

# EFEITOS DA DOPAGEM COM LA NAS PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS, ELÉTRICAS E MORFOLÓGICAS DO SISTEMA SUPERCONDUTOR BSCCO<sup>1</sup>

Vivian Delmute Rodrigues<sup>2</sup>  
Gisele Aparecida de Souza<sup>2</sup>  
Regiane Godoy de Lima<sup>3</sup>  
Claudio Luiz Carvalho<sup>4</sup>  
Rafael Zadorosny<sup>5</sup>

## Resumo

Após quase três décadas de seu descobrimento, o sistema supercondutor BSCCO continua sendo um dos supercondutores de alta temperatura crítica mais estudados. Atualmente é bastante empregado no estudo e produção de fios e fitas supercondutoras que poderão possibilitar avanços importantes para a sua aplicação em vários setores científico-tecnológicos, porém o fenômeno de supercondução nestes materiais ainda é mal compreendido. Assim, alguns estudos estão voltados às análises dos efeitos de processos de dopagem ou substituições nas propriedades de tais materiais. O presente trabalho teve por objetivo estudar o sistema BSCCO, com fórmula estequiométrica  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  dopado com o elemento terra rara lantânio (La), em concentrações estequiométricas de  $x=0; 0,5$  e  $1,0$ . As amostras foram preparadas baseando-se no método de Pechini e submetidas a vários tratamentos térmicos, após os quais, foram preparadas pastilhas. Estas, por sua vez, foram submetidas a novos tratamentos térmicos. Para as caracterizações: estrutural, morfológica, química e elétrica das amostras, foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X e medidas de transporte elétrico, respectivamente. Os resultados mostraram que, com o aumento da concentração de La todas as propriedades ora citadas, sofreram degradações.

**Palavras-chave:** Dopagem; BSCCO; Propriedades; Síntese.

## EFFECTS OF THE LA DOPING ON THE ELECTRICAL, MICROSTRUCTURE AND SUPERCONDUCTING PROPERTIES OF THE BSCCO SUPERCONDUCTING SYSTEM

### Abstract

After almost three decades of its discovery, the BSCCO superconducting system remains one of the most studied high- critical temperature superconductors. Currently it is much used in the study and production of superconducting wires and tapes which can enable important advances and their application in various scientific and technological sectors. However, the superconducting phenomenon in these materials is still poorly understood. Thus, some studies focus on the analysis of the effects of the doping or substitution processes in the properties of such materials. The objective of the present work is the study of the BSCCO system with stoichiometric formula  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  doped with the rare earth element lanthanum (La), in stoichiometric concentrations of  $x=0, 0.5$  and  $1.0$ . The samples were prepared based on the Pechini's method and submitted to several thermal treatments and, after that, and it was prepared pellets. These, in turn were submitted to new thermal treatments. In order to characterize the samples we used the techniques of X-ray diffraction, electrical transport, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy, for structural, electrical and morphological analysis, respectively. The results show that as increasing of the concentration of La, all the properties herein cited suffered degradation.

**Key words:** Doping; BSCCO; Properties; Synthesis.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68<sup>o</sup> Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Mestre em Ciência dos Materiais, Doutoranda em Ciência de Materiais, Unesp, FEIS, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Licenciatura em Física, Mestranda em Ciência dos Materiais, Unesp, FEIS, SP, Brasil.

<sup>4</sup> Doutor em Química, Professor Adjunto, Unesp, FEIS, SP, Brasil.

