

Cerâmicas supercondutoras com temperatura crítica superior à liquefação do nitrogênio

R. Muccillo

É apresentada uma visão sucinta do campo de pesquisa e desenvolvimento, com implicações tecnológicas, de cerâmicas supercondutoras com temperatura crítica (T_c) maior que a temperatura de liquefação do nitrogênio. Após definições elementares de alguns parâmetros característicos em supercondutividade são descritas as famílias de cerâmicas supercondutoras com T_c maior que -196°C , seus principais métodos de síntese e algumas técnicas de obtenção desses materiais visando a produção de componentes para uso em dispositivos eletro-eletrônicos.

Introdução

Supercondutividade é a ausência de resistividade elétrica e a exclusão de campo magnético, que ocorrem para valores de temperatura menores que T_c (temperatura crítica, na qual se dá a passagem do estado normal para o estado supercondutor) e de campo magnético H_c (campo crítico, valor limite acima do qual desaparece o estado supercondutor).

Um material no estado supercondutor tem resistência elétrica nula e pode, portanto, manter uma corrente elétrica contínua sem perder potência ou gerar calor. Correntes alternadas perdem uma pequena quantidade de energia que é proporcional à frequência, dependente do tamanho e da forma do material, da condição de sua superfície e da intensidade do campo magnético[1].

A supercondutividade foi descoberta em 1911 e até 1986 observada principalmente em metais e ligas metálicas, com valores de T_c menores que 24 K (-249°C). O desenvolvimento de ligas metálicas supercondutoras contribuiu, desde 1911, para um avanço no campo das aplicações destes materiais, sustentado pela capacidade que algumas dessas ligas apresentam de suportar altas correntes elétricas e altos campos magnéticos.

Isso permitiu a fabricação de fios e bobinas magnéticas supercondutoras. Essas bobinas podem ser utilizadas, por exemplo, na construção de super-ímãs para a separação industrial de produtos de ferro e aço e de impurezas em argilas e outros materiais. Outra aplicação dá-se na construção de equipamentos de ressonância magnética nuclear (já comercializados) para diagnóstico médico por meio de imagem. Neste caso, um ímã supercondutor é usado para alinhar os núcleos de hidrogênio do corpo humano, enquanto pulsos de ondas de rádio os desalinham

provocando, no realinhamento, a emissão de fracos sinais de rádio que são detectados, dando origem à conformação da imagem[1].

A vantagem do supercondutor sobre o condutor comum (cobre, por exemplo) para a construção de super-ímãs liga-se ao fato de o supercondutor não precisar de núcleo de ferro trabalhando direto com densidades de corrente até 400.000 A/cm^2 , enquanto o cobre, por exemplo, apresenta um limite de 400 A/cm^2 de densidade de corrente em ímãs com núcleo de ferro[1].

Em 1986 foram descobertos - por acaso, segundo os seus descobridores[2] e dentro de um intenso trabalho de pesquisa experimental que os levou a receber o prêmio Nobel - os supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica, abrindo uma nova era em um amplo universo da pesquisa científica e tecnológica[3]. Nessa pesquisa estão envolvidos principalmente físicos, químicos, engenheiros e cientistas de materiais.

A seqüência da descoberta de materiais supercondutores com valores crescentes de temperatura crítica é mostrada na *Figura 1*. O salto em T_c dá-se com a descoberta dos supercondutores cerâmicos. Como pode-se verificar, em 75 anos de pesquisa foram descobertos materiais supercondutores com temperatura crítica de no máximo 23,2 K (liga Nb_3Ge).

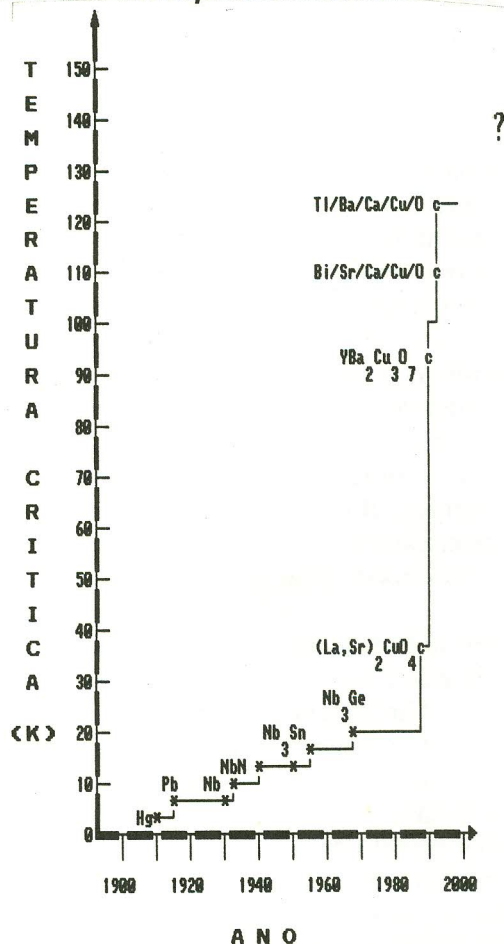
O material refrigerante usado para manter esses materiais no estado supercondutor é o hélio líquido. Com a descoberta dos supercondutores cerâmicos com temperaturas críticas maiores que 77 K, o estado supercondutor pode ser mantido com nitrogênio líquido.

