



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PROPRIEDADES DO COMPÓSITO SUPERCONDUTOR
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -AG PREPARADO PELA TÉCNICA
DOS CITRATOS

FABIO CORAL FONSECA

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear

Orientador:
Dr. Reginaldo Muccillo

SAO PAULO
1996

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PROPRIEDADES DO COMPÓSITO SUPERCONDUTOR $YBa_2Cu_3O_{7-x}-Ag$
PREPARADO PELA TÉCNICA DOS CITRATOS

FABIO CORAL FONSECA

*Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de
"Mestre em Ciências" na área de
Tecnologia Nuclear.*

ORIENTADOR: DR. REGINALDO MUCCILLO

SÃO PAULO

1996



*Para ser grande, sê inteiro nada
Teu exagera ou exclui
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és
No mínimo que fazes.
Assim em cada lago a lua toda
Brilha, porque alta vive.*

Ricardo Reis
(14.02.1933)

*Aos meus pais, Tiago e Vaita e
minha irmã, Graciele.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao Dr. Reginaldo Muccillo por uma verdadeira orientação e pelo empenho constante na transformação das idéias em realizações.

Gostaria de agradecer a todas as pessoas do IPEN que, cordialmente, se dispuseram a “emprestar” sua experiência e conhecimento, colaborando para a realização deste trabalho; entre estas a Dr. Eliana N. S. Muccillo e o Dr. Jesualdo L. Rossi.

Donis Perini, Yone V. França, Daniela M. Ávila e Rosa M. Pasotti: obrigado pela sempre simpática e pronta ajuda na utilização dos laboratórios da MMC. Estendo este agradecimento a todos os colegas da Metalurgia responsáveis por um ambiente de trabalho cooperativo e agradável.

Agradeço à S. L. Silva e N. H. Saito pelas análises de difratometria de raios X; V. L. Salvador e W. S. Scapin Jr. pelas análises de fluorescência de raios X; M. Castagnet pelos experimentos de flexão; J. O. W. V. Bustillos pelas análises de teor residual de carbono e ao Eng^o. A. A. Couto pela ajuda na operação do microscópio óptico.

Agradecer a Mariana Cúri pela análise de Regressão Segmentada seria muito pouco. Obrigado por tudo Má!

Não poderia deixar de agradecer a toda minha família — especialmente meus pais e meus incríveis avós— pelo exemplo, apoio e abrigo. Sem vocês nada disso aconteceria!

Meus velhos amigos: André “Bicudo”, André “Ceará”, Daniel “Woody”, Dong “Ding”, Fernando “Luke”, João Eduardo, Luís “Meco”, Maximiliano “Max”, Rogério

“Heavy”; obrigado pela participação enriquecedora, “baladas” e viagens inesquecíveis. Vocês ouviram a música das esferas! Os bons amigos do Instituto de Física, que compartilharam as dúvidas, idéias e também as cervejas durante estes anos, sintam-se agradecidos; foi um prazer. Marcos V. Jardim “Setequatro”, obrigado pelos dias que você foi meus dois braços no laboratório e pelo “rango salvador” no Torres del Paine. Boa sorte a todos vocês!

Finalmente, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, pelo apoio financeiro e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, fundamentais na execução deste trabalho.

Obrigado a todos vocês!

ÍNDICE

RESUMO	1
ABSTRACT	2
1 INTRODUÇÃO.....	3
1.1 SUPERCONDUTORES	3
1.1.1 HISTÓRICO.....	4
1.1.2 TEORIA.....	5
1.2 SUPERCONDUTORES DE ALTA T_C	9
1.2.1 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$	10
1.2.2 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE SUPERCONDUTORES DE ALTA T_C	12
1.2.2.1 SÍNTESE DE ESTADO SÓLIDO	12
1.2.2.2 TÉCNICAS QUÍMICAS.....	12
1.2.2.3 TEXTURA POR FUSÃO	14
1.2.3 COMPÓSITOS SUPERCONDUTORES DE ALTA T_C	15
1.2.4 $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -AG.....	16
1.3 RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS COMPÓSITOS	18
1.3.1 PERCOLAÇÃO.....	18
1.3.2 EQUAÇÃO GERAL DO MEIO EFETIVO	21
1.4 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS	25
1.4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	25
1.4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA COM LUZ POLARIZADA	26
1.4.3 RESISTIVIDADE ELÉTRICA	27
1.4.4 FLEXÃO EM TRÊS PONTOS.....	28

1.5 OBJETIVOS	29
2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
2.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....	31
2.1.1 TÉCNICA DOS CITRATOS	31
2.1.2 MISTURA DE PÓS	34
2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	35
2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA COM LUZ POLARIZADA.....	36
2.4 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA DC.....	36
2.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	39
2.6 MEDIDA DO TEOR RESIDUAL DE CARBONO.....	39
2.7 EXPERIMENTOS DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS	39
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
3.1 DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS NO $Y_2(CO_3)_3$ E CALIBRAÇÃO DAS SOLUÇÕES ESTOQUE.....	41
3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	42
3.3 MICROSCOPIA ÓPTICA COM LUZ POLARIZADA.....	49
3.4 RESISTÊNCIA ELÉTRICA.....	58
3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR RESIDUAL DE CARBONO E DO TEOR ADICIONADO DE PRATA.....	71
3.6 ESTUDO DA PERCOLAÇÃO DA PRATA NA MATRIZ SUPERCONDUTORA.....	72
3.6.1 TEORIA CLÁSSICA DE PERCOLAÇÃO	73
3.6.2 EQUAÇÃO GERAL DO MEIO EFETIVO	75
3.7 FLEXÃO EM TRÊS PONTOS	78
4 CONCLUSÃO.....	80
REFERÊNCIAS.....	81

PROPRIEDADES DO COMPÓSITO SUPERCONDUTOR $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Ag
PREPARADO PELA TÉCNICA DOS CITRATOS

FABIO CORAL FONSECA

RESUMO

Supercondutores cerâmicos $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (Y123) e compósitos supercondutores $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ -Ag foram preparados pela técnica dos citratos. Análise microestrutural foi feita por meio de difratometria de raios X e microscopia óptica com luz polarizada. O comportamento supercondutor foi estudado por meio de medidas de resistividade elétrica dc (técnica das 4 pontas de prova) na faixa de temperaturas de 77 K a 140 K. A técnica das 4 pontas de prova também foi utilizada em medidas de resistividade elétrica dc à temperatura ambiente para o estudo da percolação da prata na matriz cerâmica; o limite de percolação encontrado foi de, aproximadamente, 25% em volume Ag (35,5% em peso Ag). A adição de prata aumentou a resistência à flexão da cerâmica Y123. Os principais resultados obtidos foram: a temperatura crítica do supercondutor não é alterada pela adição de prata, a adição de prata influi no comportamento elétrico do estado normal do supercondutor, e o compósito supercondutor com composição relativa de, aproximadamente, 3% em peso Ag (1,8% em volume Ag) tem propriedades otimizadas do ponto de vista mecânico, elétrico e microestrutural.

PROPERTIES OF $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Ag COMPOSITE SUPERCONDUCTORS

PREPARED BY THE CITRATE TECHNIQUE

FABIO CORAL FONSECA

ABSTRACT

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) ceramic superconductor and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -Ag composite superconductors have been prepared by the citrate technique. Microstructural analysis has been done by X-ray diffractometry and optical ceramography. The superconducting behavior has been studied by 4 probe dc electrical resistivity in the 77 K - 140 K temperature range. Silver percolation in the ceramic matrix was studied by electrical resistivity measurements at room temperature; the percolation threshold was found to be approximately 25 vol% (35.5 wt%) Ag. Specimens with silver addition showed improvement in the flexural strength of the Y123 compound. The main results show that the critical temperature does not depend on the silver content in the composite specimens, the normal state electrical behavior of the superconductor is affected by silver addition and approximately 3 wt% (1.8 vol%) Ag doping yields an optimized composite superconductor from the electrical, mechanical and microstructural point of view, with platelet-like grain shapes.

1 INTRODUÇÃO

1.1 SUPERCONDUTORES

Um meio supercondutor caracteriza-se pela ausência de resistência à passagem de corrente elétrica abaixo de uma certa temperatura, chamada temperatura crítica (T_C), e exclusão do fluxo magnético (efeito Meissner) abaixo de um certo valor de campo magnético, chamado campo crítico (H_C) [1].

Os supercondutores são, atualmente, objeto de intensos estudos científicos e tecnológicos e de investimentos econômicos. O fenômeno da supercondutividade de alta temperatura crítica ainda não é completamente compreendido, constituindo um desafio para os pesquisadores. A aplicação dos supercondutores de alta T_C também deve superar as limitações físicas destes materiais cerâmicos como, por exemplo, a baixa densidade de corrente crítica (densidade de corrente elétrica limite para que o supercondutor volte ao estado normal) e a fragilidade mecânica. Agências governamentais dos EUA estão investindo acima de \$400 milhões de dólares por ano em pesquisas sobre supercondutividade e, desde 1993, a supercondutividade é a principal prioridade tecnológica definida pelo Ministério da Tecnologia Japonês [2].

Institutos e companhias, como MIT, IBM e Du Pont, estão fabricando dispositivos supercondutores que operam na faixa de microondas para aplicação em telefonia celular e sensores de campos magnéticos extremamente sensíveis, conhecidos como "SQUIDS" [3]. Foram anunciados, recentemente, o recorde de comprimento (50 m) de um cabo flexível supercondutor de alta voltagem capaz de transportar 1800 A a 1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ a 77 K, a demonstração de um motor supercondutor de 200 hp (parte de um projeto que visa a

obtenção de um protótipo pré-comercial de 5000 hp) e a obtenção de densidades de corrente crítica de 100.000 A/cm^2 (valor considerado como avanço necessário para aplicações práticas) em fios supercondutores [4, 5].

1.1.1 HISTÓRICO

A supercondutividade foi descoberta em 1911 pelo físico holandês Heike K. Onnes. Ele observou uma perda brusca da resistência elétrica do mercúrio próxima à temperatura de liquefação do hélio (4,2 K).

Após a descoberta de Onnes, iniciou-se a busca por materiais supercondutores com temperaturas de transição, ou temperatura crítica, mais elevadas (figura 1.1 a). Essa busca foi muito difícil e os progressos medidos em frações de grau. Em 1941, foram descobertas as ligas de nióbio, entre elas o nitreto de nióbio, com temperatura de transição de 15 K. Em 1973, a liga Nb_3Ge era o supercondutor com a maior T_C conhecida, 23 K.

Somente em 1986, Bednorz e Müller obtiveram grande êxito ao sintetizar um composto do sistema $(\text{La-Ba})_2\text{CuO}_4$, alcançando a temperatura crítica de 35 K [6]. Em 1987 foi obtido o composto supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) que apresenta temperatura crítica em torno de 93 K, superior à temperatura de liquefação do nitrogênio [7]. Nos anos seguintes, novas famílias de óxidos supercondutores foram descobertas, como por exemplo os compostos à base de bismuto (Bi-Sr-Ca-Cu-O), $T_C = 110 \text{ K}$, de tálio (Tl-Ba-Ca-Cu-O), $T_C = 123 \text{ K}$ e mercúrio (Hg-Ba-Ca-Cu-O), $T_C = 136 \text{ K}$ (figura 1.1 b). Estes óxidos cerâmicos apresentam as mais elevadas temperaturas críticas conhecidas, e são conhecidos como supercondutores de alta T_C .

Outras classes de materiais supercondutores foram descobertas nas últimas décadas, como por exemplo, supercondutores de férmions pesados, como o UPt_3 , os fulerenos, como o Rb_3C_{60} e os borocarbeto, como o $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$.

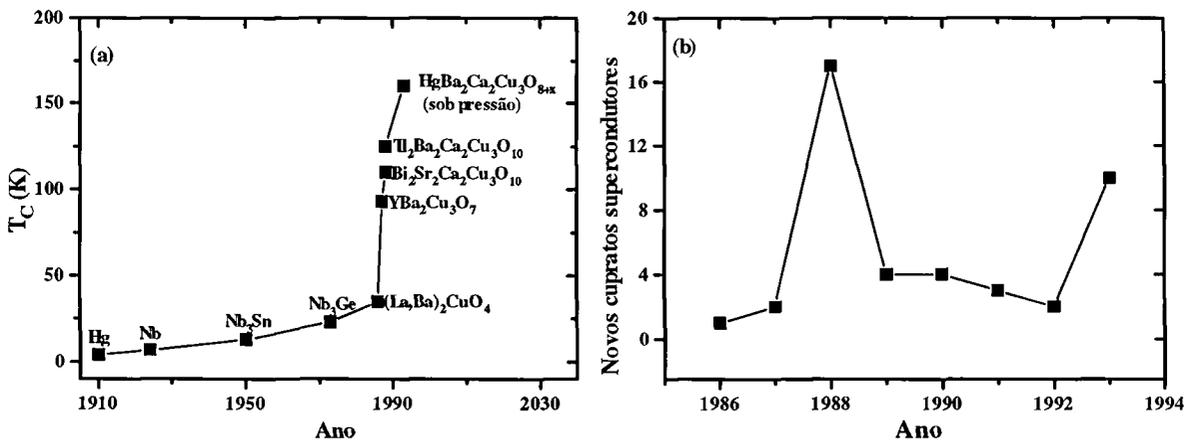


Figura 1.1: Valores das mais altas T_c conhecidas desde a descoberta da supercondutividade até 1993 (a) e número de descobertas de novos óxidos supercondutores cerâmicos entre 1986 e 1993 (b) [8].

1.1.2 TEORIA

A primeira teoria sobre os supercondutores foi desenvolvida por London [9]. Esta teoria usa as equações de Maxwell e descreve o efeito Meissner e a ausência de resistência elétrica, sem entretanto, “explicar” a ocorrência da supercondutividade. Ginzburg e Landau também propuseram uma teoria fenomenológica para a supercondutividade em 1950 [10]. Esta teoria assume que o comportamento dos elétrons supercondutores pode ser descrito por uma função de onda Ψ , onde $|\Psi|^2$ é a densidade de elétrons supercondutores e que a energia livre do estado supercondutor difere da energia livre do estado normal por uma quantidade que pode ser expressa por uma série de potências de $|\Psi|^2$ [11].

Em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer desenvolveram a teoria, conhecida como BCS, que fornece a explicação microscópica da supercondutividade [12]. A teoria BCS fornece uma descrição completa da supercondutividade convencional. De acordo com a teoria BCS, os elétrons supercondutores não encontram resistência porque eles se movem em pares, denominados pares de Cooper, que não são espalhados pela rede. Os elétrons

formam pares via interação com as vibrações da rede cristalina, os fônons; esta interação produz uma força atrativa entre os elétrons. Os supercondutores convencionais formam pares isotrópicos (“ondas-s”), ou seja, com spin e momento angular iguais a zero*. A formação de pares determina duas importantes escalas de distâncias em um supercondutor. A primeira é a separação espacial dos elétrons de um par de Cooper. Esta distância, conhecida como comprimento de coerência (ξ), é a menor distância em um supercondutor na qual as propriedades eletrônicas, como resistividade, pode mudar. A segunda distância microscópica característica de um supercondutor está relacionada com o efeito Meissner, que é a propriedade de um supercondutor repelir o campo magnético. Este efeito ocorre quando um campo magnético (menor que o campo crítico) é aplicado ao supercondutor, criando correntes elétricas próximas à superfície do material. Estas correntes induzidas geram um campo magnético que anula o campo no interior do material. A intensidade das correntes induzidas decresce exponencialmente com a distância a partir da superfície do supercondutor e a distância na qual este decaimento ocorre chama-se profundidade de penetração magnética (λ). Estas duas distâncias microscópicas características definem duas classes de supercondutores (figura 1.2).

Nos supercondutores do tipo I o comprimento de coerência é maior que a profundidade de penetração magnética. Estes materiais têm aplicação limitada pois, geralmente, são supercondutores de baixas temperaturas e baixos campos magnéticos. Os supercondutores do tipo II, ao contrário, têm a profundidade de penetração maior que o comprimento de coerência. Como resultado, estes materiais permanecem supercondutores mesmo com uma certa penetração do campo magnético, suportando campos mais intensos e, conseqüentemente, transportando maiores densidades de corrente elétrica. Todos os supercondutores tecnologicamente interessantes são do tipo II, incluindo os supercondutores de alta T_C .

*Até a descoberta dos supercondutores de alta T_C acreditava-se que a formação de pares anisotrópicos era possível somente a temperaturas muito baixas em sistemas puros. Evidências experimentais sugerem que o emparelhamento anisotrópico está presente nos supercondutores de alta T_C ; entretanto, as simetrias e mecanismos da formação dos pares continuam controversas.

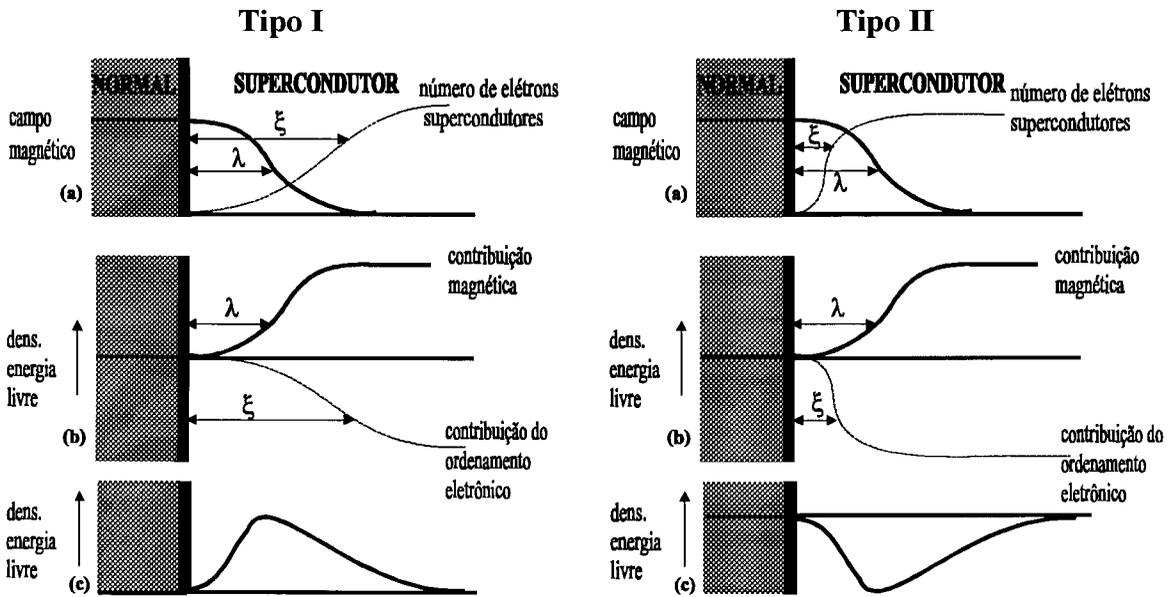


Figura 1.2: Diagrama esquemático da profundidade de penetração (λ) e comprimento de coerência (ξ) na interface entre um meio normal e supercondutor com um campo magnético aplicado (a), contribuições para a energia livre do emparelhamento eletrônico e do campo magnético (b) e energia livre total (c), para supercondutores do tipo I e II [11].

Para os supercondutores do tipo II, a resposta ao campo magnético, abaixo da temperatura crítica, depende da intensidade do campo magnético aplicado e da temperatura. Os supercondutores do tipo II têm três estados magnéticos distintos. O primeiro é o estado Meissner onde há expulsão total do campo aplicado. O segundo estado, chamado estado misto, emerge quando o campo aplicado excede um certo valor, chamado campo crítico inferior (H_{C1}). Neste estado, energeticamente favorável (figura 1.2), o campo pode penetrar no supercondutor na forma de linhas de fluxo quantizadas. Estas linhas de fluxo magnético, também chamadas linhas de vórtice, formam intrusões tubulares do campo magnético no material e consistem de uma corrente elétrica circundando um núcleo não supercondutor. As linhas de vórtice assumem a configuração de mínima energia ordenando-se na forma de uma rede triangular[†]. O terceiro estado surge quando a intensidade do campo magnético

[†]Em um supercondutor limpo, ou seja, sem impurezas e defeitos, as linhas de vórtice se dispõem em um arranjo regular triangular rígido, formando a rede de vórtices. Se o material tem muitas

aplicado excede um certo valor, chamado campo crítico superior (H_{C2}), no qual a supercondutividade é inteiramente suprimida. A figura 1.3 mostra diagramas de fase magnética típicos para supercondutores convencionais do tipo II e para os supercondutores de alta T_C .

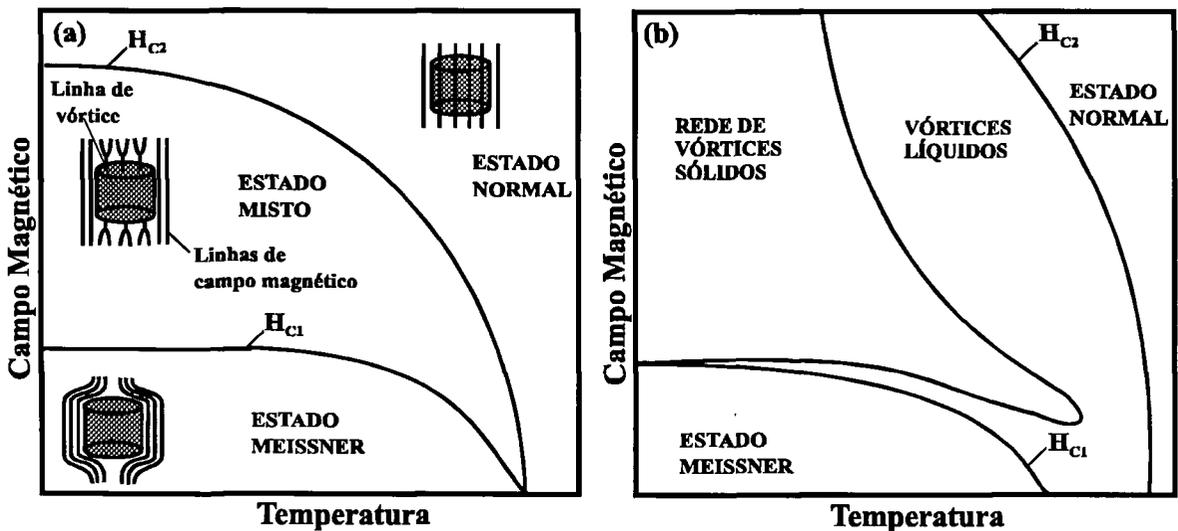


Figura 1.3: Diagramas de fase magnética típicos para supercondutores do tipo II convencionais (a) e supercondutores de alta T_C (b) [13].

As altas temperaturas de transição associadas aos valores extremos do comprimento de coerência e de profundidade de penetração permitem que grandes flutuações térmicas das linhas de vórtice aconteçam nos supercondutores de alta T_C . De fato, a temperaturas suficientemente altas, as linhas de fluxo magnético vibram o bastante para “fundir” a rede de vórtices e se transformar em um estado líquido de vórtices. Este estado líquido de vórtices permite o movimento, devido à força de Lorentz, das linhas de fluxo quando uma corrente elétrica é aplicada ao material. Este movimento induz um campo elétrico, ou uma voltagem que gera uma dissipação (resistência), limitando a densidade de corrente elétrica crítica (J_C) do supercondutor. O ancoramento (“pinning”) das linhas de vórtice, impedindo seu movimento, por imperfeições cristalinas (como discordâncias, vacâncias de oxigênio e

impurezas ou defeitos, as linhas se arranjarão em um padrão desordenado formando um vidro de vórtices.

impurezas), chamadas centros de ancoramento (“pinning-centers”), faz com que supercondutores com essas características tenham maiores valores de J_C [13].

1.2 SUPERCONDUTORES DE ALTA T_C

Apesar das fórmulas químicas complexas, os óxidos supercondutores têm estruturas relativamente simples (figura 1.4). Esta estrutura consiste de camadas alternadas de blocos “metálicos” de CuO_2 (planos de condução) separadas por blocos isolantes, denominadas reservatório de carga. Os blocos metálicos consistem de um número pequeno n , geralmente entre 1 e 3, de planos CuO_2 em uma subunidade química $\text{X}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n}$. O átomo X , que separa os planos CuO_2 são, normalmente, cálcio, ítrio, estrôncio ou lantanídeos [2]. Os blocos reservatórios de carga garantem a neutralidade elétrica total e estabilidade estrutural. Apesar de algumas exceções, a temperatura crítica aumenta com o aumento do número de planos CuO_2 ($T_C \sim 40$ K, 90 K e 120 K para $n = 1, 2$ e 3, respectivamente) atingindo um máximo para $n = 3$ [14].

As células unitárias dos óxidos supercondutores são, geralmente, ortorrômbicas, com uma pequena diferença nos parâmetros a e b paralelos às ligações Cu-O . A presença de fases espúrias, nos compostos supercondutores de alta T_C , é frequente, devido à tendência de formação de estruturas com diferentes números de planos CuO_2 nos blocos metálicos. A preparação de amostras homogêneas, com pureza de fase e estequiometria otimizada de oxigênio é fortemente dependente das substâncias precursoras e do controle dos parâmetros de processamento.

Os supercondutores cerâmicos apresentam características não usuais mesmo no estado normal. Os óxidos supercondutores têm propriedades altamente anisotrópicas, com o movimento dos portadores de carga praticamente confinados aos planos CuO_2 . Por exemplo, a condutividade elétrica do estado normal na direção paralela aos planos de condução é, tipicamente, cerca de 10^5 vezes maior em relação à direção perpendicular. Os supercondutores de alta T_C apresentam comportamento linear da resistência elétrica do

estado normal com a temperatura desde a temperatura de transição até cerca de 600 K e uma pequena redução na densidade de portadores de carga nas camadas CuO_2 converte estes materiais em isolantes antiferromagnéticos [15].

O valor da densidade de corrente crítica destes materiais é determinado pela efetividade dos centros de ancoramento das linhas de fluxo magnético e pela presença das regiões de acoplamento fraco (“weak-links”) entre os grãos de um supercondutor policristalino. Devido à segregação de impurezas e desordenamento cristalino, os contornos de grão são, entre as características microestruturais, os principais limitadores de J_C nos óxidos supercondutores de alta T_C policristalinos [1]. As regiões de acoplamento fraco (nos contornos de grão) também são responsáveis pelo rápido decréscimo dos valores de J_C com a aplicação de campos magnéticos. A minimização dos acoplamentos fracos tem sido fundamental para a obtenção de correntes críticas da ordem de 10^4 A/cm^2 em cerâmicas supercondutoras policristalinas, fios e fitas e da ordem de 10^6 A/cm^2 em filmes finos preparados por crescimento epitaxial [2].

1.2.1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

A cerâmica supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Y123) está entre os primeiros compostos quaternários estudados extensivamente [15] e, juntamente com o composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi2223), continua sendo o supercondutor de alta T_C mais estudado para aplicações tecnológicas [8].

O composto (Y123) pertence à família de supercondutores $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, onde TR são elementos de terras-raras, com exceção dos elementos Ce e Tb, os quais não suportam a estrutura ortorrômbica, Pm que é radioativo e Pr [16]. Estudos recentes mostram que a substituição gradual do elemento TR por Pr reduz e, finalmente, suprime a supercondutividade do composto TR123 e também que a temperatura crítica dos compostos TR123 aumenta com o aumento do raio iônico do elemento TR [16, 17]. Na figura 1.4 é mostrada a célula unitária do composto Y123.

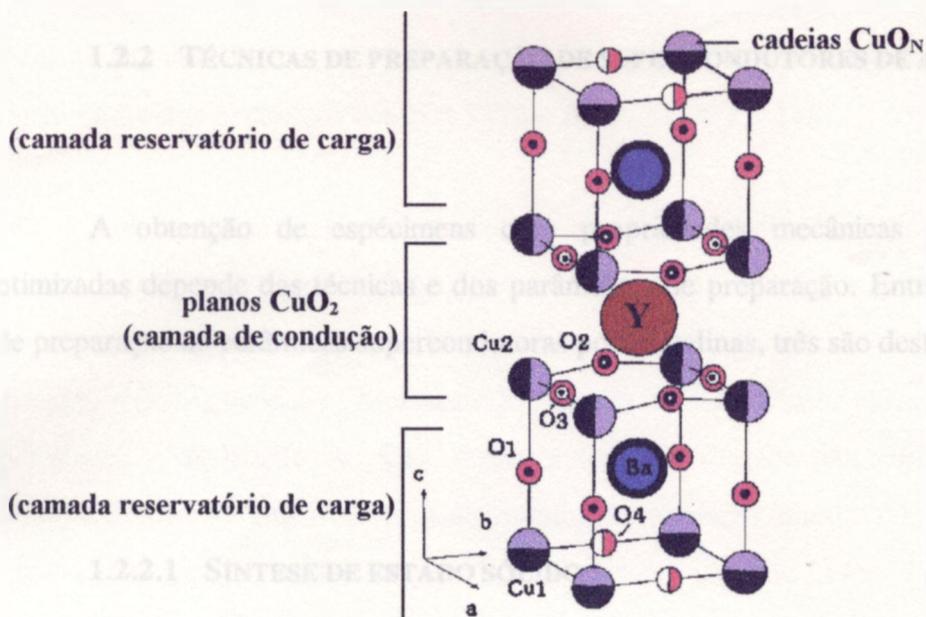


Figura 1.4: Estrutura ortorrômbica do supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ [16].

A estequiometria de oxigênio é decisiva no supercondutor cerâmico $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, podendo variar entre 7 e 6 ($0 \leq x \leq 1$) átomos por célula unitária. Os sítios de oxigênio associados a esta variação estão nas cadeias CuO_N (figura 1.4) nas camadas reservatório de cargas [18]. Em temperaturas acima de 750°C , o Y123 tem estrutura cristalina tetragonal ($x = 1$) não supercondutora e comportamento semicondutor da resistividade elétrica à temperatura ambiente. Em temperaturas na faixa $350^\circ\text{C} < T < 750^\circ\text{C}$ o Y123 apresenta uma transição de fase contínua da estrutura tetragonal para ortorrômbica envolvendo absorção de oxigênio. O Y123 apresenta a estrutura ortorrômbica supercondutora e comportamento metálico da resistividade elétrica à temperatura ambiente para valores de $x < 0,6$. O valor de T_C também depende da estequiometria de oxigênio e apresenta valor máximo ($\sim 93\text{ K}$) para $x = 0$ [19].