<sup>5</sup> Doutor, Professor Assistente Doutor, Unesp, FEIS, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Em 1986, Georg Bednorz e K. Alexander Müller estudando óxidos do sistema  $Ba_xLa_{5-x}CuO_{5(3-y)}$  descobriram que, em determinada concentração, este óxido apresentava transição para o estado supercondutor em temperatura superior a prevista pela teoria BCS, teoria na qual explicava de maneira satisfatória a supercondutividade dos materiais conhecidos até então, como a maioria dos elementos e ligas metálicas.<sup>(1-3)</sup> Devido a importância dessa descoberta estes cientistas foram laureados com o prêmio Nobel em 1987. Assim, iniciou-se vários estudos que resultaram na síntese de diversos outros sistemas supercondutores de alta temperatura crítica (HTS), como o  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBCO) com  $T_C \sim 92K$ , o  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$  (BSCCO) com  $T_C$  variando entre 7K e 120K, o  $Tl_1Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$  com  $T_C$  entre 25K e 122K e o  $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$  com  $T_C$  de até 168K.<sup>(1-3)</sup> Tais descobertas vieram principalmente do estudo da substituição ou inserção de vários elementos na estrutura de outros materiais, como foi o caso do sistema YBCO em 1987, por C. W. Chu e do sistema BSCCO por Maeda e colaboradores em 1988.<sup>(1-3)</sup>

Do ponto de vista prático, as características mais atraentes desses materiais são suas altas densidades de corrente e a capacidade de suportarem altos campos magnéticos. Os HTS mais estudados visando futuras aplicações são o YBCO e o BSCCO. Apesar de possuírem  $T_C$  menores que os sistemas baseados em Tl e Hg, eles apresentam maior facilidade de síntese, não requerem processos sofisticados como aplicações de altas pressões e nem necessitam de compostos voláteis e tóxicos para a sua produção.<sup>(2,4,5)</sup>

Neste trabalho, estudamos o efeito da dopagem com La nas propriedades estruturais, morfológicas, elétricas e de supercondução do sistema BSCCO, com fórmula estequiométrica  $Bi_{1,6}Pb_{0,4}Sr_{2-x}La_xCa_2Cu_3O_{10+\delta}$  onde  $x = 0; 0,5$  e  $1,0$ .

O sistema BSCCO é um óxido constituído de Bi-Sr-Ca-Cu-O, um dos primeiros óxidos supercondutores descobertos sem a presença de terra rara em sua composição. Este sistema apresenta quatro fases supercondutoras que estão associadas ao número de planos de  $CuO_2$ ,  $n$ , na sua estrutura cristalina, com fórmula geral dada por  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ . A maior parte dos estudos sobre esse sistema são referentes a fase  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  (Bi-2212), que apresenta  $T_C$  em torno de 75K e 94K, porém, a fase de mais alta  $T_C$  é a fase  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$  (Bi-2223) a qual pode variar entre 100K e 120K.<sup>(1,2)</sup> Apesar de possuir alta  $T_C$ , esta fase apresenta grandes dificuldades de obtenção devido a sua instabilidade de fase. Uma das formas encontradas para amenizar tal dificuldade foi por meio da dopagem com Pb, em pequenas concentrações, nos sítios de Bi, resultando em uma melhor estabilização da fase. Essa dopagem alivia as tensões internas da estrutura do material, além de aumentar a concentração de buracos nos planos de condução.<sup>(5,6)</sup>

Estudos sobre dopagem em sistemas supercondutores de alta  $T_C$  são importantes, pois acredita-se que seja uma das melhores formas para se tentar entender o fenômeno de supercondução nesses materiais, além de possibilitar melhorias em suas propriedades.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras foram preparadas baseando-se no método de Pechini. Neste método, há a formação de quelatos na dissolução de carbonatos ou nitratos metálicos. Usamos então, os compostos químicos  $Bi_2CO_5$ ,  $SrCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $CuCO_3.Cu(OH)_2$ ,  $2PbCO_3.Pb(OH)_2$  e  $La_2O_3$  (Synth e Vetec), que foram diluídos em um ácido

