ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE SUPERCONDUTORES COM BASE EM $Bi_4O_4S_3$ DOPADOS COM Ti

Marcos Vinicius Woiski Barcote, João Frederico Haas Leandro Monteiro (Co-Orientador), Alcione Roberto Jurelo (Orientador)

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física, Av. Gen. Carlos Cavalcanti 4748, 84.030-000, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

Área: Física; Subárea: Física da Matéria Condensada – Supercondutividade.

Palavras-chave: Supercondutividade; Bismuto; Síntese; Caracterização.

Resumo

Neste trabalho foram estudados os efeitos da substituição do íon de Ti na estrutura do supercondutor $Bi_4O_4S_3$. O supercondutor policristalino $Bi_4O_4S_3$ foi preparado através do método de reação de estado sólido. Microscopia eletrônica de varredura revelou que os grãos possuem formas lamelares com tamanhos de 5-10 μm na dimensão planar e espessuras de aproximadamente 100-500 nm. Raios X mostraram que a estrutura cristalina do material é tetragonal com grupo espacial *I4/mmm*. Independentemente da dopagem de titânio, as amostras apresentaram uma temperatura crítica da ordem de 3,5 K.

Introdução

$Bi_4O_4S_3$ foi descoberto em 2012 como um novo supercondutor lamelar com uma temperatura crítica T_C da ordem de 4,5 K [1]. Possui uma estrutura cristalina composta de camadas alternadas de BiS_2 e camadas espaçadas de $Bi_4O_4(SO_4)$, sendo as camadas BiS_2 essenciais para o surgimento da supercondutividade [1]. Estudos indicam que a $Bi_4O_4S_3$ possui 50 % de defeitos nos sítios atômicos de SO_4, gerando portadores entre as camadas de BiS_2, que induzem a supercondutividade [2]. Ainda, trabalhos em $Bi_4O_4S_3$ também revelaram que este material possui pelo menos duas fases com composições muito próximas, fazendo a síntese de amostras de alta pureza muito difícil [3].

Materiais e Métodos

Amostras policristalinas de $Bi_4O_4S_3$ (puras e dopadas com Ti) foram preparadas através do método de reação de estado sólido, em duas etapas, usando materiais de alta pureza Bi_2O_3, S e TiO_2. Na primeira etapa, pós Bi_2O_3 e S foram misturados e mantidos a 500 ^{0}C por 10 horas em um tubo de quartzo evacuado formando o material Bi_2S_3. Depois, o Bi_2S_3, Bi_2O_3 e S (e TiO_2 para as dopadas) foram misturados, prensados em pastilhas e selados em tubos de quartzo evacuado. Então, as amostras foram recozidas novamente em 510 ^{0}C por 10 horas. A caracterização das amostras foi realizada usando a difração de raios x, microscopia eletrônica de varredura com micro análise e magnetização.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 são mostrados os padrões de difração de raios X das amostras policristalina com base em $Bi_4O_4S_3$ (a) pura e (b) dopada. Os números exibidos na

figura são alguns dos índices de Miller para a fase principal $Bi_4O_4S_3$. As impurezas de Bi_2S_3 e Bi são indexadas por (*) e (#), respectivamente. Com exceção dos picos de impurezas, sempre presentes neste sistema, os picos de difração observados para $Bi_4O_4S_3$ foram indexados para uma célula unitária tetragonal de corpo centrada caracterizada pelo grupo espacial *I4/mmm*. Os parâmetros de rede para estas amostras são mostrados na Tabela I.