1.2.2.2 TÉCNICAS QUÍMICAS

Várias técnicas químicas, como coprecipitação [22], sol-gel e citratos [23], são empregadas na preparação de pó cerâmico supercondutores. As técnicas químicas envolvem uma mistura líquida dos componentes em solução, favorecida por uma técnica de controle de partículas, maior reatividade e maior homogeneidade na reação, por exemplo, são obtidos pela técnica tradicional de mistura de pó [24, 25]. Entre as di-

1.2.2 TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DE SUPERCONDUTORES DE ALTA T_c

A obtenção de espécimens com propriedades mecânicas e supercondutoras otimizadas depende das técnicas e dos parâmetros de preparação. Entre as várias técnicas de preparação de cerâmicas supercondutoras policristalinas, três são destacadas:

1.2.2.1 SÍNTESE DE ESTADO SÓLIDO

A síntese de estado sólido, ou mistura de pós, é a técnica mais comum de preparação de pós supercondutores cerâmicos. Esta técnica consiste na mistura mecânica dos componentes químicos na forma de óxidos e carbonatos seguida de etapas, às vezes repetitivas, de homogeneização, moagem e tratamentos térmicos. Para o Y123, a sinterização é feita a temperaturas em torno de 950 °C, por períodos de até 48 h em atmosfera parcial de oxigênio, seguida de resfriamento lento para a completa oxigenação da estrutura, provendo os portadores de carga; também são frequentes a sucessão de etapas de homogeneização e sinterização, e tratamentos térmicos a temperaturas próximas de 500 °C para garantir a otimização da estequiometria de oxigênio [20, 21]. Os métodos utilizados na preparação de supercondutores pela técnica de mistura de pós são, geralmente, empíricos.

1.2.2.2 TÉCNICAS QUÍMICAS

Várias técnicas químicas, como coprecipitação [22], sol-gel e citratos [23], são empregadas na preparação de pós cerâmicos supercondutores. As técnicas químicas promovem uma mistura íntima dos componentes em solução, fornecendo pós com menor tamanho médio de partículas, maior reatividade e maior homogeneidade em relação, por exemplo, aos obtidos pela técnica tradicional de mistura de pós [24, 25]. Entre as diversas

técnicas químicas, a dos citratos é uma das mais efetivas e simples para a preparação de supercondutores cerâmicos como o Y123 e Bi2223 [26, 27, 28].

A técnica dos citratos, desenvolvida por Pechini [29], consiste na formação de um quelato citrato-íon metálico pela reação entre o ácido cítrico e a solução dos cátions metálicos, geralmente na forma de nitratos. A adição de um álcool polihidroxílico, por exemplo etileno glicol, e a eliminação do excesso de solvente por elevação da temperatura, promovem a formação de uma resina polimérica de alta viscosidade que impede a segregação dos cátions durante a decomposição térmica (figura 1.5). A oxidação ocorre simultaneamente à saída da matéria orgânica, gerando uma fase cristalina com homogeneidade química e estrutural [30].

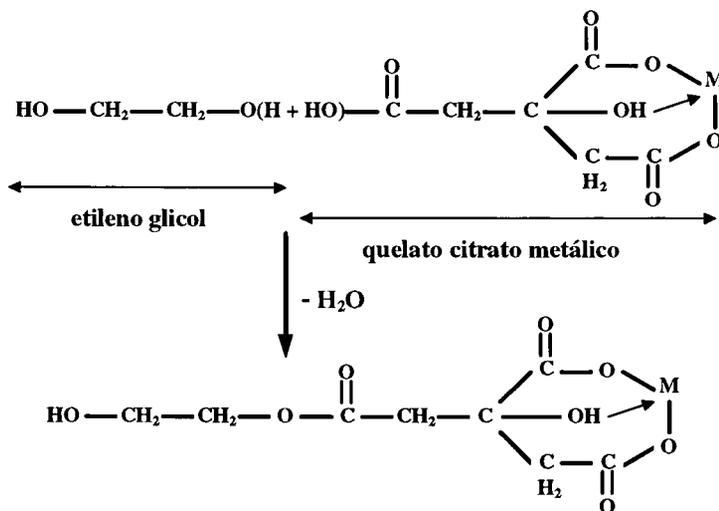


Figura 1.5: Reação de polimerização entre etileno glicol e o citrato metálico (M = íon metálico) [30].

Dois aspectos desfavoráveis da técnica dos citratos são a toxicidade dos componentes orgânicos e a presença de resíduos de carbono provenientes dos reagentes orgânicos utilizados [19].

1.2.2.3 TEXTURA POR FUSÃO

A técnica de textura por fusão (“melt-texturing”) foi desenvolvida para a preparação de supercondutores com altos valores de J_c por meio da redução de regiões de acoplamento fraco e pela presença de centros de ancoramento [31]. O processo de textura por fusão é, basicamente, a solidificação direcional da fase supercondutora a partir do seu estado fundido ou parcialmente fundido. Entre as diversas variações possíveis, uma sequência típica de textura por fusão para a preparação do Y123, consiste no aquecimento do Y123 acima da temperatura peritética (~ 1010 °C em atmosfera de oxigênio) para sua decomposição em Y_2BaCuO_5 (Y211) mais um líquido rico em Cu, contendo $BaCuO_2$ e CuO, resfriamento lento para temperaturas abaixo do peritético (~ 900 °C) para nucleação e crescimento da fase Y123, seguido de resfriamento lento até ~ 400 °C para oxigenação [32]. Este processo favorece o crescimento de grãos texturados paralelamente à direção a-b, minimizando as regiões de acoplamento fraco (contornos de grão de alto ângulo) [32]. A presença controlada da fase Y211 nas amostras Y123, preparadas pelas técnicas de textura por fusão, tem sido apontada como um importante centro de ancoramento das linhas de fluxo magnético, também contribuindo para o aumento de J_c [33].

1.2.3 COMPÓSITOS SUPERCONDUTORES DE ALTA T_C

A natureza frágil dos supercondutores cerâmicos associada aos baixos valores de J_C dificultam o emprego destes materiais em dispositivos para geração e conservação de energia, diagnóstico médico, ímãs e componentes microeletrônicos [34]. A fabricação de compósitos tem como objetivo melhorar as propriedades mecânicas e/ou eletromagnéticas dos óxidos supercondutores de alta T_C , permitindo sua conformação para o emprego em dispositivos e aumentando sua resistência às condições de operação, sem degradação das propriedades supercondutoras.

Vários aditivos são utilizados na preparação de compósitos supercondutores de alta T_C . Metais, como Ag [35], Au [36], Al [37], Sn [38] e Pt [39], polímeros, como poliestireno [40], cerâmicas, como óxido de zircônio, e ligas metálicas como aço inoxidável [41] são alguns exemplos de segundas fases adicionadas ao Y123. Fios e fitas supercondutoras, por exemplo, são fabricados com Y123 e Bi2223 por métodos de encapsulamento do pó cerâmico em tubos metálicos, seguido de processos de laminação [42].

Devido à diferença entre as temperaturas de processamento (~ 1200 K) e de operação (~ 77 K), à alta reatividade e ao poder de oxidação dos supercondutores cerâmicos, a escolha de um aditivo com estabilidade química e térmica é restrita [41, 43]. Baixa resistividade elétrica, alta condutividade térmica e ductilidade também são propriedades necessárias para o aditivo [36]. Muitos estudos apontam os metais nobres como aditivos promissores para a cerâmica Y123 [23, 36, 39]. Entre os metais nobres, a platina reage nas regiões de interface com o Y123, formando fases que degradam as propriedades do supercondutor; o ouro e a prata não apresentam regiões de reação com formação de novas fases e são apontados como virtualmente não reativos com o Y123 [36, 39].

1.2.4 $YBa_2Cu_3O_{7-x}-Ag$

A prata têm sido amplamente utilizada na preparação de compósitos supercondutores tanto na forma de amostras policristalinas como de fios e fitas. A adição de prata, até uma concentração limite, não degrada as propriedades supercondutoras da cerâmica e é responsável por uma série de benefícios ao Y123 [22, 44, 45, 46]. Alguns exemplos destes benefícios são: aumento da estabilidade à exposição ao meio ambiente [46, 47], redução da porosidade [22, 45], aumento da densidade de corrente crítica [34, 48], diminuição da resistividade elétrica do estado normal [22, 49], redução da temperatura de sinterização [34, 49], diminuição da resistência elétrica de contato [46, 50] e melhoria das propriedades mecânicas [34, 48, 49], como ductilidade, resistência mecânica e tenacidade à fratura.

Os dados publicados sobre os efeitos da adição de prata ao Y123 apresentam contradições, principalmente em relação à dependência dos valores de T_C e J_C com o teor adicionado de prata; alguns trabalhos não verificam mudanças nessas grandezas com a adição do metal e outros apresentam diferentes teores otimizados de prata responsáveis pelo aumento, ou até redução, dos valores de J_C e T_C [47, 50, 51].

A influência da prata no comportamento eletromagnético do Y123 ainda não é totalmente compreendida e depende não apenas do teor adicionado, mas também da distribuição da prata no compósito [50]. O aumento de J_C e a diminuição da resistividade elétrica do Y123 pela adição de prata estão relacionados com a localização da prata nos contornos de grão da cerâmica [45, 48, 49]. A prata nos contornos de grãos fornece uma trajetória alternativa para os portadores de carga, reduzindo sua resistência elétrica, diminuindo as regiões de acoplamento fraco e contribuindo para o aumento da densidade de corrente crítica [52]. A prata também promove o alinhamento dos grãos supercondutores diminuindo a dependência de J_C com a aplicação de campos magnéticos [46, 52].

O aumento da resistência à flexão e à fratura do Y123 pela adição de prata é devido a três principais causas [44, 49]: a presença da prata nos contornos de grão do Y123 gera uma região de deformação plástica que permite a relaxação de tensões residuais não

desejáveis causadas pela anisotropia dos grãos da fase supercondutora; a presença da prata induz tensões de compressão na matriz supercondutora devido à diferença no coeficiente de expansão térmica do Y123 ($11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e da prata ($22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [53], as tensões compressivas na matriz supercondutora podem comprimir pontas de trincas (“cracktips”) e impedir a propagação de trincas; as partículas de prata oferecem resistência à propagação de trincas por deflexão e formação de ponte (“bridging”) e ancoramento de pontas de trincas.

A prata ($T_{\text{fusão}} = 962 \text{ °C}$), mesmo não reagindo significativamente com o Y123, pode formar solução sólida com a cerâmica, substituindo átomos de cobre no sítio Cu(1) da rede ortorrômbica (figura 1.4) [50, 51]. Foi mostrado recentemente, por meio de variações dos parâmetros de rede do Y123 determinadas por difratometria de raios X e espectroscopia quantitativa de raios X por dispersão de comprimento de onda, que a concentração intragranular de prata aumenta linearmente com o teor adicionado de prata até a concentração intragranular limite (ou limite de solubilidade) de 0,37% em peso (ou 2,3% atômica) [50]. Esta concentração limite é observada quando o teor adicionado de prata é cerca de 3 % em peso [50, 51].

1.3 RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM MATERIAIS COMPÓSITOS

1.3.1 PERCOLAÇÃO

A teoria da percolação trata dos efeitos da variação da quantidade de interconexões presentes em um sistema randômico. Quando uma interconexão de longo alcance se forma, há uma mudança brusca nas propriedades do sistema. Esta transição ocorre com a variação da composição (ou concentração) do sistema e constitui o limite de percolação. A existência de um limite de percolação abrupto, em uma concentração bem definida, é o ponto central da teoria de percolação e envolve a suposição de que $(L/a) \rightarrow \infty$ (limite termodinâmico), ou seja, que a escala de comprimento de interesse (L), por exemplo, a dimensão de um corpo de prova, seja muito maior que a escala de comprimento das interconexões (a) [54]. A tabela 1.1 mostra alguns exemplos de aplicação da teoria da percolação.

Tabela 1.1: Aplicações da teoria de percolação e suas respectivas transições [54].

Fenômeno ou Sistema	Transição
Propagação de doenças em uma população	Contida / Epidemia
Filmes finos de hélio em superfícies	Normal / Superfluido
Material compósito (condutor-isolante)	Condutor / Isolante
Transição vítrea	Líquido / Vidro
Magnetos diluídos	Para / Ferromagnético

A figura 1.6 mostra um exemplo de processo de percolação: a rede elétrica, representada por dois eletrodos, separados por uma rede quadrada condutora e conectados a uma fonte de voltagem e um amperímetro, tem suas ligações randomicamente cortadas (figura 1.6 a). A corrente, registrada no amperímetro, diminui à medida que as ligações são cortadas até uma determinada fração de ligações intactas (p_c) em que os dois extremos da

rede perdem contato elétrico, ou seja, a fração na qual o sistema perde sua conectividade de longo alcance (figura 1.6 b). Esta transição abrupta é o limite de percolação. Abaixo do limite de percolação ($p < p_c$) não há uma trajetória contínua entre os dois extremos da rede e a corrente elétrica é nula [54].

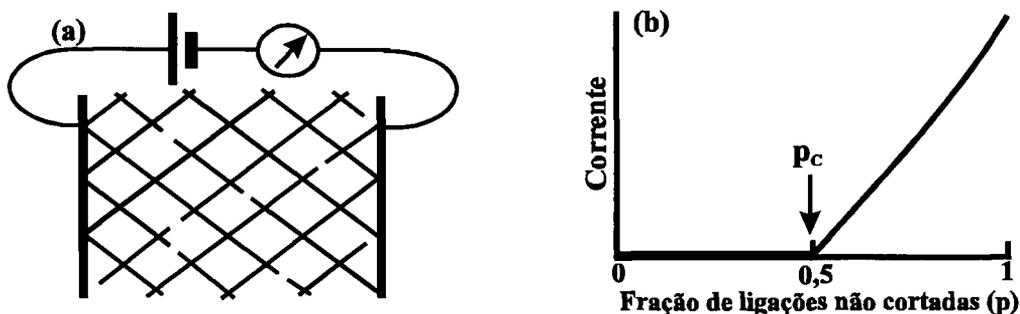


Figura 1.6: A rede elétrica cortada randomicamente como exemplo de percolação [54].

A fração 50% encontrada no exemplo da figura 1.6 é o limite de percolação para percolação de ligação da rede quadrada ($p_c^{\text{ligação}}$). Basicamente, existem dois tipos de percolação: percolação de ligação e percolação de sítio. Uma rede é composta de sítios (vértices, interseção entre ligações) e ligações (arestas, conexão entre um par de sítios). Em ambos os casos de percolação, atribui-se randomicamente, a cada sítio ou ligação de uma rede periódica uma probabilidade de dois estados (conectada ou desconectada para ligações e preenchido ou vazio para sítios) que garante o caráter estatístico do problema e o converte em uma situação de geometria estocástica [54].

Outro exemplo importante de percolação para aplicações em sólidos é a percolação em meios contínuos (inomogêneos), onde não há inicialmente uma rede periódica. Neste caso o limite de percolação assume, ao invés da probabilidade crítica, o valor de uma fração volumétrica crítica dada pelo produto entre a probabilidade crítica de ocupação de sítios e o fator de empacotamento de estrutura. Esta fração volumétrica crítica é um invariante dimensional e, portanto, não depende do tipo de estrutura. Para três dimensões a fração volumétrica crítica é 16%. Na tabela 1.2 são mostrados os valores de probabilidade crítica,

fração volumétrica crítica, fator de empacotamento e número de coordenação para algumas redes tridimensionais [54].

Tabela 1.2: Concentrações críticas para percolação de sítio, ligação e meios inhomogêneos para algumas redes em três dimensões [54].

Estrutura*	$p_c^{\text{ligação}}$	$p_c^{\text{sítio}}$	nº de coordenação (z)	fator de empacotamento (v)	$z \cdot p_c^{\text{ligação}}$	$v \cdot p_c^{\text{sítio}} = f_c$
cfc	0.119	0.198	12	0.7405	1.43	0.147
ccc	0.179	0.245	8	0.6802	1.43	0.167
cs	0.247	0.311	6	0.5236	1.48	0.163
diamante	0.388	0.428	4	0.3401	1.55	0.146
média					1.5±0.1	0.16±0.01

* cfc = cúbica de face centrada, ccc = cúbica de corpo centrado, cs = cúbica simples.

As propriedades de um sistema de percolação nas vizinhanças do limite de percolação ($|f - f_c| \ll 1$) são governadas por leis de expoentes (leis de escala) da distância ao limite de percolação $|f - f_c|$. Os expoentes que regem a dependência das propriedades de um sistema de percolação, por exemplo a resistividade elétrica de um compósito, com a distância ao limite de percolação, são chamados de expoentes críticos e são invariantes dimensionais e invariantes quanto ao tipo de percolação [54]. A teoria da percolação fornece uma equação fenomenológica para a resistividade elétrica em materiais compósitos binários (equações 1.1 e 1.2) [55]:

$$\rho = \rho_0 \cdot (f_c - f)^s \quad \text{para } f < f_c \quad (1.1)$$

$$\rho = \rho_0^* \cdot (f - f_c)^{-t} \quad \text{para } f > f_c, \quad (1.2)$$

onde ρ é a resistividade do compósito, ρ_0 e ρ_0^* são constantes de proporcionalidade, f e f_c são, respectivamente, a fração volumétrica e a fração volumétrica crítica (percolação) da fase condutora e s e t são expoentes críticos. Os valores de s e t , em três dimensões,

previstos pela teoria de percolação são, respectivamente, 0,7 e 1,7 [55]. Estas equações são válidas, rigorosamente, nas vizinhanças da transição isolante-condutor (limite de percolação) para sistemas em que pelo menos um dos constituintes seja um isolante ou condutor perfeito ($\rho_{\text{isol.}} / \rho_{\text{cond.}} \rightarrow \infty$), ou que a razão entre as resistividades dos constituintes seja suficientemente grande [56, 57]. O efeito da razão entre as resistividades dos componentes foi estudado em 1987 em sistemas Ge-Al e Ge-Pb [58]. A 4 K o comportamento elétrico dos sistemas foi bem descrito pela teoria de percolação e a 300 K a teoria de percolação não forneceu uma descrição realística do comportamento elétrico destes sistemas [56].

1.3.2 EQUAÇÃO GERAL DO MEIO EFETIVO

A resistividade (condutividade) elétrica de compósitos depende sensivelmente da concentração relativa das fases, da forma e distribuição dos componentes. A teoria do meio efetivo supõe que cada grão elipsoidal de um compósito está, em média, envolvido por uma composição que tem a resistividade (condutividade) efetiva do compósito [57]. As teorias de meio efetivo de Bruggeman, para meios contínuos isotrópicos, abordam dois casos extremos da distribuição dos componentes: simétrico e assimétrico. No caso simétrico as partículas elipsoidais orientadas (esferas) dos componentes estão distribuídas randomicamente e no caso assimétrico as partículas elipsoidais de um dos componentes (dispersão) estão sempre totalmente envolvidas pelas partículas da matriz; estas características se mantêm em toda faixa de composição relativa do compósito (figura 1.7) [56, 57].

A equação para a resistividade elétrica de um meio simétrico, com partículas elipsoidais orientadas, baseia-se na expressão da polarização da esfera [59]:

$$\frac{f \cdot (\rho_M - \rho_1)}{\rho_M + \left(\frac{1-L}{L}\right) \cdot \rho_1} + \frac{(1-f) \cdot (\rho_M - \rho_2)}{\rho_M + \left(\frac{1-L}{L}\right) \cdot \rho_2} = 0, \quad (1.3)$$

onde ρ_M , ρ_1 e ρ_2 são, respectivamente, a resistividade do compósito, a resistividade da fase condutora e a resistividade da fase resistiva; f e $\phi = 1 - f$ são, respectivamente, a fração volumétrica da fase condutora e a fração volumétrica da fase resistiva e L é o coeficiente de despolarização para elipsóides orientados do componente condutor. Um meio isotrópico é obtido quando $L = L_1 = L_2 = 1/3$, ou seja, para partículas esféricas. O termo $(1 - L) / L$ é escrito, frequentemente, como $f_c / (1 - f_c)$ ou $(1 - \phi_c) / \phi_c$, onde f_c e ϕ_c são, respectivamente, a fração volumétrica crítica de percolação da fase condutora e da fase resistiva. No limite $\rho_1 = 0$ a equação 1.3 torna-se [57]:

$$\rho_M = \rho_2 \cdot (1 - f/L). \quad (1.4)$$

No caso simétrico há transição isolante-condutor; no exemplo da equação 1.4 a transição ocorre em $f = f_c = L$ (para partículas esféricas: $f_c = L = 1/3$).

Para o caso assimétrico a expressão para a resistividade de um compósito é dada por [59]:

$$\frac{(\rho_1 - \rho_M)^{1/L}}{\rho_M} = (1-f)^{1/L} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)^{1/L}}{\rho_2}, \quad (1.5)$$

seguindo a mesma notação do caso simétrico. No limite $\rho_1 = 0$ a equação 1.5 torna-se [57]:

$$\rho_M = \rho_2 \cdot (1-f)^{1/L} \quad \text{para elipsóides orientados ou,} \quad (1.6)$$

$$\rho_M = \rho_2 \cdot (1-f)^m \quad \text{para elipsóides randomicamente orientados,} \quad (1.7)$$

onde m é o expoente para elipsóides randomicamente orientados. Estas expressões mostram que no caso assimétrico não há transição isolante-condutor para $f \neq 1$, pois as partículas condutoras estão isoladas umas das outras e não formam uma trajetória contínua através do material.

MacLachlan [56, 57, 58] postulou uma expressão, chamada equação geral do meio efetivo (EGM), para a resistividade (ou condutividade) de compósitos (equação 1.8), obtida pela interpolação das equações de meio efetivo simétrico e assimétrico de Bruggeman:

$$\frac{(1-f) \cdot (\rho_M^{1/t} - \rho_2^{1/t})}{\rho_M^{1/t} + A \cdot \rho_2^{1/t}} + \frac{f \cdot (\rho_M^{1/t} - \rho_1^{1/t})}{\rho_M^{1/t} + A \cdot \rho_1^{1/t}} = 0, \quad (1.8)$$

onde, além das grandezas já definidas, t é um expoente que depende de f_c e da geometria e orientação das partículas e $A = (1 - f_c) / f_c$. Os parâmetros t e f_c são relacionados pelas expressões:

$$t = \frac{1}{1 - L_2 + L_1} = m_1 \cdot f_c \quad (1.9)$$

$$f_c = \frac{L_1}{1 - L_2 + L_1} = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \quad (1.10)$$

onde L_2 e L_1 são, respectivamente, os coeficientes de desmagnetização (ou despolarização) da fase de alta resistividade e da fase de baixa resistividade para grãos com orientação preferencial; m_2 e m_1 são, respectivamente, os expoentes para grãos randomicamente orientados da fase de alta resistividade e da fase de baixa resistividade. Estas expressões permitem, em princípio, algumas deduções sobre a forma das partículas do compósito [57, 58].

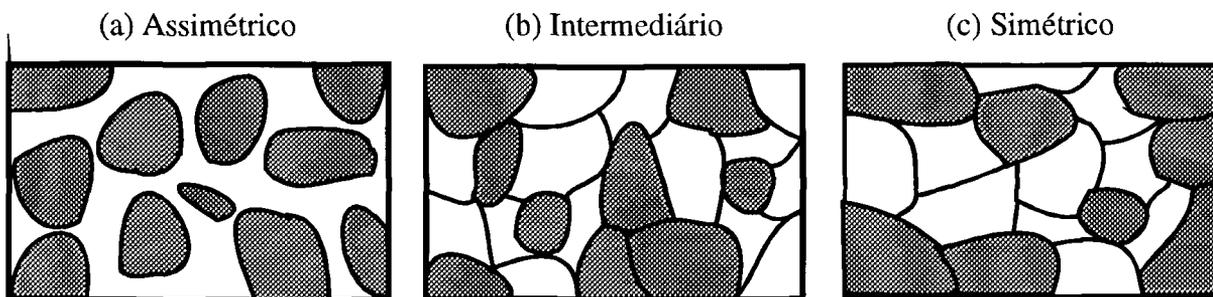


Figura 1.7: Representação esquemática de microestruturas de um compósito (dispersão ■ e matriz □) para as quais são válidas as teorias assimétrica (a) e simétrica (c) de Bruggeman e de uma microestrutura intermediária (b) para a qual a EGM é válida.

A equação 1.8 (EGM) fornece a resistividade (condutividade) de compósitos com razão finita de resistividade (condutividade) dos componentes, independente da forma e distribuição das partículas, em toda a faixa de composição [56, 57, 58]. A EGM descreve com sucesso o comportamento elétrico de vários sistemas, por exemplo, o sistema Ge-Al a 4 K e 300 K e o sistema Al_2O_3 -W [57, 58]. A EGM reduz-se, com os limites apropriados, às equações de meio efetivo simétrico e assimétrico de Bruggeman e também à equação da teoria de percolação.

1.4 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras do compósito supercondutor Y123-Ag preparadas neste trabalho foram caracterizadas microestrutural, elétrica e mecanicamente pelas seguintes técnicas:

1.4.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difratometria de raios X baseia-se na interação de um feixe monocromático de raios X com a matéria. A difração de um feixe de raios X por um material cristalino é regida pela Lei de Bragg:

$$n.\lambda = 2.d.\text{sen } \theta, \quad (1.11)$$

onde n é a ordem da difração (considerada como 1), λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d são distâncias interplanares do cristal e θ é o ângulo entre o feixe incidente e o plano cristalino no qual a interferência dos feixes é construtiva.

Esta técnica é muito utilizada na caracterização e, principalmente, na identificação de fases em supercondutores de alta T_C [19]. A partir dos espectros de difração de raios X também é possível indexar estruturas cristalinas e determinar seus parâmetros de rede. Recentemente, a difratometria de raios X foi utilizada para calcular os parâmetros da rede ortorrômbica do Y123 e estudar variações destes parâmetros com a adição de prata ao supercondutor [50]. Na tabela 1.3 são mostrados os valores de intensidade relativa, 2θ e respectivos índices de Miller (h , k , l) das principais raias do Y123 e os valores de intensidade relativa e 2θ da prata na faixa angular estudada.

Tabela 1.3: Valores do catálogo JCPDS para 2θ , índices de Miller e intensidade relativa das principais raias do Y123 e valores de 2θ e de intensidade relativa das raias da prata, obtidos com radiação Cu $K\alpha$.

Y123 - JCPDS (#38-1433)			Ag - JCPDS (#04-0783)	
2θ	h, k, l	I / I ₀	2θ	I / I ₀
22,84	0, 0, 3	10	38,12	100
32,55	0, 1, 3	55	44,28	40
32,90	1, 0, 3	100	64,43	25
38,52	0, 0, 5	13	77,48	26
40,40	1, 1, 3	14		
46,64	0, 0, 6	22		
46,74	0, 2, 0	21		
47,60	2, 0, 0	12		
58,24	1, 1, 6	26		
58,85	2, 1, 3	13		
68,83	1, 0, 8	13		
68,94	2, 2, 0	12		

1.4.2 MICROSCOPIA ÓPTICA COM LUZ POLARIZADA

A microscopia óptica é uma rápida e eficiente técnica que permite a caracterização de grandes áreas de uma amostra. Quando um material policristalino opticamente anisotrópico é observado sob luz polarizada cada grão adquire uma determinada coloração para uma determinada posição do polarizador. Esse fenômeno está relacionado com a dependência das propriedades ópticas de uma superfície opticamente anisotrópica com as direções cristalográficas. A microscopia óptica com luz polarizada permite a identificação e caracterização (morfologia, distribuição etc.) de fases supercondutoras devido à anisotropia óptica da estrutura ortorrômbica [60, 61].

1.4.3 RESISTIVIDADE ELÉTRICA

Várias técnicas são utilizadas na determinação da resistividade elétrica dc em materiais. Para medidas de resistividade elétrica em materiais com baixas resistividades — onde baixas correntes são aplicadas (~ 1 mA) e baixas voltagens são medidas— o sistema de medidas está sujeito a interferências de ruídos de campos externos, resistência elétrica dos terminais e resistência elétrica das conexões dos terminais e amostra, dificultando a reprodutibilidade das medidas. No caso dos supercondutores —onde baixas resistências elétricas estão envolvidas— a técnica das 4 pontas de prova é a mais utilizada [19].

A técnica das 4 pontas de prova baseia-se na aplicação de uma corrente elétrica constante (i), através de dois terminais, na amostra (R_X) e a medida da queda de voltagem (v_R) por outros dois terminais (figura 1.8). Nesta técnica, a resistência elétrica dos cabos das pontas de prova (terminais) e a resistência do contato entre a amostra e as pontas de prova não constituem fonte de erro. O efeito da resistência dos terminais de voltagem (r_V) é removido, pois a resistência interna do voltímetro (V) é muito maior que r_V e a resistência dos terminais de corrente (r_i) também pode ser ignorada, pois é muito menor que a resistência interna (R) da fonte de corrente. Na figura 1.8 são mostrados um diagrama esquemático da técnica das 4 pontas de prova (a) e a representação do circuito equivalente utilizado como princípio de funcionamento do miliohmímetro HP 4328A[‡] (b).

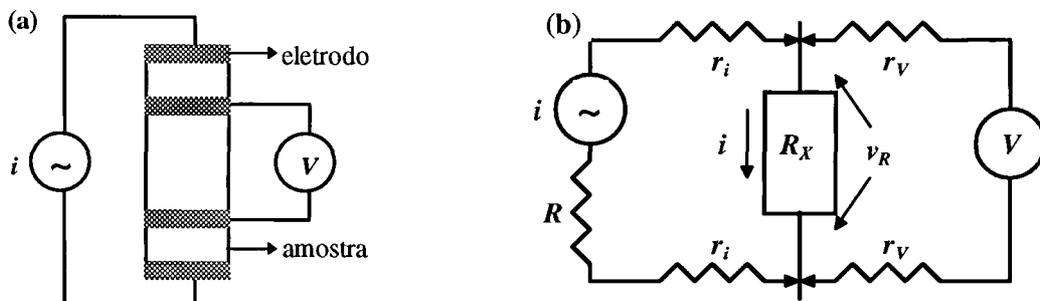


Figura 1.8: Diagramas esquemáticos do princípio de medida de resistência elétrica pela técnica das 4 pontas de prova.

[‡] Referência: “Operating and Service Manual: Milliohmmeter 4328A” Hewlett Packard.

1.4.4 FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

O experimento de flexão em três pontos (figura 1.9) é utilizado para medir a tensão necessária para a ruptura de um corpo de prova. Este experimento é indicado para materiais frágeis nos quais ocorre fratura no regime elástico. Os materiais cerâmicos são considerados frágeis (ou perfeitamente elásticos) e as fraturas ocorrem, normalmente, na superfície sob um esforço de tração causado pela flexão. A tensão na qual o corpo de prova se rompe é denominada resistência à flexão e pode ser influenciada por condições experimentais como: a taxa de aplicação de carga, área do corpo de prova sujeita à tensão e condições atmosféricas [62].