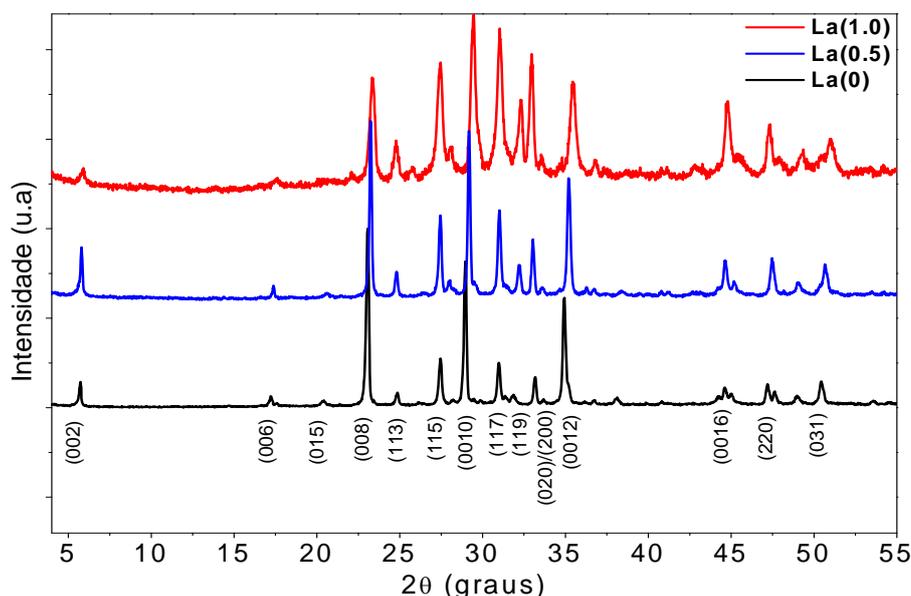
hidrocarboxílico, neste caso o ácido cítrico (Vetec), numa proporção de 3:1 mol de metal, com a adição subsequente de um poliol, o etilenoglicol (Vetec), na proporção de 3:2 mol de ácido cítrico com o objetivo de se ter uma melhor distribuição dos cátions na estrutura polimérica, mantendo-se, então, em aquecimento entre 80°C e 90°C formando, por fim, uma resina polimérica.<sup>(7)</sup>

A resina polimérica foi levada a tratamentos térmicos em 200°C/10h, 400°C/6h, 600°C/6h, 800°C/6h e 810°C/68h, o que resultou em um pó que foi macerado após cada intervalo citado. Foi separada uma massa de (1,2000±0,0001)g do pó obtido o qual foi compactada em uma prensa hidráulica da Bovenau modelo P15ST, com uma pressão de 509,0kgf/cm<sup>2</sup> (49,9Mpa). As pastilhas foram, então, sinterizadas a 810°C/68h e, em seguida a 845°C/68h. As amostras foram classificadas de acordo com a concentração do elemento dopante, La, tal que La(0) refere-se a x=0, La(0.5) a x=0,5 e La(1.0) a x=1,0.

Para a caracterização das amostras foram utilizadas as técnicas de difratometria de raios-X, transporte elétrico com critério 1μV/cm operando em 77K, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), para análise estrutural, elétrica, morfológica e química, respectivamente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As medidas de Difratometria de Raios-X foram realizadas em um difratômetro da Shimadzu XRD-6000. Os difratogramas obtidos foram analisados usando o programa X'Pert HighScore, da Philips Analytical B.V., 2001.

