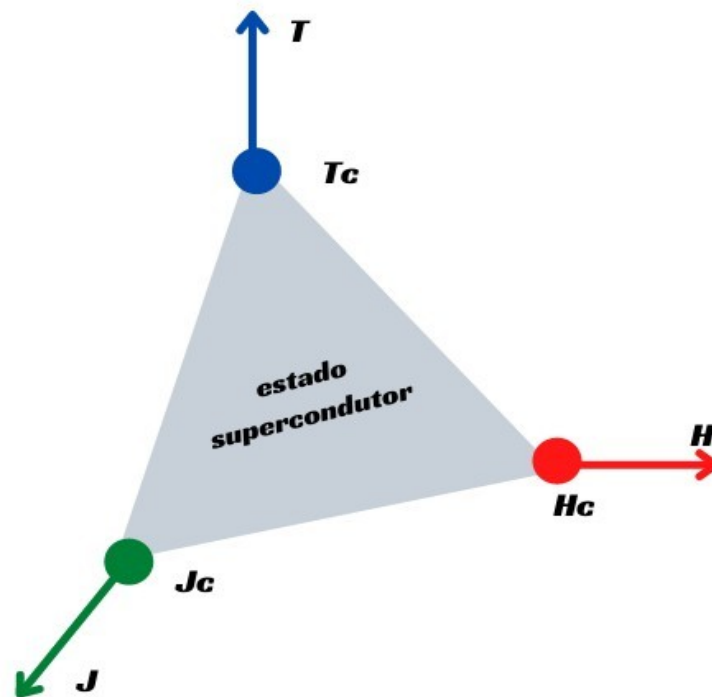


Figura 14: Superfície tridimensional em função das variáveis que delimitam o estado supercondutor: temperatura (T), campo magnético (H) e densidade de corrente (J); adaptado de Vieira, 2014.

Para entender como o estado supercondutor está delimitado as propriedades da Figura 14, convém utilizar de alguns resultados das teorias que envolvem os supercondutores. Na formulação de Ginzburg-Landau da supercondutividade, todas as características e propriedades do fenômeno seguem da função termodinâmica chamada densidade de energia livre que é uma forma de representar a energia do sistema (Pereira & Félix, 2013). Consideremos, então, uma amostra de material supercondutor, quando a amostra é resfriada abaixo da sua temperatura de transição, ela se torna supercondutora. Logo, abaixo da temperatura de transição, a energia livre do estado supercondutor deve ser menor que a energia livre do estado normal.

O primeiro passo para o entendimento microscópico foi dado, muito possivelmente, por Fröhlich em 1950 (FRÖHLICH, 1950). Ele demonstrou que a interação elétron-fônon poderia ocasionar uma ligação entre dois elétrons. Logo depois da hipótese pioneira de

Fröhlich, Bardeen desenvolveu uma teoria semelhante, mostrando que o elétron muda seu comportamento em decorrência da sua interação com os fônons da rede cristalina. Antes da hipótese de Fröhlich e de Bardeen, imaginava-se que a interação entre dois elétrons deveria ser sempre repulsiva por conta da interação coulombiana. Uma atração parece contradizer conceitos fundamentais da eletricidade já que duas cargas de sinais iguais se repelem. Mas isso só se verifica para duas cargas no vácuo, e o estudo da interação elétron-fônon (Um fônon pode ser considerado uma partícula resultante da quantização de uma onda sonora oriunda das vibrações de uma rede cristalina) mostrou que tal interação pode resultar em uma interação atrativa entre dois elétrons no interior de uma rede cristalina.

O passo seguinte para a elaboração da teoria BCS, nome dado devido ao nome de seus autores Bardeen, Cooper e Schrieffer, foi dado por Cooper ao demonstrar que, sob certas condições, o gás de Fermi torna-se instável possibilitando a formação de pares de elétrons ligados. A teoria BCS recebeu seu impulso final com o famoso trabalho em conjunto de seus três autores (SCHRIEFFER, 1957). Um dos aspectos centrais da teoria é a atração entre elétrons, cuja interação é mediada por fônons (quantum de vibração da rede cristalina) e ocorre quando um elétron interage com a rede e a deforma; então um segundo elétron encontra a rede e faz uso da deformação para reduzir sua energia. Deste modo, o segundo elétron interage com o primeiro através da deformação como na figura 21, (COSTA; PAVÃO, 2012), (MOORE; SMART, 2020). Esse sistema: elétron-fônon-elétron ficou conhecido como par de Cooper.(RODRIGUES, 2011)

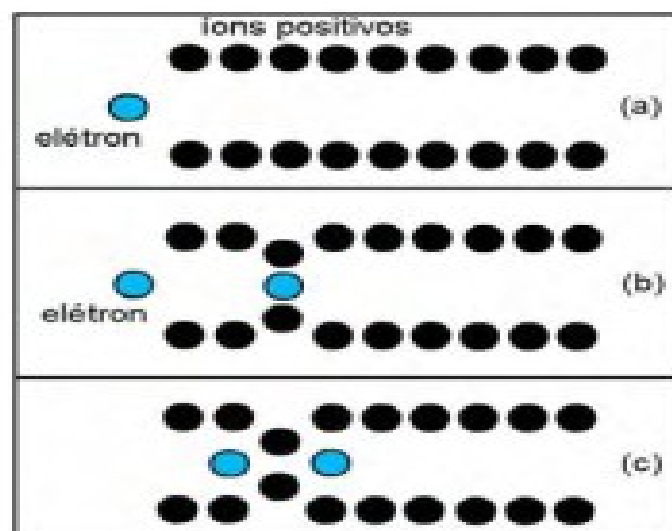


Figura 15: Formação dos pares de Cooper (a) e (b) interação elétron-fonôn, (c) pares de Cooper. Fonte: RODRIGUES, 2011.

1.5 Características do BSCCO

1.5.1 Dopagens e substituições

No estudo de Margiani (MARGIANI *et al.*, 2018), eles investigaram os efeitos da dopagem do $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{B}_4\text{C})_x$, $x = 0, 0,025, 0,040, 0,075, 0,125$ com o carboneto de boro (B_4C), e também a utilização de bolas planetárias no processo de moagem para o método de reação estado sólido. Observou-se a predominância da fase 2212 de baixa T_c sobre a fase 2223 de alta T_c na amostra de referência. Com a adição de B_4C , a fase 2223 é significativamente aprimorada, enquanto a fração da fase 2212 diminui. Uma pequena quantidade da fase 2201 de muito baixa T_c aparece no nível de doping de $x = 0,075$ e se intensifica com o aumento do teor de dopante para $x = 0,125$. Além disso seus resultados indicam Valores de J_c significativamente maiores para as amostras adicionadas de B_4C ($x = 0,025 - 0,075$), especialmente com $x = 0,040$ B_4C que alcançou a densidade de corrente $J_c = 350 \text{ A/cm}^2$. Este valor J_c é cerca de 3 vezes maior do que a do composto de referência. Com relação a resistividade a temperatura ambiente, ela diminui como pode ser visto na Figura a seguir

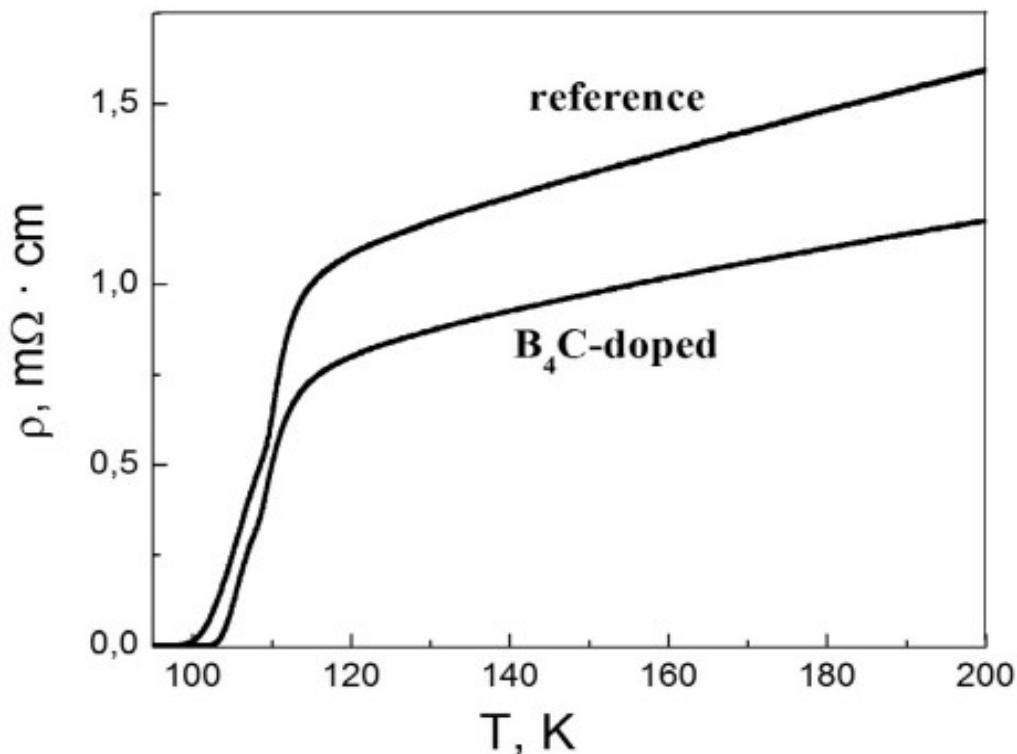


Figura 16: Curvas de resistividade em função da temperatura para amostras de $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.3}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y(\text{B}_4\text{C})_x$. Fonte: MARGIANI *et al.*, 2018.

No artigo de Ishizuka (ISHIZUKA; TANAKA; HASHIMOTO, 1997), eles

analisaram fitas revestidas de liga Bi-2223 Ag-Cu dopadas com Ti, Zr e Hf foram fabricadas pela técnica de pó em tubo usando prensas uniaxiais intermediárias e variações nos tempos totais de sinterização. Verificou-se que o valor de J_c dessas fitas aumenta à medida que a composição de Cu no material da bainha é aumentada. Uma comparação dos valores de J_c a 4,2 K e 14T em relação ao tempo total de sinterização é mostrada na Figura 17 para (a) fitas Ag/STD ($\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_x$) e Ag-0,1 M/STD (M = Ti, Zr ou Hf) e (b) fitas 10 Cu/T2($\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.2}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$) e 10 Cu-0,1 M/T2 (M = Ti ou Hf), respectivamente. Os valores de J_c das fitas sinterizadas por 100 horas caem abaixo de cerca de $0,4 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ e melhoram após a sinterização por 150 ou 200 horas, e caem novamente após longos tempos de sinterização de até 400 horas no total. Assim, para fitas usando uma bainha de Ag dopada com 0,1% de elementos, a sinterização por 150 horas é melhor do que um longo tempo de sinterização de 200 ou 400 horas, como mostrado na Figura a seguir. Com relação a densidade de corrente, os resultados indicam um aumento significativo da J_c com a dopagem dos três elementos, principalmente o Ti e Hf.

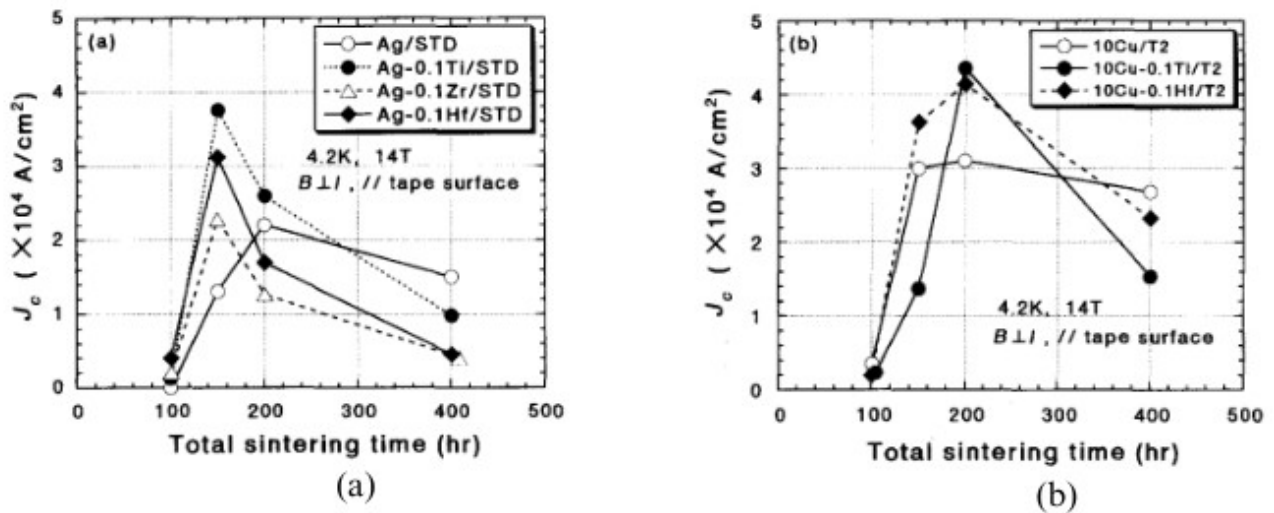


Figura 17: Valores de J_c a 4,2 K e 14 T em relação ao tempo total de sinterização. (a) Ag/STD e Ag-0,1 M/STD (M = Ti, Zr ou Hf) e (b) 10 Cu/T2 e 10 Cu-0,1 M/T2 (M = Ti ou Hf). Fonte: ISHIZUKA; TANAKA; HASHIMOTO, 1997.