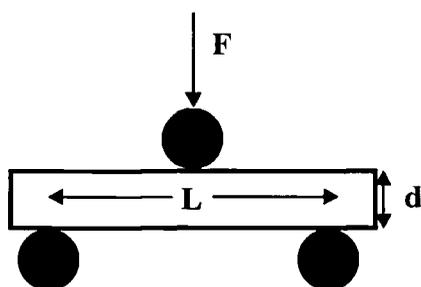


Figura 1.9: Esquema do experimento de flexão em três pontos: o corpo de prova (com altura d) é apoiado em dois cilindros separados pela distância L e a carga F é aplicada por um terceiro cilindro a $L / 2$ dos cilindros de apoio.

Para corpos de prova com seção retangular a resistência à flexão em três pontos é dada por [62]:

$$S = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot b \cdot d^2} \quad (1.12)$$

onde S é a resistência à flexão (MPa), P é a carga de fratura (N), L é a distância entre os apoios (mm), b e d são, respectivamente, a largura e espessura da amostra (mm).

O experimento de flexão em três pontos é frequentemente utilizado no estudo das propriedades mecânicas do sistema Y123-Ag [34, 41, 63]. Os valores de resistência à flexão dependem da carga de compactação e da densidade dos corpos de prova. A resistência à flexão do Y123, por exemplo, pode variar de 18 MPa a 42 MPa, quando compactado a 0,4 GPa e a 1 GPa, respectivamente; com a adição de 92% em volume de prata, a resistência à flexão da amostra compactada a 1 GPa, foi de 210 MPa [34].

1.5 OBJETIVOS

Os principais objetivos deste trabalho são:

- preparação do compósito supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{-Ag}$ (Y123-Ag) pela técnica dos citratos;
- caracterização microestrutural do compósito por difratometria de raios X e microscopia óptica com luz polarizada;
- estudo da influência da prata no comportamento mecânico e elétrico do supercondutor por meio de experimentos de flexão em três pontos e medidas de resistência elétrica dc pela técnica das 4 pontas de prova, respectivamente;
- determinação do limite de percolação da prata na matriz supercondutora.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{-Ag}$ (Y123-Ag), com concentrações relativas de prata variando de 0 a 50% em peso, foram preparadas pela técnica dos citratos e caracterizadas por difratometria de raios X, microscopia óptica com luz polarizada, medidas de resistividade elétrica dc na faixa de temperaturas de 78 K a 140 K e experimentos de flexão em três pontos. O teor de prata nas amostras do compósito foi determinado por fluorescência de raios X. A percolação da prata na matriz supercondutora foi estudada por meio de medidas de resistividade elétrica dc à temperatura ambiente. Também foram preparadas amostras de Y123-Ag pela técnica de mistura de pós para comparação das propriedades elétricas e do teor de carbono residual, medido pela técnica da fusão em atmosfera de oxigênio, das amostras obtidas pelas duas técnicas.

2.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

2.1.1 TÉCNICA DOS CITRATOS

Para garantir a reprodutibilidade na preparação das amostras pela técnica dos citratos e para evitar erros estequiométricos causados pelo grau de higroscopia dos materiais de partida utilizados, foram preparadas e calibradas soluções estoque dos nitratos de partida. As soluções estoque dos compostos de partida foram preparadas nas quantidades necessárias para a preparação de lotes de 10 g de Y123-Ag com concentrações relativas de prata de 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso, e em uma segunda etapa, o procedimento foi repetido para lotes de 30 g de Y123-Ag com concentrações relativas de prata de 0, 3 e 10% em peso.

Os compostos utilizados foram $Y_2(CO_3)_3^*$ (78%), $Ba(NO_3)_2^\dagger$ (P.A.), $Cu(NO_3)_2^\ddagger$ (P.A.) e $AgNO_3^\S$ (P.A.). A determinação das impurezas no concentrado de terras-raras rico em ítrio ($Y_2(CO_3)_3$) foi feita por espectrometria de absorção atômica (ICP plasma). Os cálculos estequiométricos para a preparação das amostras levaram em consideração o teor de ítrio do $Y_2(CO_3)_3$.

Inicialmente, os materiais de partida foram tratados termicamente a 100 °C / 30 min, resfriados em um dessecador, e pesados em uma balança analítica Mettler H315. Os nitratos foram dissolvidos sob agitação em volumes de água deionizada definidos pelos respectivos coeficientes de solubilidade a 10 °C, mais um excesso de aproximadamente 20%. O nitrato de bário foi dissolvido a 70 °C. O carbonato de ítrio foi dissolvido em ácido nítrico (P.A.) em excesso, sob agitação, para sua transformação em nitrato e a solução resultante foi

* Nuclemon

† Reagente Analítico - Casa Americana de Artigos para Laboratório (lote 750)

‡ Reagente Analítico - Casa Americana de Artigos para Laboratório (lote 556)

§ Avi-Cenna do Brasil

diluída com água deionizada. As soluções estoque obtidas foram filtradas e acondicionadas ao abrigo da luz em frascos de vidro previamente limpos.

A calibração das soluções estoque foi feita por evaporação lenta de alíquotas de volume determinado. Após a evaporação das alíquotas, os nitratos de ítrio, bário e cobre foram calcinados a 900 °C / 30 min em cadinhos de alumina, para sua transformação em óxido e eliminação de resíduo de água. Os óxidos resultantes foram pesados e, por meio de cálculos estequiométricos, foi determinada a massa do cátion metálico. As alíquotas evaporadas da solução estoque de nitrato de prata foram tratadas termicamente a 100 °C / 48 h, resfriadas no dessecador e pesadas em uma balança analítica. A partir desses resultados, foi ajustada uma reta de calibração (volume da solução em função da massa de nitrato) característica para cada solução estoque.

Para a preparação de um lote de Y123-Ag as quantidades desejadas das soluções estoques foram misturadas em um béquer e aquecidas a 60 °C sob agitação. As quantidades de ácido cítrico e etileno glicol utilizadas foram calculadas segundo as proporções: 1 g de ácido cítrico para cada 2 mmol de Ba²⁺ e 10 ml de etileno glicol para cada 1 mmol de Y³⁺ [23]. O ácido cítrico foi tratado termicamente a 100 °C / 30 min, resfriado em um dessecador, pesado e adicionado à solução dos nitratos. A solução resultante foi mantida a 60 °C, sob agitação, por cerca de 3 h quando foi adicionado o etileno glicol. A solução foi aquecida a 100 °C - 140 °C sob agitação constante, e após cerca de 6 h, formou-se uma resina. A resina foi calcinada a 900 °C, com uma razão de aquecimento de 3 °C / min, sob fluxo de oxigênio durante 12 h com resfriamento no forno. O pó obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata por aproximadamente 15 min. Amostras cilíndricas, com diâmetro de 12 mm e espessura média de 2 mm, foram conformadas por compactação uniaxial a 100 MPa. As amostras obtidas foram sinterizadas nas mesmas condições da calcinação. O fluxograma a seguir mostra a sequência experimental utilizada na preparação das amostras do compósito Y123-Ag.

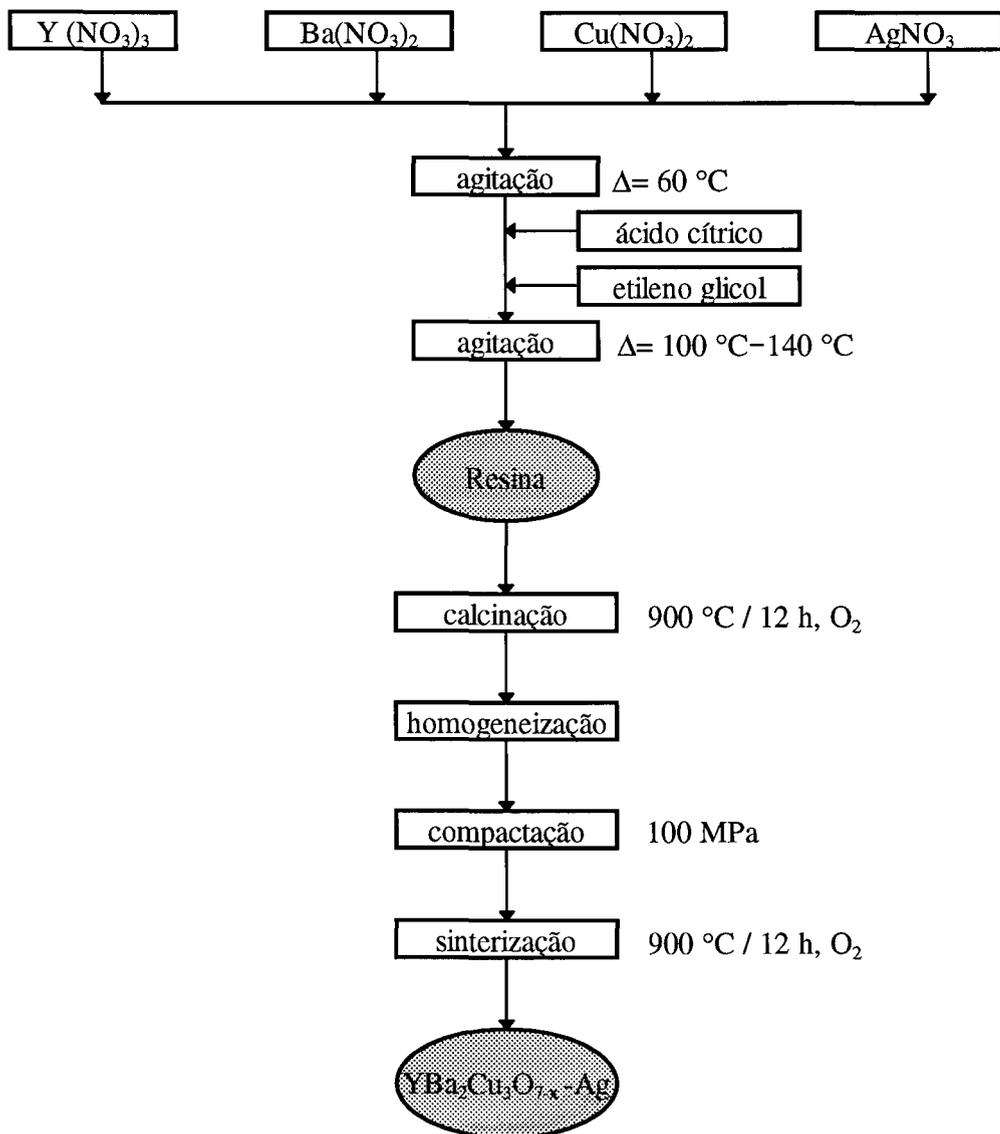


Figura 2.1: Sequência experimental para a preparação do compósito $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{-Ag}$ pela técnica dos citratos.

2.1.2 MISTURA DE PÓS

Dois tipos de amostras do compósito Y123-Ag foram preparados pela técnica de mistura de pós variando-se o composto de partida do cátion Y^{3+} .

Amostras com concentrações relativas de prata de 0, 3, 40% em peso foram preparadas a partir das seguintes substâncias: Y_2O_3 (P.A.), $BaCO_3^*$ (P.A.), CuO^\dagger (P.A.) e $AgNO_3^\ddagger$ (P.A.). Amostras com concentrações relativas de prata de 0 e 3% em peso foram preparadas a partir dos compostos: $Y_2(CO_3)_3$ (78%), $BaCO_3$ (P.A.), CuO (P.A.) e $AgNO_3$ (P.A.).

A sequência experimental utilizada na preparação de amostras foi baseada na sequência adotada para as amostras preparadas pela técnica dos citratos e idêntica para ambos os compostos de partida. Inicialmente, os produtos de partida foram tratados termicamente a $100\text{ }^\circ\text{C}$ / 30 min, resfriados em um dessecador e pesados em uma balança analítica. Em seguida, os compostos foram misturados e homogeneizados em um almofariz de ágata por cerca de 15 min, calcinados a $900\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo de oxigênio por 12 h com resfriamento no forno. O pó obtido foi homogeneizado em um almofariz de ágata por 15 min. Amostras cilíndricas, com diâmetro de 12 mm e espessura média de 2 mm, foram conformadas por compactação uniaxial a 100 MPa. As amostras foram sinterizadas nas mesmas condições utilizadas na calcinação. O fluxograma a seguir mostra a sequência experimental utilizada na preparação das amostras do compósito Y123-Ag pela técnica de mistura de pós.

* Reagente Analítico - Mallinckrodt

† Reagente Analítico - Riedel-de Haën

‡ Avi-Cenna do Brasil

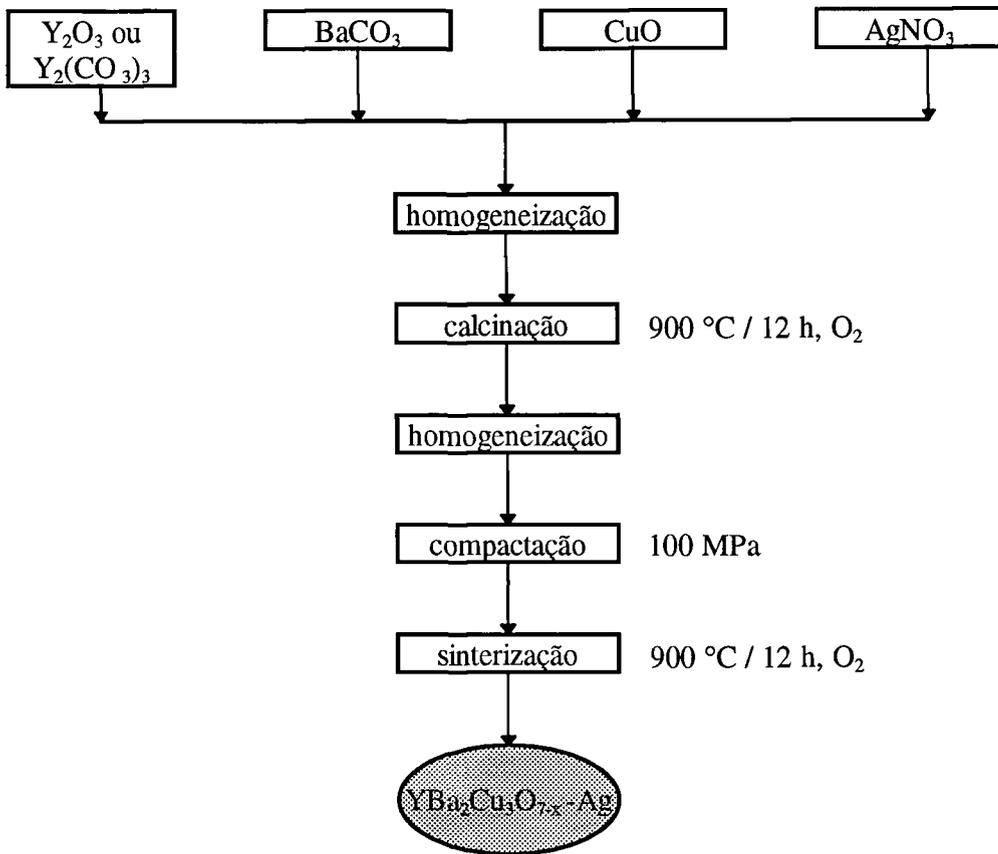


Figura 2.2: Sequência experimental para a preparação do compósito $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}\text{-Ag}$ por mistura de pós.

2.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Foram feitas análises de difratometria de raios X em pós do compósito Y123-Ag na faixa angular $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. As análises foram realizadas em um difratômetro Philips modelo PW3710, com radiação $K\alpha$ do Cu, passo de $0,070^\circ 2\theta$ e com um tempo de contagem de 2,5 s por passo.

2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA COM LUZ POLARIZADA

As amostras do compósito Y123-Ag foram embutidas a vácuo com resina epoxi e polidas, sucessivamente, em pasta de diamante de 15 μm , 6 μm , 3 μm e 1 μm . Após cada polimento as amostras foram limpas em ultra-som com álcool isopropílico durante 10 min e secas com ar quente durante 10 min.

O microscópio utilizado na observação das amostras supercondutoras foi um Olympus (AHMT3) equipado com polarizador.

2.4 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA ELÉTRICA DC

A técnica das 4 pontas de prova, tradicionalmente utilizada em medidas de resistência elétrica dc de supercondutores, foi adotada neste trabalho para o estudo do comportamento da resistência elétrica do compósito Y123-Ag em função da temperatura absoluta na faixa de 78 K a 140 K. A técnica das 4 pontas de prova também foi utilizada nas medidas de resistência elétrica à temperatura ambiente para o estudo da percolação da prata na matriz supercondutora.

O sistema de medidas de resistividade elétrica compõe-se de um miliohmímetro HP 4328A ligado, através da saída proporcional de 0 a 0,1 V, a um multímetro digital Fluke 8050A conectado por uma interface Construmaq a um microcomputador tipo PC para coleta dos dados. A temperatura foi monitorada por um termopar tipo T (cobre-constantan), ligado a um multímetro digital Fluke 8050A também conectado ao microcomputador para aquisição dos dados. Os multímetros digitais foram calibrados com uma fonte de nanovolts Keithley (modelo 260) utilizada como padrão. O termopar foi calibrado por meio da determinação da temperatura do nitrogênio líquido, tendo sua referência inserida em um arranjo experimental com a temperatura do ponto triplo da água.

O valor obtido foi comparado, simultaneamente, ao valor fornecido por um bulbo de resistência de platina marca Degussa modelo W 60/1.

Primeiramente, foram pintados em áreas específicas da amostra, com prata coloidal, quatro eletrodos. Em seguida, a amostra foi tratada termicamente a 100 °C / 20 h para eliminação dos componentes orgânicos da prata coloidal. A qualidade dos eletrodos foi estimada por uma verificação do contato elétrico entre dois pontos da superfície do eletrodo utilizando-se um ohmímetro.

A montagem experimental para as medidas de resistência elétrica dc consiste no posicionamento dos terminais do miliohmímetro nos eletrodos de prata depositados na amostra e a colocação do termopar. O termopar foi fixado no centro da amostra por uma garra metálica (isolada eletricamente) para se garantir um bom contato térmico entre a amostra e o termopar. O termopar foi posicionado entre os eletrodos, à mesma altura em relação à amostra, dos terminais para se evitar erros devidos a presença de um gradiente térmico entre os terminais e o termopar (figura 2.3). A qualidade da montagem foi avaliada verificando-se a proporcionalidade de medidas de resistência elétrica em diferentes escalas do miliohmímetro na temperatura ambiente.

O conjunto amostra, termopar e terminais foi inserido em um reservatório cilíndrico para líquido criogênico (“dewar”) (75 mm de diâmetro e 350 mm de altura) semi-preenchido com nitrogênio líquido, a fim de se obter, no volume restante, um gradiente térmico suave entre o nitrogênio líquido e a atmosfera ambiente. A referência do termopar também foi inserida no mesmo reservatório e mantida na temperatura de liquefação do nitrogênio. A amostra foi mergulhada no nitrogênio líquido e, após atingir o equilíbrio térmico, foi elevada cerca de 3 cm acima da superfície do líquido criogênico. A amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de, aproximadamente, 2 °C / min e foi ativado o software de coleta de dados que registra valores de resistência elétrica em função da força eletromotriz fornecida pelo termopar. A corrente elétrica aplicada na amostra pelo miliohmímetro na escala usada (100 mΩ) foi de 1,5 mA. A figura a seguir mostra um diagrama esquemático do sistema de medidas.

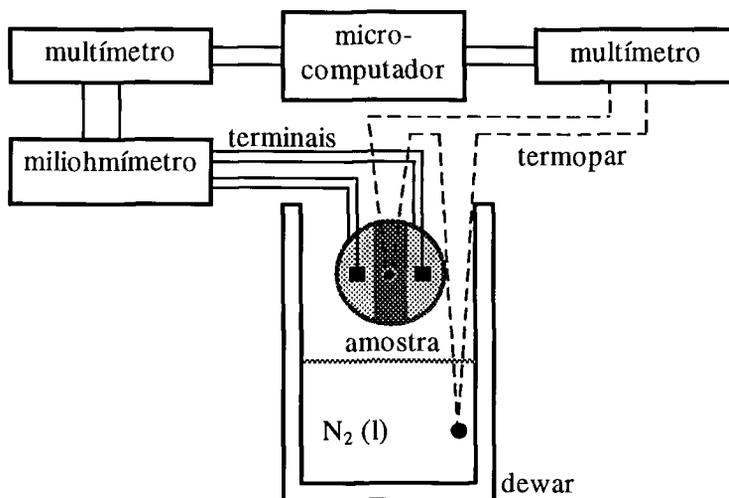


Figura 2.3: Diagrama esquemático do sistema de medidas de resistência elétrica.

Os valores de resistência elétrica em função da força eletromotriz foram armazenados, e por meio de um software de conversão, desenvolvido no laboratório, os valores de força eletromotriz foram convertidos em temperatura absoluta. Os valores de resistência elétrica obtidos foram normalizados pelo valor da resistência elétrica a 140 K.

As medidas de resistência elétrica à temperatura ambiente utilizadas no estudo da percolação da prata na matriz cerâmica também foram realizadas pela técnica das 4 pontas de prova, com o miliohmímetro HP 4328A. A resistividade da prata utilizada no estudo da percolação foi determinada pela medida de resistência elétrica de uma pastilha de prata com as mesmas dimensões e eletrodos das amostras Y123-Ag. Foram realizadas duas medidas em cada amostra, invertendo-se os eletrodos de corrente e voltagem. As dimensões das amostras foram medidas com um micrômetro. As resistividades obtidas foram normalizadas pela resistividade do Y123.

2.5 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A concentração de prata nas amostras de Y123-Ag preparadas pela técnica dos citratos foi determinada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda. O equipamento utilizado foi um espectrômetro semi-automático sequencial Rigaku Denki modelo 3063P.

2.6 MEDIDA DO TEOR RESIDUAL DE CARBONO

O teor residual de carbono das amostras de Y123-0, 3 e 10% em peso Ag, (preparadas pela técnica dos citratos) e da amostra de Y123 (preparada por mistura de pós com $Y_2(CO_3)_3$, foi determinado pela técnica analítica da fusão em atmosfera de oxigênio e determinação do teor de carbono pelo detetor via radiação de infravermelho. O equipamento utilizado foi um analisador de carbono Leco CS244.

2.7 EXPERIMENTOS DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

Os lotes de 30 g da cerâmica supercondutora Y123 e dos compósitos Y123-3 e 10% em peso Ag foram preparados pela técnica dos citratos, seguindo a sequência experimental mostrada na figura 2.1, acrescida de mais uma etapa de calcinação (900 °C por 12 h sob fluxo de oxigênio com resfriamento no forno) seguida de homogeneização por meio de moagem em almofariz de ágata. Após as duas etapas de calcinação, o pó foi compactado na forma de paralelepípedo ($10 \times 10 \times 60 \text{ mm}^3$) a 100 MPa e sinterizado nas mesmas condições usadas nas calcinações. As amostras foram seccionadas, na cortadora Isomet (modelo 11-1180 LSS), no centro da face quadrada na direção do maior eixo. As amostras foram aplainadas com lixa 400 e carbetto de silício. As dimensões finais das amostras foram

determinadas com um micrômetro. As dimensões médias finais das amostras obtidas foram: 4,7 x 7,7 x 57,8 mm³.

Os experimentos de flexão em três pontos foram feitos em um sistema de testes Instron (modelo 1125) com 25,4 mm de distância entre os cilindros de apoio e velocidade do travessão de 0,1 mm/min.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS NO $Y_2(CO_3)_3$ E CALIBRAÇÃO DAS SOLUÇÕES ESTOQUE

A presença de terras raras como impurezas no $Y_2(CO_3)_3$, usado na preparação das amostras $YBa_2Cu_3O_{7-x}-Ag$ (Y123-Ag), não compromete a preparação do supercondutor Y123, já que as propriedades supercondutoras deste composto não são afetadas significativamente quando o elemento ítrio é substituído por terras-raras [16]. A tabela 3.1 mostra os valores do teor de impurezas do $Y_2(CO_3)_3$. Os valores obtidos mostram que há, provavelmente, a formação de compostos como Dy123, Ho123 e Gd123 —com propriedades similares ao composto Y123— nas amostras do compósito Y123-Ag.

Tabela 3.1: Teor de impurezas de terras raras do composto $Y_2(CO_3)_3$ determinado por espectrometria de absorção atômica.

Elemento	% em peso
Dy	14,49
Ho	2,58
Gd	2,09
Tb	1,51
La	0,53
Nd	0,29
Sm	0,20
Pr	0,16
Eu	0,04

Na figura 3.1 são apresentados os valores e as retas de calibração, ajustadas por regressão linear, para as soluções estoque dos nitratos de ítrio, bário, cobre e prata, utilizados na preparação dos lotes de 30 g das amostras do compósito Y123-Ag.

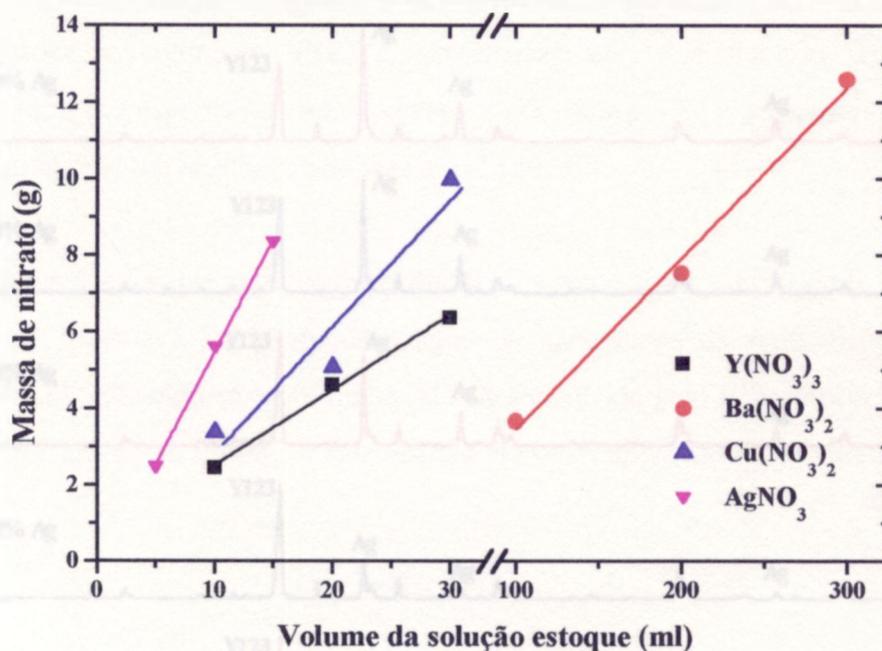


Figura 3.1: Retas de calibração ajustadas para as soluções estoque dos nitratos usados na preparação do compósito Y123-Ag pela técnica dos citratos.

3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A caracterização das fases nas amostras do compósito Y123-Ag, preparadas pela técnica dos citratos, foi feita por análises de difratometria de raios X (figura 3.2). As raias de difração correspondentes ao Y123 foram identificadas em todas as amostras. As raias de difração da prata metálica, com estrutura cristalina cúbica, foram identificadas nos difratogramas das amostras com adição de prata. As raias de difração da prata têm intensidades relativas proporcionais ao teor adicionado de prata. Não foram detectadas raias

de difração relacionadas à presença de óxido de prata e de produtos de reação entre a prata e os cátions ítrio, bário e cobre.

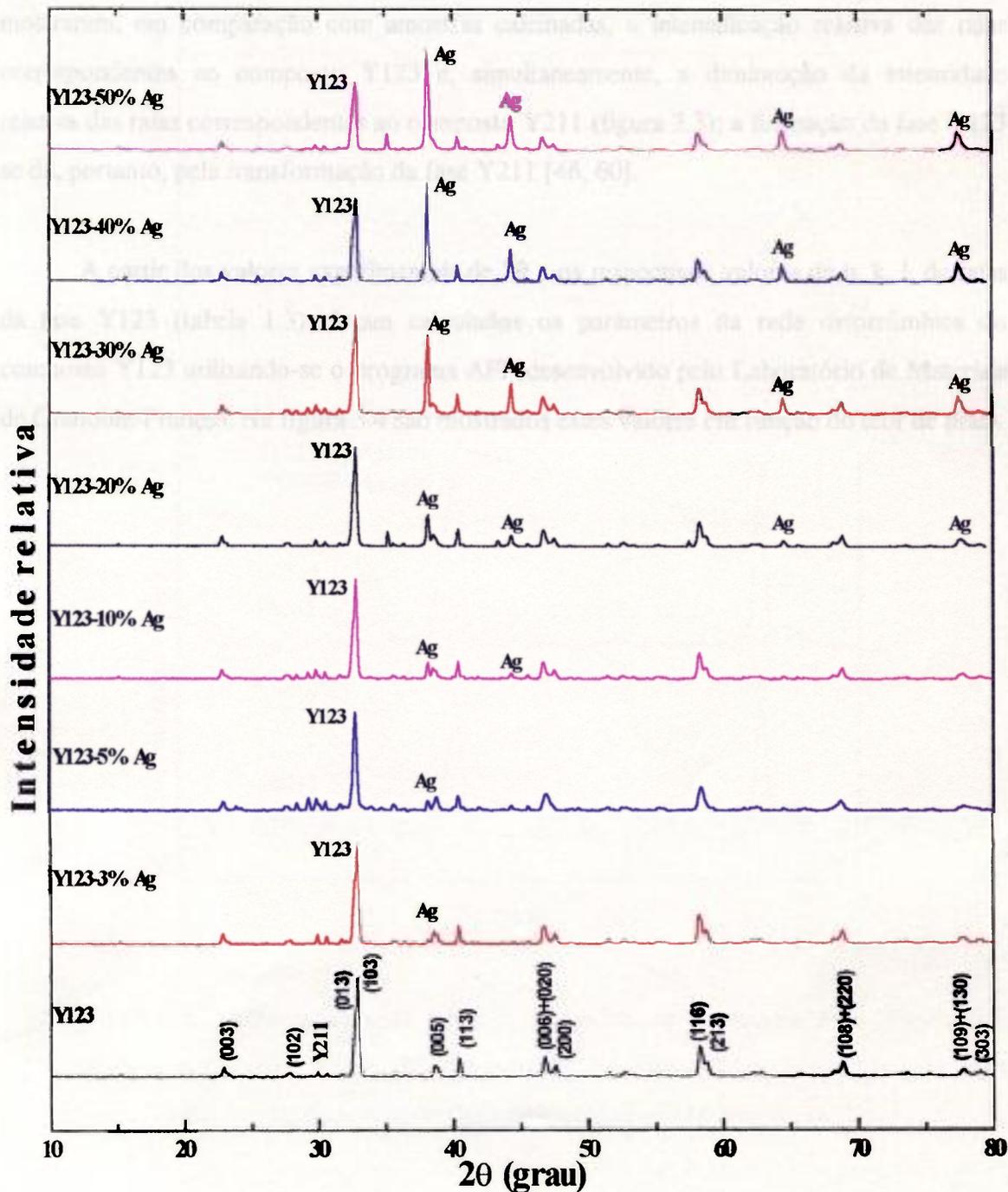


Figura 3.2: Difratogramas de raios X das amostras Y123-0, 3, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

Foram detectadas as raias de difração correspondentes ao composto Y_2BaCuO_5 (Y211) nas amostras de Y123-Ag preparadas pela técnica dos citratos. A presença e intensidade das raias de difração do composto Y211 não estão associadas ao teor de prata das amostras de Y123-Ag. Análises de difratometria de raios X em amostras sinterizadas mostraram, em comparação com amostras calcinadas, a intensificação relativa das raias correspondentes ao composto Y123 e, simultaneamente, a diminuição da intensidade relativa das raias correspondentes ao composto Y211 (figura 3.3); a formação da fase Y123 se dá, portanto, pela transformação da fase Y211 [46, 60].