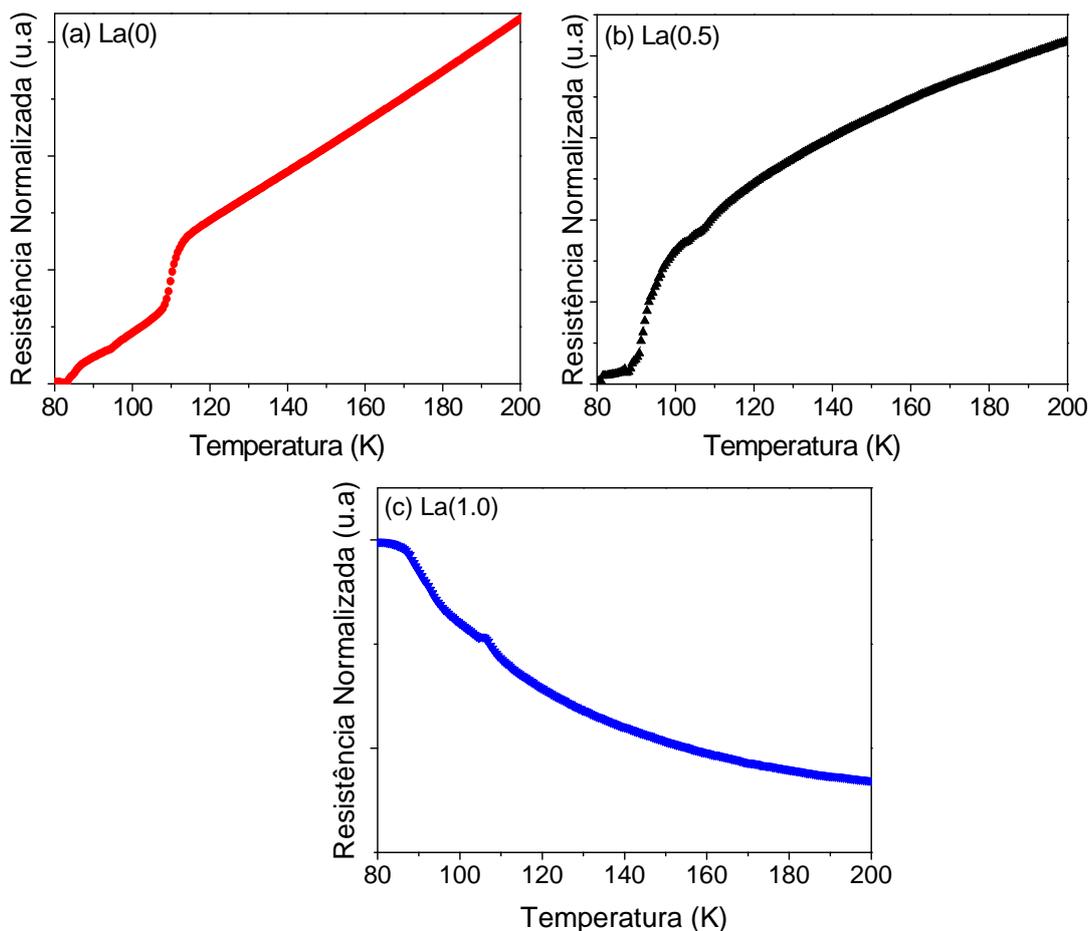


**Figura 1.** Difratogramas de Raios-X das amostras La(0), La(0.5) e La(1.0). Os difratogramas mostraram a presença das fases Bi-2212 e Bi-2223, não observando mudanças significativas nas características dos picos para a amostra La(0.5) quando comparada a amostra não dopada La(0). Para a amostra La(1.0), observou-se mudanças relacionadas ao alargamento dos picos quando comparada com a La(0).

Na Figura 1, são mostradas as comparações entre os difratogramas das amostras La(0), La(0.5) e La(1.0). Observamos a formação da fase Bi-2212 e Bi-2223 em todos os picos analisados, com sobreposição dos picos característicos de ambas as fases. Notamos, também, a diminuição de subprodutos indesejados resultantes da síntese deste material. O difratograma da La(0.5) não apontou nenhuma mudança

significativa quando comparado com a amostra padrão, não dopada, La(0), o que sugere que o elemento dopante La pode estar ocupando os sítios de Sr. Para La(1.0), o difratograma não mostrou mudanças significativas nas posições dos picos, porém, ocorreu o alargamento de todos os picos observados quando comparados com as outras duas amostras.

A Figura 2 mostra as curvas de resistência elétrica em função da temperatura, RxT, obtidas pelo método de quatro pontas dc. Notamos que La(0) e La(0.5), apresentaram comportamento supercondutor, como pode ser verificado nas Figuras 2a e 2b, respectivamente.