Na pesquisa de Padam (PADAM et al., 2019), eles investigaram a dopagem do Bi-2223 com Eu (0 a 12%M). Esses estudos mostraram que, para baixas concentrações de Eu ($\text{Eu} \leq$

0,03 M%): a fase (Bi, Pb)-2223 predomina com T_c (em campo próprio) diminuindo de 106,8 K para amostras E0 para 105,8 K para amostras E03, íons de Eu provavelmente ocupam as fronteiras entre os grãos (íons de Eu entre grãos) e reduzem a porosidade. A fase (Bi, Pb)-2223 se contrai e se expande, respectivamente, para as amostras E01 e E02. Enquanto para amostras dopadas com níveis médios de Eu ($0,04 \leq \text{Eu} \leq 0,06$) [ou seja, para as amostras E04 a E06]: ainda a fase (Bi, Pb)-2223 predomina com T_c diminuindo de 102,3 K para a amostra E04 para 96,4 K para a amostra E06, íons de Eu substituem íons Ca^{2+} nos grãos de (Bi, Pb)-2223 (íons de Eu intra-grãos), a porosidade aumenta devido ao aumento das frações volumétricas de fases secundárias como a fase (Bi, Pb)-2212 e Ca_2PbO_4 . Por outro lado, para amostras com alto nível de Eu (E08 a E12): a fase (Bi, Pb)-2212 de baixa T_c predomina com T_c diminuindo de 86,3 K para a amostra E08 para 78,3 K para a amostra E12, com íons de Eu intra-grãos, e reduz a porosidade da matriz de (Bi, Pb)-2223. Finalmente, a resistividade no estado normal aumenta inicialmente com um máximo para a amostra E04, seguida de uma diminuição com o aumento adicional da concentração de íons de Eu. A partir de seus resultados, notou-se que a resistência a fratura diametral aumenta para até 148MPa para altos e baixos níveis de dopagem e houve um significativo aumento da J_c para baixos níveis de dopagem.

Na investigação de Jakes (SÝKOROVÁ; SMRČKOVÁ; JAKEŠ, 2004), eles pesquisaram sobre o sistema $\text{Bi}_{3,2}\text{Pb}_{0,8}\text{Sr}_x\text{Ca}_5\text{Cu}_7\text{A}_x\text{O}_y$ ($\text{A} = \text{Li}$ ou Cs , $x = 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8$). Os resultados mostraram que todas as amostras dopadas tinham T_c na faixa de 104–110,5 K. Com relação as fases encontradas, o lítio teve uma influência positiva na formação da fase Bi-2223 em todas as concentrações, exceto em $x = 0,6$. Nas amostras dopadas com lítio, o volume da fase Bi-2223 aumentou acima de 90% (95% quando $x = 0,4$) em comparação com a amostra sem aditivos. Nas amostras dopadas com céσιο, o volume da fase Bi-2223 também foi maior do que na amostra não dopada, mas os valores não foram tão altos quanto nas amostras dopadas com lítio (88% quando $x = 0,6$). Além disso largura de transição ΔT_c da fase Bi-2223 nas amostras dopadas com

lítio aumentaram com maior concentração de dopante.

Estes resultados mostram que cada alteração contribuiu, não somente nas condições em que se mantém o estado supercondutor do Bi-2223, ou seja modificaram os vértices da Figura 18, como também alteram nas obtenções de fases do sistema BSCCO. Ao aumentarmos este “triângulo” em que o Bi-2223 das condições supercondutoras, aumentar-se-ia também sua aplicabilidade. com este intuito, após uma análise bibliográfica, procurou-se substituições e dopagens no Bi-2223 com elementos semelhantes aos que compõe o sistema e foram poucos trabalhos que citem a influência do Fe no sistema supercondutor Bi-2223, isto indica que com esta modificação encontrar-se-ia um sistema com propriedades magnéticas desconhecidas, podendo até apresentar características que aumentem os vértices da Figura 12.

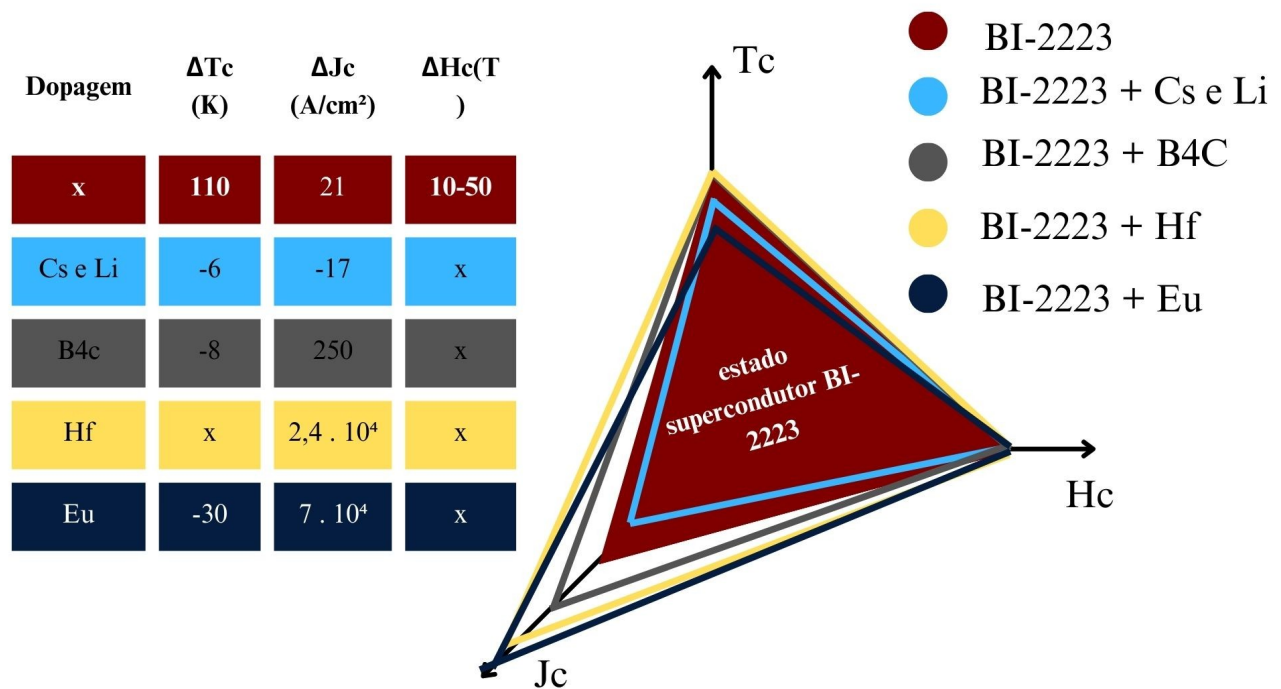


Figura 18: Resumo dos principais resultados obtidos pelos artigos citados. Os resultados omissos contribuíram em outras propriedades. Fonte: autor.

Repara-se que cada dopagem e substituição alterar pode vir a alterar características do Bi-2223. Esta pesquisa busca, portanto, dopar o Bi-2223 com Fe^{+3} e analisar a mudança suas propriedades estruturais e elétricas.

1.5.2 Aplicações do Bi-2223

Os fios supercondutores Bi-2223 podem ser obtidos com maior flexibilidade e J_c em aproximadamente 30 K ou abaixo do que um supercondutor metálico e com um I_c adequado para cabos de energia em temperatura de nitrogênio líquido caso a direção do campo externo é quase paralela à superfície larga dos fios em forma de fita que são feitas pelo método de pó em tubo (PIT) (SATO; KOBAYASHI; NAKASHIMA, 2012).

Os fios Bi-2223 são fabricados a partir de uma mistura de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ (Bi-2212) e outras fases, conforme mostrado na Figura 1. No método PIT, o pó precursor de Bi-2223, que é uma mistura de Bi-2212 e outros óxidos que são colocados em um tubo de prata (Ag) ou um tubo de liga de Ag e selado para formar um tarugo. O tarugo é então puxado e rebundado para um composto multifilamentar e transformado em uma forma de fio através da passagem por uma série de matrizes com diâmetros gradualmente decrescentes. Por fim, o fio é normalmente laminado em um fio plano.

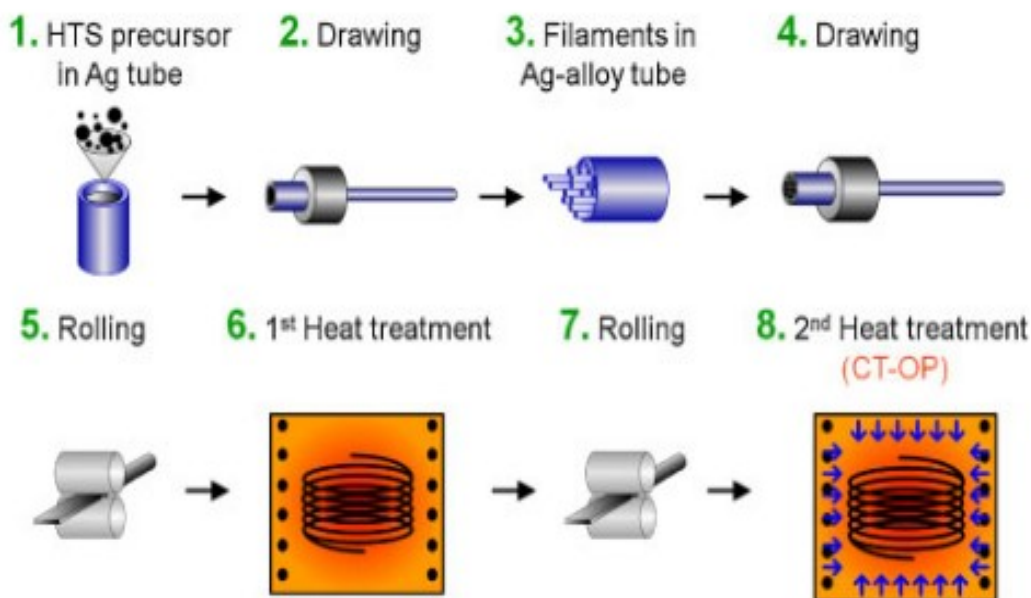


Figura 19: esquema do método pó em tubo (PIT) para fabricação de fios de Bi-2223. Fonte: SATO; KOBAYASHI; NAKASHIMA, 2012.

São esperadas várias aplicações desses fios, como cabos de energia elétrica, transformadores e motores operados a 77,3 K; ímãs de alto campo, como os usados em trens levitados magnéticos (Maglev) e sistemas de ressonância magnética (MRI), e vários tipos de ímãs resfriados com refrigeradores de 20 K; e ímãs de campo superalto necessários para ressonância magnética nuclear (NMR) acima de 1 GHz (23,5T ou mais) a 4,2K.

Diversos projetos estão em andamento ao redor do mundo para desenvolver cabos supercondutores como o da Figura 20 com o objetivo de reduzir as perdas na transmissão e distribuição de energia, diminuir o tamanho para aumentar a capacidade utilizando os dutos existentes através da substituição dos cabos convencionais de condução normal e reduzir o espaço de instalação, em particular. Houve ideias para cabos supercondutores antes da descoberta dos supercondutores de alta temperatura. No entanto, era difícil alcançar o resfriamento de longa distância usando hélio líquido. O desenvolvimento de cabos supercondutores de alta temperatura, que utilizam nitrogênio líquido como refrigerante, abriu a possibilidade de aplicação prática. exemplos de projetos de cabos que utilizam os fios BSCCO incluem o projeto Albany nos EUA, o projeto Yokohama no Japão, o projeto AmpaCity na Alemanha, e o projeto de cabo DC em São Petersburgo, Rússia(HAYASHI, 2020)

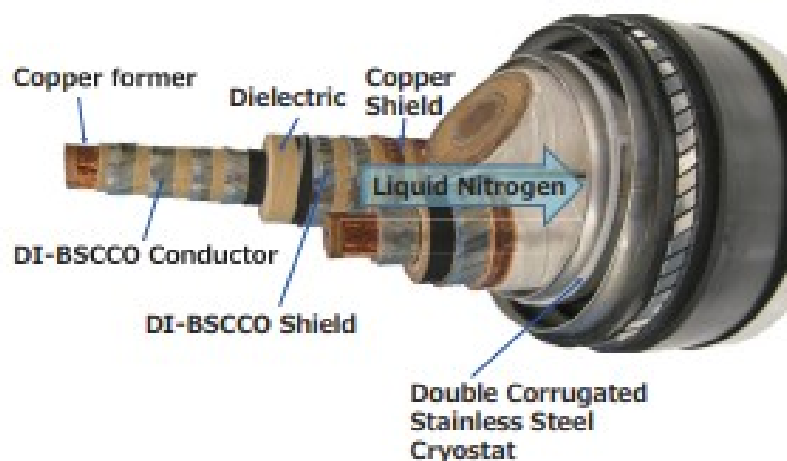


Figura 20: Cabo supercondutor desenvolvido por HAYASHI, 2020.

A Tabela 1 mostra cinco campos de aplicação principais, ou seja, o campo que requer equipamentos de energia, transporte, informação e comunicação, fabricação e análises médicas usando fios supercondutores de alta temperatura (HTS).

Tabela 1: Campos de aplicação e protótipos do HTS.. Fonte: Sato et al., 2012.

Campo	Protótipos
Equipamento de energia	Cabos de alimentação (AC e DC), limitadores de corrente de falha (FCLs), equipamento de energia Transformadores, armazenamento de energia magnética supercondutora (SMES), Geradores
Transporte	Motor de propulsão naval, Veículo elétrico, Maglev
Informação e comunicação	Cabo de alimentação DC, filtro de microondas
Manufatura	Aquecedor de tarugo magnético, traçador de curva B-H,

1.6 Sinterização

A sinterização é o processo de consolidar pós para transformá-los em um corpo cerâmico denso e rígido utilizando-se de tratamento térmico. Enquanto metais e polímeros geralmente são fundidos, moldados e, quando necessário, usinados ou forjados na forma desejada final, o processamento de cerâmicas apresenta mais desafios devido à sua refratariedade e fragilidade. Excepcionalmente os vidros, poucas cerâmicas são processadas a partir do estado líquido as temperaturas de fusão são simplesmente muito altas. No caso das cerâmicas, o processo inicia-se com os reagentes em forma de pó finos e moídos, misturados e moldados para adquirir determinada forma. Posteriormente o tratamento térmico transforma o material em um sólido denso. A presença de uma fase líquida no processo de sinterização é chamada de sinterização por fase líquida, na qual a composição e as temperaturas de tratamento térmico são selecionadas de forma a permitir a formação de alguma quantidade de líquido durante o processamento, como ilustrado na Figura 21. Esse processo é de extrema importância e é tecnologicamente mais atrativo, sendo mais rápido (BARSOU, 2002). Quando não há presença de uma fase líquida, o processo é referido como sinterização no estado sólido.