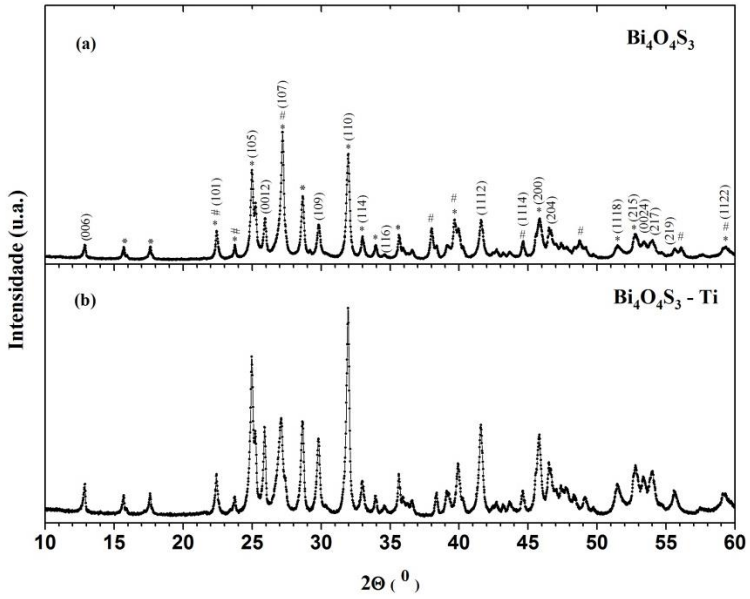


Figura 1: Padrões de difração de raios X da amostra policristalina com base em $Bi_4O_4S_3$ (a) pura e (b) dopada.

Tabela I: Parâmetros de rede *a*, *b*, *c* e V para as amostras pura e dopada de $Bi_4O_4S_3$.

	Pura	**Ti-dopada**
a (Å)	3.9607(4)	3.9606(3)
b (Å)	3.9607(4)	3.9606(3)
c (Å)	41.285(5)	41.290(5)
V (Å^3)	647.64(5)	647.69(4)

O tamanho e a morfologia dos cristais foram analisados. A Figura 2 mostra imagens para as amostras de $Bi_4O_4S_3$ (a) pura e (b) dopada. A estrutura em camadas dos cristais é mostrada nas imagens. Os cristais têm superfícies planas e são livres de poros.

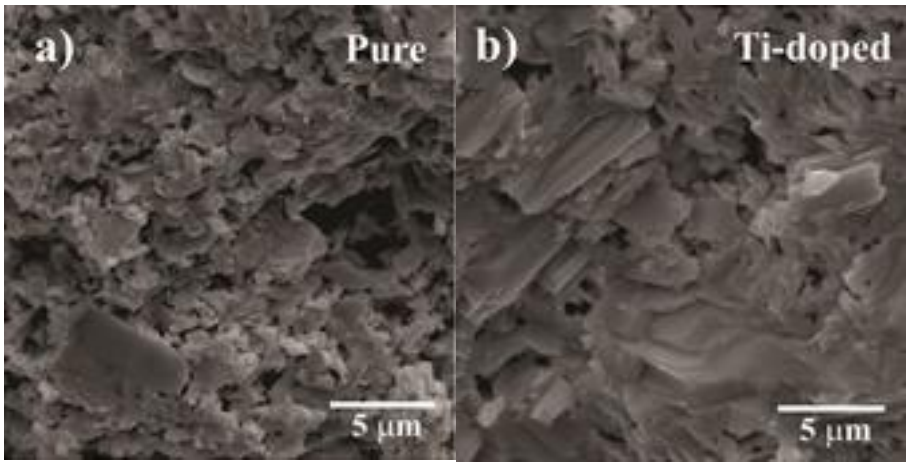
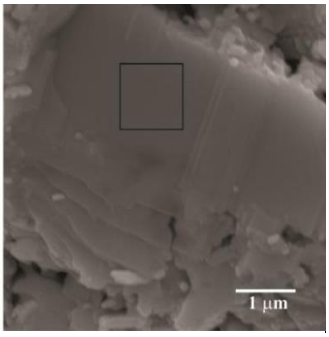


Figura 2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras policristalinas com base em $Bi_4O_4S_3$ (a) pura e (b) dopada com Ti.