**Figura 2.** Gráfico de RxT para a amostra (a) La(0), a amostra apresenta comportamento supercondutor com  $T_C$  de 109,8K, 95,0K e 83,2K. (b) La(0.5). A amostra apresenta comportamento supercondutor com  $T_C$  de 106,1K, 87,9K. (c) La(1.0). A amostra apresenta comportamento semicondutor.

Verificamos as transições em La(0) nas temperaturas de 109,8K, que está relacionada a fase Bi-2223, e ainda em 95,0K e 83,2K, que estão relacionadas a fase Bi-2212. Assumimos aqui a temperatura de offset,  $T_{\text{Coffset}}$ , a temperatura em que a resistência elétrica do material vai a aproximadamente zero.

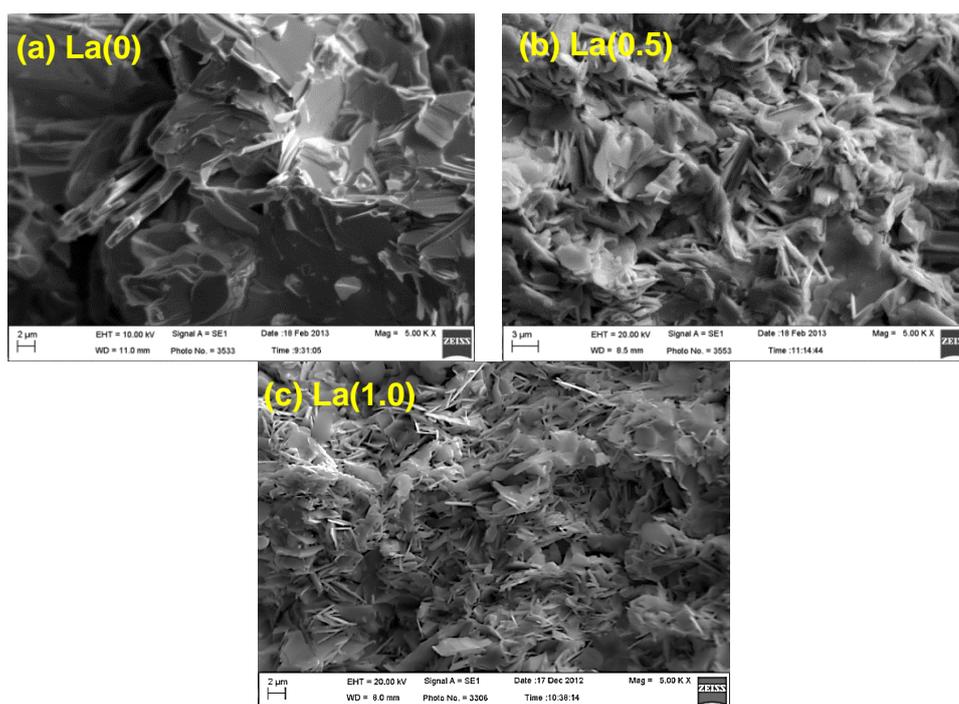
Outra informação importante extraída de gráficos RxT pode ser obtida da análise comparativa da largura de transição para o estado de supercondução ( $\Delta T$ ) entre as amostras produzidas. Ela pode fornecer informações do quão rápido o material entra para o estado de supercondução, o que está diretamente relacionado à pureza e homogeneidade da amostra, ou seja, quanto mais estreita for a transição, melhor. Assim, esta largura de transição foi determinada como a diferença das temperaturas

de onset e offset,  $\Delta T = T_{\text{Conset}} - T_{\text{Coffset}}$ . Para a amostra La(0),  $\Delta T \sim 8,9\text{K}$  associada à fase Bi-2223 e de  $\Delta T \sim 11,2\text{K}$  associada a fase Bi-2212, como pode ser observado na Figura 2.

