

Pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas supercondutoras no IPEN-CNEN/SP*

R. Muccillo, A.H.A. Bressiani, E. Moncunill C. de Ferran, E.N.S. Muccillo, J.C. Bressiani, R.A. Nogueira, K. Imakuma, L.G. Martinez, N.B. Lima, A.L. Coelho, B.Y. Frey, D.G. Leme, L. Gomes, S.L. Baldochi e S.P. Morato.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
C.P. 11049-Pinheiros, S. Paulo, S.P.

Research and development of superconducting ceramics at IPEN-CNEN/SP

A summary is presented of high- T_c superconductivity work performed since 1987 at the Institute of Nuclear and Energy Research in S. Paulo, Brazil. The experimental work can be divided into three major categories: synthesis of ceramic compounds, deposition of thin films in ceramic substrates and single crystal growth. An overview of the main techniques being used for the study of high- T_c ceramics is also presented including X-ray diffractometry, optical and electron microscopy, Meissner effect, electrical resistivity and thermal diffusivity measurements.

INTRODUÇÃO

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares iniciou os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de cerâmicas supercondutoras em abril de 1987 logo após o anúncio da descoberta de cerâmicas supercondutoras com temperatura crítica (de transição entre o estado normal e o estado supercondutor) maior que a temperatura de liquefação do nitrogênio (1). Desde então, vários trabalhos foram desenvolvidos com espécies supercondutoras dos tipos Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O e Tl-Ba-Ca-Cu-O.

O objetivo deste trabalho é mostrar as linhas de pesquisa desenvolvidas nos laboratórios do IPEN no campo de supercondutores cerâmicos, a infra-estrutura de laboratório existente, os principais resultados obtidos desde 1986 até o Congresso Brasileiro de Cerâmica de 1989, e uma listagem dos trabalhos publicados. Para tal, apresentaremos primeiramente os materiais supercondutores compreendendo a preparação de cerâmicas supercondutoras, salientando as que foram motivo de pesquisa no IPEN. Em seguida, mostraremos as técnicas de preparação de cerâmicas supercondutoras, de deposição de filmes finos supercondutores em substratos cerâmicos, e de crescimento de monocristais supercondutores. Com relação às técnicas de análise, serão mostradas as de difratometria de raios-X, de microscopia ótica, de microscopia eletrônica de varredura, de transmissão e de microsonda eletrônica, além das de caracterização do efeito supercondutor, isto é, medidas de efeito Meissner e de resistividade elétrica. As técnicas de medidas de difusividade térmica pelo método do flash de laser e de espectroscopia fotoacústica serão mostradas como técnicas complementares para estudo de materiais cerâmicos supercondutores.

MATERIAIS

Devido à existência no IPEN de laboratórios com infra-estrutura para processamento de pós e conformação de materiais cerâmicos, cresci-

mento de monocristais e preparação de filmes finos, esses foram os três principais enfoques na preparação de materiais cerâmicos supercondutores.

A. Compostos Cerâmicos Supercondutores

Compostos cerâmicos supercondutores de várias famílias existentes foram preparados por meio de reações de estado sólido entre os óxidos e/ou carbonatos de partida:

Y-Ba-Cu-O

Amostras de cerâmicas do tipo 1-2-3, que representam a primeira família de cerâmicas supercondutoras com T_c (93 K) maior que a temperatura do nitrogênio líquido (77 K), foram preparadas por meio de mistura de óxidos de itrio e de cobre com carbonato de bário, seguida de calcinação (900°C ao ar durante 20 h ou 950°C sob atmosfera de oxigênio), homogeneização, compactação uniaxial (2 ton/cm²) e sinterização (950°C a 1000°C durante 12 h a 16 h) em atmosfera de oxigênio (2,3). Nesses trabalhos foram obtidas cerâmicas supercondutoras com T_c de 92 K. Foram também desenvolvidos estudos das transformações eutética e peritética de composições próximas à 1-2-3, por meio das técnicas de análise térmica diferencial, difratometria de raios-X, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e microanálise por energia dispersiva (4).