Qual a vantagem da supercondutividade a 77 K (liquefação do nitrogênio) sobre a 4 K (liquefação do hélio)? A

Contribuição Técnica nº 2324, produzida especialmente para a Revista Metalurgia e Materiais

R. Muccillo, Físico, mestre em Física e Doutor em Física pelo Instituto de Física da USP, pesquisador do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN/SP).

Figura 1: Valores de temperatura crítica para alguns materiais supercondutores desde a descoberta da supercondutividade até 1993



vantagem está em se tornar a operação menos custosa. Para se manter um material no estado supercondutor, sua temperatura tem que ser menor que T_c , portanto em contato ou com hélio líquido ou com nitrogênio líquido, os mais conhecidos líquidos criogênicos comerciais. Em 1 hora, 1 Watt de troca de calor com o meio exterior evapora 1,4 litros de hélio líquido ou 0,016 litros de nitrogênio líquido.

Para substituir essa perda, levando-se em conta que o hélio líquido tem um custo dezesseis vezes maior que o do nitrogênio líquido (preço do mercado norte-americano), o custo para manter um supercondutor a 4 K é aproximadamente 1.400 vezes maior que a 77 K. Além disso, por causa do alto custo do hélio, complexos e caros projetos de engenharia de isolamento térmico são geralmente feitos para a recuperação do hélio usado na refrigeração a 4 K. A abundância e o relativo baixo custo do nitrogênio dispensam a necessidade de recuperação desse gás refrigerante[1].

A descoberta das cerâmicas supercondutoras provocou uma enorme expectativa de possibilidade de fabricação de uma série de dispositivos, de equipamentos e de

aplicação em vários setores da comunidade científica internacional. A euforia com essa descoberta tendia a fazer esquecer dois grandes problemas: as densidades de corrente crítica eram extremamente baixas; e a fragilidade das cerâmicas prometia dias difíceis aos técnicos que precisassem usar fios supercondutores[4].

A Tabela I abaixo mostra uma previsão orçamentária de mercados e investimentos em Pesquisa e Desenvolvimento, publicada um ano após a divulgação dos primeiros resultados de observação de supercondutividade em materiais cerâmicos a temperaturas acima à de liquefação do nitrogênio[5]. São consideradas as indústrias eletrônica e elétrica, os sistemas de imagem para medicina, os equipamentos de pesquisa em física de alta energia (principalmente para a construção do enorme acelerador de partículas Superconductor Super Collider de US\$ 40 bilhões nos Estados Unidos), a transmissão e o armazenamento de energia elétrica, os sistemas de transporte (somente o Japão investe neste campo), os equipamentos de separação magnética e a Pesquisa e Desenvolvimento financiadas pelos governos.

Para o biênio 1986/1987, o mercado foi estimado em um total de US\$ 601 milhões para supercondutores metálicos e cerâmicos. Para o biênio 1990/1991 a previsão alcançou US\$ 1,5 bilhão e até o ano 2000 estima-se o mercado em torno de US\$ 1,8 bilhão quando estarão sendo comercializados os óxidos cerâmicos supercondutores.