Para La(0.5), as temperaturas críticas foram de 106,1K e 87,9K, que estão associadas às fases Bi-2223 e Bi-2212, respectivamente. A  $\Delta T$  para La(0.5) foi de aproximadamente 21,0K. Assim, podemos observar uma diminuição da  $T_C$  para a amostra La(0.5), tanto para as temperaturas associadas à fase Bi-2212 quanto para a fase Bi-2223. Notamos também que existe um aumento na largura de transição, para a amostra supercondutora La(0.5) quando comparada à La(0).

Na Figura 2c, observamos que La(1.0) não é supercondutora na faixa de temperaturas estudada, apresentando um comportamento semicondutor. Ou seja, o aumento da concentração de dopante acarreta uma alteração das propriedades elétricas do material. Essa degradação é tal que, para concentrações  $0,5 \leq x \leq 1,0$  o material deixa de ser supercondutor devido a substituição dos íons bivalentes de  $\text{Sr}^{2+}$  por íons trivalentes  $\text{La}^{3+}$  alterando, assim, a quantidade de portadores de cargas nos planos de  $\text{CuO}_2$ , os quais acredita-se, que sejam os responsáveis pelo processo de supercondução nesses materiais.<sup>(8-10)</sup>

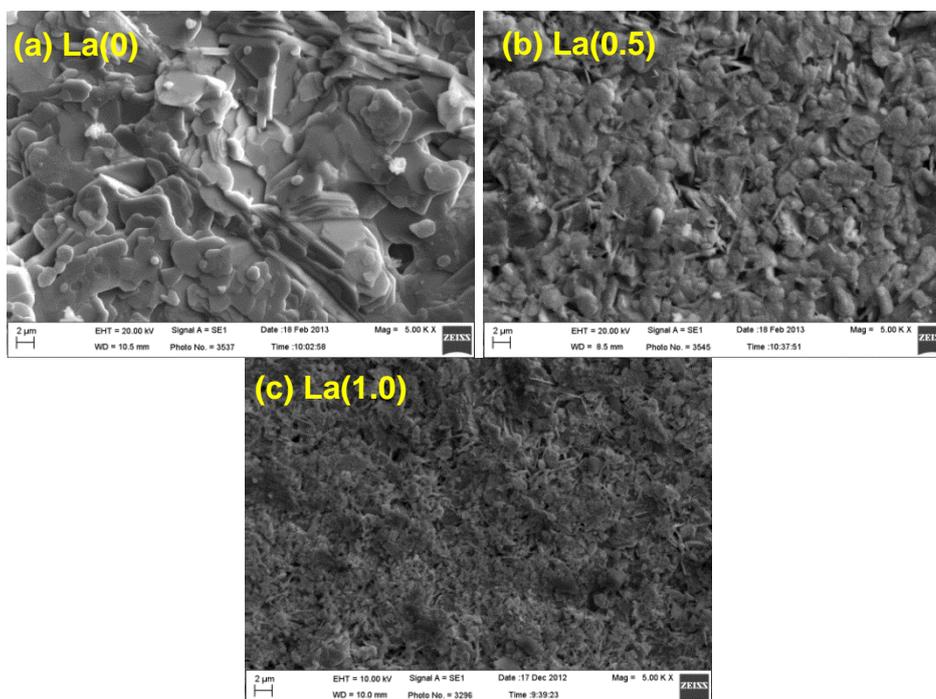
As imagens de MEV para La(0), La(0.5) e La(1.0) são apresentadas na Figura 3. As imagens foram obtidas em uma região transversal à uma fratura proposadamente feita nas amostras.



**Figura 3.** Micrografias de MEV da região transversal (região de fratura) das amostras (a)La(0), (b)La(0.5) e (c) La(1.0). Observamos a presença de grãos em placas que são característicos do sistema BSCCO. Com o aumento da concentração de dopante o tamanho dos grãos diminui.