Bi-Sr-Ca-Cu-O

As primeiras amostras de cerâmicas supercondutoras sem elementos de terras raras foram à base de Bi-Sr-Ca-Cu-O com várias fases supercondutoras, em particular uma com T_c acima de 100 K (5). No IPEN, amostras do tipo 1-1-1 (BiSrCaCu₂O_x) e do tipo 2-2-1-2 (Bi₂Sr₂CaCu₂O_x) foram preparadas por meio de calcinações dos produtos de partida (óxidos de bismuto e de cobre, carbonatos de estrôncio e de cálcio) a 820°C durante 16 h e a 790°C durante 6 h seguidas de moagens, compactação uniaxial a 1,5 ton/cm² e sinterização a 875°C durante 16 h ao ar (6). Nesse trabalho foram obtidas cerâmicas supercondutoras com T_c de 107 K, determinada por meio de medidas de efeito Meissner, sem contudo se atingir valor nulo de resistividade por causa da provável presença de uma fase com T_c a 20 K. Posteriormente, com o aprimoramento do processamento cerâmico, foram preparadas amostras cerâmicas supercondutoras com duas fases supercondutoras a 107 e a 85 K, com resistividade nula a 85 K (7).

Tl-Ba-Ca-Cu-O

A procura de compostos cerâmicos supercondutores com temperaturas críticas cada vez maiores levou à descoberta de compostos à base de tâlio (8). No IPEN foram preparados compostos dos tipos 2-2-2-3 (Tl₂Ba₂Ca₂Cu₃O_x) e do tipo 1-2-3-4 (TlBa₂Ca₃Cu₄O_x) tendo sido obtida indicação, por meio de medidas de resistividade elétrica, de uma fase supercondutora a 125 K mas com teor praticamente desprezível relativamente a uma fase a 105 K detectada por meio de medidas de efeito Meissner na composição do tipo 2-2-2-3 (9). Já as cerâmicas do tipo 1-2-3-4 mostraram-se muito frágeis e, mesmo apresentando sinais de repulsão ao campo magnético à temperatura do nitrogênio líquido, não foi possí-

Trabalho parcialmente apresentado ao 33.º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Serra Negra, S.P., 1989.

* FINEP, CNPq

vel medir quantitativamente o efeito Meissner nem a resistividade elétrica. Os trabalhos com cerâmicas à base de tálio foram abandonados em virtude da toxidez de compostos envolvendo óxidos de tálio e das dificuldades experimentais para se sinterizar essas cerâmicas em atmosfera de oxigênio seguida de têmpera ao ar (10).

Adição de Pb

Desde a descoberta das duas fases supercondutoras com temperaturas críticas a 105-107 K e a 75-85 K no sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O, tentou-se isolar a fase de alto T_c para se obter cerâmicas supercondutoras monofásicas sem a presença de elementos de terras raras e com T_c pelo menos 10 graus acima do obtido com cerâmicas da família 1-2-3. Valores nulos de resistência elétrica foram medidos a temperaturas superiores a 100 K com a adição de chumbo ao sistema, sendo que o maior valor de T_c ($R = 0$) foi de 107 K para a composição do tipo $Bi_{1-x}Pb_{0.2}Ca_2Sr_2Cu_3O_y$ (11). O papel do chumbo nesse sistema é o de melhorar a conectividade entre as fases supercondutoras evitando o bloqueio de portadores de carga entre elas. A adição de Pb foi estudada simultaneamente com a substituição parcial de Bi também por Sb, permitindo a obtenção de cerâmicas supercondutoras multifásicas com fases estáveis com T_c a 92 K e a 110 K e fases instáveis com T_c a 125 K, 148 K e 162 K (!) (12,13).