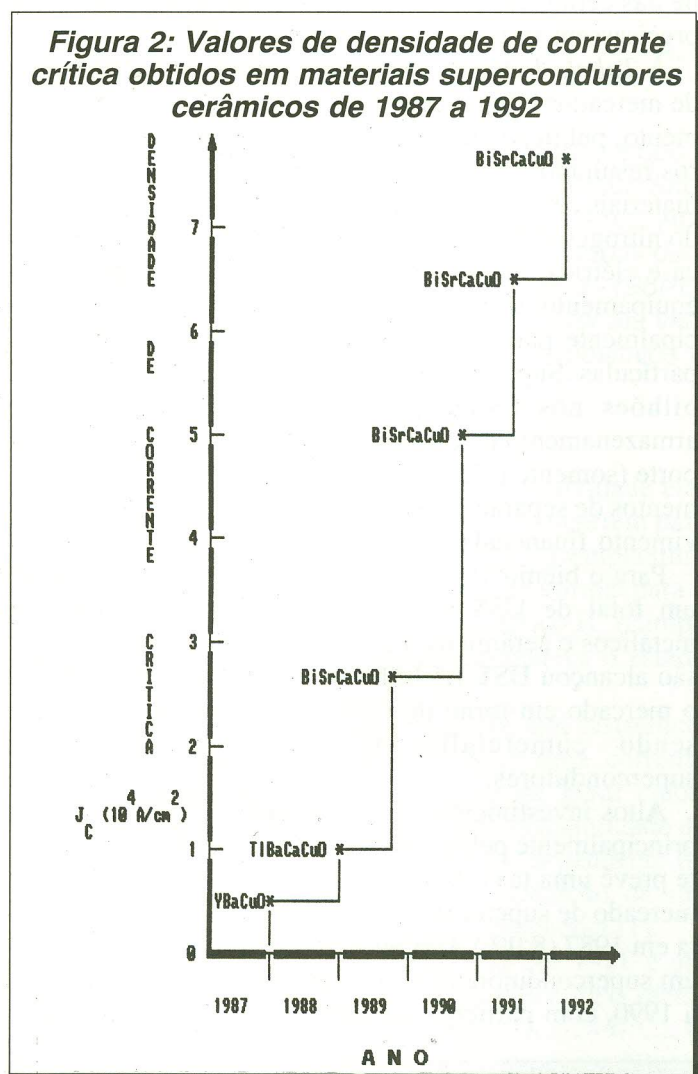
Altos investimentos foram realmente feitos em P&D, principalmente pelos japoneses. Um trabalho mais recente prevê uma taxa de crescimento anual de 27,5% para o mercado de supercondutores[6], bem maior que a prevista em 1987 (8,0%). Um total de 935 importantes patentes em supercondutores foram conferidas nos EUA de 1980 a 1990, com participação cada vez maior do Japão[6].

Tabela I: Previsão de mercado para produtos baseados em tecnologia de supercondutores e P&D [5]

	1986/87	1990/91	2000
Sistemas de Imagem em Medicina	413	420	500
Física de Alta Energia	46	780	100
Eletrônica	55	250	760
P&D	84	100	310
Equipamento Industrial	2	7	50
Energia Elétrica	1	10	50
Sistemas de Transporte	0	0	20
Total (em US\$ milhões)	601	1552	1780

A Figura 2 mostra a evolução da descoberta de valores de densidade de corrente crítica J_c em supercondutores cerâmicos. Essa figura é mais representativa que a ante-

rior, se levarmos em conta que alta temperatura crítica com baixo valor de densidade de corrente crítica não vai possibilitar o desenvolvimento de dispositivos para aplicação industrial e/ou em P&D.



É importante que as propriedades elétricas e magnéticas sejam otimizadas para que esses materiais sejam usados em componentes. A densidade de corrente crítica J_c e o campo magnético crítico superior são parâmetros importantes para se fazer os componentes a partir das cerâmicas supercondutoras. Aplicações práticas em fios precisam de $J_c > 10.000 \text{ A/cm}^2$ em campos magnéticos de até 5 T (1T = 1 Tesla = 20.000 vezes o campo magnético terrestre).

O potencial das cerâmicas supercondutoras para altos valores de densidade de corrente já foi demonstrado com $J_c > 10^6 \text{ A/cm}^2$ em monocristais e em filmes finos epitaxiais. Isso significa que altas correntes intragranulares já podem ser obtidas[7], permitindo-se projetar aplicações a dispositivos que não requeiram formas complicadas. Entretanto, em cerâmicas policristalinas a corrente elétrica é limitada pelos contornos de grão, no que se

convencionou chamar "ligação fraca" (weak link) em supercondutor cerâmico.

Essa ligação fraca é responsável pela dificuldade que encontram os portadores de carga (buracos ou elétrons) para transpor os contornos de grão, dificuldade também encontrada em outras cerâmicas elétricas, como por exemplo os eletrólitos sólidos ou condutores superiônicos, que apresentam diferentes mecanismos de condução. Intenso trabalho de pesquisa é desenvolvido para superar essas ligações fracas, principalmente por meio da introdução de segundas-fases intergranulares, que sirvam de ponte para os portadores de carga.

São considerados potenciais impedimentos ao fluxo de corrente:

- a) a não-homogeneidade química, como o excesso de cobre e a falta de oxigênio no contorno de grão;
- b) as microtrincas causadas geralmente pela anisotropia na expansão térmica e pela deformação associada à transição tetragonal (estado normal) \longleftrightarrow ortorrômbica (estado supercondutor); e
- c) os contornos de grão incoerentes.