A fim de compreender melhor a microestrutura, analisamos a composição química das amostras usando micro análise. A composição local dos cristais puros e dopados foi determinada em diferentes posições dentro dos cristais. Figura 3(a) mostra imagem de um único cristal da amostra de $Bi_4O_4S_3$. Na Figura 3(b), a composição local da amostra pura e dopada com Ti é mostrado. As análises foram realizadas em áreas de 1 x 1 μ m^2.

(a)



(b)

Amostras	Composição (peso atômico %)			
	Bi	O	S	Ti
Pura	91(1)	1.0(0.2)	10(1)	0.0
Dopada com Ti	90(1)	1.6(0.3)	8(1)	0.2(0.1)

Figura 3: (a) Imagem de um único mono cristal de $Bi_4O_4S_3$. (b) Composição local das amostras puras e dopadas com $Bi_4O_4S_3$.

O Ti parece não ter efeitos sobre a temperatura crítica. Isto pode ser observado através da resposta ZFC na Figura 4(a) e 4(b), onde a temperatura de transição para as amostras puras e dopadas são mostradas. Comparando estas curvas, não se observa nenhuma mudança perceptível no início da transição que ocorre em torno de 3,5 K. No entanto, existem alterações na magnetização em temperaturas abaixo de T_C onde a transição aparenta ser mais larga na amostra dopada em comparação com a pura. Isto pode estar relacionado com as mudanças da composição química, como apontado por estudos de micro análise.

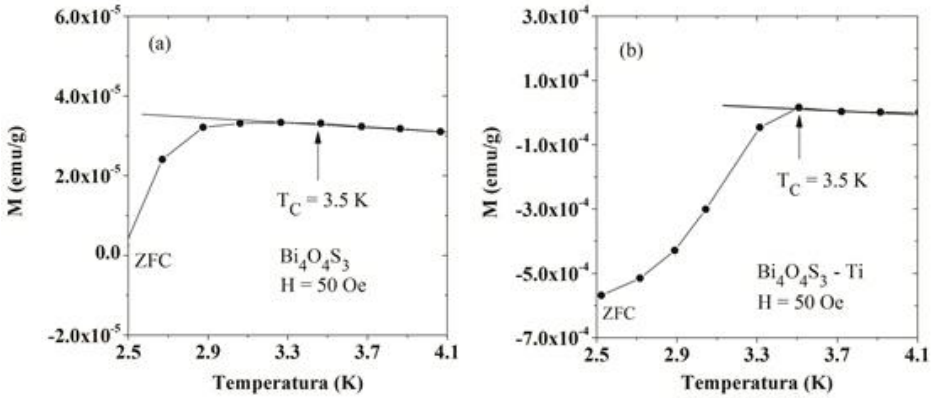


Figura 4: Magnetização em função da temperatura em torno de T_C de amostras policristalinas com base em $Bi_4O_4S_3$ no modo ZFC em um campo H = 50 Oe para (a) pura e (b) Ti-dopada.

Conclusões

Em conclusão, nós reportamos sobre a síntese e as propriedades físicas de amostras supercondutoras com base em $Bi_4O_4S_3$ dopadas com Ti. As amostras foram produzidas por um método conhecido como reação de estado sólido. A partir dos raios X, obteve-se que as amostras apresentam estrutura tetragonal com grupo espacial *I4/mmm*. Independentemente da dopagem de titânio, as amostras apresentaram uma temperatura crítica da ordem de 3,5 K.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao C-LABMU/UEPG pelas facilidades na caracterização das amostras.

Referências

[1] Y. Mizuguchi, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Suzuki, H. Usui, K. Kuroki, S. Demura, Y. Takano, H. Izawa, O. Miura, Phys. Rev. B 86 (2012) 220510(R).

[2] A. Miura, Y. Mizuguchi, T. Sugawara, Y. Wang, T. Takei, N. Kumada, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, O. Miura, K. Tadanaga, Inorganic Chemistry 54 (2015) 10462.

[3] C. I. Sathish, H. L. Feng, Y. Shi, K. Yamamura J. Phys. Soc. Japan 82 (2013) 74703.