A partir dos valores experimentais de 2θ e os respectivos valores de h, k, l, de raias da fase Y123 (tabela 1.3), foram calculados os parâmetros da rede ortorrômbica do composto Y123 utilizando-se o programa AFI (desenvolvido pelo Laboratório de Materiais de Grenoble-França). Na figura 3.4 são mostrados estes valores em função do teor de prata.

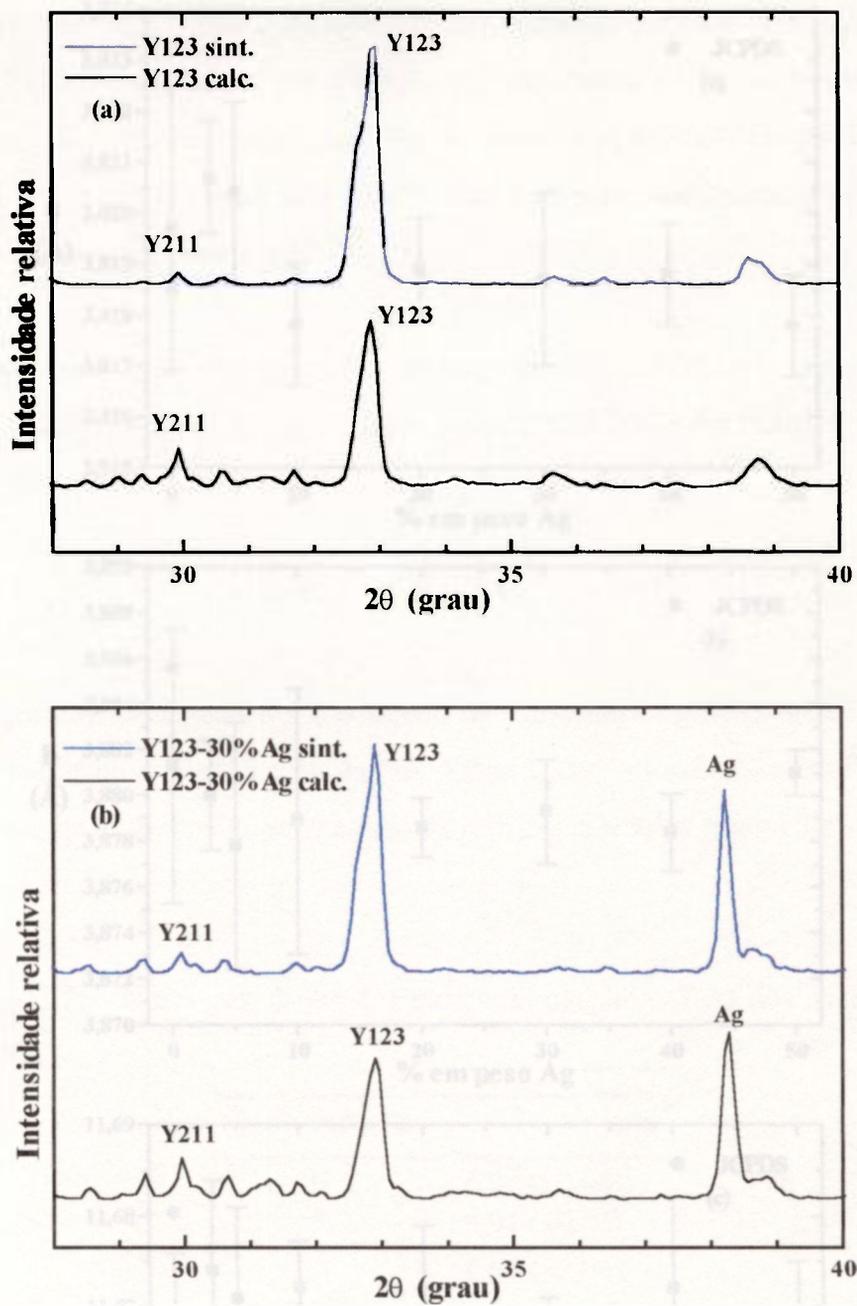


Figura 3.3: Difratoformas de raios X de cerâmicas preparadas pela técnica dos citratos: Y123 (a) e Y123-30% em peso Ag (b) calcinadas e sinterizadas. As raias identificadas correspondem às de intensidade máxima dos compostos.

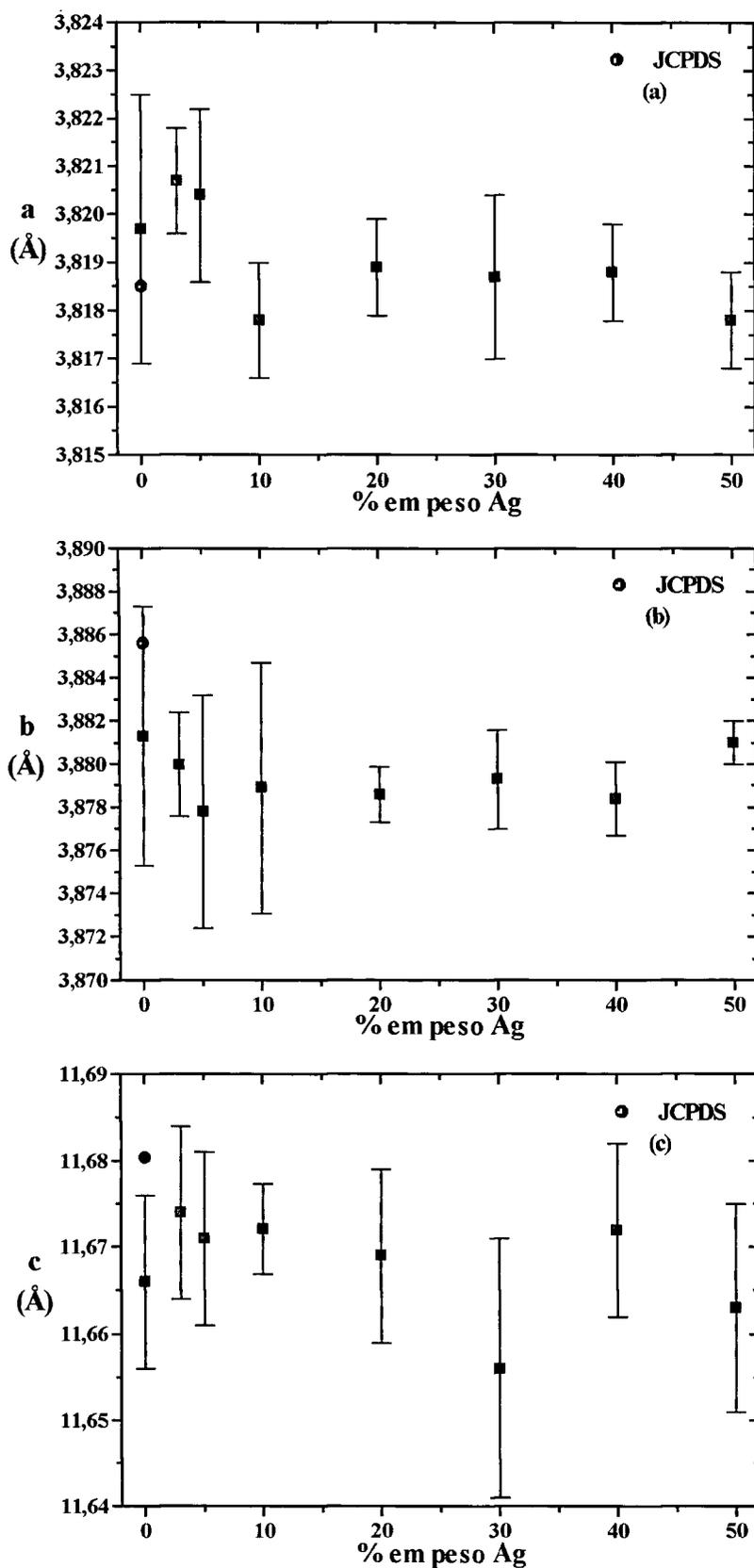


Figura 3.4: Valores calculados dos parâmetros de rede do Y123 em função do teor de prata e valor do catálogo JCPDS (#38-1433) para o Y123.

Os parâmetros de rede ajustados não dependem do teor de prata adicionado às amostras Y123-Ag, confirmando que a reação da prata com o Y123 ocorre em quantidade muito pequena. A incerteza e distribuição dos parâmetros de rede calculados do Y123 não permitiram a análise de possíveis distorções desses parâmetros ocasionadas pela formação de solução sólida entre a prata e o Y123 [50].

A partir dos valores calculados do parâmetro de rede c da estrutura ortorrômbica do Y123 foram calculados os teores de oxigênio das amostras Y123-Ag (tabela 3.2) por meio da equação [64]:

$$7 - x = 76,4 - 5,95 \cdot c \text{ (Å)}, \quad (3.1)$$

onde c é o parâmetro de rede e x é o desvio da estequiometria de oxigênio. Os valores calculados confirmam a identificação da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ortorrômbica com temperatura crítica em torno de 93 K, obtida nas medidas de resistência elétrica (figura 3.8).

Tabela 3.2: Valores calculados dos teores de oxigênio ($7-x$) dos supercondutores Y123-Ag.

% em peso Ag	$7 - x$
0	6,99 ($\pm 0,06$)
3	6,94 ($\pm 0,06$)
5	6,96 ($\pm 0,06$)
10	6,95 ($\pm 0,03$)
20	6,97 ($\pm 0,06$)
30	7,05 ($\pm 0,09$)
40	6,95 ($\pm 0,06$)
50	7,01 ($\pm 0,07$)

As amostras de Y123-Ag preparadas por mistura de pós também foram analisadas por difratometria de raios X (figura 3.5). As raias do Y123 e da prata foram identificadas e apresentaram as mesmas características descritas para as amostras preparadas pela técnica dos citratos, independente do composto de partida. Não foram identificadas as raias de

difração relativas à fase Y211. A presença da fase Y211 nas amostras preparadas pela técnica dos citratos pode estar associada à dificuldade de remoção do carbono, proveniente da decomposição dos complexos orgânicos utilizados, durante os tratamentos térmicos [23].

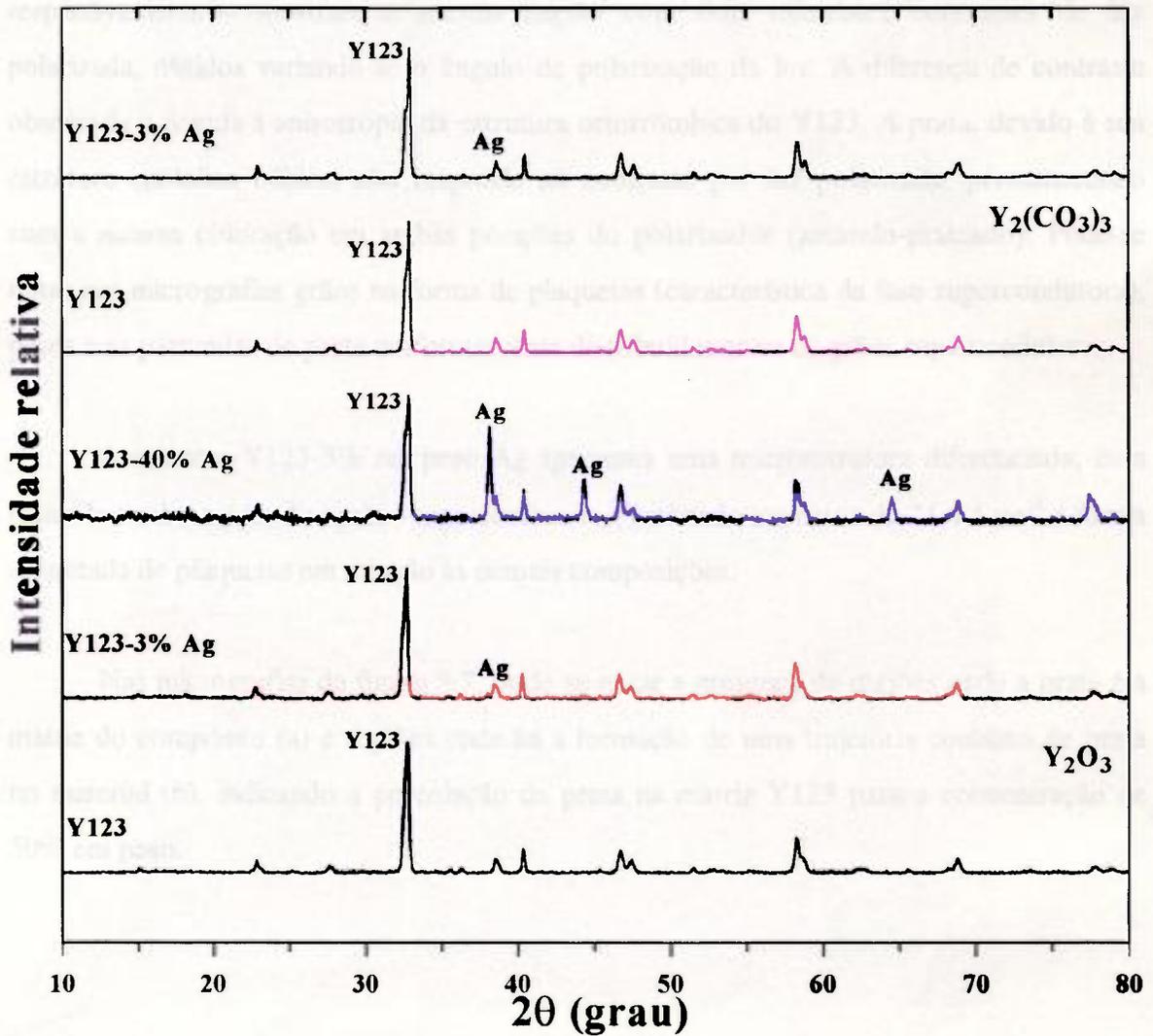


Figura 3.5: Difratomogramas de raios X das amostras Y123-0 e 3% em peso Ag preparadas por mistura de pós a partir do $Y_2(CO_3)_3$ e Y123-0, 3 e 40 % em peso Ag preparadas por mistura de pós a partir do Y_2O_3 .

3.3 MICROSCOPIA ÓPTICA COM LUZ POLARIZADA

A figura 3.6 mostra as micrografias ópticas das amostras Y123-0, 3, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos. As micrografias das amostras Y123-0, 3, 20, 30 e 50% em peso Ag —figura 3.6 a, b, c, d, g, h, i, j, l e m , respectivamente— mostram a mesma região com dois diferentes contrastes de luz polarizada, obtidos variando-se o ângulo de polarização da luz. A diferença de contraste observada é devida à anisotropia da estrutura ortorrômbica do Y123. A prata, devido à sua estrutura cristalina cúbica, não responde ao contraste por luz polarizada, permanecendo com a mesma coloração em ambas posições do polarizador (amarelo-prateado). Pode-se notar nas micrografias grãos na forma de plaquetas (característica da fase supercondutora), poros e as partículas de prata uniformemente distribuídas entre os grãos supercondutores.

A amostra Y123-3% em peso Ag apresenta uma microestrutura diferenciada, com maior tamanho médio dos grãos supercondutores, estimado em cerca de $24 \times 4 \mu\text{m}^2$ e forma acentuada de plaquetas em relação às demais composições.

Nas micrografias da figura 3.7, pode-se notar a presença de regiões onde a prata é a matriz do compósito (a) e regiões onde há a formação de uma trajetória contínua de prata no material (b), indicando a percolação da prata na matriz Y123 para a concentração de 50% em peso.

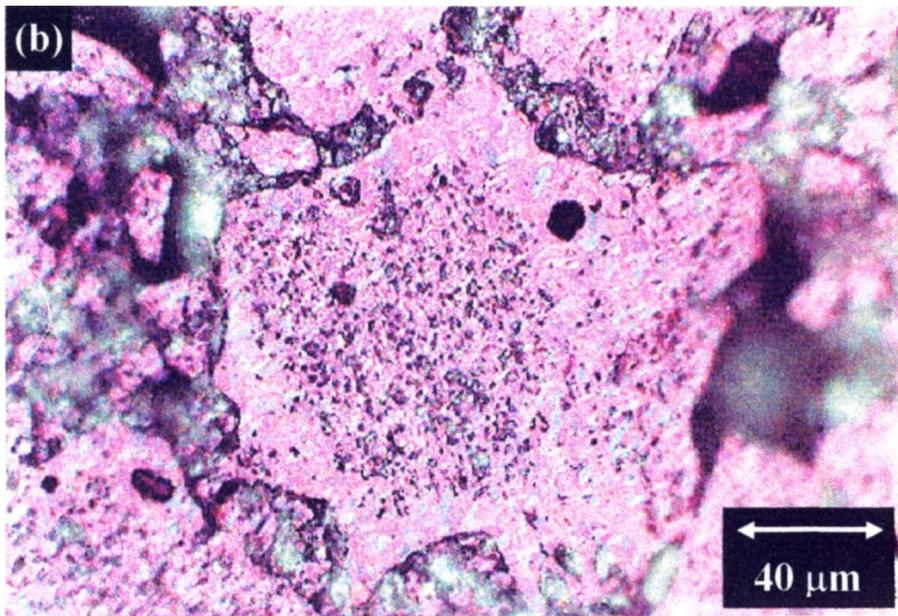
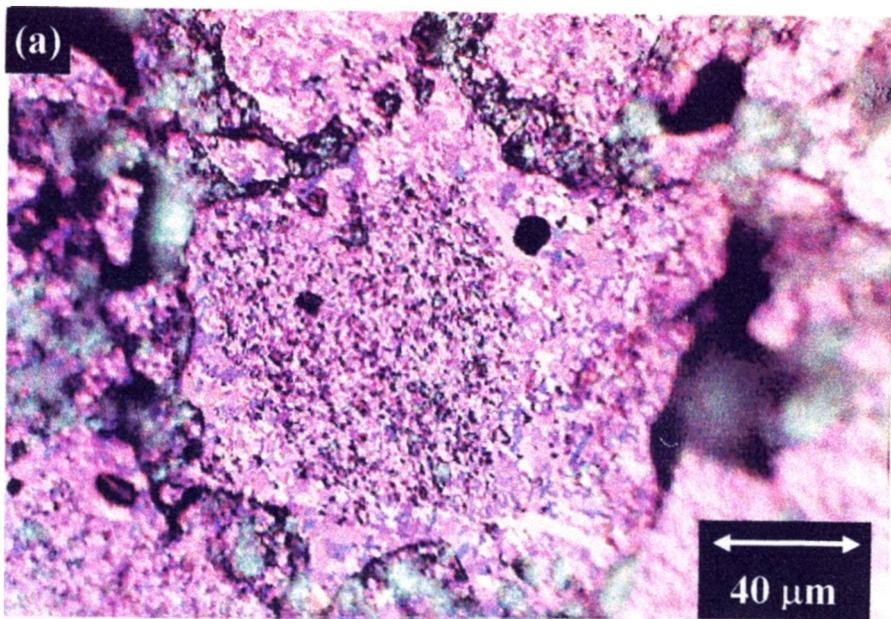


Figura 3.6: Micrografias ópticas com luz polarizada da amostra Y123, preparada pela técnica dos citratos, com dois diferentes contrastes (a e b).

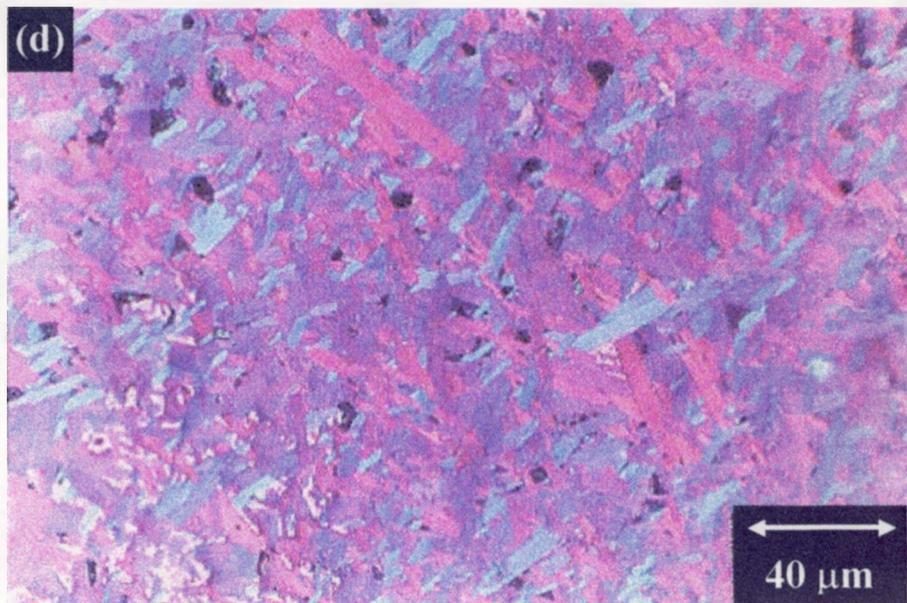
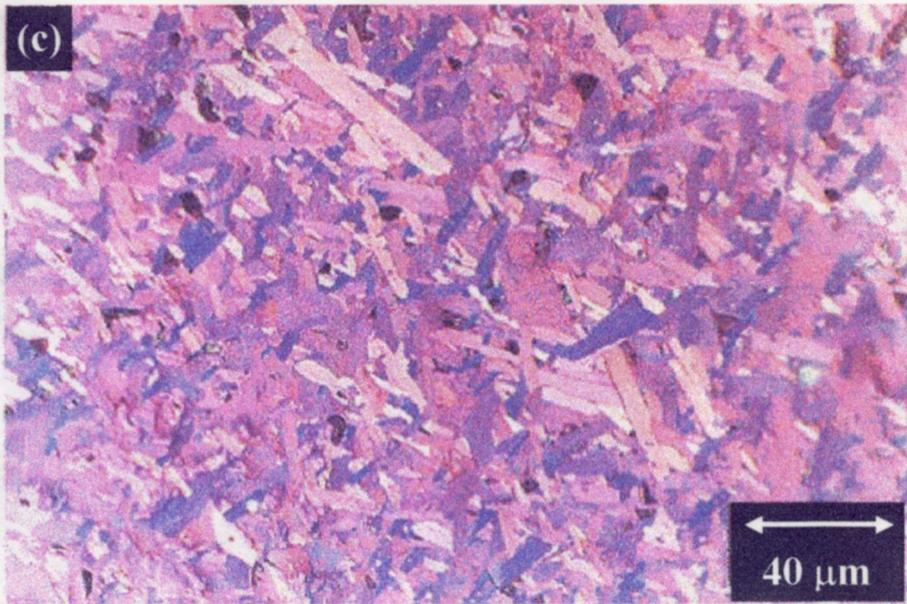


Figura 3.6 (cont.): Micrografias ópticas com luz polarizada da amostra Y123-3% em peso Ag, preparada pela técnica dos citratos, com dois diferentes contrastes (c e d).

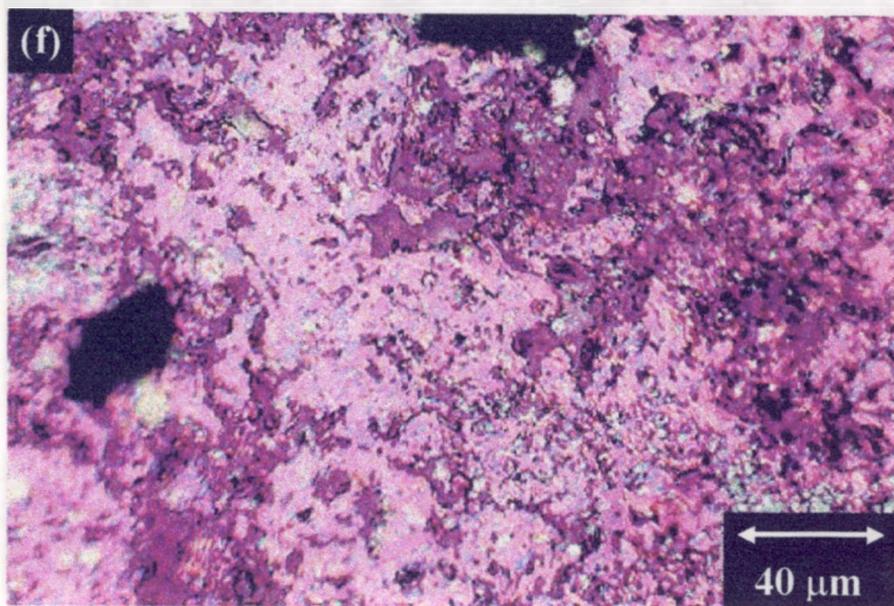
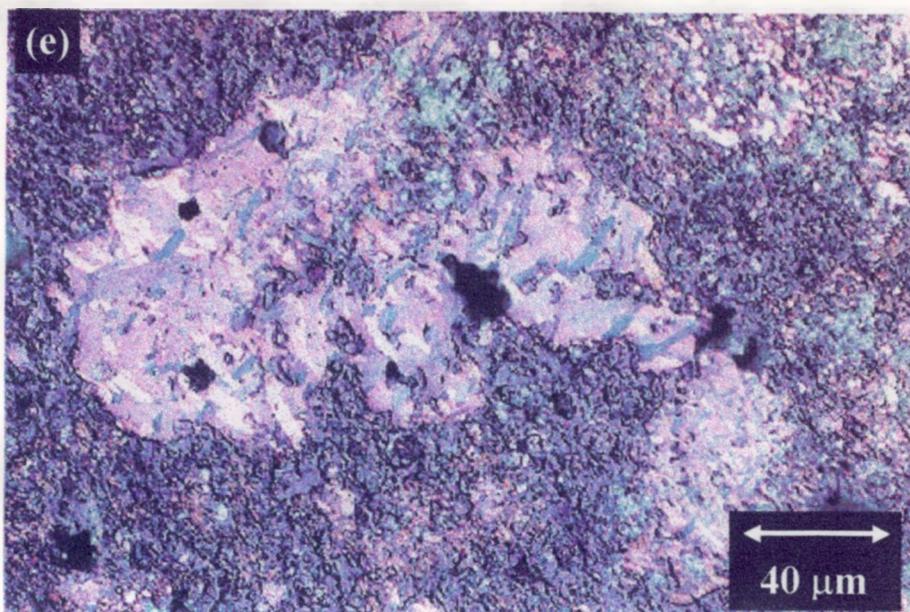


Figura 3.6 (cont.): Micrografias ópticas com luz polarizada das amostras Y123-5 (e) e 10% (f) em peso Ag, preparadas pela técnica dos citratos.

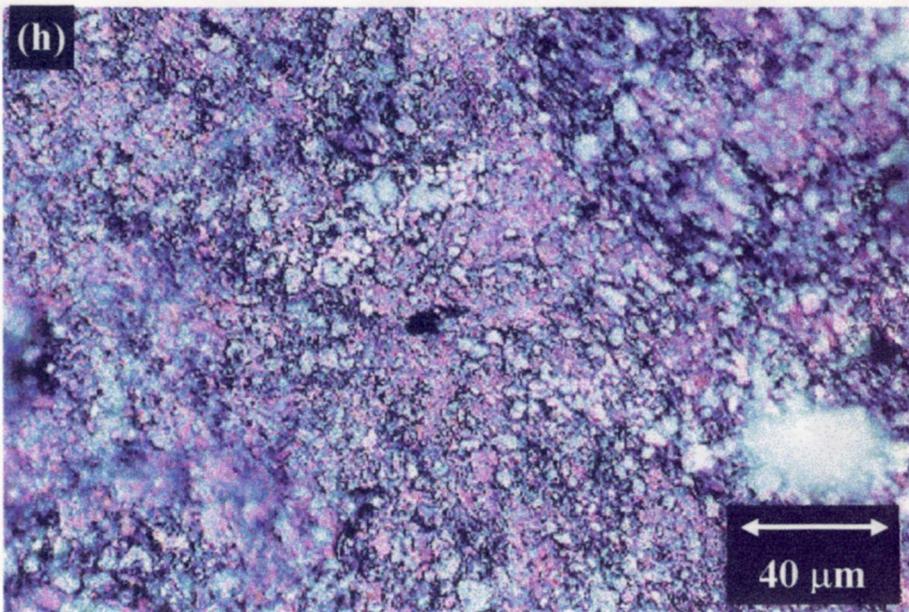
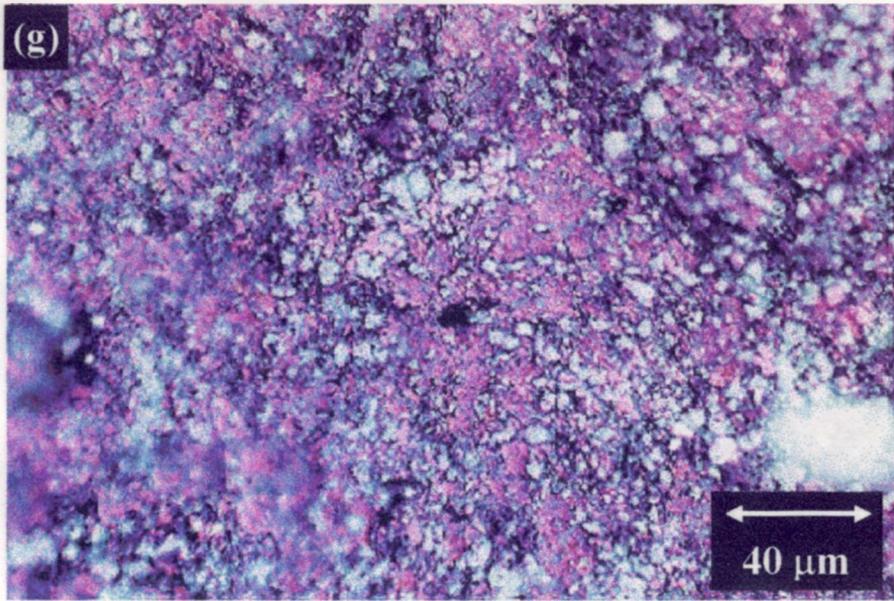


Figura 3.6 (cont.): Micrografias ópticas com luz polarizada da amostra Y123-20% em peso Ag, preparada pela técnica dos citratos, com dois diferentes contrastes (g e h).