B. Filmes Finos Supercondutores

Já se sabe que a pesquisa nos novos supercondutores de alto T_c está, em princípio, limitada pela disponibilidade de bons materiais, isto é, materiais adequados para as medidas físicas e também para avaliação de suas aplicações práticas. Para aplicações científicas isto significa principalmente monocristais e filmes finos. Para aplicações práticas, significa filmes finos processados em alguma estrutura para dispositivo e também materiais na forma de fios ou fitas (14). No IPEN, os estudos para a preparação de filmes finos supercondutores se desenvolvem por meio dos dois primeiros métodos descritos abaixo; o terceiro está sendo estudado para projeto futuro.

1. *evaporação por feixe de elétrons*, no qual camadas individuais dos metais ou dos óxidos constituintes do supercondutor (por exemplo Y, Ba e Cu no caso do supercondutor do tipo 1-2-3) são evaporados seqüencialmente para deposição em um substrato cerâmico, na estequiometria desejada, com posterior tratamento térmico sob atmosfera de oxigênio para formação do composto supercondutor. Uma alternativa ao processo é a co-evaporação dos componentes metálicos ou na forma de óxidos.

2. *screen printing*, no qual são produzidos filmes espessos, por meio das seguintes etapas: preparação do pó cerâmico supercondutor, dissolução da amostra em solvente orgânico, pintura sobre substrato usando-se tela, secagem a $\sim 300^\circ\text{C}$, tratamento térmico a altas temperaturas ($\sim 900^\circ\text{C}$ sob atmosfera de oxigênio, no caso da cerâmica do tipo 1-2-3) para a obtenção da fase supercondutora. Esse método, apesar de ser mais fácil que os anteriores, apresenta a inconveniência de se obter filmes de qualidade inferior e densidade de corrente relativamente mais baixa.

3. *sputtering*, no qual se faz a deposição sob plasma de argônio (ou oxigênio ou mistura de gases nobres) de partículas dos metais constituintes do supercondutor sobre um substrato cerâmico. A preparação, por esta técnica, de um filme fino de material supercondutor, como por exemplo do tipo Bi 2-2-1-2 ($Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$) pode ser feita usando-se três alvos: estrôncio, cobre-bismuto e cálcio, que, sob um plasma de oxigênio, promove a deposição do filme fino no substrato cerâmico. Uma alternativa é obter-se uma pastilha cerâmica supercondutora e usá-la como alvo.

Nos dois primeiros métodos acima descritos, foram usados como substratos alumina e zircônia parcialmente estabilizada com itria (9,5% em peso).

C. Crescimento de Monocristais Supercondutores

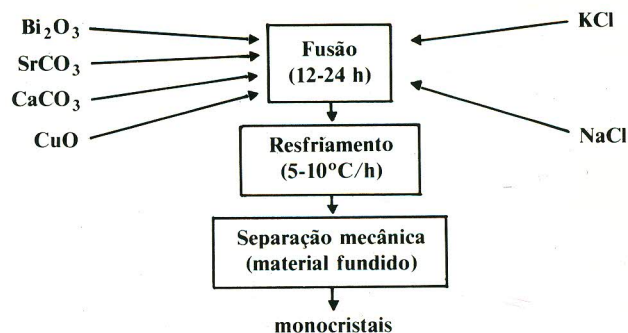
Já salientamos acima a importância da obtenção de materiais supercondutores adequados tanto para o estudo de suas propriedades básicas quanto para a projeção de dispositivos. Questões fundamentais obtêm a melhor resposta quando as medidas são feitas em monocristais de alta qualidade. São as amostras monocristalinas que fornecem os resultados mais importantes para testar e refinar as teorias dos sólidos (15). No caso de supercondutores de alto T_c , a preparação de monocristais permite, em

princípio, a) a determinação de anisotropia de propriedades, b) entendimento do papel de contornos de grão em cerâmicas supercondutoras e c) montagem de dispositivos que requeiram monocristais ou filmes epitaxiais monocristalinos (16).