Já se sabe que as microtrincas podem ser evitadas se o tamanho de grão for mantido menor que 1 micron após a sinterização. Alinhamento adequado de grãos também minimiza tensões internas e microtrincas[7].

Há vários métodos para melhorar a densidade de corrente crítica:

a) processamento por fusão, para se ter alto grau de alinhamento de grão ou textura e se obter melhores propriedades supercondutoras. Os supercondutores cerâmicos são extremamente anisotrópicos, com as melhores propriedades no plano cristalográfico a-b da fase ortorrômbica;

b) processamento pó-no-tubo, que consiste essencialmente em se carregar o pó cerâmico em um tubo de prata sendo o conjunto compactado por extrusão ou laminação e obtendo-se o supercondutor na forma helicoidal desenhada para a confecção de bobinas. A prata serve de "shunt" de corrente quando os portadores de carga responsáveis pela corrente supercondutora encontram defeitos no supercondutor.

Famílias de cerâmica

Todos os supercondutores cerâmicos até agora descobertos, com temperatura crítica maior que a temperatura de liquefação do nitrogênio (77 K) são à base de óxido de cobre, sendo, por essa razão, denominados cupratos supercondutores. Em suas estruturas apresentam um ou mais planos CuO_2 e cada átomo de cobre nesse plano é fortemente ligado em um arranjo planar quadrado a quatro átomos de oxigênio.

Esses planos, fundamentais para que o material seja supercondutor, podem ocorrer sozinhos ou em grupos. Dentro de um grupo, planos individuais de CuO_2 são

separados por átomos metálicos (Y ou Ca, por exemplo). Esses grupos são intercalados por um número variável de camadas de BaO, CuO, TlO, BiO, PbO, dependendo da família de supercondutor cerâmico[8].

Hoje (1993) conhecemos três famílias de supercondutores cerâmicos com temperatura crítica maior que 77 K:

- TR-Ba-Cu-O ou (TR) $Ba_2Cu_3O_{7-x}$ ou 1-2-3, descoberto em 1987, constituído de perovskitas com desvio na estequiometria do ânion oxigênio. TR simboliza Y ou elementos de terras raras, sendo que todos levam à formação de cerâmicas supercondutoras com T_c na faixa 80-92 K[9]. Perovskitas são estruturas do tipo ABX_3 , consistindo de cubos compostos de três elementos químicos distintos A, B e X na proporção 1:1:3. Os átomos A e B são cátions metálicos e os átomos X são ânions não-metálicos. Um cátion A, o maior dos dois metais, ocupa o centro de cada cubo; os cátions B ocupam todos os oito vértices do cubo e os ânions X ocupam os pontos médios das doze arestas do cubo[10]. Foi o primeiro composto a ser descoberto com T_c (92 K) maior que a temperatura do nitrogênio líquido.

- Bi-Sr-Ca-Cu-O ou $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$, descoberto em 1988, apresenta também estrutura perovskita, com n planos CuO_2 empilhados entre cada camada sucessiva de $Bi_2Sr_2O_4$. Somente as fases com $n=1$ ($T_c \sim 10$ K) e $n=2$ ($T_c \sim 85$ K) são facilmente preparadas. A fase com $n=3$, com $T_c \sim 110$ K é preparada com grande dificuldade nesse sistema. A adição de chumbo, substituindo aproximadamente 30% de bismuto, facilita a síntese dessa estrutura com três camadas de planos CuO. Síntese de compostos dessa família para valores de $n > 3$ só foi obtida com técnicas especiais de filmes finos, nos quais a estrutura é desenvolvida pela deposição de elementos camada a camada. Essas experiências mostraram que T_c é máxima para $n=3$, diminuindo para valores maiores.

- Tl-Ba-Ca-Cu-O, também descoberto em 1988, apresenta na estequiometria 2-2-2-3 um valor de T_c de 125 K, a mais alta temperatura de transição já verificada. A toxicidade do óxido de tálio exige precauções no manuseio e na preparação de supercondutores dessa família. Nesses compostos, o tálio é coordenado com oxigênio octaedricamente. Esses octaedros de tálio-oxigênio formam um plano localizado no mesmo plano de octaedros de cobre-oxigênio. A fórmula geral dos supercondutores à base de tálio é $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{m+2n+2}$. Os subscritos m e n dão o número de camadas de octaedros de tálio-oxigênio e o de camadas de cobre, respectivamente. A fase supercondutora cerâmica de $T_c = 125$ K tem $m=2$ e $n=3$ [11].