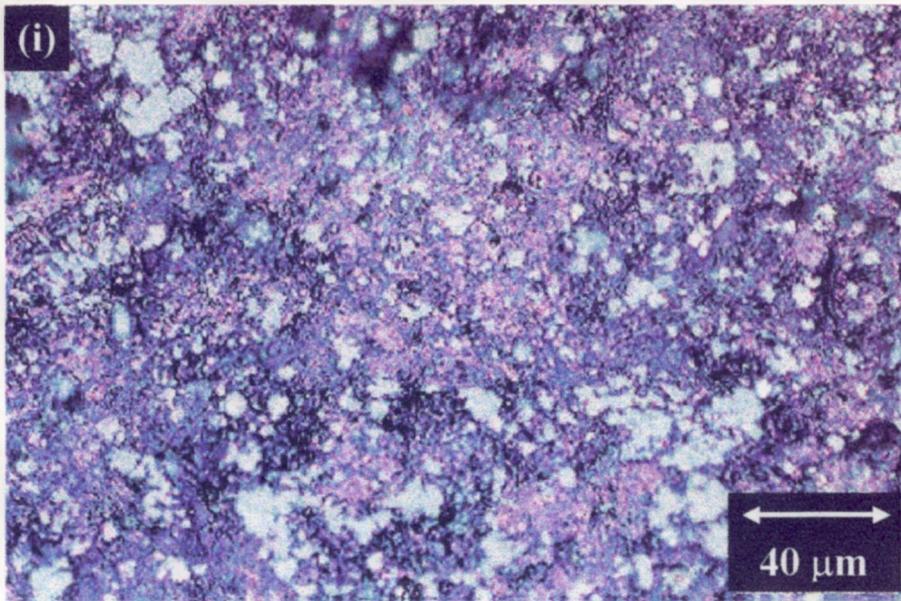


Figura 3.6 (cont.): Micrografia óptica com luz polarizada da amostra Y123-40% (k) em peso Ag, preparada pela técnica dos citratos

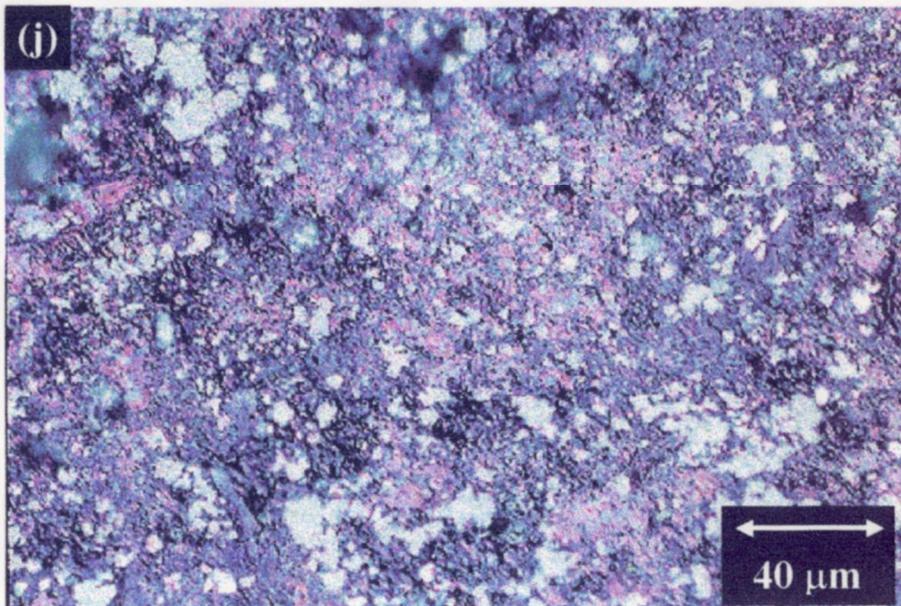


Figura 3.6 (cont.): Micrografias ópticas com luz polarizada da amostra Y123-30% em peso Ag, preparada pela técnica dos citratos, com dois diferentes contrastes (i e j).

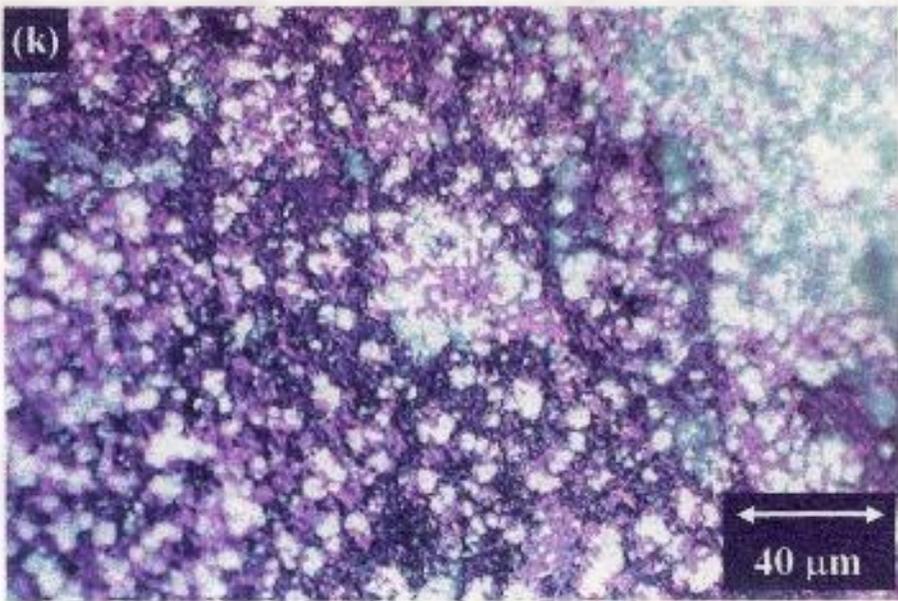


Figura 3.6 (cont.): Micrografia óptica com luz polarizada da amostra Y123-40% (k) em peso Ag, preparada pela técnica dos citratos.

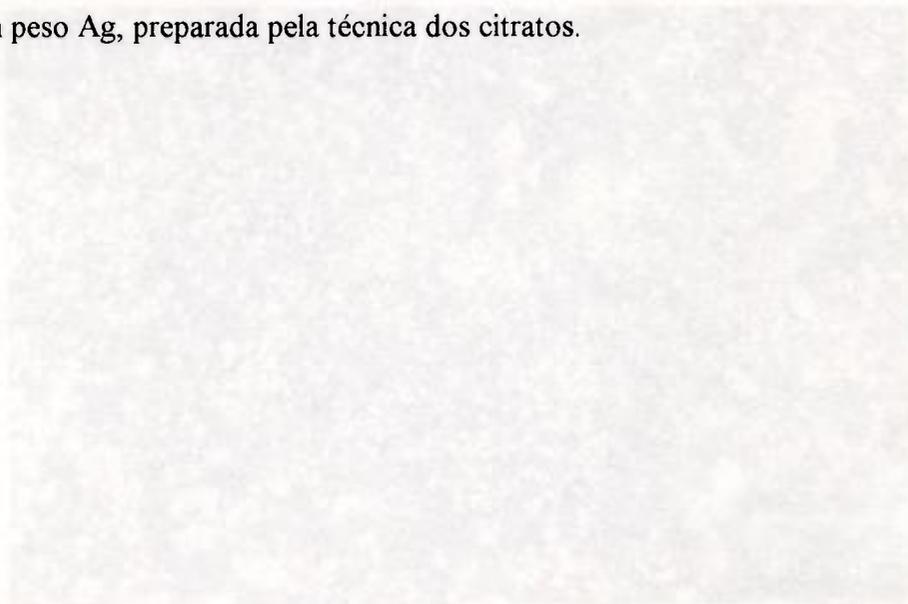


Figura 3.6 (cont.) Micrografia óptica com luz polarizada da amostra Y123-40% em peso Ag, preparada pela técnica dos citratos, com dois diferentes contrastes.

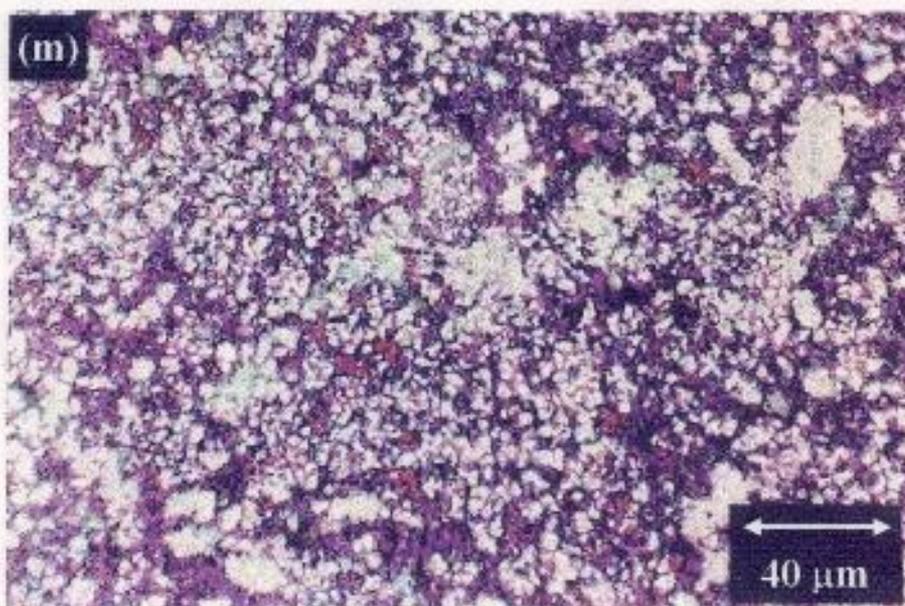
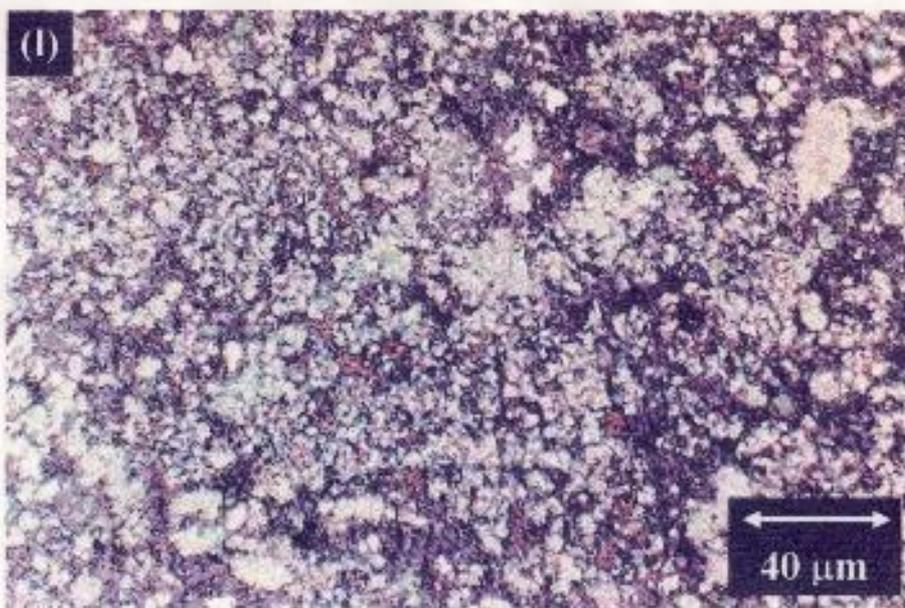


Figura 3.6 (cont.): Micrografias ópticas com luz polarizada da amostra Y123-50% em peso Ag, preparada pela técnica dos citratos, com dois diferentes contrastes (l e m).

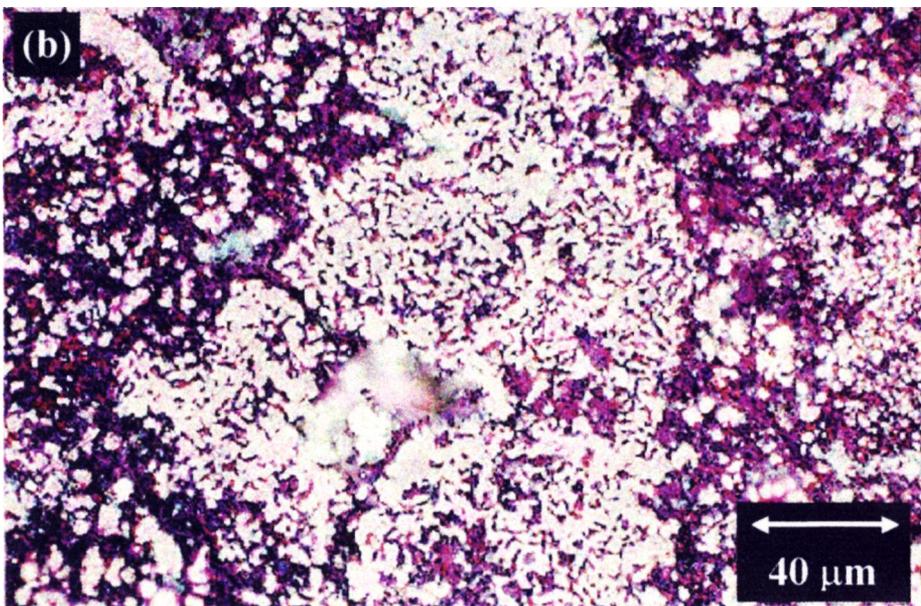
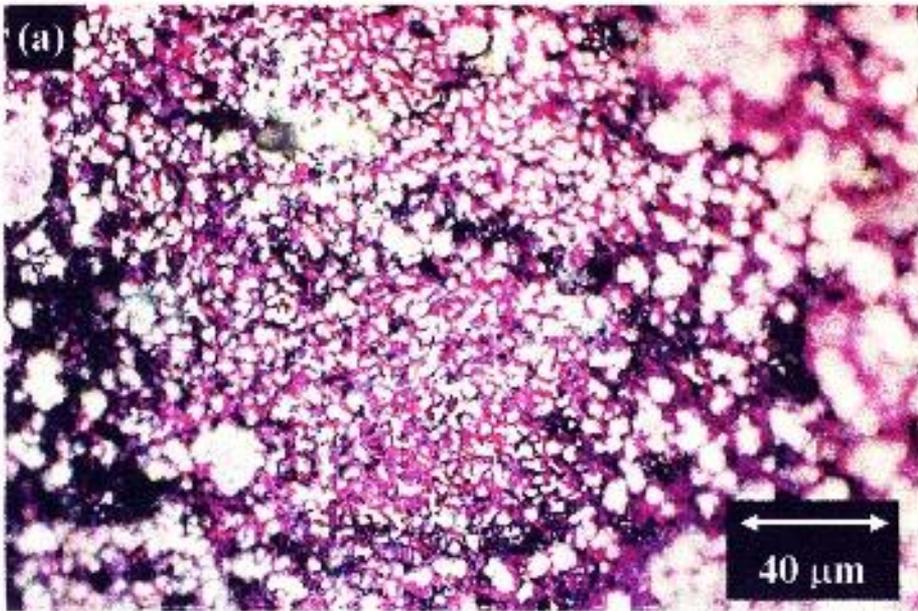


Figura 3.7: Micrografias ópticas com luz polarizada da amostra Y123-50% em peso Ag preparada pela técnica dos citratos: (a) região onde a prata é a matriz do composto e (b) região com formação de uma trajetória contínua de partículas de prata.

3.4 RESISTÊNCIA ELÉTRICA

A figura 3.8 mostra valores de resistência elétrica (normalizada para o valor a 140 K) em função da temperatura absoluta para compostos supercondutores, preparados pela técnica dos citratos, Y123-p% em peso Ag para valores de $p = 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40$ e 50.

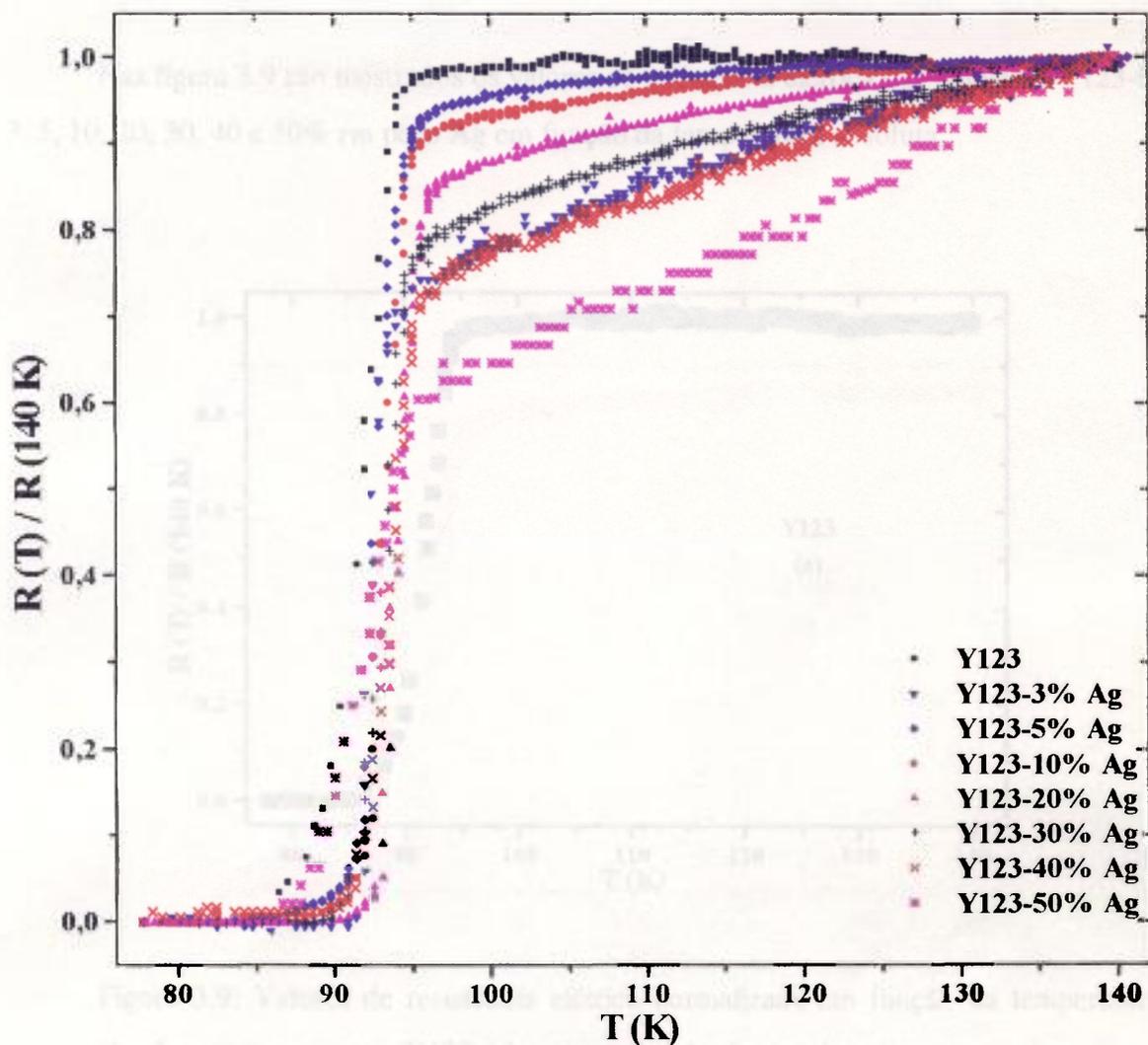


Figura 3.8: Valores de resistência elétrica normalizada em função da temperatura absoluta para as amostras do composto Y123-0, 3, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

Todas as amostras Y123-Ag preparadas pela técnica dos citratos apresentaram transições supercondutoras em torno de 90 K. A adição de prata interferiu no comportamento da resistência elétrica do estado normal ($T > T_c$) do supercondutor Y123. A resistência elétrica do Y123 no estado normal foi reduzida e o comportamento metálico do Y123 no estado normal foi acentuado pela adição de prata. A redução da resistência elétrica e a tendência na acentuação do comportamento metálico do estado normal das amostras Y123-Ag são progressivas com o teor adicionado de prata; esta correlação apresentou uma descontinuidade para a amostra Y123-3% em peso Ag.

Nas figura 3.9 são mostrados os valores de resistência elétrica das amostras Y123-0, 3, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso Ag em função da temperatura absoluta.

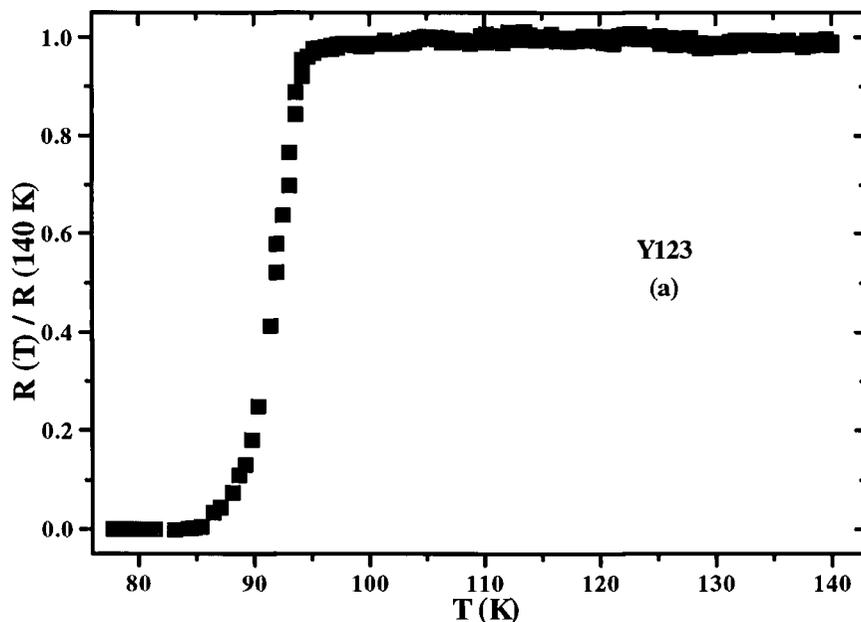


Figura 3.9: Valores de resistência elétrica normalizada em função da temperatura absoluta para a amostra Y123 (a) preparada pela técnica dos citratos.

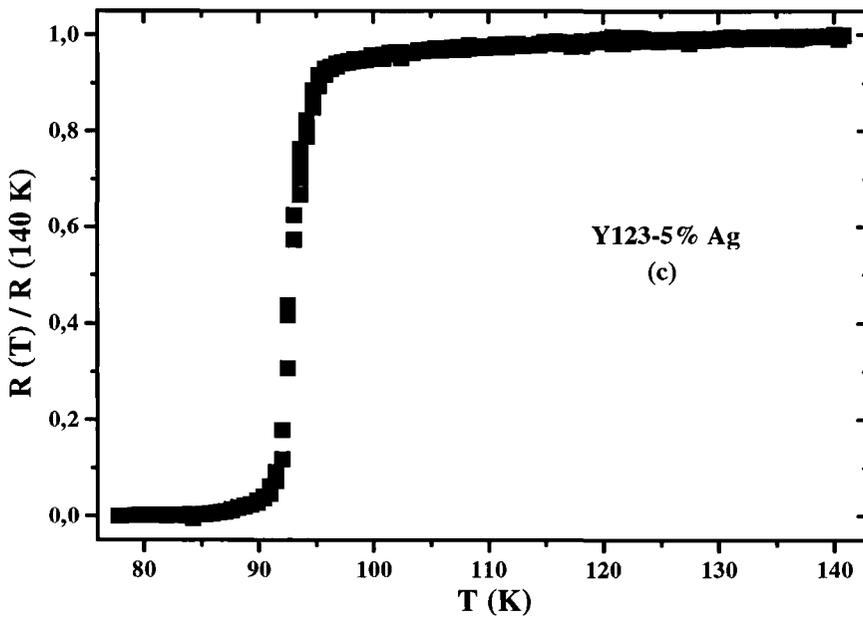
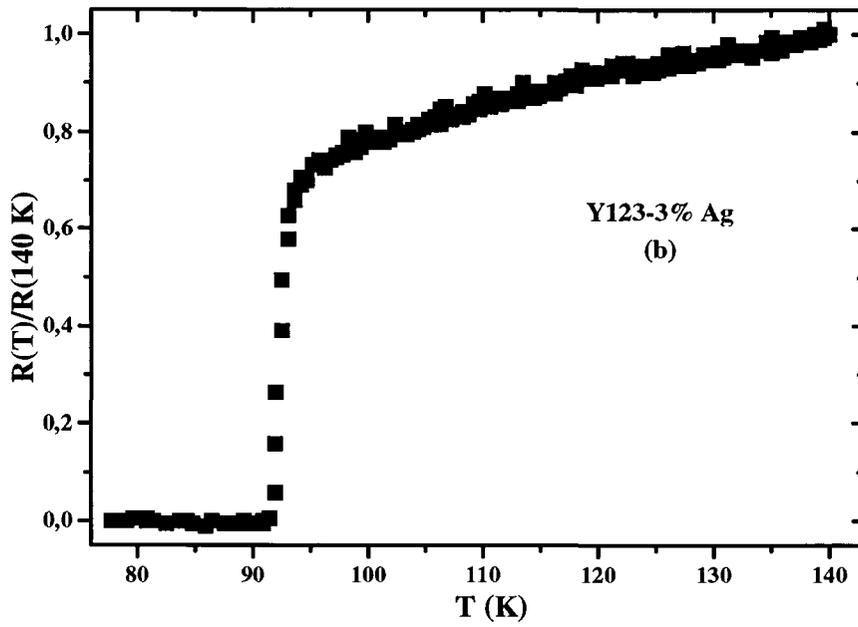


Figura 3.9 (cont.): Valores de resistência elétrica normalizada em função da temperatura absoluta para as amostras Y123-3 (b) e 5% (c) em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

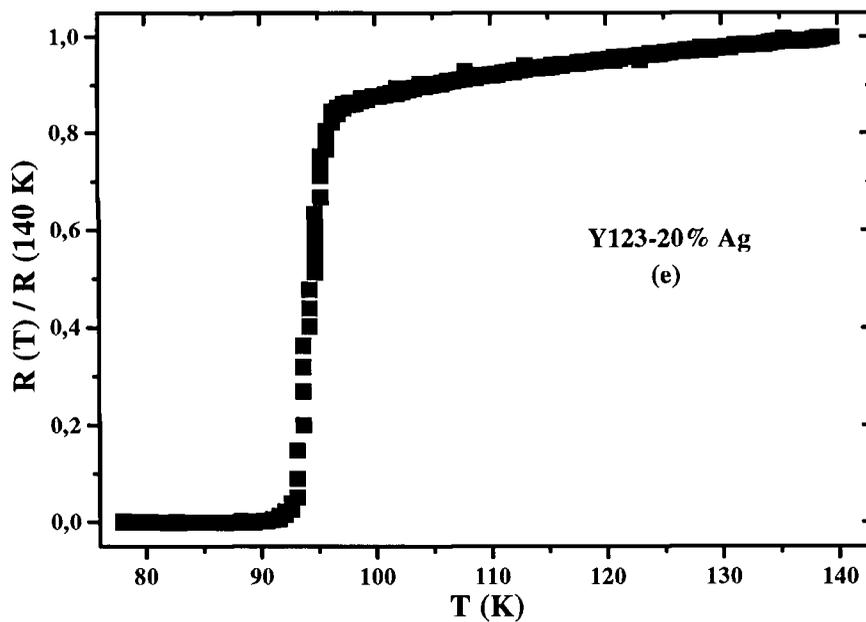
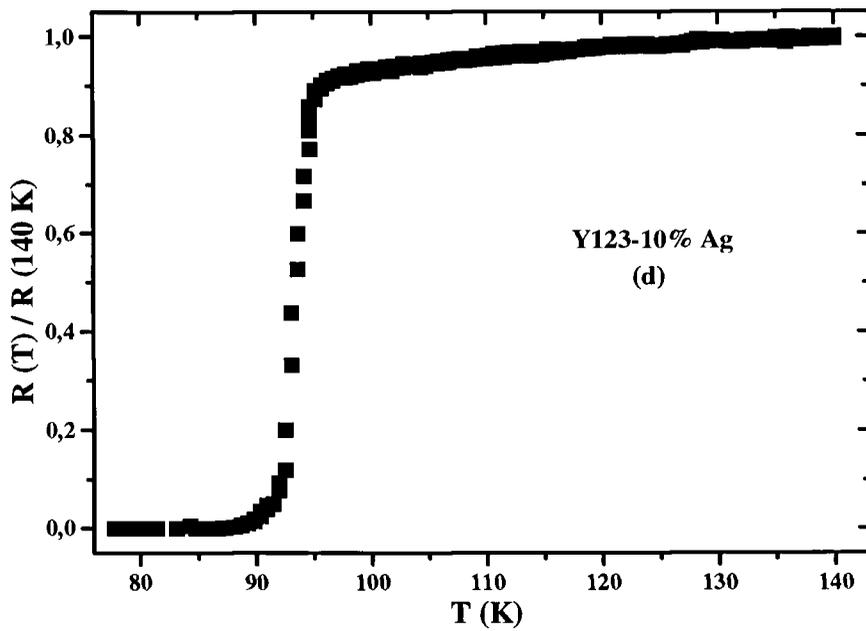


Figura 3.9 (cont.): Valores de resistência elétrica normalizada em função da temperatura absoluta para as amostras Y123-10 (d) e 20% (e) em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