Na Figura 3a observamos a presença de placas, que são características do BSCCO, com dimensões superiores a  $34,0 \times 26,4\mu\text{m}^2$ . Para La(0.5) notamos a presença de grãos e placas em diversas direções e com tamanhos bem inferiores aos apresentados pela La(0), sendo da ordem de  $6,0 \times 3,7\mu\text{m}^2$ , como podemos observar na Figura 3b. Na Figura 3c, observamos a presença de placas ainda menores, da ordem de  $3,2 \times 2,4\mu\text{m}^2$  para La(1.0).

Também foram feitas micrografias de MEV das superfícies das mesmas amostras. Nelas fica evidente a diferença de morfologia entre as amostras, como pode ser observado na Figura 4. Para La(0) temos o crescimento de placas sobrepostas, sendo de aproximadamente  $7,2 \times 3,6 \mu\text{m}^2$  (Figura 4a). Na Figura 4b, para La(0.5) temos placas com dimensões  $4,4 \times 3,2 \mu\text{m}^2$ , enquanto que, para La(1.0), Figura 4c, observamos dimensões da ordem de  $2,4 \times 1,2 \mu\text{m}^2$  com crescimento de grãos com vários formatos e orientações.



**Figura 4.** Micrografias de MEV da região superficial das amostras (a)La(0), (b)La(0.5) e (c) La(1.0). Com o aumento da concentração de dopante, o tamanho dos grãos da região superficial diminui significativamente.

Tanto nas micrografias da região de fratura quanto nas da região superficial observamos que as amostras dopadas apresentaram maior porosidade quando comparadas à La(0). Isto se deve ao fato de que, os grãos ou placas tornaram-se menores e suas orientações aleatórias. É importante frisar que nesse tipo de material é desejável um crescimento de grãos homogêneos e alinhados, pois dessa forma, há uma melhor percolação da corrente elétrica entre os grãos, obtendo-se assim, altos valores de  $J_c$ .

Para a caracterização química foram feitas medidas de EDX. E os resultados são mostrados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Composição química das amostras La(0), La(0.5) e La(1.0) para as regiões de fratura e região superficial

Amostras	Região de Fratura	Região Superficial
La(0)	$\text{Bi}_{1,69}\text{Pb}_{0,33}\text{Sr}_{1,91}\text{Ca}_{2,07}\text{Cu}_{3,00}\text{O}_y$	$\text{Bi}_{2,25}\text{Pb}_{0,28}\text{Sr}_{2,21}\text{Ca}_{1,64}\text{Cu}_{2,63}\text{O}_y$
La(0.5)	$\text{Bi}_{1,80}\text{Pb}_{0,35}\text{Sr}_{1,57}\text{La}_{0,44}\text{Ca}_{2,03}\text{Cu}_{2,81}\text{O}_y$	$\text{Bi}_{1,83}\text{Pb}_{0,22}\text{Sr}_{1,94}\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{1,80}\text{Cu}_{2,76}\text{O}_y$
La(1.0)	$\text{Bi}_{1,72}\text{Pb}_{0,33}\text{Sr}_{1,02}\text{La}_{0,92}\text{Ca}_{2,03}\text{Cu}_{2,98}\text{O}_y$	$\text{Bi}_{1,67}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_{1,63}\text{La}_{0,91}\text{Ca}_{2,05}\text{Cu}_{2,74}\text{O}_y$

Na região fraturada, observamos alterações nas concentrações de Bi nas amostras La(0.5) e La(1.0), o mesmo sendo verificado para a região superficial de La(0) e La(0.5). Notamos também, que na região superficial apresenta alterações

significativas de Sr para La(0.5) e La(1.0) quando comparadas com a estequiometria esperada, sendo da ordem de 29,3% e 63,0%, respectivamente. Estas mudanças podem estar associadas às pequenas quantidades de subprodutos formados durante o processo de síntese deste material. As análises do EDX indica que o Sr esta sendo substituído pelo La.