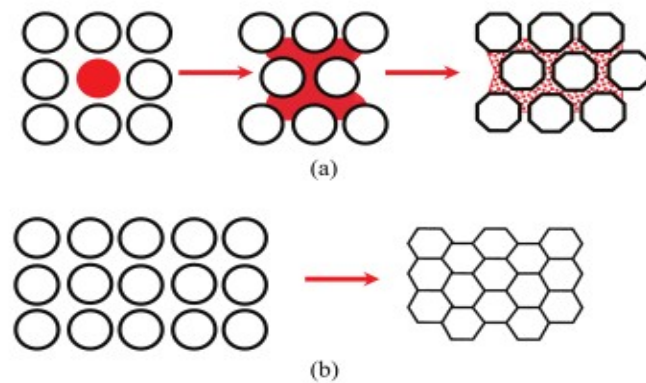


Figura 21: Esquemas de (a) sinterização por fase líquida; (b) sinterização no estado sólido. Fonte: BARSOUM, 2002.

1.6.1 Sinterização no estado sólido

A força motriz macroscópica que atua durante a sinterização é a redução da energia em excesso associada às superfícies. Isso pode ocorrer por (1) redução da área total da superfície através do aumento do tamanho médio das partículas, o que leva à coalescência, quando dois grãos individuais ou mais se fundem formando um grão maior, (Figura 23.2b) e/ou (2) a eliminação das interfaces sólido/vapor e a criação de contornos de grãos, CGs, em seu lugar, seguida pelo crescimento de grãos, que resulta em compactação (Figura 23.2a). Esses dois

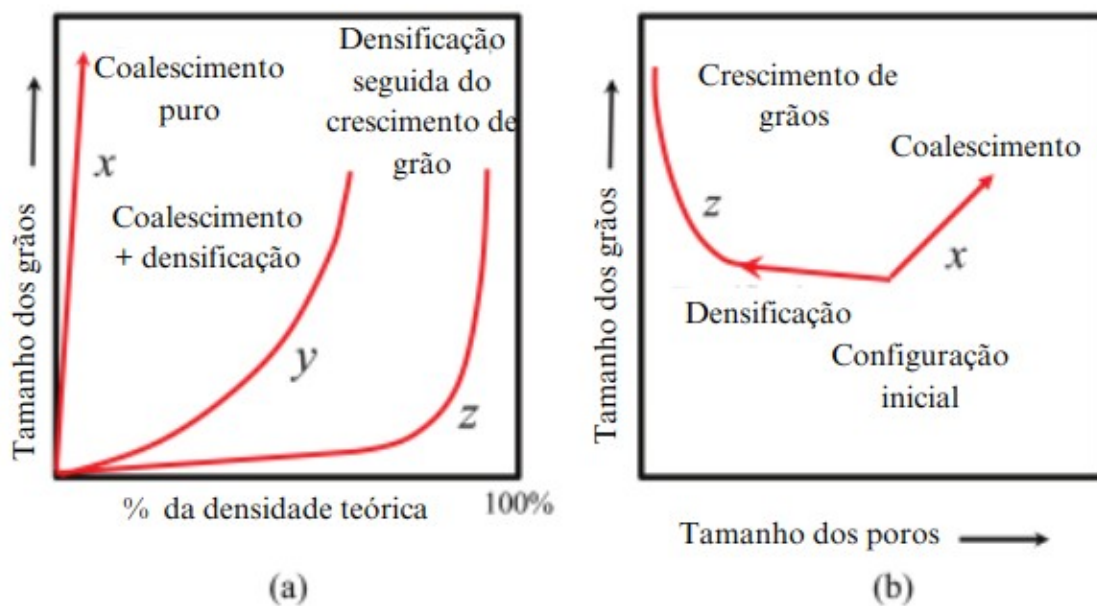


Figura 22: a) Trajetórias do tamanho de grão em relação à densidade para a densificação (curva z) e a coalescência de grãos (curva x). A curva y mostra um pó para o qual tanto a coalescência de grãos quanto a densificação estão ocorrendo simultaneamente. Fonte: adaptado de BARSOUM, 2002.

mecanismos geralmente competem entre si. Se os processos atômicos que levam à compactação dominam, os poros ficam menores e desaparecem com o tempo, e o compacto encolhe e aumenta sua densidade (BARSOUM, 2002). Mas se os processos atômicos que levam à coalescência são mais rápidos, tanto os poros quanto os grãos aumentam de tamanho com o tempo, e os grãos menores são absorvidos pelos maiores. Essas modificações estão representadas graficamente na Figura 22.a e Figura 22.b.

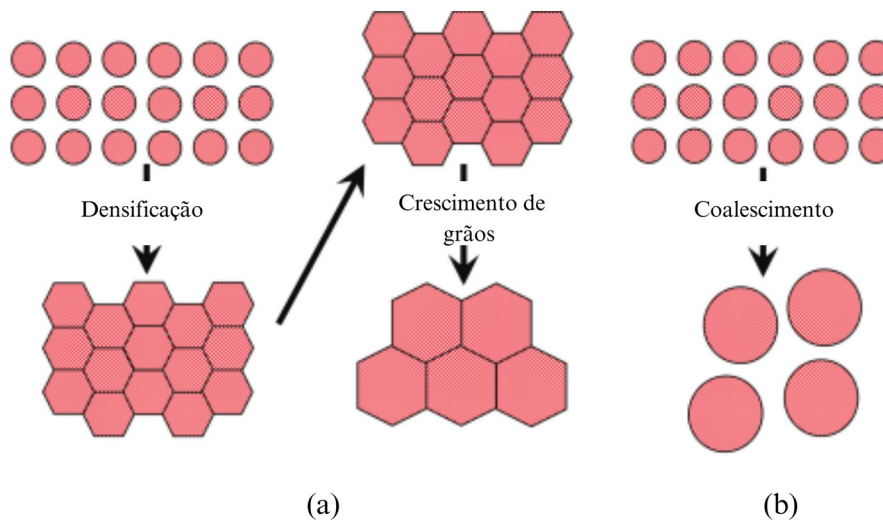


Figura 23: Diagramas de dois caminhos possíveis pelos quais uma coleção de partículas pode reduzir sua energia. (a) Compactação seguida por crescimento de grãos. Neste caso, o compacto diminui de tamanho. (b) Coalescência, em que os grãos maiores crescem à custa dos menores. Fonte: adaptado de BARSOUM, 2002.

1.6.2 fases de sinterização

Coble descreveu uma etapa de sinterização como um "intervalo de mudança geométrica no qual a forma do poro é totalmente definida (como o arredondamento dos pescoços durante a sinterização na fase inicial) ou um intervalo de tempo durante o qual o poro permanece constante em forma, enquanto diminui de tamanho" (COBLE, 1961). Com base nessa definição, três estágios foram identificados: um estágio inicial, um intermediário e um estágio final.

A fase inicial de sinterização é quando a área de contato entre as partículas aumenta de zero para em torno de 20% da área da seção transversal da partícula, e a densidade

relativa aumenta para algo entre 60% e 65%. Essa fase inicial, frequentemente referida apenas como crescimento de pescoço (Figuras 24.a e 24.b). Durante a fase inicial da sinterização, as partículas de cristal único em contato não podem sofrer crescimento de grãos porque as superfícies sólido-vapor se afastam em um ângulo agudo da área de contato partícula-partícula. A migração da fronteira de grão para longe da posição de área mínima exigiria um aumento significativo em área e energia. Portanto, a fronteira é inicialmente confinada à área do pescoço. Após a superfície do "pescoço" ter sido arredondada pelo crescimento do pescoço, a inibição ao movimento da fronteira diminui até que o crescimento do grão se torne possível. O ponto em que o crescimento do grão ocorre pela primeira vez é considerado o término da fase inicial da sinterização (COBLE, 1961).

O estágio intermediário é caracterizado por canais de poros contínuos que coincidem com as arestas de três grãos (Figura 24.c). Neste estágio, a densidade relativa aumenta de 65% para cerca de 90% à medida que a matéria difunde em direção aos canais cilíndricos longos e as lacunas se afastam (BARSOUM, 2002).

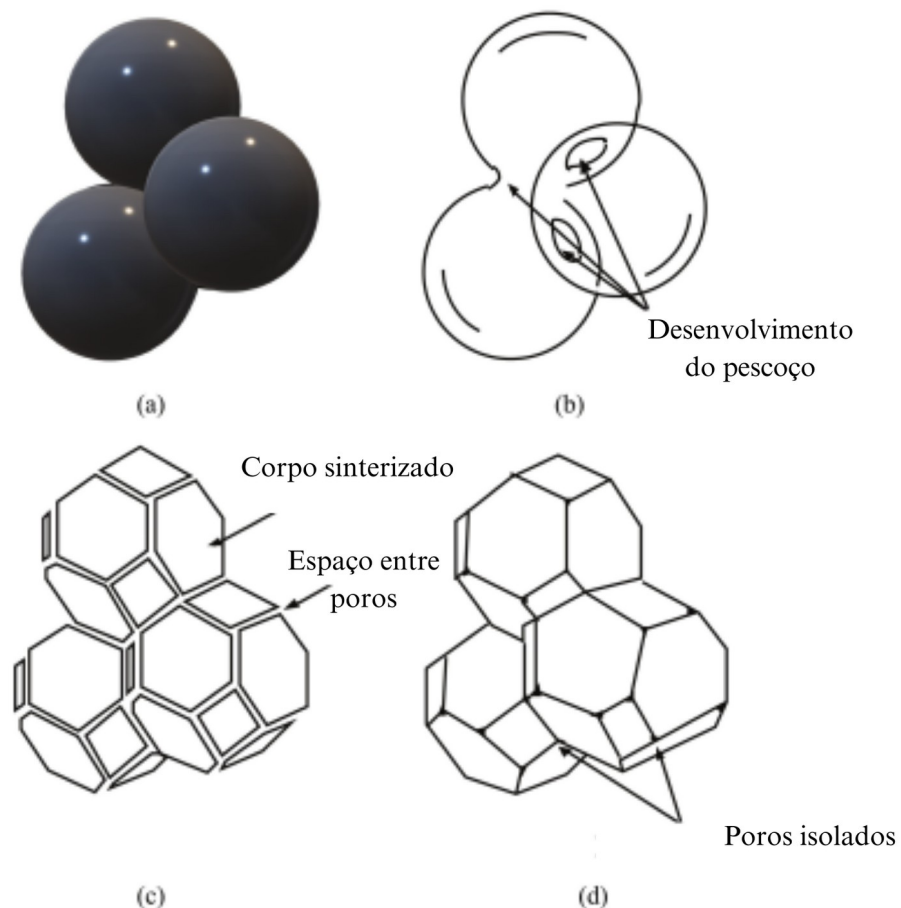


Figura 24: ((a) Estágio inicial do modelo de sinterização representado por esferas em contato. (b) Próximo do fim do estágio inicial; as esferas começaram a coalescer. (c) Estágio intermediário; os grãos adotaram a forma de dodecaedros, envolvendo canais de poros nas bordas dos grãos. (d) Estágio final; os poros são inclusões tetraédricas nos cantos onde quatro dodecaedros se encontram. Fonte: adaptado de BARSOUM, 2002.

No estágio final, após a difusão de matéria em direção aos canais cilíndricos longos e o afastamento de lacunas desses canais, a fase final começa. Nessa fase, os poros são eventualmente isolados e caracteriza-se pela ausência de um canal contínuo de poro (Figura 24.d). Os poros individuais assumem forma lenticular se estiverem localizados nos contornos de grãos, ou arredondada se estiverem dentro de um grão. Características importantes dessa fase incluem os aumentos na mobilidade de poros e contornos de grãos, que precisam ser controlados para alcançar a densidade teórica. Esses estágios estão representados de forma representativa na Figura 24, e com micrografias reais na Figura 25, com a densidade teórica alcançada na última imagem.

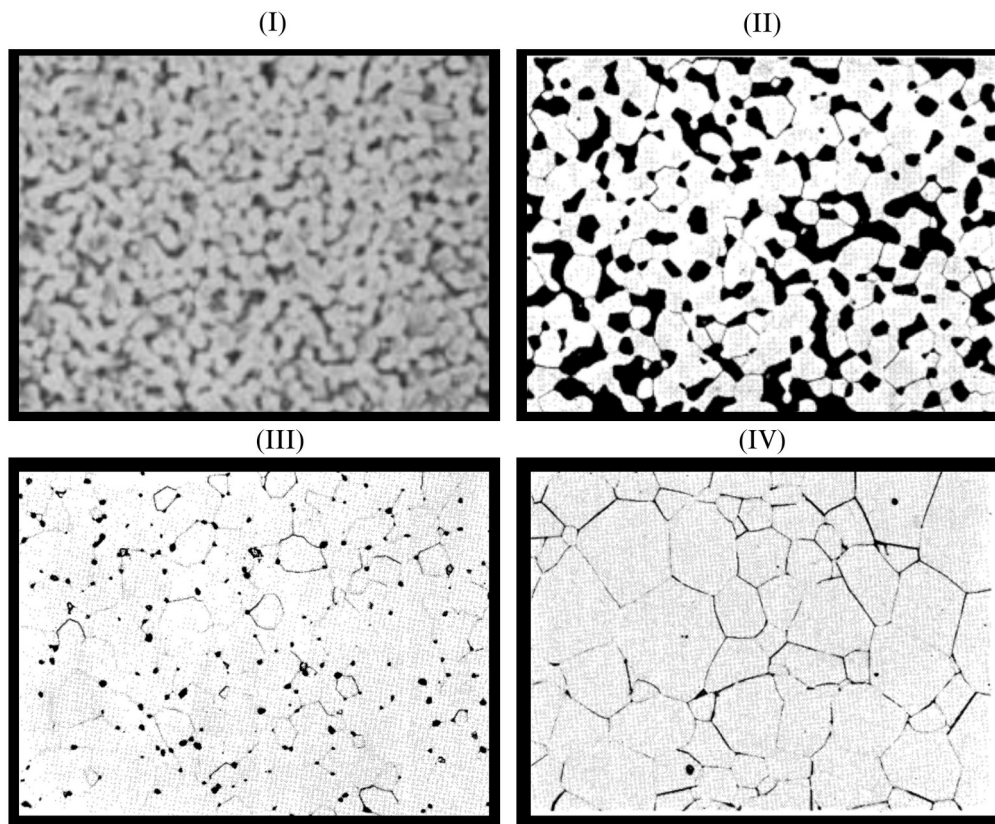


Figura 25: Micrografias dos três estágios de sinterização. (I) estágio inicial; (II) estágio intermediário; (III) estágio final; (IV) estágio final, aproximando-se da densidade máxima teórica. Fonte: COBLE, 1961.