Composto supercondutor

A síntese dos óxidos supercondutores contendo vários cátions é geralmente feita misturando-se intimamente e aquecendo-se os reagentes sólidos a temperaturas na qual

a difusão por estado sólido se torna suficientemente rápida para permitir a ocorrência das reações de formação do composto supercondutor. Os reagentes podem ser óxidos ou sais que se decompõem sob aquecimento para formar os óxidos.

Uma variação do método é misturar quantidades apropriadas dos cátions em solução; evaporando-se o solvente, pode-se obter uma mistura íntima dos reagentes, possibilitando obtenção de materiais homogêneos com alto teor de fase supercondutora. Há indicações de que os óxidos supercondutores são metaestáveis. Uma vez preparados, possuem suficiente estabilidade cinética, não se decompondo para fases mais estáveis não-supercondutoras.

A compreensão das relações entre metaestabilidade e mecanismos de supercondutividade a altas temperaturas pode facilitar a síntese de supercondutores a temperaturas críticas mais altas que as já descobertas. A maior parte dos supercondutores cerâmicos é preparada a temperaturas suficientemente altas para que a entropia estabilize os defeitos inerentes à solução sólida formada[12].

A síntese de supercondutores da família 1-2-3 é geralmente assim feita: primeiro, sintetiza-se fases do tipo (TR) $Ba_2Cu_3O_{6+x}$ com $x < 1$; segundo, oxida-se essa estrutura para (TR) $Ba_2Cu_3O_7$ para se obter as propriedades supercondutoras otimizadas. Aumentando-se a pressão parcial de oxigênio na primeira etapa da síntese não leva à formação de fases (TR) $Ba_2Cu_3O_7$. Ao contrário, é inibida a sinterização de (TR) $Ba_2Cu_3O_{6+x}$. Examinando-se a estrutura das fases (TR) $Ba_2Cu_3O_7$, constata-se a falta de estabilidade termodinâmica a baixas temperaturas.

As estruturas e as composições dos supercondutores das outras famílias são complexas e, em alguns casos, ainda não determinadas. Conseqüentemente, a síntese desses supercondutores é difícil, devido principalmente à instabilidade termodinâmica das fases supercondutoras. Entretanto, a síntese dessas cerâmicas supercondutoras é feita, como no caso da família 1-2-3, por mistura apropriada dos carbonatos ou dos óxidos dos constituintes finais, seguida de tratamentos térmicos adequados, geralmente sob atmosfera de oxigênio. As vias químicas também são seguidas para a obtenção de materiais com maior grau de homogeneidade.

Perspectivas

Em P&D - A saturação da temperatura de transição T_c próximo de 125 K pode significar que o limite de T_c foi alcançado. Entretanto, como sinais de supercondutividade da temperaturas mais altas já foram observados em várias ocasiões em diversos laboratórios, experimentos mais cuidadosos são necessários para descobrir sua origem, eliminadas as hipóteses triviais de erros experimentais[13].

A história mostra, desde o começo, que não houve nenhuma previsão correta de novas famílias de supercondutores. As descobertas neste campo têm sido inesperadas, mesmo revolucionárias, e não previstas como

etapas seqüenciais simples e lógicas de um empreendimento científico em andamento. Assim foi a descoberta de Bednorz e Müller. Entretanto, a pesquisa imaginativa inspirada por idéias lógicas já levaram a resultados revolucionários no passado. A esperança agora é que com bons trabalhos experimentais, boa intuição e também com boa sorte, isso possa ocorrer novamente[13].

Bem mais recentemente[14] foi argumentado que não há evidência teórica nem experimental que impeça a descoberta de supercondutividade a temperaturas maiores que o recorde de hoje, 125 K. Para tal é necessário que sejam superadas as conhecidas instabilidades químicas e físicas dessas cerâmicas, prevendo-se um valor limite máximo de T_c na faixa de 150 K a 180 K para os supercondutores cupratos; valores acima dos dessa faixa, somente com a descoberta de sistemas cristalinos diferentes dos atualmente conhecidos.

Em aplicação - Fio supercondutores usando cerâmicas de BiSrCaCuO (encapsulados em prata na forma de fio ou de fita) já estão em forma quase comercial. Fios de 100 m de comprimento já são fabricados nos Estados Unidos e vendidos a companhias que pretendem usar cabos supercondutores subterrâneos para transmissão de eletricidade ou desenvolver protótipos de motores com material supercondutor[13].