No IPEN desenvolve-se o trabalho de pesquisa em crescimento de cristais supercondutores dos tipos Bi-Sr-Ca-Cu-O e Y-Ba-Cu-O pelo método do fluxo. Este método consiste essencialmente na fusão dos óxidos e carbonatos dos metais constituintes com fundentes adequados, seguida de resfriamento lento para a obtenção dos monocristais. Vários monocristais foram obtidos e submetidos a análises por meio de difratometria de raios-X e microsonda eletrônica, sendo no entanto de dimensões reduzidas, impossibilitando a colocação de eletrodos para se medir a resistividade elétrica em função da temperatura. No fluxograma simplificado que mostramos a seguir, têm-se as principais etapas para a obtenção de monocristais.

Sistema: Bi-Sr-Ca-Cu-O

Método: Fluxo



Nesse caso, são adicionados na composição estequiométrica pretendida (1-1-1-2, 1-1-1-3 ou 2-2-1-2) os óxidos de cobre e de bismuto com os carbonatos de estrôncio e de cálcio; em seguida, são feitas a adição do solvente KCl ou NaCl, a homogeneização e a passagem por malha 150 mesh. O material resultante é fundido por um tempo longo (12 a 24 horas), quando então se inicia o resfriamento lento (5 a 10°C por hora). A coleta de monocristais é feita à temperatura ambiente por meio de separação mecânica do material final obtido.

TÉCNICAS DE ANÁLISE

A. Difratometria de Raios-X

Análises de difratometria de raios-X são feitas na maioria das amostras preparadas, sejam cerâmicas policristalinas ou monocristais, afim de se identificar e determinar o teor de fase(s) supercondutora(s). Essas análises permitem também verificar se os processos de síntese de estado sólido se completaram e, conseqüentemente, otimizar os tratamentos térmicos de calcinação e de sinterização tanto para a obtenção de precursores como para a obtenção da espécie supercondutora (2,3,4,6,7,9,10,11,13). Além disso, no caso de monocristais, essa técnica permite a orientação para o estudo da anisotropia de suas propriedades.

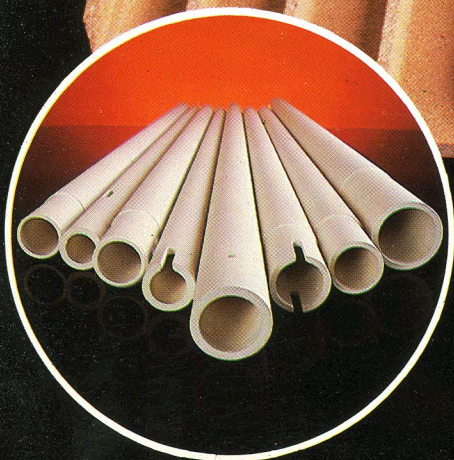
B. Microscopia Ótica

Técnicas convencionais de microscopia ótica permitem observar distribuição de poros em amostras cerâmicas e, em alguns casos, também de fases, por meio de diferença de contraste em campo claro; uma alternativa é a utilização de luz polarizada, no caso de existência de fases anisotrópicas, auxiliando na avaliação do processamento do material cerâmico supercondutor.

C. Microscopia Eletrônica

A observação em microscópio eletrônico de varredura de amostras polidas que tenham contornos de grão revelados por ataque químico ou térmico, ou de amostras fraturadas, possibilita a determinação do tamanho do grão em superfícies policristalinas. A distinção de fases só é possi-

REFRATÁRIOS PAULISTA



PLACAS E ROLOS CERÂMICOS, PLACAS LISAS E MOBÍLIA PARA FORNOS CERÂMICOS, TIJOLOS ISOLANTES, CORANTES PARA INDÚSTRIA CERÂMICA, ABRASIVOS CERÂMICOS, SUPORTES DE SOLDA E PEÇAS ESPECIAIS.