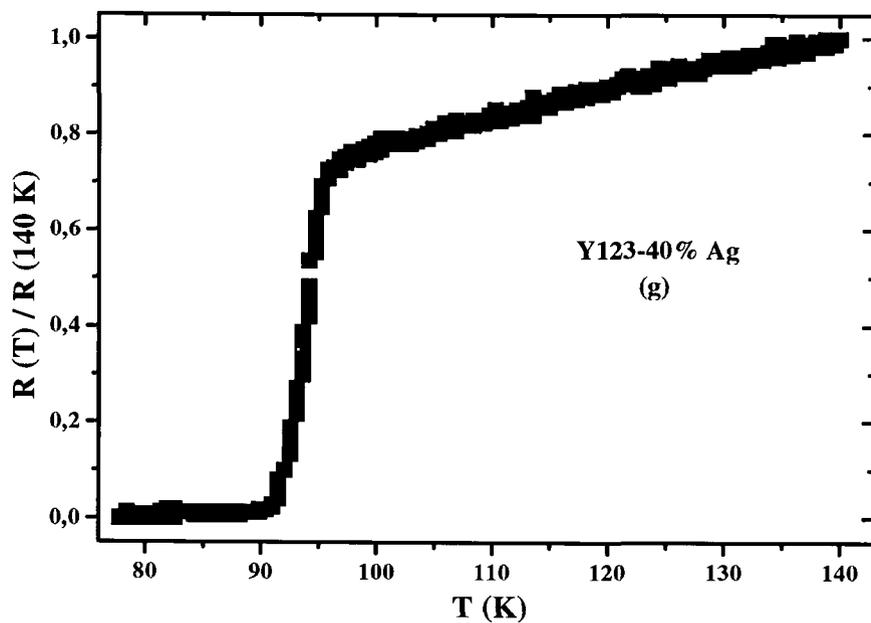
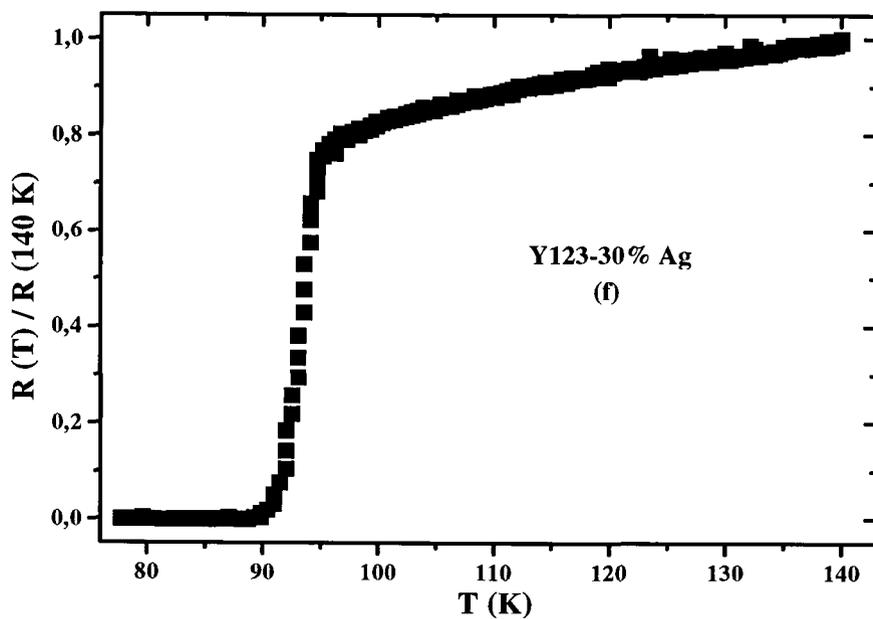


Figura 3.9 (cont.): Valores de resistência elétrica normalizada em função da temperatura absoluta para as amostras Y123-30 (f) e 40% (g) em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

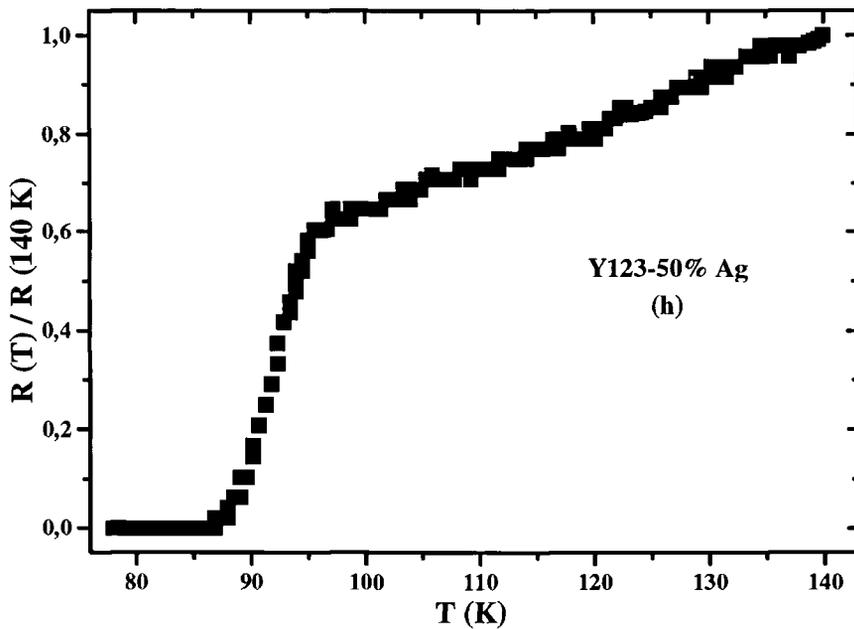


Figura 3.9 (cont.): Valores de resistência elétrica normalizada em função da temperatura absoluta para a amostra Y123-50% (h) em peso Ag preparada pela técnica dos citratos.

A adição de 50% em peso de prata causou um alargamento da transição supercondutora indicando uma possível degradação das propriedades supercondutoras do Y123 para altas concentrações relativas de prata.

Para se avaliar a temperatura crítica, ou temperatura de transição (T_C), das amostras Y123-Ag foram calculadas, a partir das curvas experimentais de resistência elétrica, as derivadas numéricas da resistência elétrica em função da temperatura absoluta (figura 3.10). O ponto de máximo da derivada numérica da resistência elétrica em função da temperatura absoluta está associado ao ponto de inflexão da curva de resistência elétrica e corresponde à chamada temperatura de meio de transição, neste trabalho identificada como temperatura crítica T_{CM} [50].

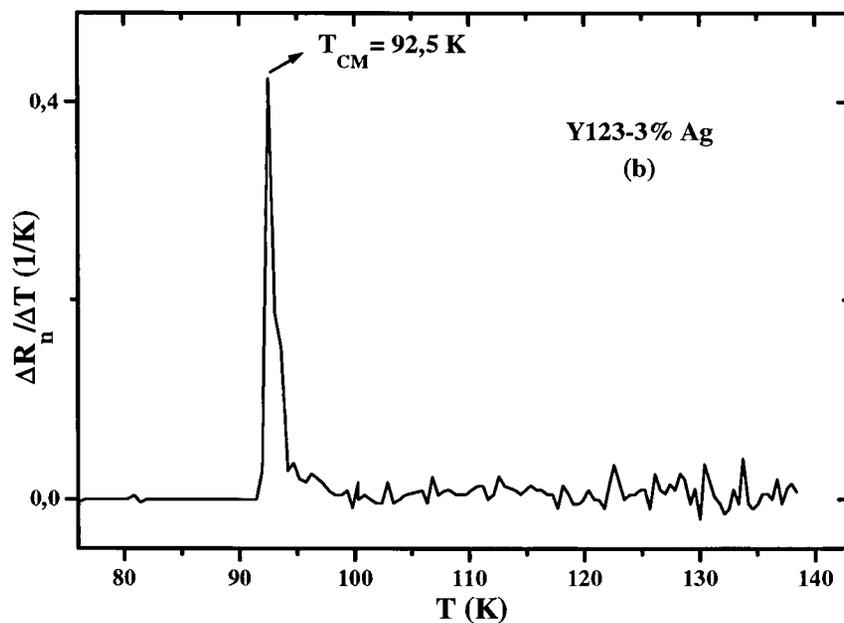
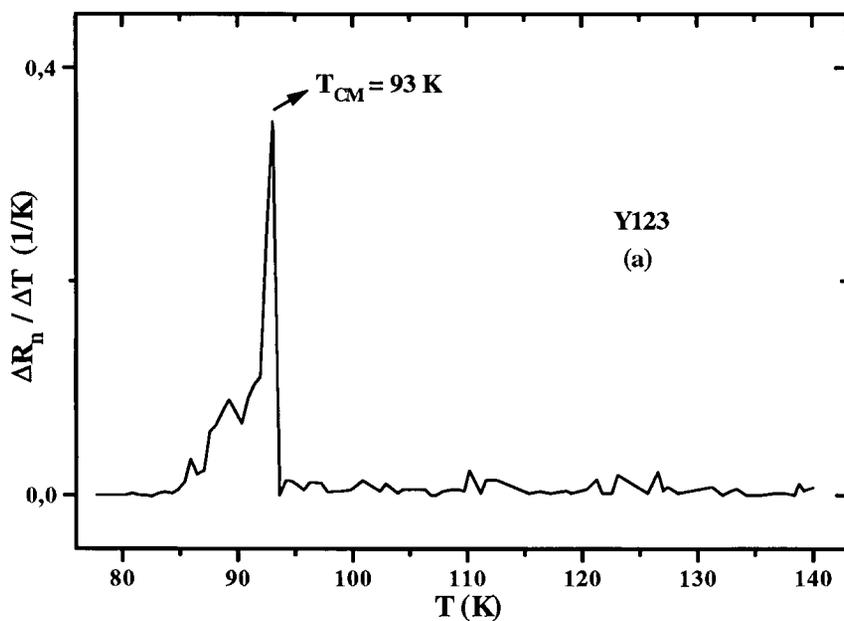


Figura 3.10: Derivada numérica da resistência elétrica normalizada, $R_n = R(T) / R(140 \text{ K})$, em função da temperatura absoluta para as amostras Y123-0 (a) e 3% (b) em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

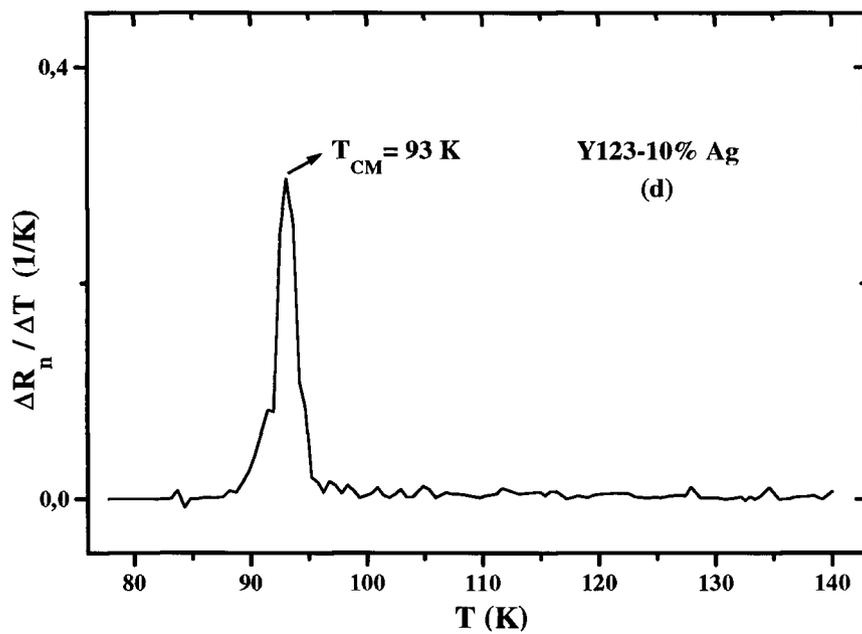
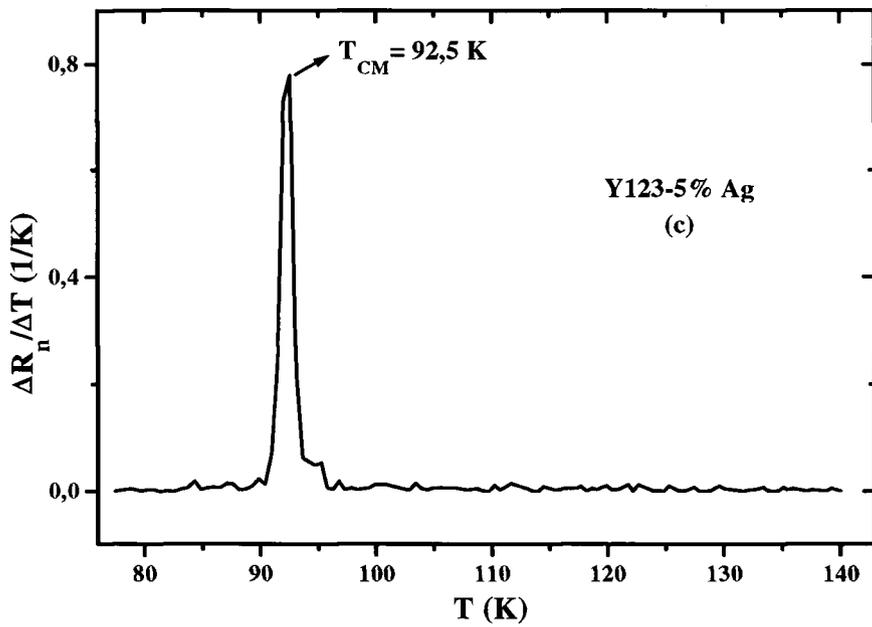


Figura 3.10 (cont.): Derivada numérica da resistência elétrica normalizada, $R_n = R(T) / R(140 \text{ K})$, em função da temperatura absoluta para as amostras Y123-5 (c) e 10% (d) em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

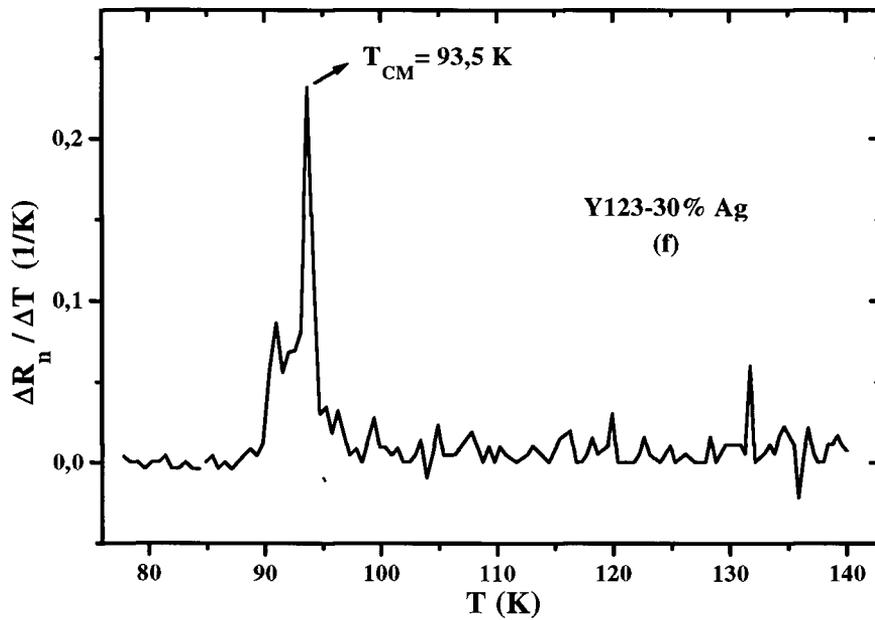
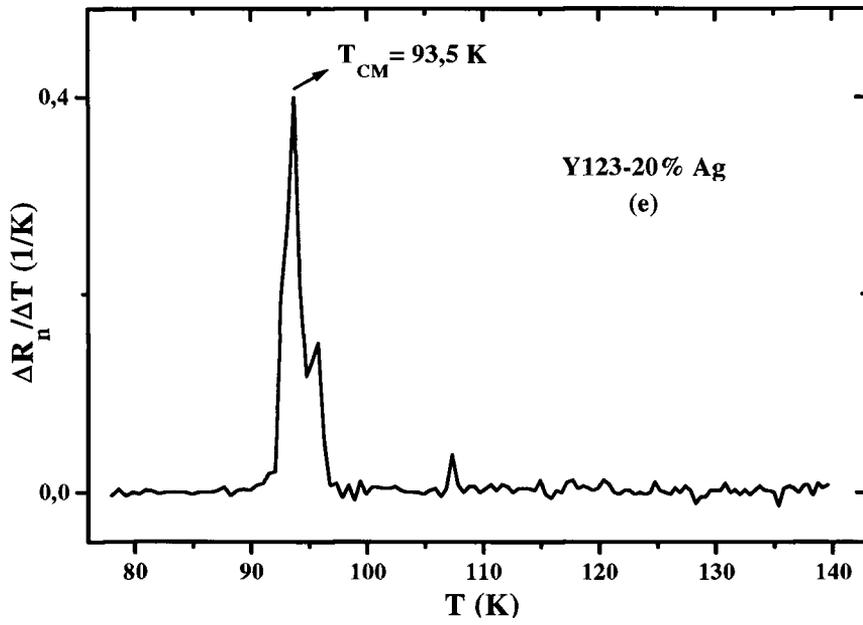


Figura 3.10 (cont.): Derivada numérica da resistência elétrica normalizada, $R_n = R(T) / R(140 \text{ K})$, em função da temperatura absoluta para as amostras Y123-20 (e) e 30% (f) em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

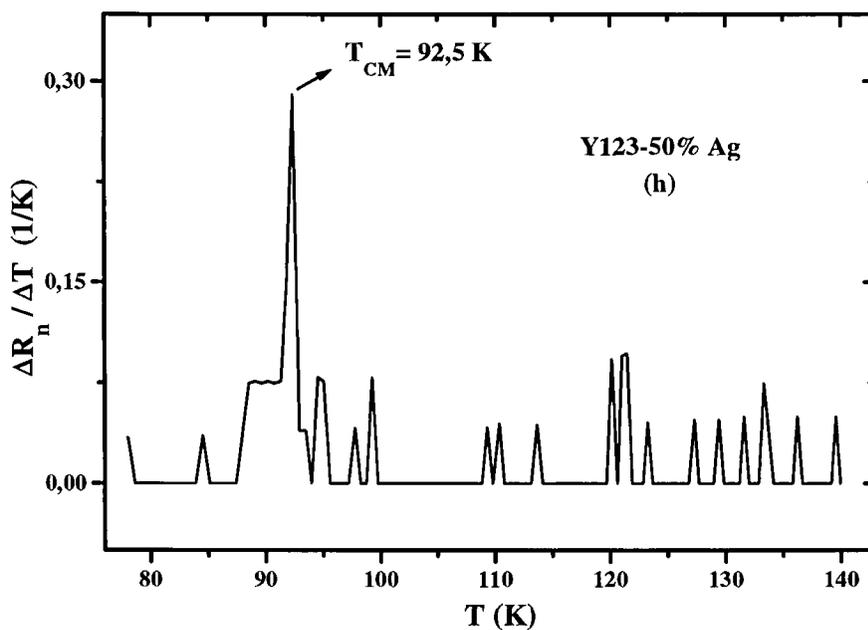
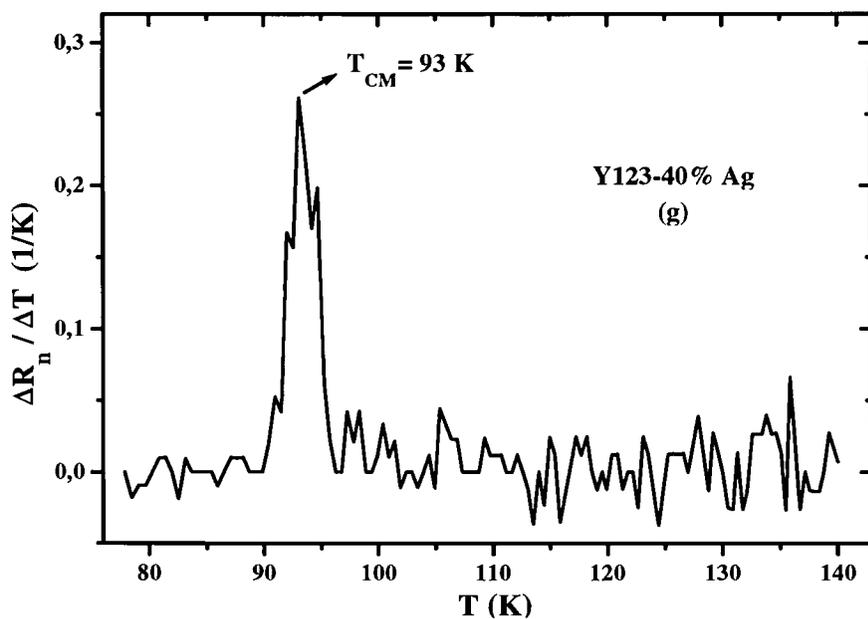


Figura 3.10 (cont.): Derivada numérica da resistência elétrica normalizada, $R_n = R(T) / R(140 \text{ K})$, em função da temperatura absoluta para as amostras Y123-40 (g) e 50% (h) em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

Na figura 3.11 é mostrada a dependência dos valores de T_{CM} com o teor adicionado de prata nas amostras Y123-Ag. As temperaturas de transição estão distribuídas aleatoriamente em torno de $93,0 \pm 0,5$ K, indicando que a adição de prata, no intervalo de composição estudado, não alterou a temperatura crítica do supercondutor cerâmico. A variação dos valores de T_{CM} corresponde à precisão do sistema de medida de temperatura.

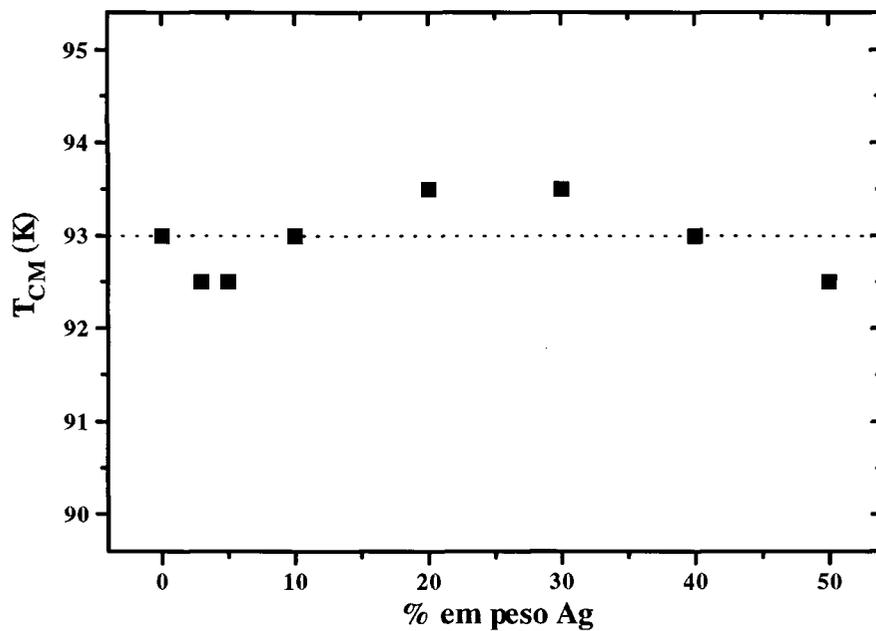


Figura 3.11: Valores de T_{CM} em função do teor de prata das amostras Y123-Ag preparadas pela técnica dos citratos.

A dependência da resistência elétrica com a temperatura absoluta das amostras Y123-0, 3 e 40% em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos e por mistura de pós a partir do Y_2O_3 e das amostras Y123-0 e 3% em peso Ag preparadas por mistura de pós a partir do $Y_2(CO_3)_3$ é mostrada na figura 3.12.

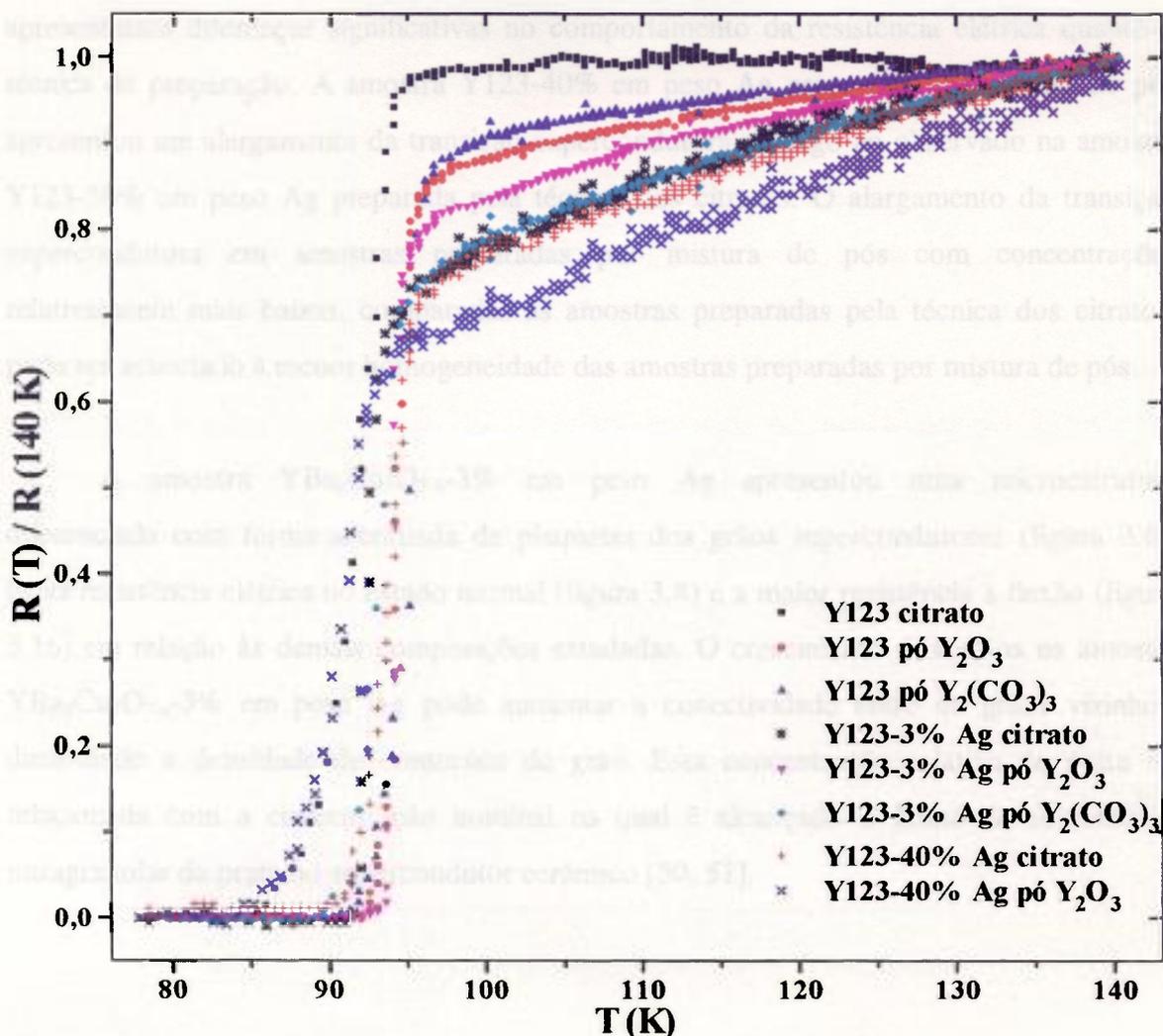


Figura 3.12: Valores de resistência elétrica normalizada em função da temperatura absoluta para as amostras Y123-0, 3 e 40% em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos e por mistura de pós a partir dos compostos Y_2O_3 e $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$.

As amostras preparadas por mistura de pós também apresentaram transições supercondutoras em torno de 90 K. As amostras Y123-Ag preparadas por mistura de pós apresentaram o mesmo comportamento elétrico, independentemente dos compostos de partida. As amostras Y123 preparadas por mistura de pós apresentaram resistência elétrica do estado normal mais baixa, transição supercondutora mais estreita e comportamento metálico mais acentuado, em comparação com a amostra Y123 preparada pela técnica dos citratos. Esta diferença pode ser explicada pela presença da fase semicondutora Y211 na amostra Y123 preparada pela técnica dos citratos. As amostras Y123-3% em peso Ag não

apresentaram diferenças significativas no comportamento da resistência elétrica quanto à técnica de preparação. A amostra Y123-40% em peso Ag preparada por mistura de pós apresentou um alargamento da transição supercondutora análogo ao observado na amostra Y123-50% em peso Ag preparada pela técnica dos citratos. O alargamento da transição supercondutora em amostras preparadas por mistura de pós com concentrações relativamente mais baixas, comparadas às amostras preparadas pela técnica dos citratos, pode ser associado à menor homogeneidade das amostras preparadas por mistura de pós.

A amostra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -3% em peso Ag apresentou uma microestrutura diferenciada com forma acentuada de plaquetas dos grãos supercondutores (figura 3.6), baixa resistência elétrica no estado normal (figura 3.8) e a maior resistência à flexão (figura 3.16) em relação às demais composições estudadas. O crescimento dos grãos na amostra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -3% em peso Ag pode aumentar a conectividade entre os grãos vizinhos, diminuindo a densidade de contornos de grão. Esta concentração relativa de prata foi relacionada com a concentração nominal na qual é alcançado o limite de solubilidade intragranular da prata no supercondutor cerâmico [50, 51].

3.5 DETERMINAÇÃO DO TEOR RESIDUAL DE CARBONO E DO TEOR ADICIONADO DE PRATA

Os resultados das análises de teor residual de carbono (tabela 3.3) não mostraram diferenças marcantes em relação às técnicas de preparação das amostras. A amostra Y123-3% em peso Ag tem teor residual de carbono comparável ao da amostra Y123 preparada por mistura de pós e as amostras Y123-0 e 10% em peso Ag, preparadas pela técnica dos citratos, têm teores de carbono cerca de 25% mais altos. O teor de carbono também pode ser responsável pela diferença no comportamento da resistência elétrica (figura 3.12) das amostras Y123 preparadas pelas duas técnicas.

Tabela 3.3: Valores de teor residual de carbono para as amostras Y123-0, 3 e 10% em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos e Y123 preparada por mistura de pós a partir do composto $Y_2(CO_3)_3$.

Amostra	% em peso C
Y123 (mistura de pós)	0,27
Y123 (citrato)	0,33
Y123-3% Ag (citrato)	0,24
Y123-10% Ag (citrato)	0,35

Os valores obtidos por fluorescência de raios X para as concentrações relativas de prata das amostras Y123-Ag preparadas pela técnica dos citratos (tabela 3.4) estão acima dos valores nominais para as baixas concentrações (3 e 5% em peso) e abaixo para as concentrações acima de 20% em peso. O desvio observado nas concentrações de 3 e 5% em peso de prata está relacionado, provavelmente, à dificuldade na adição de pequenos volumes da solução estoque de prata na preparação das amostras Y123-Ag. Os valores determinados para as concentrações nominais acima de 20% em peso mostram que há uma perda progressiva da prata durante o processamento do Y123-Ag.