Nos primeiros anos após a explosão da descoberta de supercondutores de alta temperatura crítica, intenso trabalho de pesquisa foi dedicado à procura de novos materiais que tivessem propriedades muito melhores - funcionar a temperaturas mais altas, resistir melhor a campos magnéticos, suportar melhor a conformação para a fabricação de dispositivos.

Nenhum material excepcional foi descoberto, mas as três famílias de cerâmicas supercondutoras apresentaram as seguintes características[13]:

a) família 1-2-3, embora com problemas de fraca conectividade intergranular, permite alta densidade de corrente crítica, sendo o principal candidato para aplicações tanto na forma cerâmica como na de filme fino;

b) família do bismuto, com menor problema de fraca conectividade intergranular já descoberto em 1989. Embora possa vir a necessitar de resfriamento a temperaturas abaixo da do nitrogênio líquido para operação confiável, tornou-se o material preferido dos pesquisadores de fios supercondutores; e

c) família do tálio, embora suportando bem os campos magnéticos, os problemas de fraca conectividade intergranular tornaram proibitivo seu uso para aplicação na forma de cerâmica policristalina. São, entretanto, os preferidos na fabricação de dispositivos com filmes finos para operação confiável na temperatura do nitrogênio líquido.

Na *Tabela II* são mostrados os valores de temperatura crítica e de corrente crítica obtidos para alguns supercondutores metálicos e cerâmicos, compilados em 1991[4].

Em Setembro de 1992, no Congresso Mundial de Supercondutividade de Munique[15], uma companhia japonesa anunciou ter enrolado 114 m de fio de supercondutor de alta temperatura crítica da família do bismuto que, a 77 K, transporta 11.300 A/cm². Já uma companhia americana mostrou produzir fios mais flexíveis com comprimentos comparáveis e com capacidade de transporte de 12.000 A/cm² de densidade de corrente, nas mesmas condições. Embora nenhum desses fios mantenha os mesmos valores de corrente na presença de campo magnético, esses produtos já são considerados uma grande conquista tecnológica.

As máximas densidades de corrente crítica J_c são função do tipo de material supercondutor, da indução magnética que não deve ultrapassar um valor crítico B_c e também da temperatura crítica T_c .

O paradoxo da supercondutividade para o engenheiro é o seguinte[4]: o engenheiro é fortemente tentado a projetar máquinas elétricas de dimensões bem reduzidas graças à alta densidade de corrente disponível. Entretanto, não pode esquecer de prever e evitar a transição do estado normal para o estado supercondutor.

Tabela II: Valores de temperatura crítica, densidade de corrente crítica e de indução magnética crítica de alguns supercondutores metálicos e cerâmicos

Supercondutores	Metais de baixa Temperatura crítica (J_c a 4 K)		Cerâmicas de alta Temperatura crítica (J_c a 77 K)	
	Nb-Ti	Nb ₃ Sn	Y-Ba-Cu-O	Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O
Temperatura crítica T_c (K)	9	18	93	110
Densidade de corrente crítica J_c (A/cm ²)*	~3 x 10 ⁶	~10 ⁶	~6 x 10 ⁴	~4,7 x 10 ⁴
Indução Magnética crítica B_c a 4 K (Tesla)	15	27	>60 ?	>60 ?

(* para campo magnético nulo, para material nu; para cerâmicas, melhores resultados para policristalinos texturados)[4]

O desafio que se apresenta ao engenheiro é enorme: um supercondutor apresenta uma diferença tão grande de desempenho, se compararmos como condutores clássicos, que para a sua utilização em dispositivos necessitará também de materiais estruturais compatíveis aos altos níveis de sollicitação mecânica (que acompanharão as altas densidades de corrente).

Outra tentativa: como há uma comutação de estado (normal \longleftrightarrow supercondutor), porque não utilizá-la para inventar uma espécie de eletrônica de potência supercondutora? Um supercondutor tem que ser "estabilizado" para aplicações práticas. Isso significa mantê-lo em contato com um bom condutor metálico (cobre ou prata, por exemplo) para permitir que, caso haja uma ruptura localizada instantânea do estado supercondutor, a corrente elétrica possa contornar imediatamente à zona de ruptura e permitir a continuidade do fluxo de corrente.

Outro mecanismo de estabilização consiste na fabricação de fios supercondutores em numerosos filamentos (de diâmetro médio da ordem de 0,1 micron). O fluxo de corrente sempre se dará via filamentos sem defeitos. O número de filamentos, a distribuição, a dimensão, a natureza e a secção dos materiais estabilizantes no qual são embutidos, a isolamento elétrica, o modo de montagem, tudo isso determina a estrutura complexa de um supercondutor comercial.