Avenida Suécia, 754
Jardim Santa Terezinha
13.840 — Mogi Guaçu, SP

Fone: (0192) 61-2656
Fax: (0192) 61-2060
Telex: 19-1619 RFPA-BR

INFORMAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS

vel se houver sensível diferença de peso atômico de pelo menos um dos elementos formadores de fases, como por exemplo no caso de $YBa_2Cu_3O_x$ e $BaCuO_x$. A análise de amostras fraturadas indica também se a fratura ocorre inter ou intracristalinamente (2,4).

A determinação da estrutura cristalina dos grãos individualmente e a análise quantitativa da presença de fase amorfa em contornos de grão e em pontos tripos só é possível por microscopia eletrônica de transmissão. No entanto, a preparação de amostras supercondutoras na forma de lâminas finas é bastante difícil pela fragilidade e baixa densidade dos materiais cerâmicos sinterizados. Além disso, é necessário o uso de um canhão de íons com refrigeração adequada para não permitir a modificação da estrutura cristalina (que se quer observar) durante o desbaste iônico.

O mapeamento, por meio de microsonda eletrônica, de supercondutores cerâmicos por imagens de raios-X dos diversos elementos existentes, permite a observação de maneira bastante rápida da distribuição de fases, geralmente já identificadas por meio de análise por difração de raios-X (2). A determinação da estequiometria das fases também é possível, sendo no entanto demorada além de requerer padrões puros dos constituintes.

D. Efeito Meissner

Para se determinar a supercondutividade nas espécies cerâmicas são necessárias medidas de efeito Meissner e de resistividade elétrica. Com essa finalidade, foi projetada e construída uma ponta de prova simplificada consistindo de três bobinas dispostas em forma de T, embutidas em uma blindagem magnética (3). Uma das bobinas age como indutor produzindo um campo magnético ac, cujas linhas de fluxo penetram duas outras bobinas idênticas, gerando dois sinais que são injetados em um amplificador *lock-in*. Quando a amostra cerâmica, colocada dentro de uma das bobinas gêmeas, se torna supercondutora, o fluxo magnético é expulso, diminuindo o sinal induzido nesta bobina e permitindo, conseqüentemente, aferir não só a temperatura crítica como também o teor relativo de fase supercondutora (6,7,9).

E. Resistividade Elétrica

Foi projetado e construído um sistema para medida de resistividade elétrica em materiais cerâmicos supercondutores entre a temperatura do

nitrogênio líquido e a temperatura ambiente (17). Esse sistema consiste essencialmente em um dispositivo para a imersão em nitrogênio líquido de uma lâmina de cobre acoplada à amostra. A temperatura é monitorada por meio de um termopar inserido entre a lâmina e a amostra. A resistividade elétrica é medida pelo método das quatro pontas de prova dc. A resolução é de 0,5 K em temperatura e 1,5 microhm em resistência elétrica.

F. Difusividade Térmica

Duas técnicas para a medida de difusividade térmica são usadas: a técnica fotoacústica de diferença de fase entre os sinais gerados nas superfícies frontal e posterior da amostra e o método do flash de laser no qual se mede o tempo necessário para a superfície posterior da amostra atingir metade do valor da temperatura máxima do transiente após um único pulso de um laser de Nd-YLF na superfície frontal da amostra (3). Ambos os sistemas foram construídos no IPEN, sendo que os detalhes experimentais já se encontram publicados (3).

PRINCIPAIS RESULTADOS

Os principais resultados obtidos por pesquisadores do IPEN, quer trabalhando em colaboração interna interdepartamental, quer em colaboração externa com pesquisadores de universidades foram os seguintes:

- domínio do procedimento experimental para a obtenção de espécies cerâmicas supercondutoras à base de Y-Ba-Cu-O (2,3), de Bi-Sr-Ca-Cu-O (6,7), de Tl-Ba-Ca-Cu-O (9,10).
- montagem de dispositivos experimentais para a medida de efeito Meissner (3) e de resistividade elétrica dc pelo método das quatro pontas de prova (17).
- análise microestrutural de espécies cerâmicas do tipo 1-2-3 (2,4).
- medidas de difusividade térmica em espécies cerâmicas do tipo 1-2-3 (3).
- adequação de dispositivos experimentais para a obtenção de monocristais de compostos dos tipos $YBa_2Cu_3O_x$, $BiSrCaCu_2O_x$ e $Bi_2Sr_2Ca_1Cu_2O_x$.