OBJETIVOS

Neste contexto, o principal objetivo deste trabalho é verificar como a dopagem do sistema BSCCO com Fe^{3+} altera sua estrutura, microestrutura e algumas, propriedades elétricas buscando entender se ela contribuiu com a estabilização da fase Bi-2223. Além disso verificar se o uso do método de reação de estado sólido, utilizando do tempo de 2 horas de sinterização é adequado na obtenção de sistemas cerâmicos com propriedades promissoras.

SEGUNDO CAPÍTULO – MATERIAIS E MÉTODOS

Com o objetivo de produzir pastilhas de Bi-2223, um estudo sistemático foi conduzido e dividido em três partes: (1) escolha dos materiais, (2) produção das pastilhas utilizando do método de reação de estado sólido e (3) análise das amostras.

2.1 Materiais

Os reagentes utilizados na produção das pastilhas de Bi-2223 são fundamentais para obter as propriedades desejadas do material final. A Tabela 2 apresenta a lista dos reagentes de partida de alta pureza empregados nesse processo.

Tabela 2: Características dos reagentes utilizados na produção das pastilhas e pós.

Precursor	Fórmula	Massa molecular g/mol	Massa utilizada por amostra g
Carbonato de Estrôncio	SrCO ₃	147,6380	2,8834
Óxido de Bismuto	Bi ₂ O ₃	465,9570	4,5504
Óxido de cobre	CuO	79,5456	2,3305
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	159,6900	0,1423*D
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	100,0860	1,9505

Com o intuito de examinar a dopagem do composto Bi-2223 com ferro, foram confeccionadas quatro amostras, cada uma apresentando distintos níveis de dopagem. A primeira amostra foi composta por uma quantidade total de 10 gramas de reagentes, enquanto as amostras subsequentes foram elaboradas com concentrações de ferro de 1%, 3% e 5%, respectivamente. A escolha dessas quantidades foi motivada pela disponibilidade dos reagentes. O teor de óxido de ferro mencionado na tabela corresponde a 1% de óxido de ferro; assim, a quantidade empregada nas demais amostras é a dopagem (D) multiplicada por 0,1423.

2.2 Sintetização

O sistema foi sintetizado utilizando o método de reação de estado sólido, que é amplamente utilizado na produção de materiais cerâmicos. Para iniciar o processo, os reagentes necessários foram cuidadosamente pesados, misturados e colocados em um moinho de alta energia. Esse moinho foi utilizado para realizar a etapa de mistura e moagem dos reagentes, a fim de obter uma homogeneização adequada.

Para garantir uma boa eficiência no processo de moagem, foi utilizado um meio líquido, especificamente álcool isopropílico. Durante esse estágio, o moinho operou a uma velocidade de 500 rotações por minuto (rpm) por um total de 2 horas. A cada 30 minutos de operação, pausas de 10 minutos foram feitas para evitar o superaquecimento do sistema e permitir a dissipação de calor gerado pela intensa moagem. Após a etapa de moagem, a mistura foi transferida para uma capela de extração, um ambiente apropriado para a remoção do álcool isopropílico. Esse processo de extração foi realizado de forma a eliminar completamente o solvente da mistura, garantindo que não houvesse resíduos indesejados no material sintetizado. Em seguida, o material foi submetido a um processo de secagem a 90°C por um período de duas horas. Essa etapa de secagem foi essencial para remover qualquer umidade remanescente e promover a estabilização do sistema. Após a secagem, o material resultante foi cuidadosamente desaglomerado para garantir uma maior homogeneidade e, posteriormente, passado por uma peneira com uma granulometria definida de 200 mesh, o que possibilita a obtenção de partículas com um tamanho uniforme.

Dessa forma, o processo de síntese do sistema foi realizado de maneira minuciosa, englobando etapas de moagem em meio líquido, extração de solvente, secagem e controle granulométrico para obter um material final de qualidade e com características desejadas para o estudo da dopagem do Bi-2223.

2.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG)

Após o processo de peneiramento das amostras, realizou-se a análise termogravimétrica (ATG) com o objetivo de determinar a temperatura necessária para obter a fase desejada. Essa técnica é fundamental para estudar a estabilidade térmica dos materiais, bem como identificar as mudanças de massa em relação à temperatura.

Durante a análise termogravimétrica, as amostras são aquecidas gradualmente em uma

atmosfera controlada, enquanto o peso das amostras é continuamente monitorado. Através dessa análise, é possível identificar os eventos térmicos, como perdas de água, decomposição de compostos orgânicos e transformações de fases, que ocorrem durante o aquecimento das amostras.

No entanto, é importante destacar que, em alguns casos, a análise termogravimétrica pode não fornecer uma temperatura precisa para obtenção da fase desejada. Neste caso os gráficos obtidos do ATG não expressaram claramente as curvas necessárias para a obtenção da temperatura de calcinação. Por conta disso, as amostras contendo 0% e 5% de ferro passaram por uma etapa adicional de calcinação a diferentes nas temperaturas 810°C, 840°C, 860°C e 910°C. Essa faixa de temperatura foi escolhida com base em estudos prévios e no conhecimento das propriedades do material.

2.2.2 Difratometria de raios-x

A difração de raios-X é uma das ferramentas utilizadas para investigar a estrutura da matéria, e para isso é essencial conhecer a estrutura cristalina e microestrutura de um material para entender suas propriedades (ABDALA, 2018).

Essa técnica consiste na interação entre um feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos de uma amostra. A técnica consiste na incidência da radiação no material a ser estudado e na detecção dos fótons difratados (GOBBO, 2003). Em um material onde os átomos estejam arranjados periodicamente no espaço, característica das estruturas cristalinas, o fenômeno da difração de raios-X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (12)$$

onde, θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal, d é a distância entre os planos de átomos e n a ordem de difração e λ o comprimento de onda de um feixe monocromático. A figura a seguir de (LUIS *et al.*, [s. d.]) representa a lei de Bragg

O instrumento, com que é realizada a medida é composto, basicamente, de uma fonte de raios-X, um suporte onde é colocada a amostra e um detector. Enquanto a amostra é girada de um ângulo, o detector gira de um ângulo 2θ com relação ao feixe incidente, captando o feixe difratado e medindo sua intensidade. Desse modo obtém-se o espectro de difração, isto é, a intensidade do feixe difratado em função do ângulo de incidência. Isso está representado na figura a seguir de (V.D., 2010).

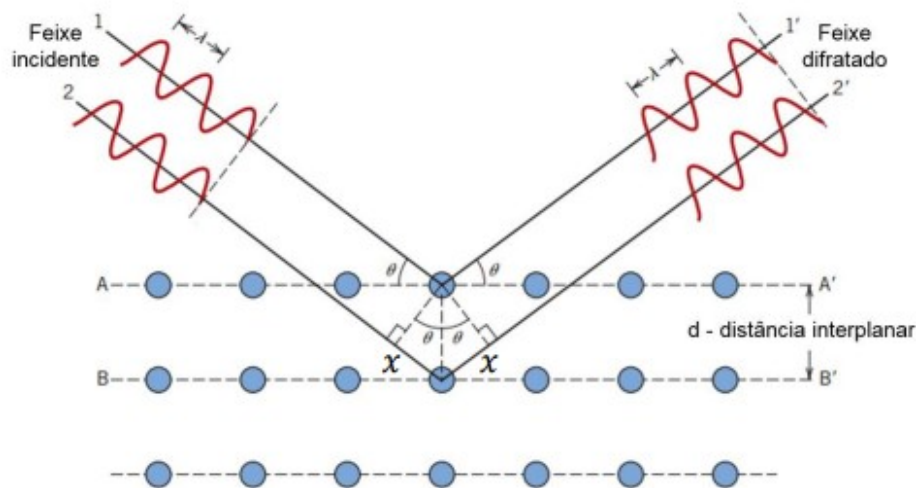


Figura 26: Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios-X. Fonte: LUIS et al., [s. d.].

Após a calcinação, as amostras foram submetidas a uma análise de difratometria de raios-X para identificar a estrutura cristalina e determinar as fases presentes em cada uma das amostras.

2.2.3 Ensaio de densidade a verde

O ensaio de densidade a verde é uma técnica utilizada na fabricação de materiais cerâmicos. Consiste em compactar as amostras em diferentes pressões com o auxílio da prensa hidráulica e medir a densidade da peça cerâmica a partir de seu volume e massa.

O ensaio foi realizado para identificar a melhor pressão a ser aplicada nas amostras para realizar a sinterização. Depois de finalizadas (já sinterizadas) deveriam apresentar algo em torno de 6.30 g/cm^3 a 6.50 g/cm^3 , com isso, neste estudo deveríamos encontrar a pressão suficiente que deixasse a amostra com pelo menos metade da densidade final.

Após a prensagem, as amostras foram sinterizadas a 840°C e foram preparadas ceramograficamente, passando por lixas de 120 até 2000 e polidas com pasta de diamante de granulometrias de $1 \mu\text{m}$ e $0,3 \mu\text{m}$ até obter superfície espelhada. Em seguida foi realizado o ataque térmico a 785°C por 16 minutos nas amostras, para assim revelar sua microestrutura e finalmente serem analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), difratometria de raios-X assim como suas propriedades elétricas a partir de espectroscopia de impedância.

2.2.4 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos intercorrelacionados que ocorrem em diferentes velocidades. Atualmente, a técnica é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, como em baterias (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

A técnica consiste em dispor eletrodos paralelamente às duas faces da amostra do material (WAGNER, 2011), aplicar corrente alternada como na Figura 27, e obter respostas elétricas do material.

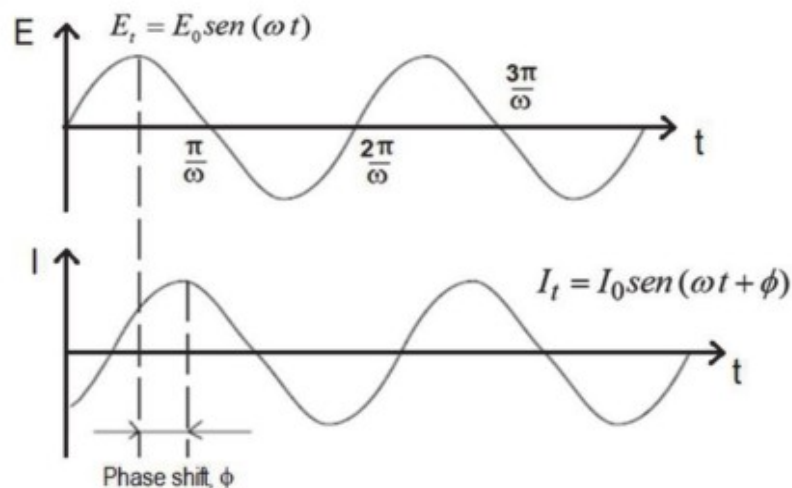


Figura 27: Resposta na forma de uma onda senoidal. Fonte: WAGNER, 2011.

O sinal de excitação, ou seja, o campo elétrico aplicação na amostra, é expresso pela equação:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (13)$$

sendo E_t o potencial no tempo t , E_0 a amplitude do sinal e ω a frequência radial (radianos/segundos). ω e a frequência f (hertz) estão relacionados por:

$$\omega = 2\pi f \quad (14)$$

Em um sistema linear, o sinal de resposta, I_t , é deslocado em uma fase Φ e tem uma amplitude diferente I_0 conforme descrito na Equação:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (15)$$

Uma expressão análoga a lei de Ohm permite calcular a impedância do sistema:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (16)$$

Utilizando a relação de Euler, a corrente e potencial descritos da seguinte forma:

$$e^{j\phi} = \cos \phi + j \text{sen} \phi \quad (17)$$

$$E_t = E_0 e^{(j\omega t)} \quad (18)$$

$$I_t = I_0 e^{(j\omega t - \phi)} \quad (19)$$

Assim a impedância pode ser descrita como um número complexo (APPOLARI, 2019):

$$Z^*(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \text{sen} \phi) = Z' + Z'' j \quad (20)$$

Onde Z' é a componente real da impedância, e Z'' a parte imaginária. A fase θ e o módulo Z são dados por:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{Z''}{Z'} \quad (21)$$

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (22)$$

Ao plotar o módulo da componente Z'' em função da componente Z' , obtém-se o gráfico denominado Nyquist, como na Figura 28:

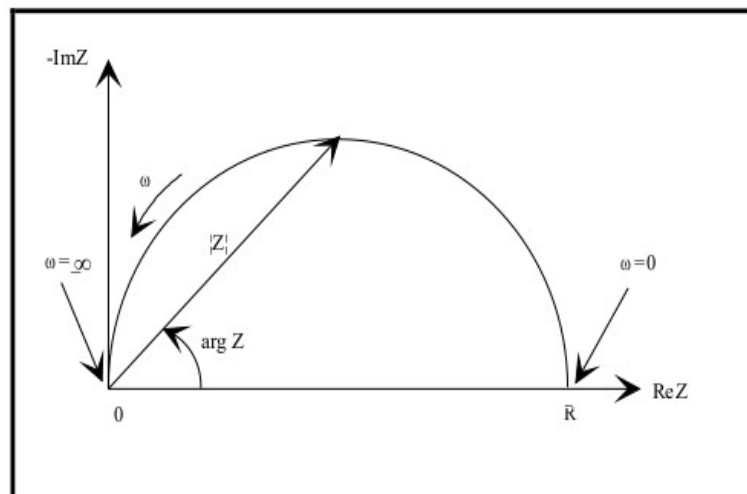


Figura 28: Gráfico de Nyquist. Fonte: WAGNER, 2011.

Neste gráfico o eixo Y é negativo e que cada ponto no gráfico de Nyquist é a impedância em uma frequência. A impedância aqui pode ser representada como um vetor de comprimento $|Z|$. O gráfico resulta do circuito elétrico da figura acima.