#### 4 CONCLUSÃO

Os difratogramas de raios-X mostraram que as amostras apresentaram a formação das fases Bi-2212 e Bi-2223. Observou-se que não ocorreram mudanças significativas nos picos característicos para La (0.5), sugerindo que a dopagem com o elemento terra rara La ocorreu nos sítios de Sr, sem causar mudanças significativas na estrutura cristalográfica do material. Com o aumento da concentração de dopante para  $x=1.0$ , o DRX apresentou um alargamento dos picos característicos, indicando que houve alterações na estrutura cristalina do sistema.

As medidas de resistência elétrica revelaram que as amostras La(0) e La(0.5), apresentam comportamento supercondutor observando-se transições de fases correspondentes às fases (Bi,Pb)-2212 e (Bi,Pb)-2223, o que vem corroborar com os dados obtidos por DRX. Verificou-se a diminuição da  $T_C$  e o alargamento da transição ao aumentar a quantidade de dopante. Para a maior concentração de dopante,  $x=1,0$ , o material não apresentou comportamento supercondutor, sendo verificada uma resposta semicondutora. Isso indica que a concentração dopante altera a concentração de portadores de cargas nos planos de condução.

As micrografias de MEV mostraram mudanças na morfologia das amostras dopadas, ou seja, com o aumento da quantidade de dopante, há uma diminuição dos tamanhos dos grãos. Tais mudanças explicam a diferença das  $J_C$ , entre as amostras La(0) e La(0.5). Os resultados de EDX indicaram que a composição química está próxima da esperada, e também indicam que o elemento La esta substituindo o Sr na estrutura cristalina do material.

O sistema supercondutor BSCCO, desta forma, é altamente afetado em suas características estruturais, elétricas e morfológicas com a quantidade de dopante inserido na sua estrutura cristalina.

#### Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e a Fundunesp pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

- 1 BUCKEL, W.; KLEINER, R. **Superconductivity: fundamentals and applications**. 6. ed. Alemanha: Wiley-vch, 2004. 461 p. ISBN 3-527-40349-3.
- 2 POOLE JR., C. P. et al. **Superconductivity**. 2. ed. Holanda: Elsevier, 2007. 646 p. ISBN 978-0-12-088761-3.
- 3 TAVARES, P. **Sistemas supercondutores**. Vila Real, Portugal, UTDA, 2003. Disponível em: <[http://home.utad.pt/~ptavares/t\\_cap2.pdf](http://home.utad.pt/~ptavares/t_cap2.pdf)>. Acesso em: 16 mar. 2009.
- 4 GUILMEAU, E.; ANDRZEJEWSKI, B.; DESGARDIN, G. The effect of Bi-2201 phase on the intergranular critical field and current density in Bi-2223 superconductors. **Physica C**, n. 377, p 304-312, 2012.
- 5 RODRIGUES, V. D. **Efeitos da dopagem nas propriedades elétricas do sistema supercondutor BSCCO com elemento terra rara**. 2011. 74 f. Universidade Estadual

- Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2011.
- 6 MAEDA, H.; TAGANO, K. **Bismuth-based high-temperature superconductors**. New York: Marcel Dekker, 1996. 621 p. ISBN: 0-8247-9690.
  - 7 AMARAL, D. Otimização das condições de síntese do Método Pechini para preparação de amostras cerâmicas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . 2007. 84f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2007.
  - 8 BIJU, A. et al. Structural and superconducting properties of  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Gd}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_y$  system. **Physica C**, Amsterdam, n. 449, p. 109-115, 2006.
  - 9 SHABNA, R. et al. S  $\text{Bi}_{1.7}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_{8+\delta}$  por meio da transição metal-isolante. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 481, p. 797-801, 25 mar. 2009.
  - 10 SARUN, P. M. et al. Properties of superconducting, polycrystalline dysprosium-doped  $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.5}\text{Sr}_{2-x}\text{Dy}_x\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_{8+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). **Materials Research Bulletin**, New York, n. 44, p. 1017-1021, 2009.