Tabela 3.4: Valores nominais e determinados da concentração relativa de prata das amostras Y123-0, 3, 5, 10, 20, 30, 40 e 50% em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

% em peso Ag (% em volume) nominal	% em peso Ag (% em volume) determinada
0 (0)	< 0,05 (< 0,03)
3 (1,8)	3,7 ± 0,1 (2,3 ± 0,1)
5 (3,1)	7,0 ± 0,1 (4,4 ± 0,1)
10 (6,3)	8,0 ± 0,1 (5,0 ± 0,1)
20 (13,2)	18,8 ± 0,6 (12,3 ± 0,4)
30 (20,6)	26,5 ± 0,1 (17,9 ± 0,1)
40 (28,8)	34,9 ± 0,5 (24,5 ± 0,3)
50 (37,7)	41,9 ± 0,7 (30,4 ± 0,4)

3.6 ESTUDO DA PERCOLAÇÃO DA PRATA NA MATRIZ SUPERCONDUTORA

A influência da prata na resistividade elétrica do estado normal do Y123 observada nas medidas de resistência elétrica é devida, principalmente, à percolação da prata na matriz supercondutora. No estado normal, a condutividade elétrica da prata é muito maior que a condutividade do Y123; portanto, a percolação da prata domina o comportamento da resistividade elétrica do estado normal do Y123-Ag [65].

Os valores de resistividade elétrica à temperatura ambiente e do teor de prata, obtidos por fluorescência de raios X, das amostras Y123-Ag preparadas pela técnica dos citratos, foram analisados segundo dois modelos de percolação: teoria clássica de percolação e equação geral do meio efetivo.

3.6.1 TEORIA CLÁSSICA DE PERCOLAÇÃO

A teoria de percolação prediz que a resistividade elétrica de uma mistura binária de condutores e isolantes perfeitos varia com a concentração da fase condutora, na vizinhança da transição isolante/condutor, segundo as equações 1.1 e 1.2 [55].

O ajuste dos dados experimentais ao modelo de percolação foi feito linearizando-se as equações 1.1 e 1.2 e variando f_c para se obter o melhor ajuste linear usando-se um gráfico di-log (figura 3.13) [65]. O ajuste foi feito por regressão linear segmentada [66]. Neste método de regressão linear todos os dados são utilizados simultaneamente no ajuste de duas retas independentes.

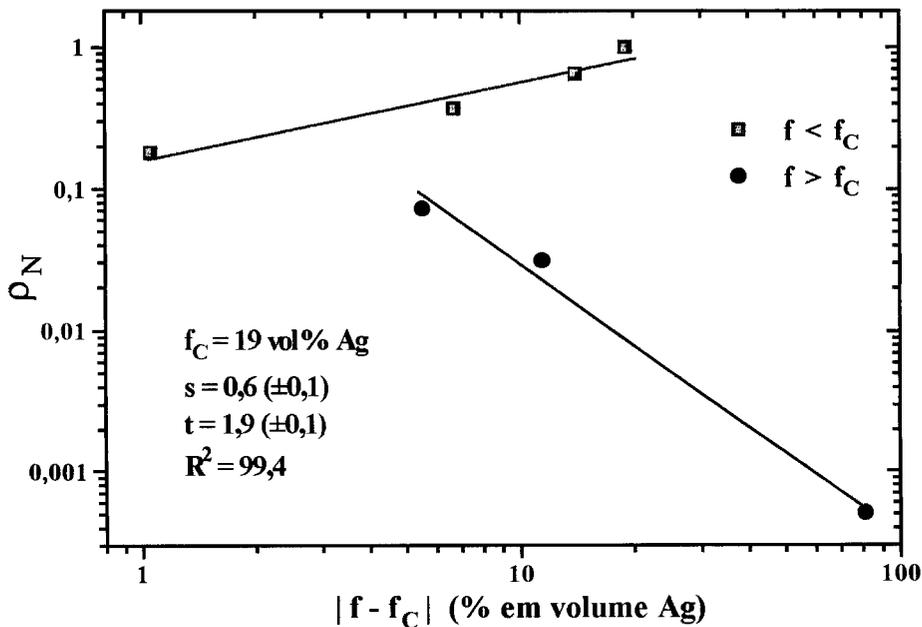


Figura 3.13: Gráfico di-log da variação da resistividade elétrica normalizada das amostras Y123-Ag, preparadas pela técnica dos citratos, em função do módulo da diferença entre a fração volumétrica crítica e a fração volumétrica de prata.

As retas ajustadas têm as seguintes equações:

$$\rho_N = 0,3 (\pm 0,1) + 0,6 (\pm 0,1).(f_C - f) \quad \text{para } f < f_C \quad (3.2)$$

$$\rho_N = -3,4 (\pm 0,2) - 1,9 (\pm 0,1).(f - f_C) \quad \text{para } f > f_C \quad (3.3)$$

Embora os valores obtidos para os parâmetros $s = 0,6$, $t = 1,9$ e $f_C = 19\%$ estejam próximos dos valores previstos pela teoria de percolação ($s = 0,7$, $t = 1,7$ e $f_C = 15\%$ vol) [55] e com valores obtidos na literatura para os sistemas Y123-Ag ($s = 0,7$, $t = 1,6$ e $f_C = 19\%$ vol Ag) [65] e Y123-Au ($s = 0,71$, $t = 1,73$ e $f_C = 23\%$ vol Au) [67], o compósito Y123-Ag, à temperatura ambiente, não constitui um sistema de percolação ideal pois não se trata de uma mistura de isolantes e condutores perfeitos ($\rho_{Ag} / \rho_{123} \neq 0$). A falta de dados para altas concentrações relativas de prata não permitiu que fossem analisados valores de f_C maiores que 24,5% em volume Ag, pois a equação 3.3 ($f > f_C$), seria ajustada com apenas dois dados, tendenciando os parâmetros obtidos; essa limitação também foi verificada na análise realizada para valores de f_C maiores que 23,5% em volume Ag [65].

3.6.2 EQUAÇÃO GERAL DO MEIO EFETIVO

A equação geral do meio efetivo (EGM) proposta por McLachlan [57] pode ser aplicada a misturas de condutores/isolantes, com razão de condutividade/resistividade finitas, em toda faixa de composição. A equação EGM (equação 1.8) foi utilizada para o estudo da percolação da prata no sistema Y123-Ag na seguinte forma:

$$\rho_{Y123-Ag}^{1/t} = \frac{\Omega + \left(\Omega^2 + 4 \cdot \rho_{Y123}^{1/t} \cdot \rho_{Ag}^{1/t} \right)^{1/2}}{2}, \quad (3.4)$$

onde $\Omega = \left[(1-f) - A \cdot f \right] \cdot \rho_{Y123}^{1/t} + \left[f - A \cdot (1-f) \right] \cdot \rho_{Ag}^{1/t}$

O ajuste da equação EGM (equação 3.4) aos dados experimentais foi realizado minimizando-se o parâmetro δ dado por:

$$\delta = \left[\chi^2 / (N - P) \right]^{1/2} \quad (3.5)$$

onde N é o número de pontos experimentais, P é o número de parâmetros variáveis (t e f_C) e χ é dado por:

$$\chi^2 = \sum_N \left[\left(\rho_{FIT} - \rho_{EXP_N} \right) / \sigma_{EXP_N} \right]^2 \quad (3.6)$$

onde ρ_{FIT} foi obtido pela equação EGM usando-se os valores determinados do teor de prata das amostras Y123-Ag e as resistividades do Y123 e da prata; ρ_{EXP} foi obtido pela técnica das 4 pontas de prova e σ_{EXP} foi determinado a partir dos erros experimentais de resistividade elétrica e teor determinado de prata. A figura 3.14 mostra a boa concordância entre os pontos experimentais e a equação EGM com os parâmetros ajustados (t e f_C).

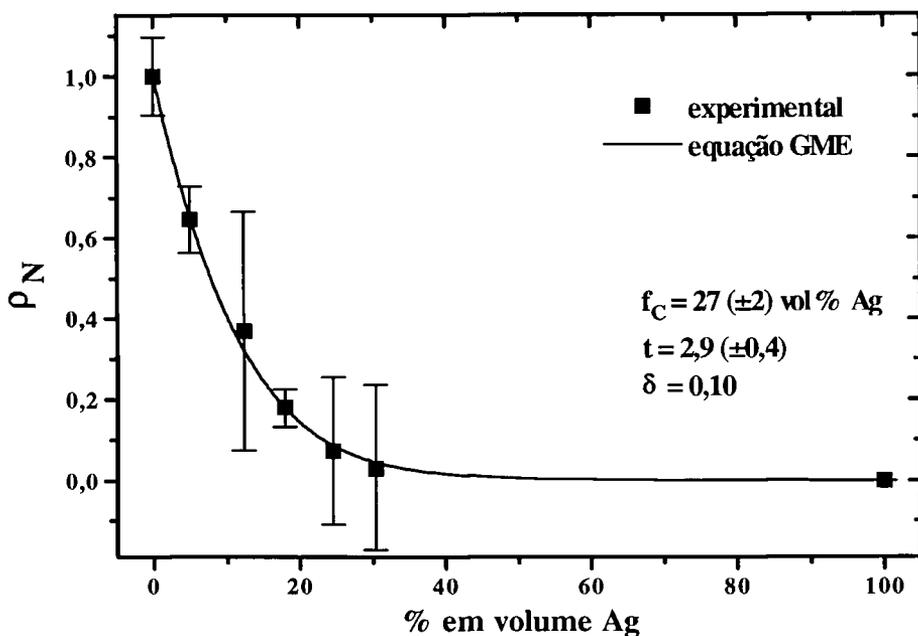


Figura 3.14: Resistividade elétrica normalizada do compósito Y123-Ag, preparado pela técnica dos citratos, em função da fração volumétrica de prata. A curva traçada corresponde ao ajuste da equação EGM.

O valor encontrado para a concentração crítica de prata ($f_c = 27 \pm 2\%$ em volume ou $38 \pm 3\%$ em peso Ag) está associado à queda acentuada na resistividade elétrica do estado normal observada na figura 3.8 entre as amostras Y123-40 e 50% em peso Ag, que correspondem, respectivamente, às concentrações determinadas (tabela 3.4) de 35 e 42% em peso Ag.

O alto valor obtido para f_c indica que no sistema Y123-Ag ocorrem, simultaneamente, percolação de sítio e percolação de ligação [57]. Esse valor ($f_c = 27\%$ em volume ou 38% em peso) deve ser atribuído à má conectividade elétrica entre grãos vizinhos devida à presença de poros e de fases resistivas como o Y211.

A partir dos parâmetros ajustados de t e f_c , foram calculados, utilizando-se as equações 1.9 e 1.10 os coeficientes de desmagnetização L_{Y123} e L_{Ag} e os expoentes para grãos randomicamente orientados m_{Y123} e m_{Ag} : $L_{Y123} = 0,75$, $m_{Y123} = 4 (\pm 1)$ e $L_{Ag} = 0,095$, $m_{Ag} = 11 (\pm 3)$. Esses valores permitem algumas deduções sobre a forma das partículas das

fases [58]. Os valores obtidos para os coeficientes de desmagnetização indicam que não há clara distinção entre o componente matriz e dispersão; esse fato pode ser observado na micrografia 3.7 (a), onde pode-se ver regiões onde o Y123 é matriz e regiões onde a prata é a matriz. Entretanto, o compósito não apresenta efeitos de orientação e a partir dos valores encontrados para m_{Y123} e m_{Ag} , pode ser deduzida a forma de plaquetas randomicamente orientadas para os grãos supercondutores em altas concentrações relativas de prata com razão entre comprimento e espessura, aproximadamente, igual a seis ($c/a \sim 6$) (figura 3.7 (b)) [58]. Uma estimativa grosseira da razão c/a , a partir das micrografias de amostras com concentração relativa de prata de 40 e 50% em peso, forneceu o resultado $c/a = 4 (\pm 2)$. A diferença entre o valor previsto e o valor calculado pode ser atribuída ao fato de que os dados utilizados no ajuste da equação EGM são relativos às baixas concentrações de prata.

3.7 FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

A figura 3.15 mostra resultados típicos de experimentos de flexão em três pontos realizados nas amostras Y123-0, 3 e 10% em peso Ag. Todas amostras, independente da adição de prata, apresentaram fraturas frágeis e relações lineares entre tensão de flexão e deformação.

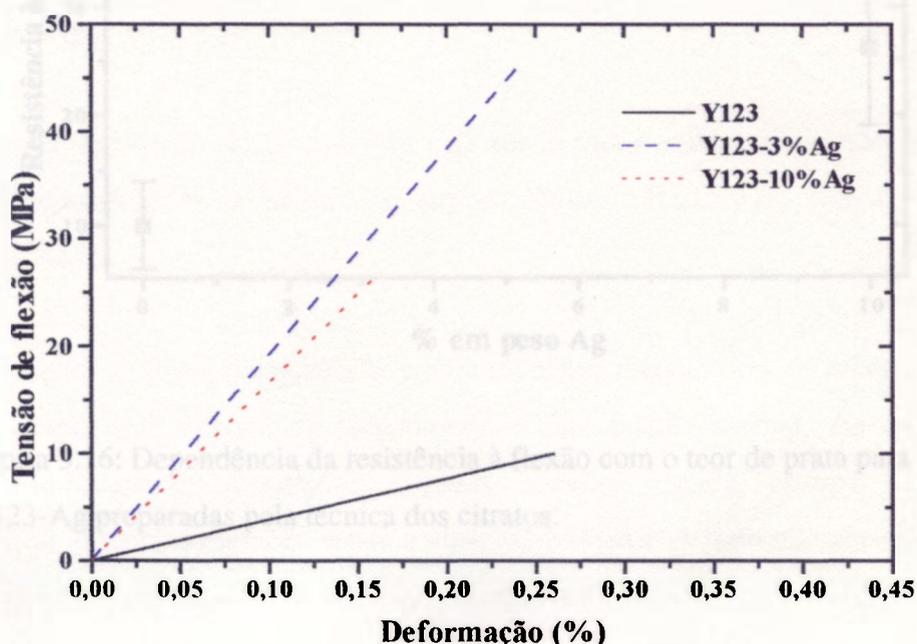


Figura 3.15: Experimentos típicos de flexão em três pontos para as amostras Y123-0, 3 e 10% em peso Ag preparadas pela técnica dos citratos.

A resistência à flexão das amostras Y123-Ag foi calculada a partir da equação 1.12 (figura 3.16). Os valores nominais da resistência à flexão obtidos estão coerentes com os valores obtidos por outros autores se considerarmos sua dependência com a carga de compactação dos corpos de prova [34]. A adição de prata aumentou tanto a resistência à flexão quanto o módulo elástico do Y123 sem, entretanto, induzir comportamento plástico. A adição de 3% em peso Ag ao Y123 aumentou cerca de 4,5 vezes a resistência à flexão da cerâmica e a adição de 10% em peso Ag aumentou cerca de 2,5 vezes. Esta razão de

aumento da resistência à flexão da amostra Y123-10% em peso Ag em relação à amostra Y123 (2,5 vezes) está próxima dos valores obtidos na literatura [34].

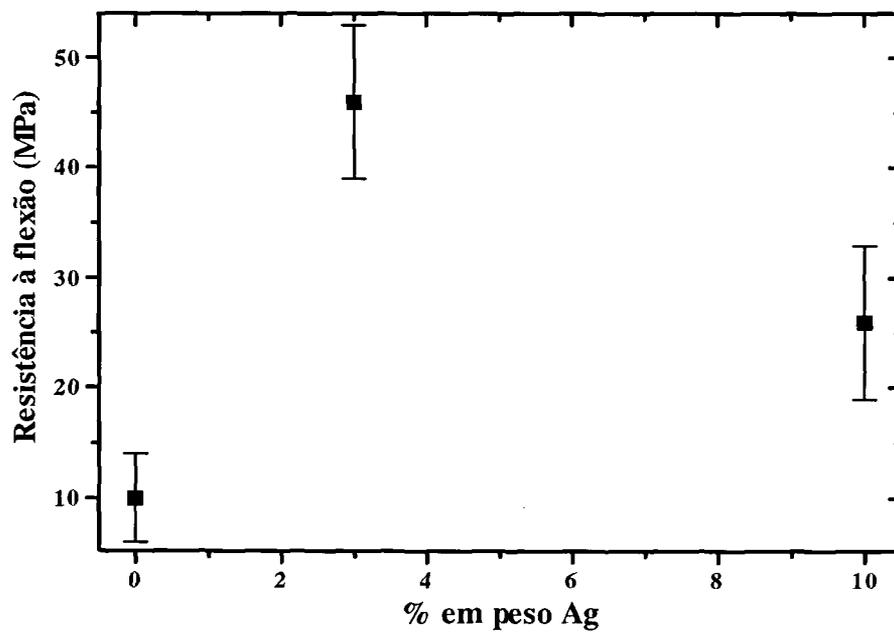


Figura 3.16: Dependência da resistência à flexão com o teor de prata para amostras Y123-Ag preparadas pela técnica dos citratos.

4 CONCLUSÃO

A técnica dos citratos é eficiente na preparação do compósito supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{-Ag}$.

A prata apresenta-se no compósito na sua forma metálica, indicando que não há reação significativa entre a prata e o supercondutor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ nas concentrações relativas estudadas.

A adição de prata intensifica o comportamento metálico da resistência elétrica e diminui a resistência elétrica do supercondutor no estado normal. As amostras do compósito apresentaram transições estreitas entre o estado normal e o estado supercondutor até a concentração relativa 40% em peso Ag. A transição supercondutora é alargada para a concentração 50% em peso Ag, acima do limite de percolação. A prata não altera a temperatura de transição do supercondutor na faixa de composição relativa de 0 a 50% em peso (0 a 37,7% em volume).

O limite de percolação da prata na matriz supercondutora, determinado a partir da equação geral do meio efetivo, é de 27% em volume (38% em peso).

A adição de prata aumenta a resistência à flexão da cerâmica em até cerca de quatro vezes para a composição $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{-3\%}$ em peso Ag.

O compósito $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}\text{-3\%}$ em peso Ag apresentou propriedades otimizadas (como forma acentuada de plaqueta dos grãos supercondutores, baixa resistência elétrica no estado normal e a maior resistência à flexão) em relação às demais composições estudadas.

REFERÊNCIAS

- [1] K. Jagannadham, J. Narayan, Mater. Sci. Eng. **B26** (1994) 75.
- [2] Advanced Materials Enciclopedy **1** (1995) 993.
- [3] Paul C. W. Chu, Scientific American **273** (1995) 128.
- [4] High-T_c Update, **10** [7] (1996) 4.
- [5] High-T_c Update, **10** [13] (1996) 6.
- [6] J. G. Bednorz, K. A. Muller, Z. Phys. **B64** (1986) 189.
- [7] M. K. Wu, J. R. Asburn, C. J. Jorng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. H. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58** (1987) 908.
- [8] R. J. Cava, Am. Ceram. Soc. Bull. **74** (1995) 85.
- [9] F. London, H. London, Proc. Roy. Soc. **A155** (1935) 71.
- [10] V. L. Ginzburg, L. D. Landau, F.E.T.P. **20** (1950) 1064.
- [11] A. C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick, Introduction to Superconductivity, 2° ed., Oxford U.K.: Pergamon Press (1978).
- [12] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** (1957) 1175.
- [13] D. J. Bishop, P. L. Gammel, D. A. Huse, Scientific American **268** (1993) 48.
- [14] C. N. R. Rao, A. K. Ganguli, Physica C **235-240** (1994) 12.
- [15] P. Coleman, Physics World **8** (1995) 29.
- [16] G. D. Chryssikos, E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, A. P. Patsis, V. Psycharis, A. Koufoudakis, C. H. Mitros, G. Kallias, E. Gamari-Seala, D. Niarchos, Physica C **254** (1995) 44.
- [17] G. V. M. Williams, J. L. Tallon, Physica C **258** (1996) 41.
- [18] J. D. Jorgensen, Physics Today **44** (1991) 34.
- [19] A. Bourdillon, N. K. Tan Bourdillon, High Temperature Superconductors: Processing and Science, San Diego, CA, E.U.A.: Academic Press (1994).
- [20] A. Novac, V. V. Nguyen, E. Fisher, V. G. Lascu, C. Q. Le, Mater. Sci. Eng. **B 34** (1995) 147.

- [21] J.-S. Kim, D. R. Gaskell, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 753.
- [22] T. W. Liu, D. H. Chen, C. T. Chang, S. R. Sheen, J. C. Huang, M. K. Wu, *Mat. Lett.* **19** (1994) 301.
- [23] M. K. Agarwala, D. L. Bourell, C. Persad, *J. Am. Ceram. Soc.* **75** (1992) 1975.
- [24] G. Szabo-Miszenti, L. Gherardi, P. Caracino, P. Metra, *Applied Superconductivity*, vol 2, ed.: H. C. Freyhardt (1993) 1609.
- [25] M. Kakihana, L. Börjesson, S. Eriksson, P. Svedlindh, P. Norling, *Physica C* **162-164** (1989) 931.
- [26] P. Karen, A. Kjekshus, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 547.
- [27] A. Aoki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29** (1990) L270.
- [28] R. Sanjinés, K. R. Thampi, J. Kiwi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1988) C512.
- [29] M. Pechini, U. S. Patente n° 3.330.697 (1967).
- [30] Apostila do Curso de Atualização em Cerâmicas: “Síntese de Pós Cerâmicos por Soluções Químicas”, professores.: J. A. Varela e E. Longo, ministrado durante o XXXVI Congresso Brasileiro de Cerâmica (1992).
- [31] S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, R. B. van Dover, M. E. Davis, G. W. Kammlot, R. A. Fastnacht, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 7850.
- [32] S. Jin, *JOM* **43** (1991) 7.
- [33] J. A. Xia, H. T. Ren, P. R. Munroe, Y. Zhao, H. K. Liu, C. Andrikidis, S. X. Dou, *J. Supercond.* **7** (1994) 947.
- [34] S. Salib, C. Vipulanandan, *Appl. Supercond.* **3** (1995) 259.
- [35] B.-C. Kim, J.-T. Kim, J.-T. Song, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 3369.
- [36] S.-W. Chan, L. Zhao, C. Chen, Q. Li, D. B. Fenner, *J. Mater. Res.* **10** (1995) 2428.
- [37] A. S. Rao, O. P. Arora, C. S. Pande, *Physica C* **224** (1994) 221.
- [38] R. Chaim, Y. Ezer, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 4205.
- [39] R. Bohnenkamp-Weiss, R. Schmid-Fetzer, *Physica C* **220** (1994) 396.
- [40] Y. A. Vidadi, E. Yanmaz, M. Altunbas, H. Karal, *Physica C* **225** (1994) 124.
- [41] C. Vipulanandan, S. Salib, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 763.
- [42] Y. C. Guo, H. K. Liu, S. X. Dou, *Mat. Lett.* **18** (1994) 336.
- [43] A. M. Dolgin, I. F. Kislyak, V. I. Dotsenko, L. N. Zagoruiko, *Low Temp. Phys.* **21** (1995) 82.
- [44] J. P. Singh, H. J. Leu, R. B. Poeppel, E. Van Voorhees, G. T. Goudey, K. Winsley, D. Shi, *J. Appl. Phys.* **66** (1989) 3154.
- [45] F. Tang, Q. Yuan, Y. Yuan, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 347.
- [46] A. Sen, H. S. Maiti, *Physica C* **229** (1994) 188.

- [47] H. Özkan, B. A. Albiss, N. Hamdan, A. Menard, J. Supercond. **7** (1994) 885.
- [48] E. D. Kovtun, I. V. Pulyaeva, L. P. Experiandova, P. V. Mateichenko, Physica C **235-240** (1994) 415.
- [49] J. Joo, J. P. Singh, T. Warzinsky, A. Grow, R. B. Poeppel, Appl. Supercond. **2** (1994) 401.
- [50] Ch. Zhang, A. Kulpa, A. C. D. Chaklader, Physica C **252** (1995) 67.
- [51] A. K. Gangopadhyay, T. O. Mason, Physica C **178** (1991) 64.
- [52] C. Sarma, G. Schlinder, D. G. Haase, C. C. Koch, A. I. Kingon, A. Goyal, Physica C **244** (1995) 287.
- [53] W. H. Tuan, J. M. Wu, J. Mater. Sci. **28** (1993) 1415.
- [54] R. Zallen, The Physics of Amorphous Solids, N. Y.: John Wiley & Sons (1983).
- [55] D. Stauffer, Phys. Rep. **54** (1979) 1.
- [56] D. S. MacLachlan, J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988) 1521.
- [57] D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 2187.
- [58] D. S. McLachlan, Jap. J. Appl. Phys. **26** Suppl.3 (1987) 901.
- [59] R. Landauer, American Institute of Physics Conference Proceedings: "Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media", N. Y., ed. J. C. Garland e D. B. Tanner, American Institute of Physics (1978).
- [60] P. Diko, N. Pelerin, P. Odier, Physica C **247** (1995) 169.
- [61] H. A. Hoff, W. L. Lechter, M. S. Osofsky, G. A. Candela, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **169** (1990) 361.
- [62] ANSI / ASTM F 417 - 78: "Standard Test Method for Flexural Strength of Electronic-Grade Ceramics".
- [63] J. P. Singh, J. Joo, D. Singh, T. Warzynski, R. B. Poeppel, J. Mater. Res. **8** (1993) 1226.
- [64] T. Wolf, I. Apfelstedt, W. Goldacker, H. Küpfer, R. Flükiger, Physica C **153-155** (1988) 351.
- [65] B. Dwir, D. Pavuna, M. Affronte, H. Berger, J. L. Tholence, J. Supercond. **2** (1989) 419.
- [66] N. R. Draper, H. Smith, Applied Regression Analysis, 2^o ed., N. Y.: John Wiley (1981).
- [67] G. Xiao, F. H. Streitz, M. Z. Cieplak, A. Bakhshai, A. Gavrin, C. L. Chien, Phys. Rev. B **38** (1988) 776.

Reprinted from

PHYSICA C

Physica C 267 (1996) 87–92

Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Ag superconductors prepared by the citrate method

F.C. Fonseca, R. Muccillo *

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, C.P. 11049-Pinheiros,
05422-970 Sao Paulo, SP, Brazil*

Received 29 April 1996; revised manuscript received 11 June 1996



PHYSICA C

Superconductivity

Editors:

M.B. BRODSKY *Physica C Editorial Office*, Bldg 223, Rm. S-231, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue

G.W. CRABTREE Argonne, IL 60439, USA

B.D. DUNLAP Telephone: (708) 252 3300, Telex: 910 258 3285 USA; Telefax: (708) 252 3308

R.P. GRIESSEN *Physica C Editorial Office*, Emmaweg 29B, NL-1241 LG Kortenhoef, The Netherlands

Telephone: (035) 656 1451; Telefax (035) 656 2989

S. MAEKAWA, Department of Applied Physics, Nagoya University, Nagoya 464-01, Japan

Telephone: (052) 789 4445; Telex: 4477355 ENUNAG-J; Telefax (052) 789 3298

Yu.A. OSIPYAN, Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow district 142432, Russia

Telephone: (095) 237 6803; Telefax (095) 237 9862

H.R. OTT, Laboratorium für Festkörperphysik, ETH-Hönggerberg/HPF, CH-8093 Zürich, Switzerland

Telephone: (01) 633 2311/2315; Telex: 823474 EHP2CH; Telefax (01) 633 10 77

S. TANAKA, Superconductivity Research Laboratory (SRL), International Superconductivity Technology Center (ISTEC), 1-10-13 Shinomone, Koto-ku, Tokyo 135, Japan

Telephone: (03) 3536 5700; Telefax (03) 3536 5714

Aims and scope

Physica C (Superconductivity) serves as a rapid channel for publications on superconductivity and related subjects. The journal contains papers on the theoretical issues of superconductivity, reports on measurements of a wide variety of physical properties of superconductors, on new materials and preparation techniques and on thin-film and device-oriented work as well as studies of the phenomena occurring in the vortex state of type-II superconductors.

Abstracted/indexed in:

Current Contents: Physical, Chemical and Earth Sciences; *El Compindex Plus*, *Engineered Materials Abstracts*, *Engineering Index*, *INSPEC*, *Metals Abstracts*, *Physics Briefs*

Subscription information

Physica C (ISSN 0921-4534) is published semimonthly or, if needed, more frequently. For 1996, volumes 256-274 are scheduled for publication. Subscription prices are available upon request

from the Publisher. A combined subscription with *Physica A*, *Physica B* and *Physica D* is available at a reduced rate.

Subscriptions are accepted on a prepaid basis only and are entered on a calendar year basis. Issues are sent by surface mail except to the following countries where air delivery via SAL is ensured: Argentina, Australia, Brazil, Canada, China, Hong Kong, India, Israel, Japan, Malaysia, Mexico, New Zealand, Pakistan, Singapore, South Africa, South Korea, Taiwan, Thailand, USA. For all other countries air mail rates are available upon request. Please address all enquiries regarding orders and subscriptions to:

Elsevier Science B.V.

Order Fulfilment Department

P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam

The Netherlands

Tel. + 31 20 485 3642, Telefax: +31 20 485 3598

Claims for issues not received should be made within six months of our publication (mailing) date.

US Mailing Notice

Physica C (ISSN 0921-4534) is published semimonthly or, if needed, more frequently (34 issues) by Elsevier Science B.V., Molenwerf 1, P.O. Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands. The annual subscription price in the USA is US\$ 4410 (valid in North, Central and South America only), including air speed delivery.

Second class postage paid at Jamaica, NY 11431.

USA POSTMASTERS: Send address changes to *Physica C*, Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003.

Airfreight and mailing in the USA by Publications Expediting Inc., 200 Meacham Avenue, Elmont, NY 11003.

⊗ The paper used in this publication meets the requirements of ANSI/NISO Z39.48-1992 (Permanence of Paper).



North-Holland, an imprint of Elsevier Science

Printed in The Netherlands



ELSEVIER

Physica C 267 (1996) 87–92

PHYSICA C

Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Ag superconductors prepared by the citrate method

F.C. Fonseca, R. Muccillo *

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, C.P. 11049-Pinheiros, 05422-970 Sao Paulo, SP, Brazil

Received 29 April 1996; revised manuscript received 11 June 1996

Abstract

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123) ceramic superconductors and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Ag composite superconductors have been prepared by the citrate method. Microstructural analyses have been done by X-ray diffractometry and optical ceramography. The superconducting behavior has been studied by 4-probe dc resistivity in the 77 K–140 K temperature range. Silver percolation in the ceramic matrix was studied by electrical resistivity measurements at room temperature; the percolation threshold was found to be approximately 25 vol% (35.5 wt%) Ag. Specimens with silver addition showed improvement in the flexural strength of the 123 compound. The main results show that the critical temperature does not depend on the silver content in the composite specimens, and that approximately 3 wt% (1.8 vol%) Ag doping yields an optimized composite superconductor from the microstructural point of view, with platelet-like grain shapes.