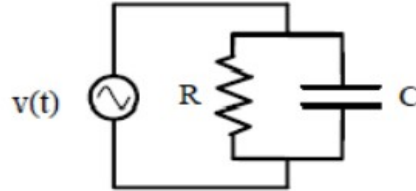


Figura 29: Amostra compondo um circuito RC-paralelo submetida à tensão alternada. Fonte: Appolari, 2019.

Os dados EI (espectroscopia de impedância) são comumente analisados ajustando-os a um modelo de circuito elétrico equivalente. A maioria dos elementos do circuito no modelo são elementos elétricos comuns, como resistores, dos elementos do circuito em combinações em paralelo e em série, capacitores e indutores. Para serem úteis, os elementos do modelo devem ter uma base na eletroquímica física do sistema (WAGNER, 2011). Como exemplo para o gráfico da Figura 28, utilizou-se do circuito equivalente da Figura 29..

A soma de impedância é da mesma forma que a soma de resistência, logo a impedância de um circuito RC é dado por (SUAREZ, 2019):

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \rightarrow Z = \frac{Z_R Z_C}{Z_R + Z_C} \quad (23)$$

sendo que Z_C e Z_R são dados por:

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (24)$$

$$Z_R = R \quad (25)$$

Com essas duas equações encontra-se:

$$Z = \frac{R \frac{1}{j\omega C}}{R + \frac{1}{j\omega C}} = \frac{R - j\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (26)$$

Sendo $R = R_p$ e $C = C_p$ parâmetros obtidos a partir de um circuito em paralelo. A expressão pode ser decomposta em termos das impedâncias real e imaginária:

$$\Re(Z) = x = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} = R_s \quad (27)$$

$$\Im(Z) = y = \frac{-\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} = \frac{-1}{\omega C_s} \quad (28)$$

Sendo R_s e C_s encontrados em um gráfico de Nyquist como $R_s = Z'$ e $C_s = -1/\omega Z''$ (MACDONALD; BARSOUKOV, 2018).

A partir da capacitância C é possível obter-se a constante dielétrica ϵ do material pela equação:

$$\epsilon = \frac{C}{\epsilon_0 A} \quad (29)$$

Sendo A a área do eletrodo do material e ϵ_0 a constante dielétrica do ar ($8,854 \cdot 10^{-14}$ F/cm).

Um resumo da metodologia, não necessariamente na ordem utilizada foi expresso na Figura 30.



Figura 30: Fluxograma da metodologia de preparação das amostras

TERCEIRO CAPÍTULO - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 Ensaio de densidade a verde

Os resultados obtidos no ensaio foram:

Tabela 3: Resultados do estudo de densidade a verde. Fonte: autor.

Força aplicada na prensa hidráulica (kN)	Densidade (g/cm ³)
3,267	2,938
6,533	3,174
9,81	3,701
12,263	3,786

Analisando a Tabela 3, observa-se que com a aplicação da força de 12,263 kN na prensa hidráulica resultou em uma densidade de 3.786 g/cm³ para a amostra, a qual representa ligeiramente mais da metade da densidade final (6.40 g/cm³). Durante esse procedimento, facilitamos a união mecânica das partículas, permitindo que se aproximem ao máximo possível..

Após a serem densificadas, as amostras ficaram com o seguinte aspecto:

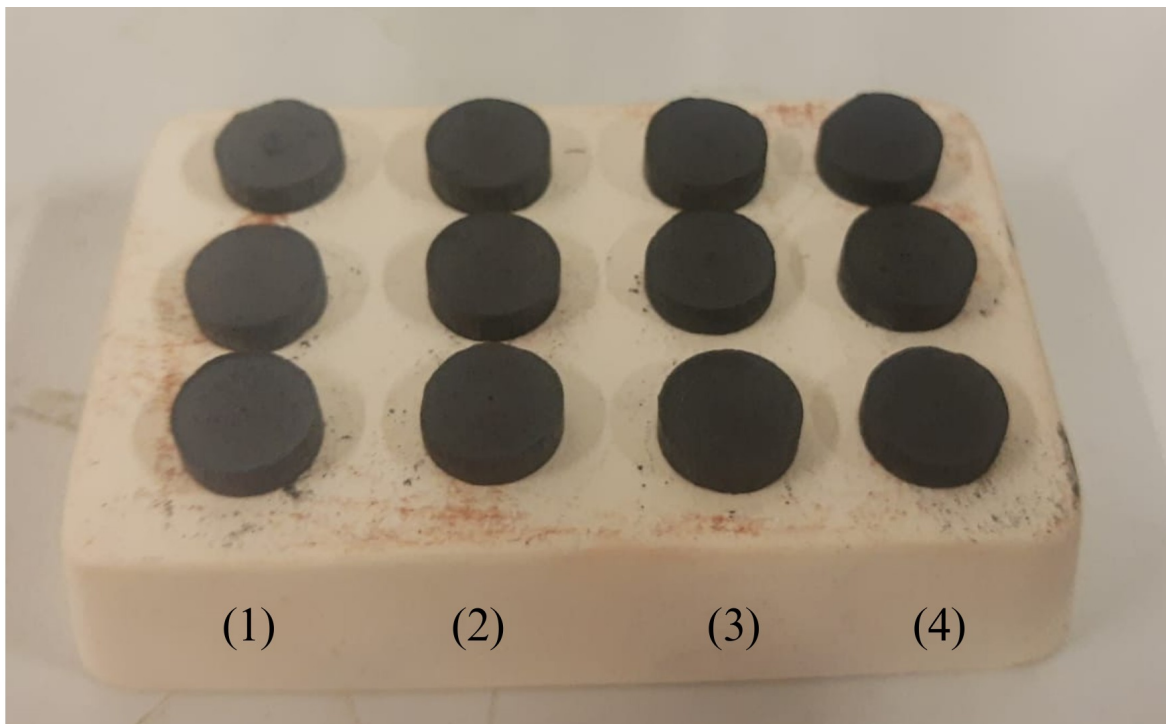


Figura 31: Amostras logo após serem densificadas. (1) 0% Fe; (2) 1% de Fe; (3) 3% de Fe; (4) 5% Fe

Repara-se que conforme a dopagem com Fe aumenta, as amostras tornam-se progressivamente mais escuras.

3.2 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

A Figuras 32 apresentam micrografias de MEV do sistema sinterizado na ampliação de 20KX; as demais ampliações encontram-se no anexo A. A partir das imagens foi realizado as medidas de área dos grãos(Figura 33), tamanho de dos grãos (Figura 34) e comprimento das lâminas (Figura 35). Os principais resultados foram compilados na Tabela 4.

Analisando as micrografias da Figura 32, nota-se que as amostras apresentaram alta porosidade, explicada pelo curto tempo de sinterização de apenas 2 horas. Essa duração é significativamente menor em comparação com outros trabalhos, nos quais o tempo de sinterização é muito maior, aproximadamente acima de 50 horas como no trabalho de Tampieri(TAMPIERI *et al.*, 2000). Além disso, observa-se que os poros acabam sendo menores a medida que o Fe^{3+} aumenta, o que é pode ser associado a diminuição da temperatura de sinterização necessária para obter um sistema denso, em outras palavras, a presença de Fe^{3+} gera um aumento na energia permitindo a

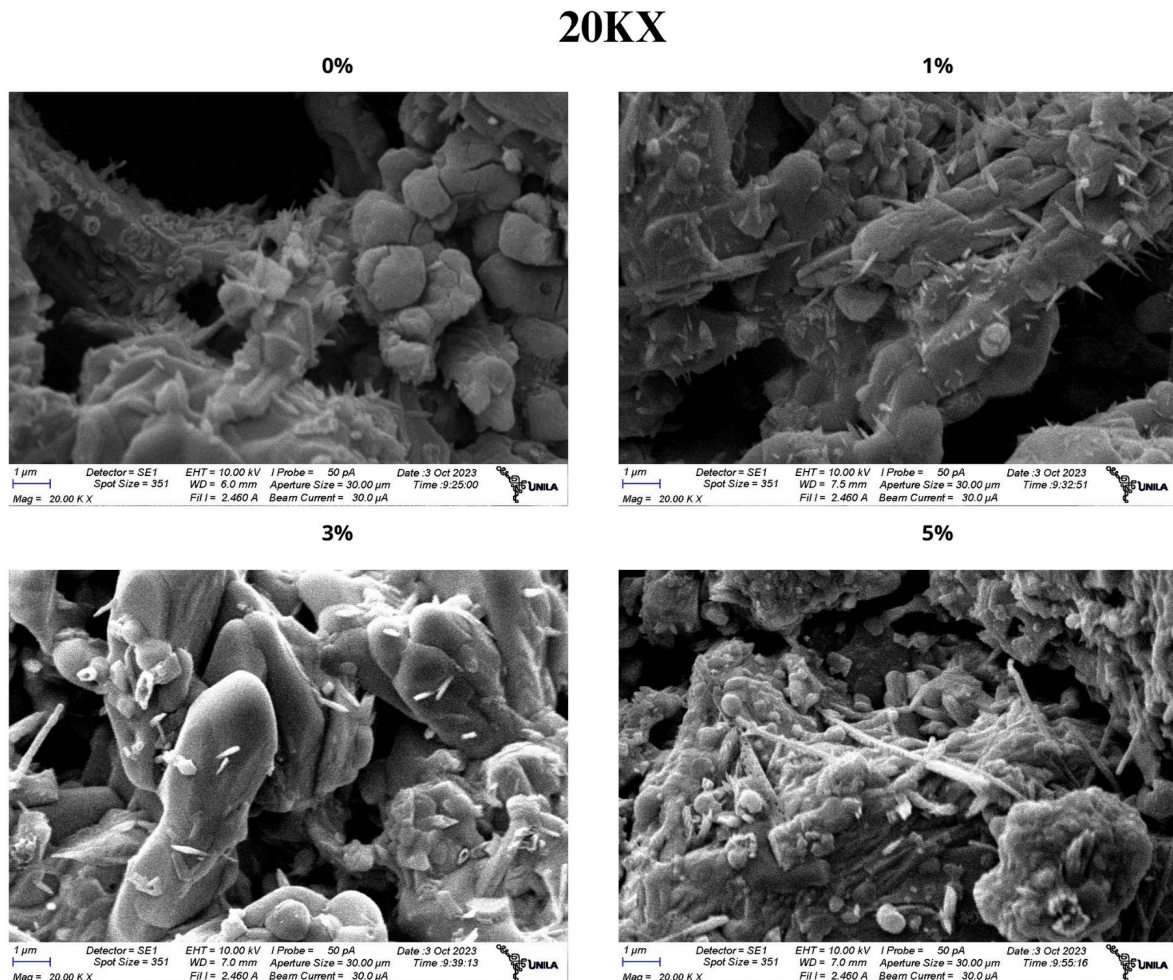


Figura 32: Micrografias de MEV dos sistemas BSCCO dopadas com 0% de Fe, 1% de Fe, 3% de Fe e 5% de Fe na ampliação de 20KX.

difusão das partículas, o que favorece a coalescência das mesmas.

Nas micrografias pode ser observado também dois tipos de grão, grãos arredondados, e grãos laminares. A análise de suas áreas e comprimentos mostraram tamanhos variados apresentados na Tabela 4. Podendo-se observar que mesmo existindo uma distribuição de grãos com diferentes áreas, como apresentado na Figura 33 e com tamanhos apresentados na Figura 34 para os grãos arredondados, e Figura 35 para os grãos laminares, há um aumento no tamanho médio nos dois tipos de morfologia, devido ao aumento da energia no sistema, permitindo a difusão das partículas.

Também entendendo que por se tratar de elétrons secundários, é fácil observar que os grãos com característica laminar, são mais brilhantes, o que explica que há maior acumulo de elétrons quando comparados com os grãos arredondados, o que deixa em evidencia uma característica semicondutora, na granulometria dos sistemas, entendendo que os grãos mais brilhantes são mais isolantes que aqueles que tem uma tonalidade mais escura.

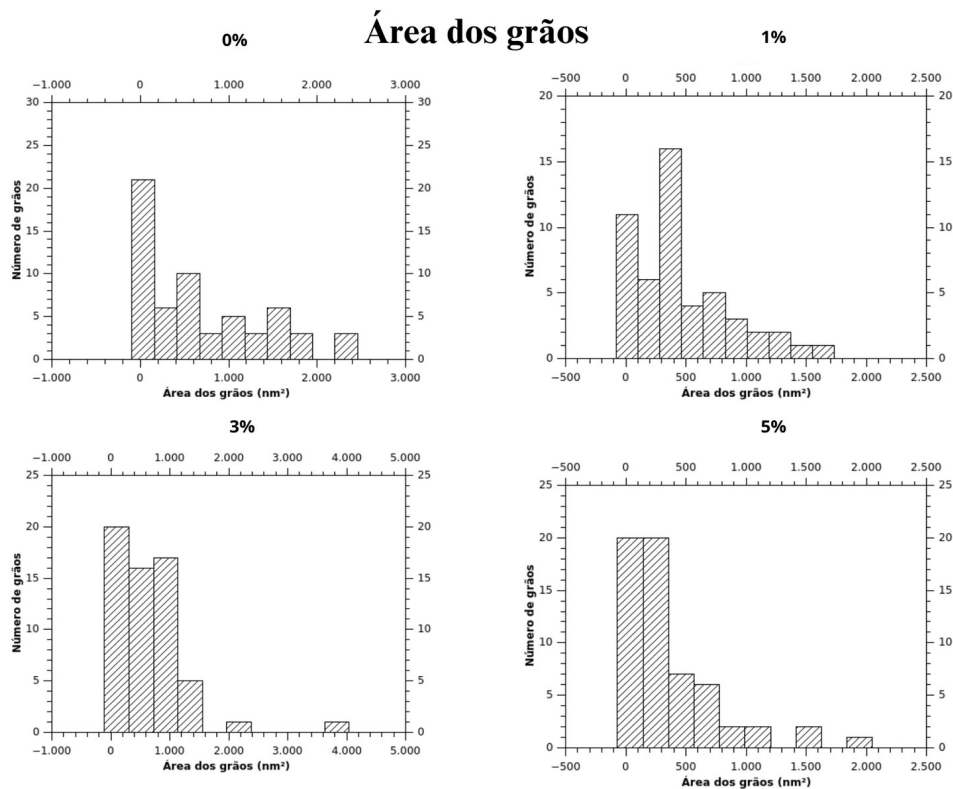


Figura 33: Áreas dos grãos obtidas a partir das micrografias do MEV para as dopagens de 0% de Fe, 1% de Fe, 3% de Fe e 5% de Fe.