Agradecimentos: aos técnicos de laboratório e, pela leitura crítica, aos Drs. L.F.C.P. de Lima e J.R. Martinelli.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.T., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.F., Wang, Y.K., e Chu, C.W. — Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure — *Phys. Rev. Lett.* 9 (58), 908, (2 March 1987).
- (2) Bressiani, A.H. de A., Muccillo, E.N. dos S., Bressiani, J.C., Martinelli, J.R., e Muccillo, R. — Cerâmicas supercondutoras à base de Y-Ba-Cu-O — *Cerâmica* 33 (210), 153 (Julho 1987).
- (3) Gomes, L., Vieira, M.M.F., Baldochi, S.L., Lima, N.B., Novak, M.A., Vieira, Jr., N.D., Morato, S.P., Braga, A.J.P., César, C.L., Penna, A.F.S., Mendes Filho, J. — Thermal diffusivity of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ — *J. Appl. Phys.* 63, 5044 (1988).
- (4) Ferran, E.M., Bressiani, J.C. — Contribuição ao estudo das transformações peritética e eutética do $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ e composições próximas — 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Serra Negra, S.P., 28-31 Maio 1989.
- (5) Maeda, A.H., TANAKA, Y., Fukutomi, N., Asano, T. — A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element — *Jap. J. Appl. Phys.* 27 (2), L 209 (Fev 1988).
- (6) Muccillo, R., Muccillo, E.N.S., Bressiani, J.C., Gomes, L., Morato, S.P. — Cerâmicas supercondutoras do tipo Bi-Sr-Ca-Cu-O — Publicação IPEN 247, 8 pp (Fev 1989).
- (7) Trabalho desenvolvido em junho de 1988, ainda não publicado.
- (8) Sheng, Z.Z., Hermann, A.M., — Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system — *Nature* 332, 814 (1988).
- (9) Muccillo, R., Muccillo, E.N.S., Gomes, L. e Morato, S.P. — Cerâmicas supercondutoras à base de Tl-Ba-Ca-Cu-O — 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Serra Negra, S.P., 28-31 Maio 1989.
- (10) Trabalho desenvolvido em novembro de 1988, ainda não publicado.
- (11) Green, S.M., Jiang, C., Mei, Yu, Luo, H.L., Politis, C. — Zero resistance at 107 K in the (Bi, Pb)-Ca-Sr-Cu oxide system — *Phys. Rev. B* 38 (7), 5016 (1 September 1988).
- (12) Hongbao, L., Liezhao, C., Ling, Z., Zhiqiang, M., Xiaoxian, L., Zhidong, Y., Bai, X., Xianglei, M., Guien, Z., Yaozhong, R., Zhaojia, C., Yuheng, Z. — Zero resistance at 132 K in the multiphase system of $Bi_{1.9-x}Pb_xSb_{0.1}Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ with $x = 0.3, 0.4$ — *Sol. State Comm.* 69 (8), 867 (1989).
- (13) Trabalho em andamento.
- (14) Beasley, M.R. — Advances in the fabrication of high-temperature superconductors — *Phys. Today*, S 23 (Jan 1989).
- (15) Geballe, T.H. — Introduction to the special issue on high- T_c superconductors — *J. Crystal Growth* 85, 567 (1987).
- (16) Laudise, R.A., Schneemeyer e Barns, R.L. — Crystal growth of high temperature superconductors — problems, successes, opportunities — *J. Crystal Growth* 85, 569, (1987).
- (17) Muccillo, R., Bressiani, A.H.A., Muccillo, E.N.S., Bressiani, J.C. — Medidas de resistividade elétrica em cerâmicas supercondutoras — *Cerâmica* 35 (231), 37 (1989).