PACS: 74.72.Bk; 74.62.Bf

Keywords: Synthesis of 123-Ag; Optical ceramography; Flexural strength; Electrical resistivity

1. Introduction

Since the discovery of high- T_c superconductors [1] many attempts have been made to improve their properties and to overcome the intrinsic limitations of such materials for potential applications. To enhance the mechanical and electromagnetic properties, several processing methods, like melt texture growth and chemical methods have been used [2,3]. For the same reasons the addition of different elements sub-

stitutionally or substances as second phase in the superconductor matrix has also been extensively studied [4,5,6].

The citrate route has been reported as a simple and efficient method for producing a high quality $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (123) superconductor with better homogeneity and very fine grain size than can be achieved by solid state reaction [7,8].

The inertness and stability of silver implies no significant reaction with or degradation of the 123 superconducting properties. That metal has been pointed out as a suitable additive in the 123 matrix. Silver addition to the 123 compound is also responsible for several improvements in the superconductor's

* Corresponding author. Fax +55 11 816 9370;
e-mail: RMUCCILL@NET.IPEN.BR.

electrical, mechanical and structural properties. It has been found that silver addition improves mechanical properties (like strength and fracture toughness) [9,10], enhances the critical current density [11,12], reduces the normal state resistivity and improves the resistance to water [13,14].

Effective media and percolation theories can be used for predicting physical properties, such as electrical resistivity, thermal conductivity and magnetic susceptibility of composite media. A general effective medium (GEM) equation for composite resistivity was proposed by McLachlan [15]:

$$\frac{(1-f)(\rho_M^{1/t} - \rho_H^{1/t})}{\rho_M^{1/t} + A\rho_H^{1/t}} + \frac{f(\rho_M^{1/t} - \rho_L^{1/t})}{\rho_M^{1/t} + A\rho_L^{1/t}} = 0,$$

where: ρ_M , ρ_H and ρ_L are the composite resistivity, the resistivity of the high-resistivity phase and the resistivity of the low-resistivity phase, respectively; t is a percolation critical exponent; f and f_c are the volume fraction and the critical (percolation) volume fraction of the low-resistivity phase, respectively, and $A = (1 - f_c)/f_c$.

An important feature concerning the GEM equation is its validity for composites with finite electrical resistivity (conductivity) components in the full range of composition, with any spatial distribution of phases. The classical percolation theory, on the other hand, is valid only near the percolation threshold for a mixture of perfect conductors/insulators, and the effective-medium Bruggeman's equations (symmetric and asymmetric) require a spatial distribution of special phases [15].

In this work the citrate method for the preparation of the superconductor composite $YBa_2Cu_3O_{7-\delta-p}$ wt% Ag (hereafter named 123-Ag) with $0 \leq p \leq 50$ (0 to 37.7 vol%), its characterization by X-ray diffractometry, optical microscopy with polarized light and four-probe electrical measurements are described. A model for the Ag percolation in the 123 matrix using the GEM equation is also described.

2. Experimental

Samples with nominal silver concentration varying from 0 to 50 wt% (0 to 37.7 vol%) were prepared by the citrate method [16]. The starting

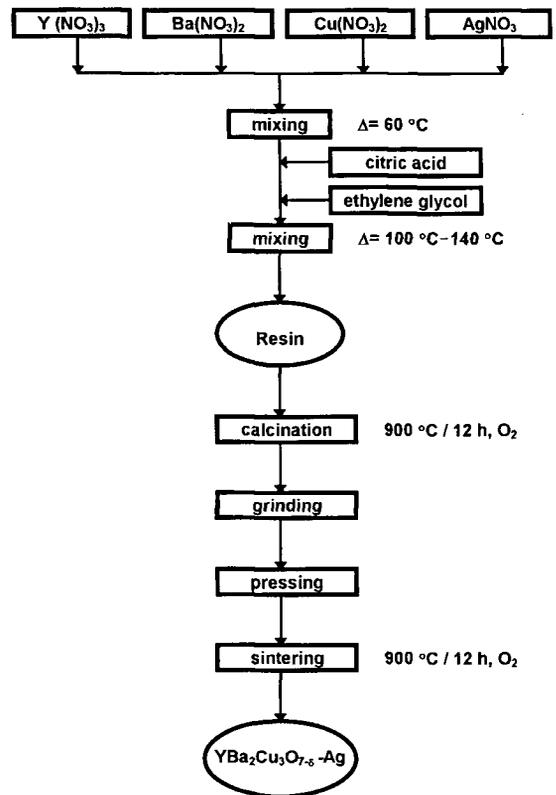


Fig. 1. Experimental sequence followed for preparing $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Ag composites by the citrate method.

materials were metal nitrates: $Y(NO_3)_3$ (78%), $Ba(NO_3)_2$ (P.A.), $Cu(NO_3)_2$ (P.A.) and $AgNO_3$ (P.A.). Yttrium, barium, copper and silver nitrates were dissolved in distilled water, added together in the desired stoichiometry and mixed under heating at 60°C . Citric acid and ethylene glycol were then added for further heating in 100°C - 140°C temperature baths. After approximately 5 hours a resin is obtained. Its calcination at 900°C for 12 hours in oxygen at atmospheric pressure yields superconducting powders. The resulting powder was ground in an agate mortar and uniaxially pressed at 100 MPa into 12 mm diameter and 2 mm thickness pellets. These pellets were sintered in the same calcination conditions. Fig. 1 shows the experimental sequence followed for the preparation of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -Ag composites by the citrate method.

The relative concentration of silver has been determined by wavelength dispersion X-ray fluores-

cence spectrometry analyses in a Rigaku Denki model 3063P spectrometer. X-ray diffraction spectra of powders with different silver concentrations have been obtained at room temperature using a Philips diffractometer (PW3710) with Cu K α radiation. Samples were polished with 15, 6, 3 and 1 μm diamond pastes for observation in an Olympus microscope (AHMT3) with reflected polarized light.

Electrical measurements were carried out by the four-probe dc method with a Hewlett Packard 4328A milliohmeter. Specimen contacts were made with silver paint. Measurements were performed in the 77 K–140 K temperature range with 1.5 mA injected current. The sample temperature was measured with a type T thermocouple attached to the specimen. To study the silver percolation in the 123 matrix, electrical measurements were done by the four-probe dc method at room temperature.

Flexural strength of parallelepiped bars ($4.7 \times 7.7 \times 57.8 \text{ mm}^3$), cold pressed at 100 MPa and sintered in the same conditions mentioned above for pellets was measured in a three-point bending mode with a support span of 25.4 mm and a crosshead speed of 0.1 mm/min in an Instron (model 1125) testing system.

3. Results and discussion

The X-ray diffractograms of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ powders without silver addition and with 3, 10 and 50 wt% (1.8, 6.3 and 37.7 vol%) silver are shown in Fig. 2, from top to bottom, respectively. All specimens show the diffraction lines corresponding to the orthorhombic superconducting phase. The diffraction lines belonging to specimens prepared with silver show the main diffraction lines of silver ($2\theta = 38.12/44.28/64.43/77.48$).

Table 1 shows values of silver concentrations (as added in solution and as determined by X-ray fluorescence analysis). The largest differences are in the low added concentrations, probably due to the difficulty in collecting small amounts from the solution of silver nitrate in water. Hereafter the quoted amounts of Ag in the specimens will be the added values, i.e., 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40 and 50 wt%.

Fig. 3 shows optical micrographs of four samples: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with 3, 10 and

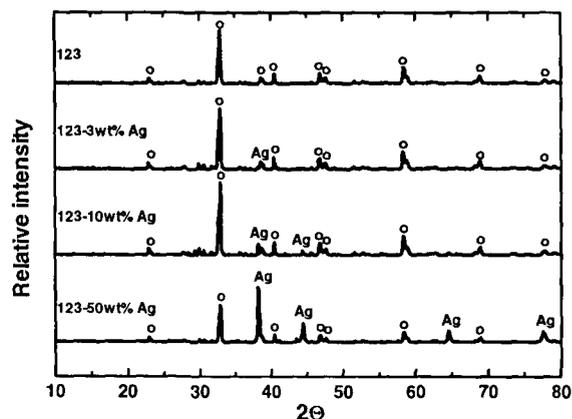


Fig. 2. XRD patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-p}$ wt% Ag for $p = 0$ (0), 3 (1.8), 10 (6.3) and 50 (37.7); the main diffraction lines of the orthorhombic superconducting phase are marked as o.

50 wt% (1.8, 6.3 and 37.7 vol%) Ag. A special feature is observed in the micrograph of the 3 wt% (1.8 vol%) Ag specimen: platelets (roughly $24 \times 4 \mu\text{m}^2$) are formed. Silver concentrations higher than the solubility limit of that element in 123 superconductors may cause the degradation of the platelet-like morphology. These platelets could act as paths for charge carriers in the superconducting state.

Silver electrodes have been applied to the parallel surfaces of the pellets in a four contact configurations (see insert in Fig. 4) for 4-probe resistance measurements. In Fig. 4 resistance measurements for eight specimens are shown: 123- p wt% Ag for $p = 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40$ and 50 (0, 1.8, 3.1, 6.3, 13.2, 20.6, 28.8 and 37.7 vol%).

Table 1
Nominal and X-ray fluorescence measured values of silver relative concentrations in 123- p wt% Ag specimens ($p = 0, 3, 5, 10, 20, 30$ and 50)

Nominal Ag content wt%	Measured Ag content wt% (vol%)
0	< 0.05 (< 0.03)
3	3.7 ± 0.1 (2.3 ± 0.1)
5	7.0 ± 0.1 (4.4 ± 0.1)
10	8.0 ± 0.1 (5.0 ± 0.1)
20	18.8 ± 0.6 (12.3 ± 0.4)
30	26.5 ± 0.1 (17.9 ± 0.1)
40	34.9 ± 0.5 (24.5 ± 0.3)
50	41.9 ± 0.7 (30.4 ± 0.4)

cence spectrometry analyses in a Rigaku Denki model 3063P spectrometer. X-ray diffraction spectra of powders with different silver concentrations have been obtained at room temperature using a Philips diffractometer (PW3710) with Cu K α radiation. Samples were polished with 15, 6, 3 and 1 μm diamond pastes for observation in an Olympus microscope (AHMT3) with reflected polarized light.

Electrical measurements were carried out by the four-probe dc method with a Hewlett Packard 4328A milliohmeter. Specimen contacts were made with silver paint. Measurements were performed in the 77 K–140 K temperature range with 1.5 mA injected current. The sample temperature was measured with a type T thermocouple attached to the specimen. To study the silver percolation in the 123 matrix, electrical measurements were done by the four-probe dc method at room temperature.

Flexural strength of parallelepiped bars ($4.7 \times 7.7 \times 57.8 \text{ mm}^3$), cold pressed at 100 MPa and sintered in the same conditions mentioned above for pellets was measured in a three-point bending mode with a support span of 25.4 mm and a crosshead speed of 0.1 mm/min in an Instron (model 1125) testing system.

3. Results and discussion

The X-ray diffractograms of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ powders without silver addition and with 3, 10 and 50 wt% (1.8, 6.3 and 37.7 vol%) silver are shown in Fig. 2, from top to bottom, respectively. All specimens show the diffraction lines corresponding to the orthorhombic superconducting phase. The diffraction lines belonging to specimens prepared with silver show the main diffraction lines of silver ($2\theta = 38.12/44.28/64.43/77.48$).

Table 1 shows values of silver concentrations (as added in solution and as determined by X-ray fluorescence analysis). The largest differences are in the low added concentrations, probably due to the difficulty in collecting small amounts from the solution of silver nitrate in water. Hereafter the quoted amounts of Ag in the specimens will be the added values, i.e., 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40 and 50 wt%.

Fig. 3 shows optical micrographs of four samples: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with 3, 10 and

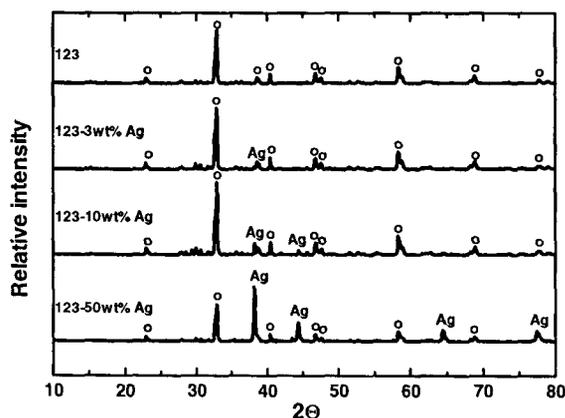


Fig. 2. XRD patterns of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-p}$ wt% Ag for $p = 0$ (0), 3 (1.8), 10 (6.3) and 50 (37.7); the main diffraction lines of the orthorhombic superconducting phase are marked as o.

50 wt% (1.8, 6.3 and 37.7 vol%) Ag. A special feature is observed in the micrograph of the 3 wt% (1.8 vol%) Ag specimen: platelets (roughly $24 \times 4 \mu\text{m}^2$) are formed. Silver concentrations higher than the solubility limit of that element in 123 superconductors may cause the degradation of the platelet-like morphology. These platelets could act as paths for charge carriers in the superconducting state.

Silver electrodes have been applied to the parallel surfaces of the pellets in a four contact configurations (see insert in Fig. 4) for 4-probe resistance measurements. In Fig. 4 resistance measurements for eight specimens are shown: 123- p wt% Ag for $p = 0, 3, 5, 10, 20, 30, 40$ and 50 (0, 1.8, 3.1, 6.3, 13.2, 20.6, 28.8 and 37.7 vol%).

Table 1

Nominal and X-ray fluorescence measured values of silver relative concentrations in 123- p wt% Ag specimens ($p = 0, 3, 5, 10, 20, 30$ and 50)

Nominal Ag content wt%	Measured Ag content wt% (vol%)
0	< 0.05 (< 0.03)
3	3.7 ± 0.1 (2.3 ± 0.1)
5	7.0 ± 0.1 (4.4 ± 0.1)
10	8.0 ± 0.1 (5.0 ± 0.1)
20	18.8 ± 0.6 (12.3 ± 0.4)
30	26.5 ± 0.1 (17.9 ± 0.1)
40	34.9 ± 0.5 (24.5 ± 0.3)
50	41.9 ± 0.7 (30.4 ± 0.4)

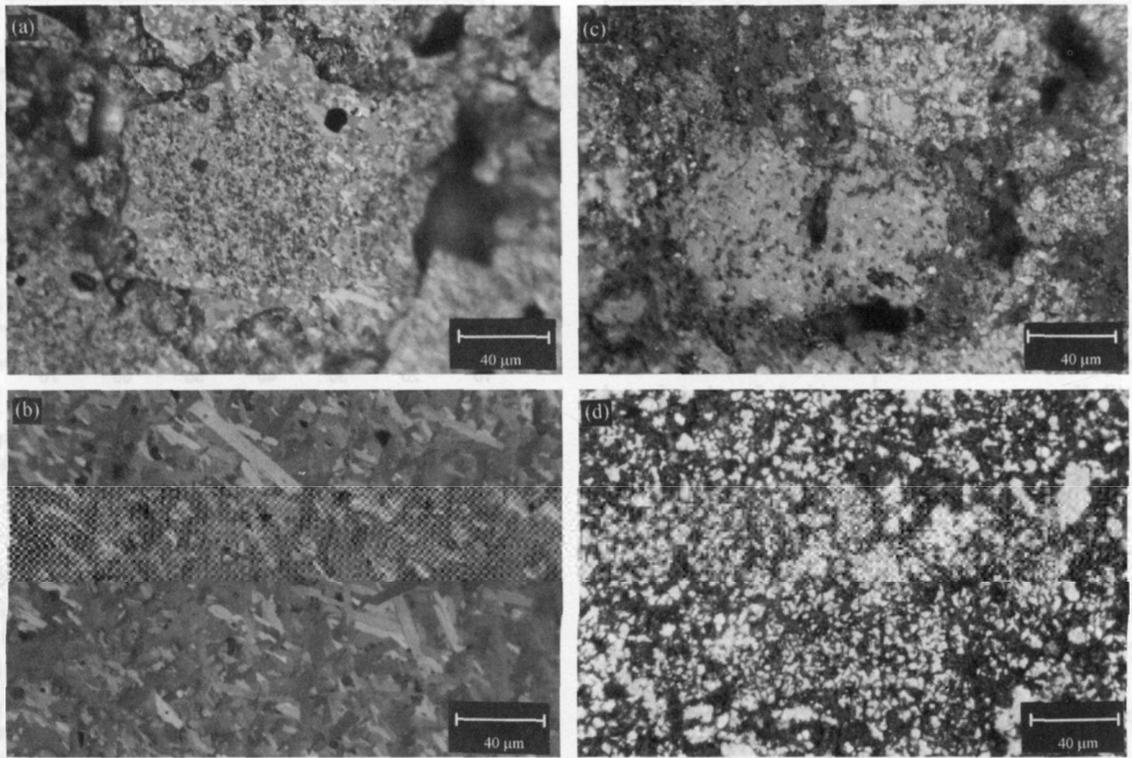


Fig. 3. Optical micrographs of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta-p}$ wt% Ag for $p = 0$ (a), 3 (b), 10 (c) and 50 (d).

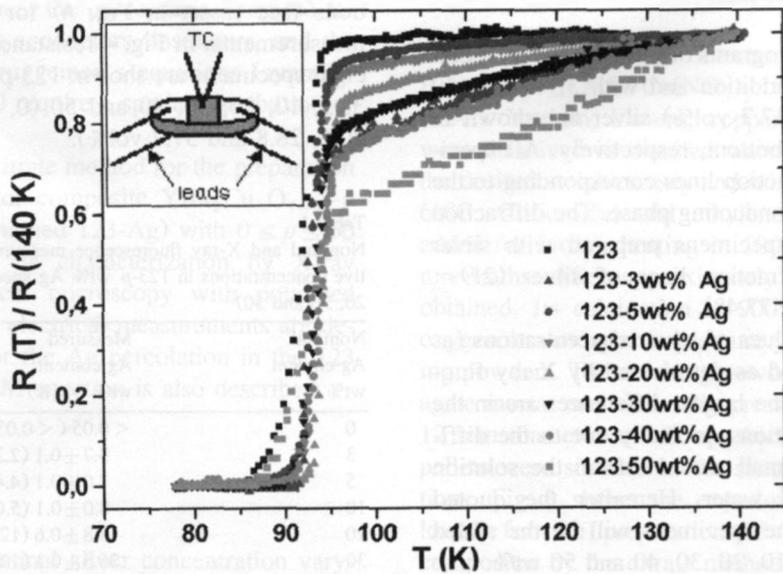


Fig. 4. Electrical resistivity curves for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta-p}$ wt% (vol%) Ag composites for $p = 0$ (0), 3 (1.8), 5 (3.1), 10 (6.3), 20 (13.2), 30 (20.6), 40 (28.8) and 50 (37.7).

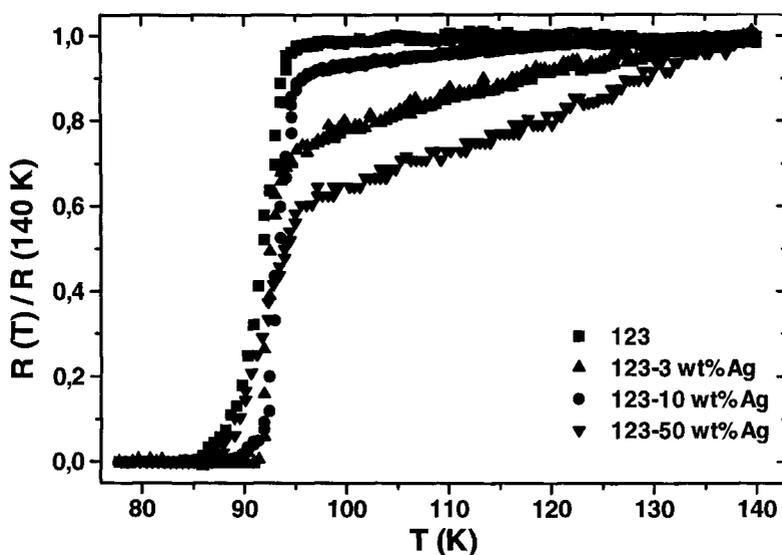


Fig. 5. Electrical resistivity curves for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta-p}$ wt% (vol%) Ag composites for $p = 0$ (0), 3 (1.8), 10 (6.3) and 50 (37.7).

The resistance values have been normalized to the value measured at 140 K. For the sake of clarity only four sets of resistance values are shown in Fig. 5 (the same as in Fig. 3).

Several conclusions can be drawn from Figs. 4 and 5: the higher the amount of silver is, the more prominent is the metallic behavior of the specimens; the mid-point critical temperature, i.e., the temperature at which the derivative of the normalized resistance to the temperature reaches a maximum, is the same irrespective of the silver content in the specimens (moreover, magnetic susceptibility measurements showed the same critical temperature for those specimens); the increase in the metallic behavior as a function of silver content shows a discontinuity for the 3 wt% (1.8 vol%) Ag specimen.

A fit of the experimental data to the GEM equation was performed minimizing the parameter δ given by

$$\delta = \left[\chi^2 / (N - P) \right]^{1/2},$$

where N is the number of experimental points, P is the number of variable parameters and χ is given by

$$\chi^2 = \sum_N \left[(\rho_{\text{FIT}} - \rho_{\text{EXP}}) / \sigma_{\text{EXP}} \right]^2.$$

ρ_{FIT} was obtained by GEM equation with the XRF measured silver volume fraction, ρ_{EXP} was obtained

by the four-probe dc method and σ_{EXP} was calculated by the experimental errors of the electrical resistivity and the silver concentration.

The silver resistivity used in the GEM equation was determined by the four-probe dc method using a silver pellet with the same dimensions of the 123-Ag pellets used for electrical resistivity measurements. All electrical resistivity values were normalized to the 123 electrical resistivity obtained by the four-probe measurements. The silver volume fraction was obtained from an X-ray fluorescence quantitative analysis.

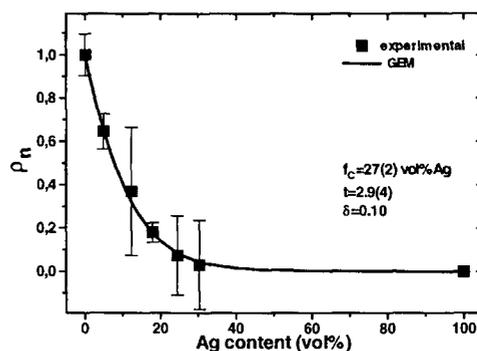


Fig. 6. Normalized electrical resistivity for the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Ag composite as a function of Ag volume fraction at 300 K. The continuous line was obtained from the GEM equation fitting.

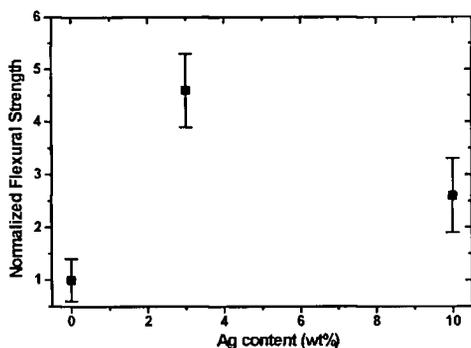


Fig. 7. Normalized flexural strength values for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta-p}$ wt% (vol%) Ag for $p = 0$ (0), 3 (1.8) and 10 (6.3).

Fig. 6 shows a good agreement between the experimental data and the GEM equation with the fitted parameters. The silver content, 27 ± 2 vol% (38 ± 3 wt%), for the percolation threshold is attributed to the bad electrical connectivity between neighboring grains in the composite caused by the presence of pores and resistive phases such as Y_2BaCuO_5 .

Flexural strength measurements show the enhancement of 123 flexural strength by the addition of silver (Fig. 7). Improvements of the mechanical properties of 123 by the addition of silver are believed to be related to pinning of cracks by silver particles [9]. The 123-10 wt% (6.3 vol%) Ag specimen showed about a two-fold increase with respect to pure 123, and the 3 wt% (1.8 vol%) Ag specimen has the highest flexural strength.

4. Conclusions

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Ag superconducting composites have been prepared by the citrate route. The midpoint critical temperature was not affected by silver addition in the 0–50 wt% (0–37.7 vol%) composition range. The metallic behavior above T_c in the resistivity curves is increased by the silver addition. The sharpness of the transitions of the resistivity as a function of absolute temperature was smoothed only above the percolation threshold, for the 50 wt% (37.7 vol%) Ag specimen. Specimens with 3 wt% (1.8 vol%) Ag showed platelet-type morphology not found in any other specimens, relatively higher flex-

ural strength and low normal state resistivity. Grain growth in the 123-3 wt% (1.8 vol%) Ag specimen probably causes a decrease in weak links between adjacent grains by reducing the grain boundary density. This is probably the nominal silver saturation concentration to reach the limit of the intragranular solid solubility in the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ceramic superconductors [13].

Acknowledgments

The authors thank Selma L. Silva for X-ray measurements, A.A. Couto for optical microscopy analyses, V.L. Salvador and W.S. Scapin, Jr. for X-ray fluorescence analyses and M. Castagnet for flexural strength measurements.

References

- [1] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.
- [2] S. Jin, T.H. Tiefel, R.C. Sherwood, R.B. van Dover, M.E. Davis, G.W. Kammlott and R.A. Fastnacht, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 7850.
- [3] T.W. Liu, D.H. Chen, C.T. Chang, S.R. Sheen, J.C. Huang and M.K. Wu, *Mater. Lett.* 19 (1994) 301.
- [4] Yu A. Vidad, E. Yanmaz, M. Altunbas and H. Karal, *Physica C* 225 (1994) 124.
- [5] J.H. Choy, D.K. Young, J.C. Grenier, J.C. Park and A. Wattiaux, *Mater. Lett.* 10 (1990) 121.
- [6] G. Xiao, F.H. Streitz, M.Z. Cieplak, A. Bakhshai, A. Gavrin and C.L. Chien, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 776.
- [7] P. Karen and A. Kjekshus, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 547.
- [8] G. Szabo-Miszenti, L. Gherardi, P. Caracino and P. Metra, in: *Applied Superconductivity*, vol 2, ed. H.C. Freyhardt (1993) 1609.
- [9] J. Joo, J.P. Singh, T. Warzynski, A. Grow and R.B. Poepfel, *Appl. Supercond.* 2 (1994) 401.
- [10] W.H. Tuan and J.M. Wu, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 1415.
- [11] E.D. Kovtun, I.V. Pulyaeva, L.P. Experiandova and P.V. Mateichenko, *Physica C* 235–240 (1994) 415.
- [12] F. Tang, Q. Yuan and Y. Yuan, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 347.
- [13] Ch. Zhang, A. Kulpa and A.C.D. Chaklader, *Physica C* 252 (1995) 67.
- [14] H. Özkan, B.A. Albiss, N. Hamdam and A. Menrad, *J. Supercond.* 7 (1994) 885.
- [15] D.S. McLachlan, M. Blasiewicz and R.E. Newham, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 2187.
- [16] M.K. Agarwala, D.L. Bourell and C. Persad, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1975.

PHYSICA C

Instructions to Authors (short version)

(A more detailed version of these instructions is published in the preliminary pages to each issue.)

Submission of papers

Manuscripts (one original + two copies) should be sent to one of the following editors:

Physica C Editors

M.B. Brodsky (Argonne National Laboratory)

G.W. Crabtree (Argonne National Laboratory)

R.D. Dunlap (Argonne National Laboratory)

R.P. Griessen (Vrije Universiteit, Amsterdam)

S. Maekawa (Nagoya University)

Yu.A. Osipyan (Russian Academy of Sciences)

H.R. Ott (ETH, Zürich)

S. Tanaka (ISTEC, Tokyo)

see preliminary pages of journal for full addresses

Original material: Submission of a manuscript implies it is not being simultaneously considered for publication elsewhere and that the authors have obtained the necessary authorization for publication.

Types of contributions

Physica C aims to provide a rapid channel for publication of full length papers on superconductivity and related subjects. While for the sake of efficient communication authors are requested to formulate their results in a concise and compact form, there is no length limit on papers. Each paper should be self-contained, properly introduced with references to published work and fully documented with adequate source material.

Manuscript preparation

All manuscripts should be written in proper English. The paper copies of the text should be prepared with double line spacing and wide margins, on numbered sheets. See notes opposite on electronic version of manuscripts.

Structure. Please adhere to the following order of presentation: Article title, Author(s), Affiliation(s), Abstract, PACS codes and keywords, Main text, Acknowledgements, Appendices, References, Tables, Figure captions.

Corresponding author. The name, complete postal address, telephone/fax numbers and e-mail address of the corresponding author should be given on the first page of the manuscript.

PACS codes/keywords. Please supply one to four classification codes (PACS) and up to six keywords of your own choice that describe the content of your article in more detail.

References. References to other work should be consecutively numbered in the text using square brackets and listed by number in the reference list. Please refer to the more detailed instructions for examples.

Illustrations

Illustrations should also be submitted in triplicate: one master set and two sets of copies. The *line drawings* in the master set should

be original laser printer or plotter output or drawn in black india ink, with careful lettering, large enough (3–5 mm) to remain legible after reduction for printing. The *photographs* should be originals, with somewhat more contrast than is required in the printed version. They should be unmounted unless part of a composite figure. Any scale markers should be inserted on the photograph itself, not drawn below it.

Colour plates. Figures may be published in colour, if this is judged essential by the Editor. The Publisher and the author will each bear part of the extra costs involved. Further information is available from the Publisher.

After acceptance

Notification. You will be notified by the Editor of the journal of the acceptance of your article and invited to supply an electronic version of the accepted text, if this is not already available.

No proofs. To speed up publication, proofs will normally be checked by the the Publisher, unless – upon submission of the paper – you specifically request proofs to be sent to the author.

Copyright transfer. In the course of the production process you will be asked to transfer the copyright of the article to the Publisher. This transfer will ensure the widest possible dissemination of information.

Electronic manuscripts

The Publisher welcomes the receipt of an electronic version of your accepted manuscript (preferably encoded in LaTeX). If there is not already a copy of this (on diskette) with the the journal editor when you are notified that the article has been accepted, please e-mail a file (or mail a diskette) to the address below. Please note that no deviations from the version accepted by the Editor of the journal are permissible without the prior and explicit approval by the Editor. Such changes should be clearly indicated on an accompanying printout of the file.

Author benefits

No page charges. Publishing in Physica C is free.

Free offprints. The corresponding author will receive a complimentary copy of the relevant journal issue and 50 offprints free of charge. An offprint order form will be supplied by the publisher for ordering any additional paid offprints.

Discount. Contributors to Elsevier Science journals are entitled to a 30% discount on all Elsevier Science books.

Further information (after acceptance)

P.J. HOFF

Desk Editor Physica C

Elsevier Science NL

P.O. Box 2759 (OM 3)

1000 CT Amsterdam, The Netherlands

Tel.: +31 20 485 2568 Fax: +31 20 485 2704

E-mail: p.hoff@elsevier.nl