Comprimento dos grãos

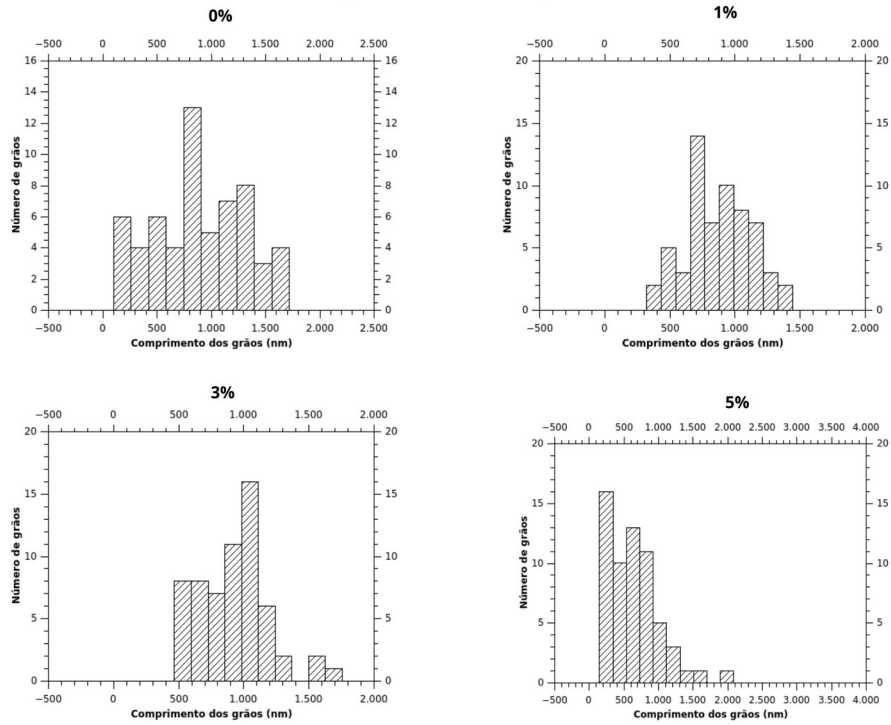


Figura 34: Comprimento dos grãos obtidas a partir das micrografias do MEV para as dopagens de 0% de Fe, 1% de Fe, 3% de Fe e 5% de Fe.

Comprimento das lâminas

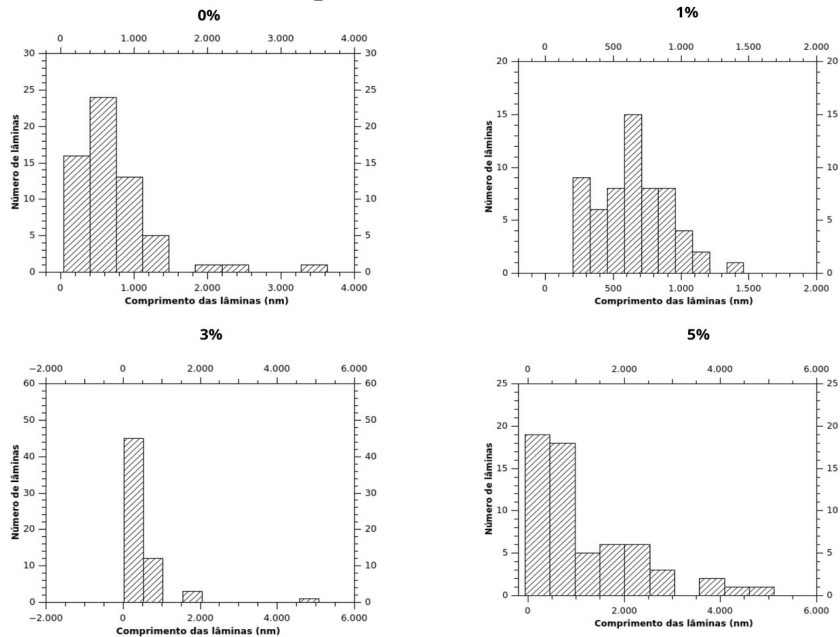


Figura 35: Comprimento das lâminas obtidas a partir das micrografias do MEV para as dopagens de 0% de Fe, 1% de Fe, 3% de Fe e 5% de Fe.

Tabela 4: Resumo dos resultados obtidos a partir do MEV.

Amostras (% Fe)	Morfologia	Forest Angle médio	Desvio médio (Sd)	comprimento médio (um)	Desvio médio (Sd)	Area (um) ²	Desvio médio
0	Grão	94.824	48.232	1.015	0.439	0.789	0.679
	Lâminas	100.388	49.574	0.817	0.464	x	x
1	Grão	80.823	49.029	0.702	0.297	0.511	0.415
	Lâminas	101.947	46.473	0.689	0.261	x	x
3	Grão	86.696	52.092	0.909	0.366	0.784	0.672
	Lâminas	75.417	57.521	0.749	0.558	x	x
5	Grão	98.580	50.996	0.597	0.29	0.379	0.326
	Lâminas	95.005	49.085	1.419	1.403	x	x

3.3 Difractometria de raio x

A Figura 36 apresenta a difratometria de raio x dos sistemas cerâmicos baseados em Bi-2223 com adição de Fe³⁺ após a sinterização. Nestes pode-se observar a obtenção de compostos cerâmicos para todas as composições. Na amostra com x = 0% de Fe³⁺, a difratometria de raio x mostrou coexistência de 4 fases, Bi₂Ca₂Sr₂Cu₃O_x, Bi₂Ca_{1.5}Sr_{1.5}Cu₂O₈, Bi₂Ca_{0.5}Sr_{3.5}O₇ e CuO.

Estes resultados permitem propor duas possíveis justificativas para explicar a presença destas fases. A primeira está relacionada à complexidade do sistema Bi-2223, conhecido por sua instabilidade durante a obtenção. A presença de elementos como Pb ou La podem ajudar a estabilizar a estrutura cristalina, conforme relatado na literatura (TAMPIERI et al., 2000). A segunda justificativa está associada ao tempo e temperatura de sinterização, que, quando

comparados com outros estudos, são relativamente curtos (2 horas) e baixos (entre 840°C e 890°C), respectivamente. Essas condições podem resultar na coexistência de múltiplas fases. Além disso sistemas com estrutura perovskita são sensíveis a pequenas alterações da temperatura, criando dissociação de reagentes de partida, e formação de fases etéreas.

Além disso, a adição de Fe^{3+} ao sistema, a cristalinidade do sistema começa a melhorar, isso referindo à largura dos picos o que pode estar relacionado com diminuição de poros que, em termos de estrutura, pode ser associado com amorfisidade, assim, com o crescimento das fases $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_8$ o que permite supor que o ferro sim influencia na estabilização destas fases. A aparição de fases como CaFe_3O_5 e Fe_2O_3 pode ser atribuído aos estágios intermediários no processo de sinterização, o qual seria mais fácil de explicar com auxílio de um diagrama de fases o qual não existe para este sistema, e que mesmo existindo, seria muito complexo de explicar já que se trata de um sistema quaternário. No entanto, esse nosso argumento resulta valido quando analisado o difratograma correspondente ao sistema com 3% de Fe^{3+} no qual as fases anteriormente mencionadas diminuem quando comparada com a amostra com em relação ao número de picos e intensidade, o qual é compensado 1% de Fe e somem na sua totalidade para a amostra com 5% de Fe. O anterior nos permite afirmar que o ferro estabiliza a estrutura(diminuição das fases secundárias) Bi-2223, ele entra no sistema de acordo com as regras de Hummel-Rotary, a substituição de íons é mais provável quando os raios iônicos são semelhantes. Nesse caso, o íon Cu^{2+} tem um raio iônico mais próximo ao do Fe^{3+} em comparação com os outros íons Bi^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , em relação à eletronegatividade e valência, o Fe^{3+} e o Cu^{2+} são compatíveis.

Finalmente, a partir dos DRX as fases $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ e $\text{Bi}_2\text{Ca}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cu}_2\text{O}_8$ que foram as que se estabilizaram, apresentaram estrutura ortorrômbica, a qual é apresentada na Figura 37, e na que se representam os respectivos clusters, entendendo que a introdução de Fe^{3+} na estrutura produz alteração em alguns dos cluster de Cu^{2+} (pirâmides com base quadrada) produz distorções na estrutura as quais são evidenciadas em pequenos deslocamentos para a direita entre os picos do difratograma, isso quando comparadas entre composições $x = 0, 1, 3$ e 5%. Contudo, será necessário para trabalhos futuros, realizar refinamento de estrutura por refinamento Rietveld, assim como outra série de técnicas estruturais como Raman, XPS entre outras, o que permitirá corroborar todas estas informações.

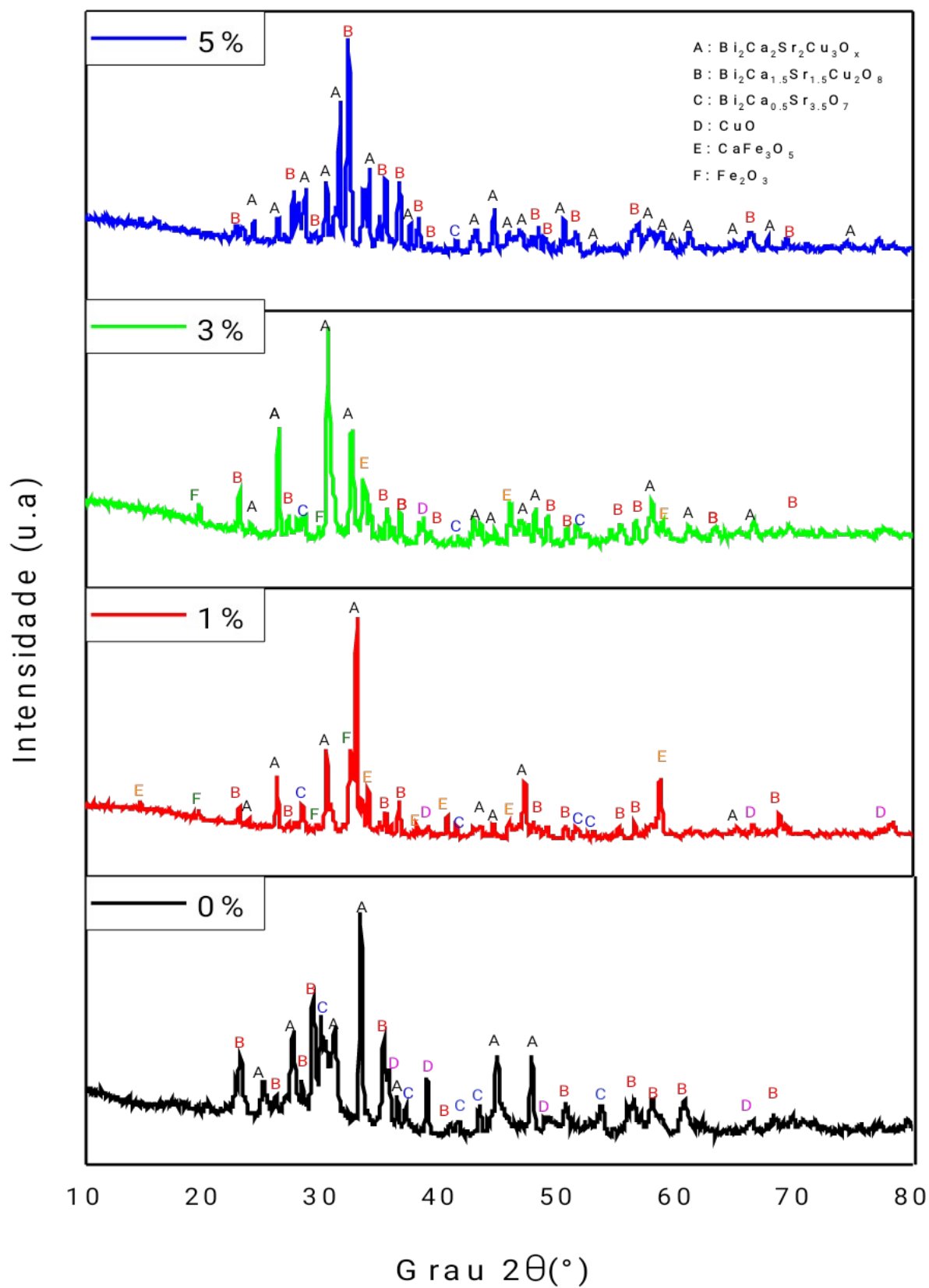


Figura 36: Difratoograma de Raios X para as amostras dopadas com 0%, 1%, 3% e 5% de Fe.