A engenharia de transformação do material supercondutor em dispositivos para aplicação é extremamente complexa. Tem-se ainda de levar em conta que o uso de materiais a temperaturas criogênicas implica na utilização de sistemas de refrigeração cujo fraco rendimento obriga a limitar estritamente a energia dissipada a baixas temperaturas. Sistemas de alto vácuo são usados para providenciar isolamento térmica.

No Brasil - P. M. Grant, pesquisador da IBM Research Division na Califórnia, EUA, um dos mais atuantes na área de supercondutividade, considera improvável que os países do terceiro mundo sejam capazes de competir efetivamente com as nações industrializadas no comércio que surgirá com as aplicações de supercondutores de alta T_c . Entretanto, pondera que mesmo a experiência obtida com os programas tecnológicos em pequena escala, permitirá obter conhecimento para posteriores decisões corretas no eventual uso dessas aplicações nesses países[9].

Passada a euforia da pesquisa fácil, que consistia em se conseguir - via mistura de pós/compactação uniaxial/sinterização - pastilhas cerâmicas que, mesmo com baixo teor de fase supercondutora, "levitavam" ímãs quando colocadas em contato com nitrogênio líquido, houve uma diminuição no número de pesquisadores em supercondutividade de alta temperatura crítica.

No último Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, realizado em maio de 1993, foram submetidos aproximadamente 32 trabalhos, envolvendo 10 instituições brasileiras. Já do lado dos engenheiros e

cientistas de materiais, no último congresso anual da Associação Brasileira de Cerâmica, também realizado em maio de 1993, somente 3 trabalhos foram submetidos.

Uma das explicações para o pouco envolvimento do Brasil em trabalho de P&D em supercondutores de alta T_c é a falta de recursos para pesquisa. Passado o tempo do mistura/compacta/sinteriza/levita, é necessária muita dedicação, combinada com uso de técnicas sofisticadas de preparação e de análise de corpos-de-prova mono ou policristalinos e de trabalho de colaboração entre os grupos, além de bom financiamento para se envolver nesse atraente e tecnologicamente promissor campo de Pesquisa e Desenvolvimento.

Um levantamento até 1990 da contribuição de pesquisadores brasileiros em supercondutividade já foi feito, indicando um total de aproximadamente 180 trabalhos publicados, dos quais 60 em supercondutores cerâmicos de alta T_c (16). Ou seja, 0,3% da produção mundial. Nos laboratórios do IPEN muitos trabalhos, com a participação de vários pesquisadores, foram desenvolvidos de 1987 a 1990[17]. Três dissertações de mestrado foram apresentadas em 1991[18].

Conclusões

O estudo do progresso alcançado nos últimos sete anos na pesquisa e no desenvolvimento de supercondutores cerâmicos mostra que os dias das promessas - trens levitando, computadores mais rápidos, supercondutores à temperatura ambiente - se foram[19]. Entretanto, impressiona o progresso alcançado. Praticamente todo o "poder de fogo" interdisciplinar da ciência dos materiais foi aplicado no estudo desses materiais, desde a arte criativa do químico de estado sólido, o toque delicado do experimental medindo um minúsculo monocristal, a aplicação de praticamente toda técnica de análise experimental (elétrica, magnética, ótica, mecânica, nuclear), até a determinação e o pragmatismo do cientista que trabalha em ciências aplicadas tentando fazer tecnologia na ausência de ciência[19].

Muitos desafios persistem, como o do entendimento da síntese de estruturas meta-estáveis e com alta concentração de defeitos, as medidas em cristais com alto grau de anisotropia e também as propriedades do contorno de grão. Nos laboratórios de P&D das maiores indústrias norte-americanas não há demonstração de entusiasmo para aplicações em grande escala, tais como em ímãs, motores, geradores e transmissores de energia elétrica.

Entretanto, mesmo considerando temerário prever progresso em nível mundial, é prevista a construção de ímãs operando sob campos magnéticos de 25 T ou maiores, a temperaturas de até 20 K. Considera-se também que essa base tecnológica em ímãs encorajará o progresso em motores, geradores e outras aplicações em energia. Prevê-se também sistemas de microondas para uso espacial, detectores de infravermelho e magnetômetros

SQUID (superconducting quantum interference devices, dispositivos com supercondutores que permitem a detecção de campos magnéticos extremamente baixos) com impacto em vários mercados de sensores comerciais, circuitos digitais operando a 50 K e mesmo a invenção de novos dispositivos eletrônicos[19].