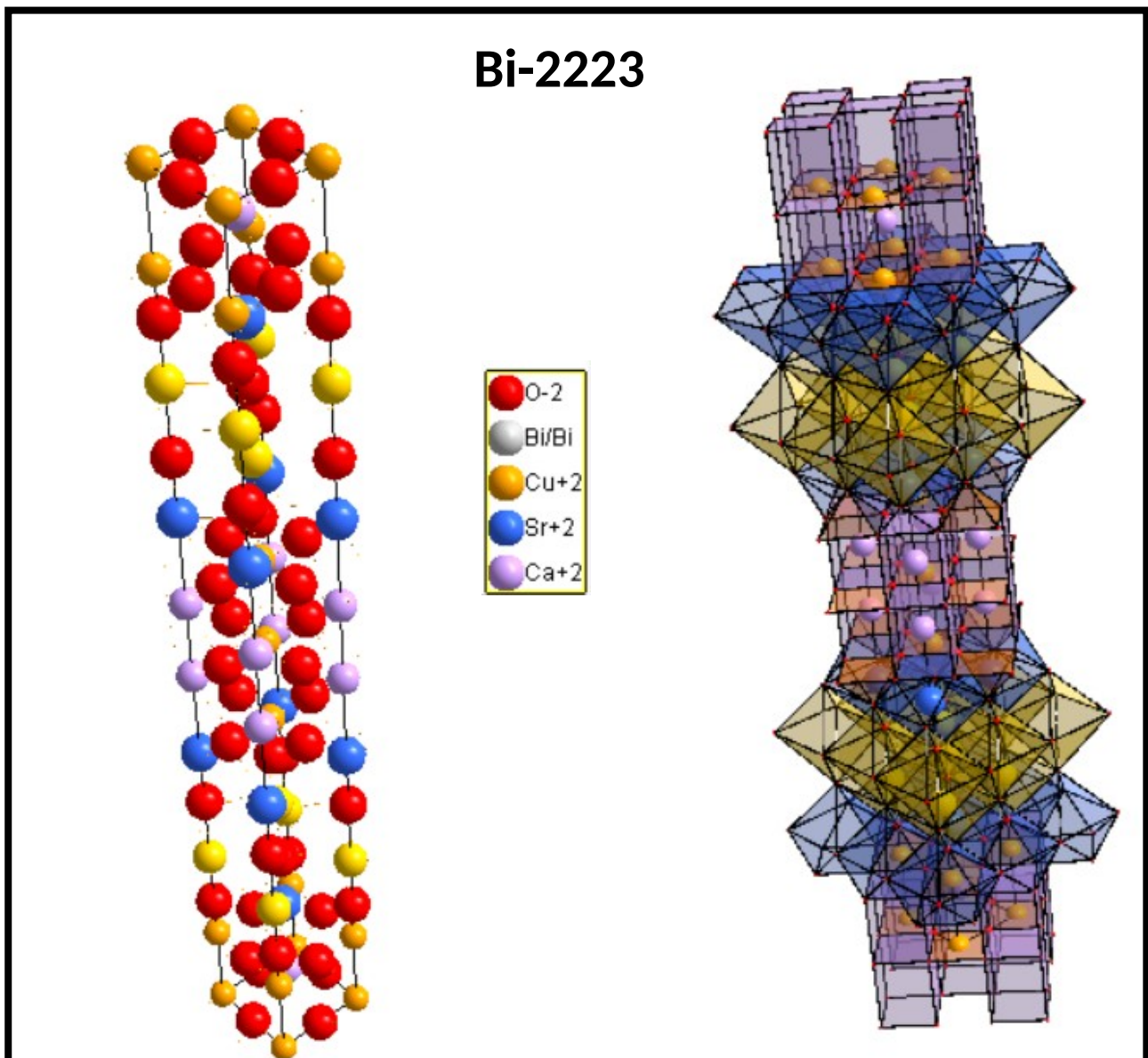


Figura 37: Estrutura cristalina do Bi-2223. Fonte: Autor.

3.4 Espectroscopia de impedância

A Figura 38 apresenta os gráficos de Nyquist das amostras sinterizadas, onde se nota a assimetria dos semicírculos, o que era de esperar, uma vez que um semicírculo apresenta a superposição de várias contribuições, incluindo aquelas dos eletrodos, dos grãos, dos contornos dos grãos e também das distintas fases existentes.

Na Figura 38, também pode ser observado que não existe um padrão em relação a resistência do sistema, já que como pode ser observado, o sistema com $x = 0\%$ de Fe, apresenta um semicírculo sem fechar o eixo x, o que indica que o sistema tem uma alta resistência, superior 10^4

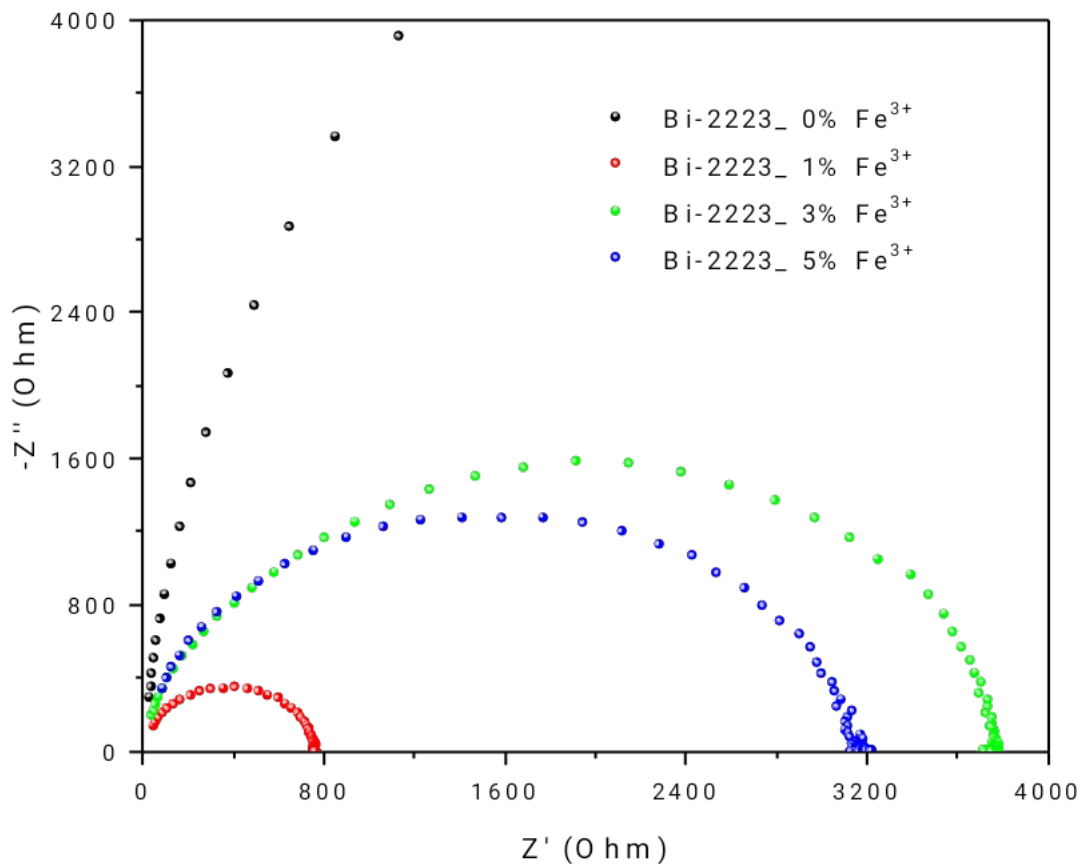
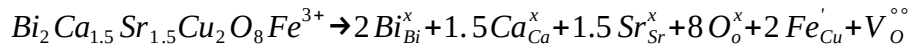
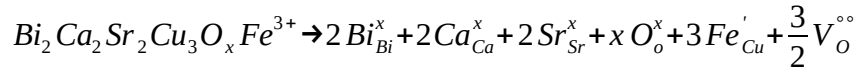


Figura 38: - Curvas de Z'' Vs. Z' das amostras dopadas com 0, 1, 3 e 5% de Fe. Fonte: Autor.

ohms indicando que a temperatura ambiente o material sem presença de Fe apresenta uma característica isolante o qual está relacionado indiscutivelmente com a presença de múltiplas fases como discutido previamente. A amostra com $x = 1\%$ de Fe, apresentou um sistema com baixa resistência aproximada 800 ohms, o que pode ser explicado pela presença da fase CuO, e um provável aumento da mesma quando comparado com a amostra $x = 0\%$, neste caso, mesmo com a coexistência de várias fases o material se mostra mais condutor porque há uma diminuição do poro como apresentando na microscopia eletrônica de varredura, permitindo os grãos ficarem mais próximos, permitindo os elétrons se movimentar mais facilmente. Já as amostras $x = 3\%$ e 5% apresentam um aumento na resistividade, sendo esta na ordem de 10^3 ohms, o que pode estar relacionado com a estabilização da fase Bi-2223 e a presença de vacâncias de oxigênio, as quais se aloca principalmente no contorno do grão e é devida a entrada de Fe^{3+} no lugar do Cu^{2+} como proposto nas notações de Kroger Vink apresentadas a continuação.



Na Figura 39, os gráficos de permissividade elétrica em relação à frequência revelam que, em baixas frequências, o material exibe um valor de permissividade relativamente elevado, ultrapassando 10^5 , sendo esse valor ampliado com a adição de Fe^{3+} . Contudo, à medida que a frequência aumenta, ocorre uma diminuição significativa, uma tendência associada à porosidade da amostra. Os poros atuam como descontinuidades na microestrutura, criando regiões onde a carga elétrica pode se acumular de forma diferente em comparação com o material sólido, resultando na redução da permissividade dielétrica.

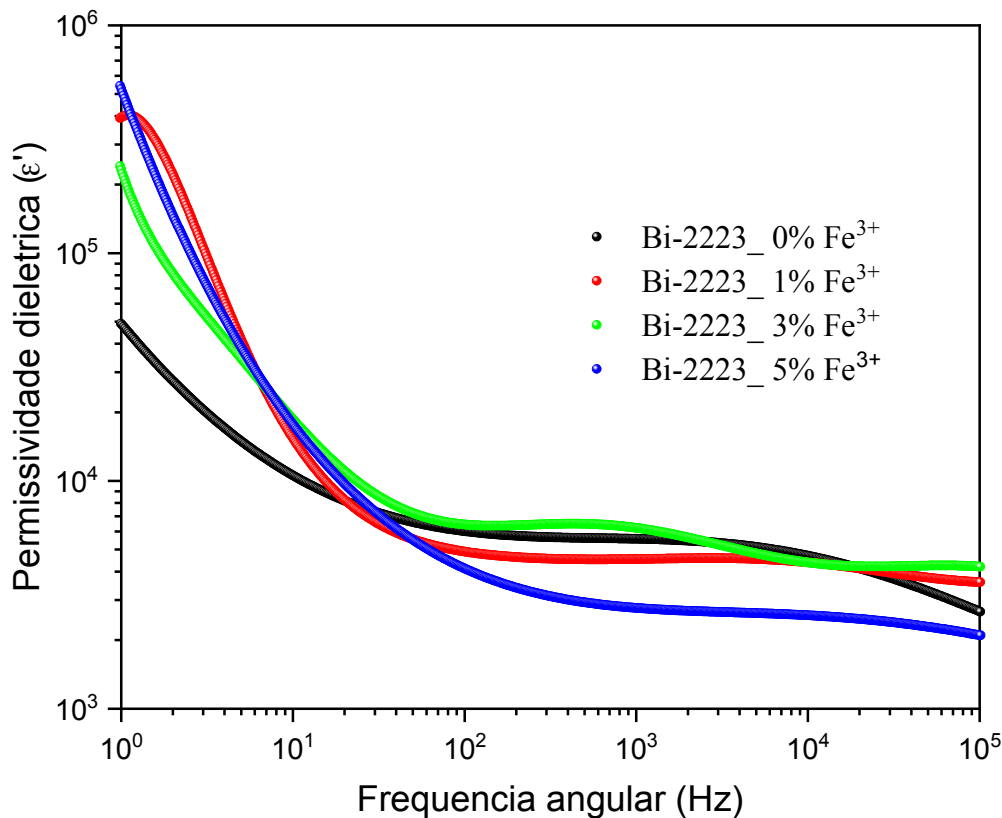


Figura 39: Gráfico de permissividade dielétrica Vs frequência angular para as amostras de 0,1 3 e 5%. Fonte: Autor.

Além disso, a combinação de diferentes fases resulta em uma resposta dielétrica complexa que levando a uma diminuição da permissividade a baixas frequências. No entanto, para frequências acima de 10^2 os diferentes sistemas apresentaram uma permissividade dielétrica mais constante,

para frequências até 10^6 o que coloca os sistemas como promissores para diferentes aplicações relacionadas com armazenamento de carga, isolamento elétrico, aplicações em alta frequência e sistemas com alta resistência elétrica e térmica como apresentado pelo gráfico de Nyquist.

CONCLUSÕES

Foram sintetizados pós e bulks cerâmicos á base de Sr-Bi-Ca-Cu-O dopados com ferro em 0%, 1%, 3% e 5% utilizando-se do método de reação em estado sólido com a temperatura de calcinação de 790° e 840° para a sinterização.

A partir da microscopia eletrônica de varredura, se observou principalmente grãos arredondados e laminares, sendo que os últimos aumentam de comprimento conforme aumenta-se a quantidade de ferro. Outra observação é que as amostras apresentam alta porosidade, devido, possivelmente, ao tempo de sinterização, e que estes poros vão diminuindo com o aumento da dopagem de Fe aumentando sua densidade.

Medidas de difração de raios-X foram realizadas após a calcinação e sinterização par observar a obtenção de compósitos cerâmicos para todas as composições. Nos sistemas foram encontradas a coexistência de 4 fases. Por outro lado pode-se observar que com a adição de Fe³⁺ ao sistema, a cristalinidade do sistema começa a melhorar, o que permite supor que o ferro influência na estabilização da fase 2223.

Da espectroscopia de impedância plotou-se gráficos de Nyquist e de permissividade elétrica para as amostras sinterizadas. A partir dos gráficos Nyquist observa-se que a o sistema não dopado apresenta resistência superior a 10⁴ Ohms, para x = 1% o sistema apresentou resistência aproximada de 800 ohms, e para x = 3 e 5% a resistência volta a aumentar para a ordem de 10³ Ohms. Com relação aos gráficos de permissividade elétrica, pode-se ver que para baixas frequências o material apresenta um valor de permissividade relativamente alto acima de 10⁵ o qual se faz maior com adição de Fe³⁺ no entanto com o aumento da frequência, há um decrescimento significativo, o qual esta relacionado à porosidade da amostra.