Para finalizar, temos que enfatizar as limitações dessa revisão. Fazer uma revisão completa sobre supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica é uma pretensão irreal. Somente uma pincelada pode ser feita para se dar uma visão preliminar de alguns aspectos desse campo de P&D. Um dos motivos da dificuldade é o amplo espectro de técnicas experimentais e de abordagens de pesquisa envolvidos. O outro é a quantidade elevada de publicações científicas sobre supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica.

Para citar somente um exemplo, a publicação High- T_c Update, editada quinzenalmente pelo Ames Laboratory

da Iowa State University nos EUA, apresenta, em cada número, aproximadamente 100 preprints (títulos e autores de textos completos de trabalhos submetidos a publicação ou apresentação em congressos) sobre supercondutores cerâmicos. Essa publicação, que tem mais de 2.000 assinantes em todo o mundo, é uma prova da importância do campo de pesquisa em supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica[20]. Além disso, o número de publicações científicas produzidas desde 1987, quando foi descoberta supercondutividade a temperaturas acima da do nitrogênio líquido, até 1991 é de aproximadamente 18.000, dando uma média de 375/mês[21]. Nesse trabalho foi feito um levantamento resumido e restrito do campo de cerâmicas supercondutoras de alto T_c .

Agradecimentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). □

Bibliografia

- [1] WOLSKY, A. M., GIESE, R. F. and DANIELS, E. J.; The new superconductors: prospects for applications, *Scientific American* 259, 2 (1989) 45-52.
- [2] MÜLLER, K. A. et BEDNORZ, J. G.; La découverte de la supraconductivité à haute température, *La Recherche* 19, 195 (1988) 52-60.
- [3] BEDNORZ, J. G. and MÜLLER, K. A.; Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189-193.
- [4] MARQUET, A.; Supraconducteurs et électrotechnique, *Épure*, 31 (1991) 19-32.
- [5] MISKA, K. H.; Superconductors, - near-term applications and markets, *J. Metals* 40, 1 (1988) 14-15.
- [6] SHEPPARD, L. M.; Superconductor Update: Applications reach marketplace, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 71, 8 (1992) 1242-1252.
- [7] LANAGAN, M. T.; DORRIS, S. E.; SINGH, J. P. et alli; Fabricating polycrystalline high- T_c superconductors, *J. Metals* 42 (1990) 16-18.
- [8] JORGENSEN, J. D.; Defects and superconductivity in the copper oxides, *Phys. Today* 44, 6 (1991) 34-40.
- [9] GRANT, P. M.; High-temperature superconductivity: four years since Bednorz and Müller, *Adv. Mat.* 2, 5 (1990) 232-253.
- [10] HAZEN, R. M.; Perovskites, *Scientific American*, 258, 6 (1988) 52-61.
- [11] CAVA, R. J.; Superconductors beyond 1-2-3, *Scientific American*, 260, 8 (1990) 24-31.
- [12] SLEIGHT, A. W.; Synthesis of oxide superconductors, *Phys. Today*, 44, 6 (1991) 24-30.
- [13] GEBALLE, T. H.; Paths to higher temperature superconductors, *Science*, 259, 5101 (1993) 1550-1551.
- [14] CHU, C. W.; The search for superconductors with higher T_c 's, XVI Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Caxambu, SP (18 - 22 maio 1993).
- [15] AMATO, I.; New Superconductors: A Slow Dawn, *Science*, 259, 5093 (1993) 306-308.
- [16] LIMA, O. F. de; The research on superconductivity in Brazil, separata UNICAMP (1990) 24p.
- [17] MUCCILLO, R. et alli; Pesquisa e Desenvolvimento de Cerâmicas Supercondutoras no IPEN-CNEN/SP, *Cerâmica* 36, 240 (1990) 23A-26A.
- [18] ORLANDO, M. T. A.; Caracterização física e estudo das propriedades elétricas, magnéticas e térmicas do supercondutor de alto T_c policristalino $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, Dissertação de Mestrado, IPEN-USP (1991), orientador: Dr. L. Gomes.
- [19] MARTINELLI, A. E.; Efeito da adição de chumbo na formação de fases supercondutoras em cerâmicas de Bi-Sr-Ca-Cu-O, Dissertação de Mestrado, IPEN-USP (1991), Orientador: o autor deste trabalho.
- [20] COELHO, A. L.; Filmes supercondutores do sistema YBaCuO, Dissertação de Mestrado, IF-USP (1991), orientadora: Dra. D. G. Leme.
- [19] ROWELL, J.; High-temperature superconductivity, *Phys. Today* 44, 6 (1991) 22-23.
- [20] High- T_c Update 7, 9 (1993).
- [21] BATLOGG, B.; Physical properties of high- T_c superconductors, *Phys. Today* 44, 6 (1991) 44-50.