TRABALHOS FUTUROS

As propostas para trabalhos futuros são:

- Realizar a sinterização do sistema BSCCO dopado com ferro em tempos maiores, como 10, 20 e até 50 horas, e verificar as alterações em sua estrutura.
- Estudar as respostas supercondutoras deste sistema dopado com ferro.
- Realizar refinamento de estrutura por refinamento Rietveld, assim como outra série de técnicas estruturais como Raman, XPS.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, M. M.; ABASS, L. K.; SALMAN, U. Influences of sintering time on the TC of Bi 2-xCuxPb0.3Sr2Ca2Cu 3O10+ δ high temperature superconductors. **Energy Procedia**, [s. l.], v. 18, p. 215–224, 2012.
- ABDALA, M. R. W. S. **Ciência e engenharia de materiais 4**. [S. l.: s. n.], 2018.
- APPOLARI, D. A. M. Propriedades Elétricas e Estruturais de Materiais Cerâmicos à base de AZrO3- Bi(Zn1/2Ti1/2)O3, (A=Ca, Ba, Sr). [s. l.], 2019.
- BARSOUM, M. W. Fundamentals of ceramics. **Fundamentals of Ceramics**, [s. l.], p. 1–612, 2002.
- BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Super-conductivity: fundamentals and applications**. [S. l.: s. n.], 1992-. ISSN 0009-4978.v. 29
- CARDWELL, D. A.; GINLEY, D. S. Handbook of Superconducting Materials. **Handbook of Superconducting Materials**, [s. l.], v. I, 2003.
- CARVALHO, L. A. de; ANDRADE, A. R. de; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.
- COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. I. intermediate and final state diffusion models. **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 32, n. 5, p. 787–792, 1961.
- COSTA, M. B. S.; PAVÃO, A. C. Supercondutividade: Um século de desafios e superação. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [s. l.], v. 34, n. 2, 2012.
- F.A, G. PREPARAÇÃO DE SUPERCONDUTOR DE ALTA-Tc NO PREPARAÇÃO DE SUPERCONDUTOR DE ALTA-Tc NO. **Filipe Magalhães de Aguiar**, [s. l.], 2015.
- FRÖHLICH, H. Theory of the superconducting state. I. The ground state at the absolute zero of temperature. **Physical Review**, [s. l.], v. 79, n. 5, p. 845–856, 1950.
- GARNIER, V.; CAILLARD, R.; DESGARDIN, G. (Bi-Pb)2Sr2Ca2Cu2O10+ δ ceramic synthesized using a polymer matrix method. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 21, n. 9, p. 1139–1142, 2001.
- GOBBO, L. de A. Difração De Raios-X. **Livro**, [s. l.], p. 17–29, 2003.
- HAYASHI, K. Commercialization of Bi-2223 Superconducting Wires and Their Applications. [s. l.], p. 68–74, 2020.
- HONJO, S. *et al.* Electric Properties of a 66 kV 3-Core Superconducting. **Time**, [s. l.], v. 13, n. 2, p. 1952–1955, 2003.
- ISHIZUKA, M.; TANAKA, Y.; HASHIMOTO, T. Influences of Cu composition and sintering condition in Bi-2223 tapes using Ag-Cu alloy sheath doped with Ti, Zr or Hf. [s. l.], v. 290, p. 265–274, 1997.

J.M., K. RESISTIVIDADE ELETRICA DE CERAMICAS DE ALUMINA A TEMPERATURA AMBIENTE E A 600oC. **Japanese Society of Biofeedback Research**, [s. l.], v. 19, p. 709–715, 1992.

JR., C. P. P. *et al.* **Superconductivity**. 2. ed. [S. l.: s. n.], 2007-. ISSN 2252-3405.v. 1

KAO, K. C. **Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic process**. [S. l.: s. n.], 2004-. ISSN 1679-4508.

KHALIL, S. M. Enhancement of superconducting and mechanical properties in BSCCO with Pb additions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, [s. l.], v. 62, n. 3, p. 457–466, 2001.

LUIS, A. *et al.* Difração de Raios X Descoberta dos raios X. [s. l.],

MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, D. E. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications Third**. [S. l.: s. n.], 2018. *E-book*. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781119381860>.

MAEDA, H.; TANAKA, Y. F.; M. AND ASANO, T. A new high-Tc oxide superconductor without a rare earth element. [s. l.], v. 209, 1988.

MARGIANI, N. G. *et al.* Influence of B4C-doping and high-energy ball milling on phase formation and critical current density of (Bi,Pb)-2223 HTS. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, [s. l.], v. 548, n. February, p. 86–89, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2018.02.025>.

MICHEL, C. *et al.* Superconductivity in the B i-S r-C u-O System "Bi2Sr2Cu207 +, (copper 32= radiation). **Z. Phys. B-Condensed Matter**, [s. l.], v. 68, p. 421–423, 1987.

OWENS, F. J. .; POOLE JUNIOR, C. P. The new superconductors. **Contemporary Physics**, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 135–151, 1996.

PADAM, G. K. *et al.* Physica C : Superconductivity and its applications Enhanced critical current density (J c) and fractural strength of low and high Eu level doped bare bulk (Bi , Pb) -2223 rods for cryogenic applications. **Physica C: Superconductivity and its applications**, [s. l.], v. 562, n. April, p. 78–84, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.physc.2019.03.013>.

RODRIGUES, V. D. “ Efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema supercondutor BSCCO com elemento terra rara ”. [s. l.], 2011.

SATO, K. I.; KOBAYASHI, S. I.; NAKASHIMA, T. Present status and future perspective of bismuth-based high-temperature superconducting wires realizing application systems. **Japanese Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 51, n. 1, 2012.

SCHRIEFFER, J. R. Theory of super conductivity. **Theory of Superconductivity**, [s. l.], p. 1–332, 1957.

SOUZA, G. A. DE. Impressão direta na produção de filmes cerâmicos supercondutores e viabilidade do uso de camada tampão de CeO2 via rota Impressão direta na produção de filmes cerâmicos supercondutores e viabilidade do uso de camada tampão de CeO2 via rota. [s. l.], p. 140,

2018.

SUAREZ, J. A. C. Estudo dos sistemas cerâmicos multifuncionais $\text{CaCu}_3\text{xSr}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($x=0,00$; $0,15$; $0,30$ e $3,00$) na forma de pós, bulks e filmes finos. [s. l.], v. 12, p. 137, 2019.

SÝKOROVÁ, L. D.; SMRČKOVÁ, O.; JAKEŠ, V. Effect of doping on properties of Bi-based superconductors. **Physica Status Solidi C: Conferences**, [s. l.], v. 1, n. 7, p. 1952–1956, 2004.

TAMPIERI, A. *et al.* Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O (2223) superconductor prepared by improved sol-gel technique. **Journal of the European Ceramic Society**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 119–126, 2000.

V.D., C. Propriedades inter e intragranulares de amostras mesoscópicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ - Preparadas por síntese química. 2010. [s. l.], 2010.

W. DAVID KINGERY; RAHMAWATI, A. Y.; BIRNIE, D. P. **Physical Ceramics Principles for Ceramic Science and Engineering**. [S. l.: s. n.], 1996.

WAGNER, N. Electrochemical impedance spectroscopy. **PEM Fuel Cell Diagnostic Tools**, [s. l.], n. 1, p. 37–70, 2011.

APÊNDICES

APÊNDICE A – MICROGRAFIAS

10KX

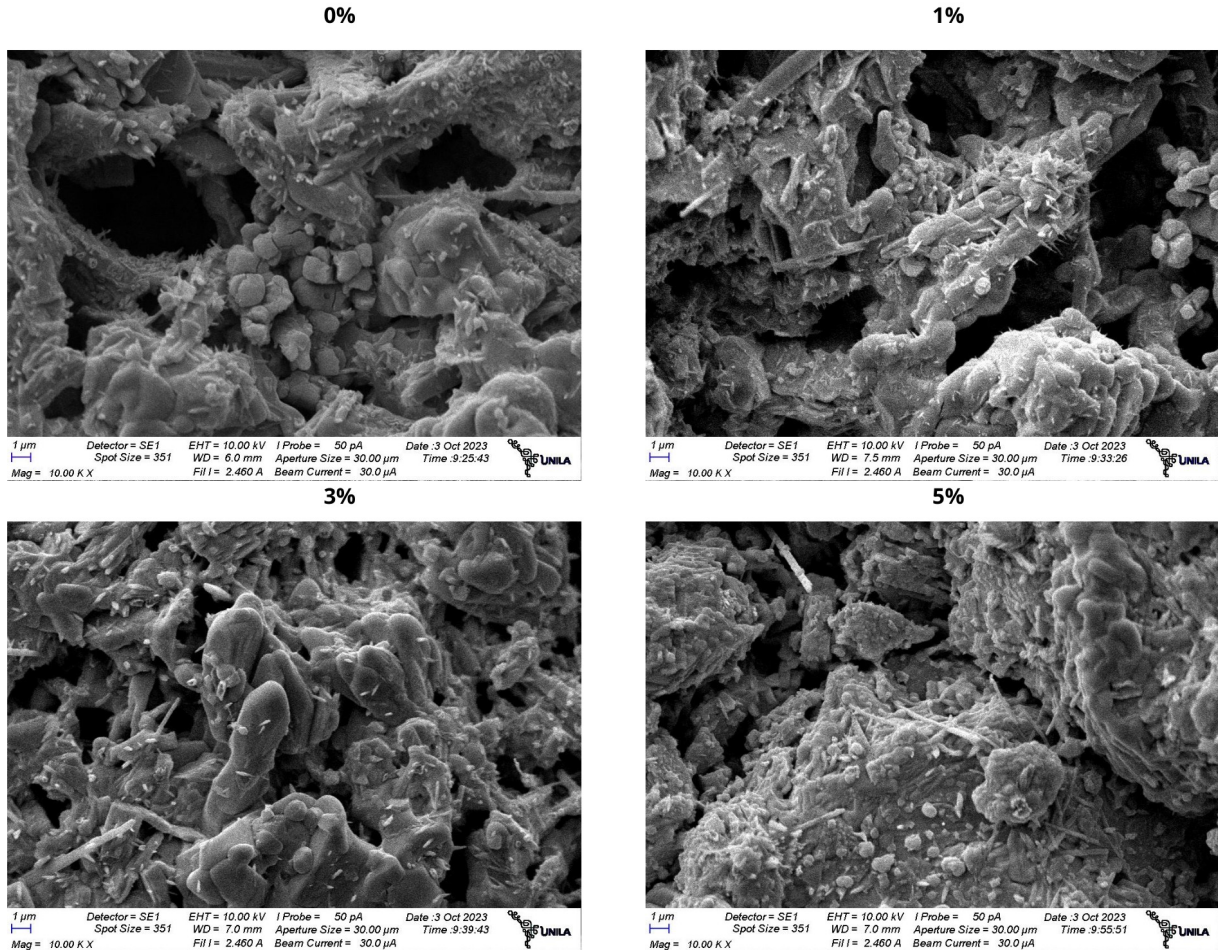


Figura 40: Micrografias de MEV-FEG dos sistemas BSCCO dopadas com 0% de Fe, 1% de Fe, 3% de Fe e 5% de Fe na ampliação de 10KX.

5KX

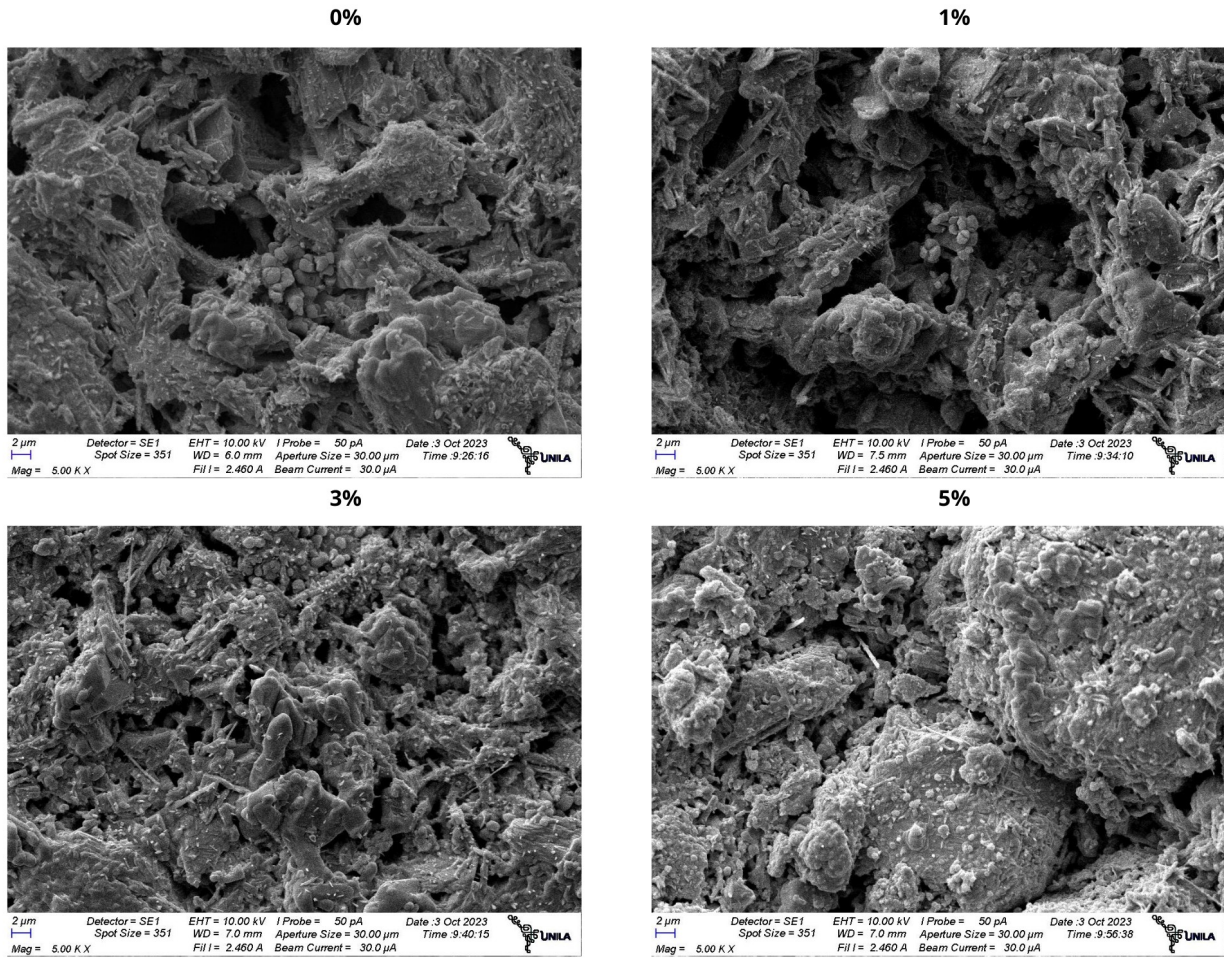


Figura 41: Micrografias de MEV-FEG dos sistemas BSCCO dopadas com 0% de Fe, 1% de Fe, 3% de Fe e 5% de Fe na ampliação de 5KX.