

Cerâmicas supercondutoras à base de Y-Ba-Cu-O(*)

ANA HELENA DE A. BRESSIANI
ELIANA NAVARRO DOS S. MUCCILLO
JOSÉ CARLOS BRESSIANI
J.R. MARTINELLI
R. MUCCILLO

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
Caixa Postal 11049
01000 São Paulo SP

ABSTRACT

Y-Ba-Cu-O superconducting ceramics

Yttrium oxide + barium oxide + copper oxide ceramic compounds have been prepared according to the following route: 1) calcination at 900°C/20h; 2) uniaxial pressing; and 3) sintering in oxygen at 1000°C/16h. X-ray diffractometry analyses have been made for phases identification. The superconducting behavior as well as the normal-to-superconductor transition temperature have been determined by four-probe dc resistivity measurements in the RT-LNT range. Microstructural analyses have been carried out by optical ceramography and electron microprobe measurements. The superconductor state has also been detected in samples after aluminium atoms have been substituted for a fraction of the yttrium atoms.

INTRODUÇÃO

Muito se tem publicado, recentemente, sobre as chamadas cerâmicas supercondutoras. Em materiais supercondutores, a resistividade elétrica é nula a temperaturas abaixo de uma temperatura crítica T_C , permitindo a fabricação de dispositivos em que correntes elétricas circulam sem perdas de energia; esses dispositivos tem aplicações potenciais em circuitos para computadores, em transmissão de energia elétrica, em aparelhos que necessitem altos campos magnéticos, como por exemplo, máquinas médicas para diagnóstico por imagem, trens de levitação magnética, geradores de energia e reatores de fusão, etc.

O campo de pesquisa e desenvolvimento de materiais supercondutores teve um avanço surpreendente com o anúncio que materiais cerâmicos do tipo Y-Ba-Cu-O apresentam o fenômeno da supercondutividade a temperaturas acima da temperatura do nitrogênio líquido (-195°C) (1). Já se sabia que materiais cerâmicos à base de La-Ba-Cu-O eram supercondutores a temperaturas próximas de 30K (-243°C) (2). Materiais supercondutores, já com comprometimento tecnológico, são tradicionalmente fabricados a partir de ligas metálicas à base de nióbio. Nesses casos, o efeito supercondutor se dá a temperaturas tão baixas ($\sim 20\text{K}$, -253°C), que o material tem que ser refrigerado com hélio líquido a 4,2K (-296°C), encarecendo o custo energético para a aplicação ampla em dispositivos que requeiram material supercondutor.

(*) Trabalho apresentado ao XXXI Congresso Brasileiro de Cerâmica, Brasília, maio de 87.

Na tabela I é mostrada a evolução temporal das descobertas de materiais supercondutores com as respectivas temperaturas críticas T_C . Pode-se ver o notável aumento em T_C com o advento de materiais cerâmicos.

TABELA I — Evolução temporal da descoberta de alguns materiais supercondutores.

Ano	Material	T_C (K)	Referência
1911	Hg	4,2	(5)
1950	NbN	16,0	(5)
1953	V ₃ Si	17,1	(5)
1973	Nb ₃ Ge	23,2	(6)

1986	(LaBa) ₂ CuO ₄	28	(2)
1987	(LaSr) ₂ CuO ₄	36	(7)
1987	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92	(7)

Os resultados com cerâmicas compostas de Y₂O₃-BaO-CuO anunciados na reunião anual da American Physical Society em março de 1987 foram reproduzidos, já no mês seguinte, em laboratórios brasileiros (Instituto de Física e Química da Universidade de S. Paulo em S. Carlos, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares em S. Paulo, e Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas, S. Paulo). Os resultados obtidos por pesquisadores dessas instituições foram reportados no Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada em Caxambú, MG, em 21 de abril de 1987.

Nesse trabalho descrevemos os métodos de preparação de amostras cerâmicas supercondutoras à base de óxidos de ítrio, de bário e de cobre, bem como a caracterização microestrutural e os resultados de medidas de resistividade elétrica.

Foram também preparadas amostras do tipo Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_x não-estequiométricas, bem como amostras do tipo Y_{2/3}Al_{1/3}Ba₂Cu₃O_x afim de se verificar o efeito da substituição de óxido de ítrio por óxido de alumínio na supercondutividade das amostras de composição YBa₂Cu₃O_x.

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Preparação de amostras — A preparação das amostras foi feita por meio de pesagens de óxido de ítrio, carbonato de bário e óxido de cobre nas composições desejadas (YBa₂Cu₃O_x, Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_x e Y_{2/3}Al_{1/3}Ba₂Cu₃O_x), seguida de mistura a seco e calcinação a 900°C durante 20h. O material resultante da calcinação foi moído e as peças cerâmicas na forma de pastilhas de 12mm de diâmetro e $\sim 60\text{mm}$ de espessura foram obtidas por compactação uniaxial (2 ton/cm²) seguida de sinterização a 1000°C durante 16h em atmosfera de oxigênio.

Amostras seccionadas para medidas de resistividade elétrica tiveram depositados eletrodos de ouro.

Difratometria de R-X — A identificação da fase supercondutora, dos pós calcinados e das pastilhas sinterizadas foi feita por meio de difração de raios-X (3).

Resistividade Elétrica — Medidas de resistividade elétrica foram feitas pelo método dos quatro pontos entre a temperatura ambiente e a temperatura do nitrogênio líquido. Esse método consiste essencialmente em se injetar uma corrente contínua em dois terminais da amostra, e se medir a correspondente diferença de potencial em outros dois terminais; assim, eliminam-se os erros de medida devido a forças eletromotrizes térmicas, a diferenças de potencial de contato e a polarização eletrolítica. A temperatura foi monitorada com termopar aferido de cromel-alumel localizado próximo à amostra.

Caracterização microestrutural — Amostras com seções transversais e longitudinais polidas em pasta de diamante (15 μm , 6 μm e 3 μm) foram observadas em microscópio ótico e microsonda eletrônica. Para deter-

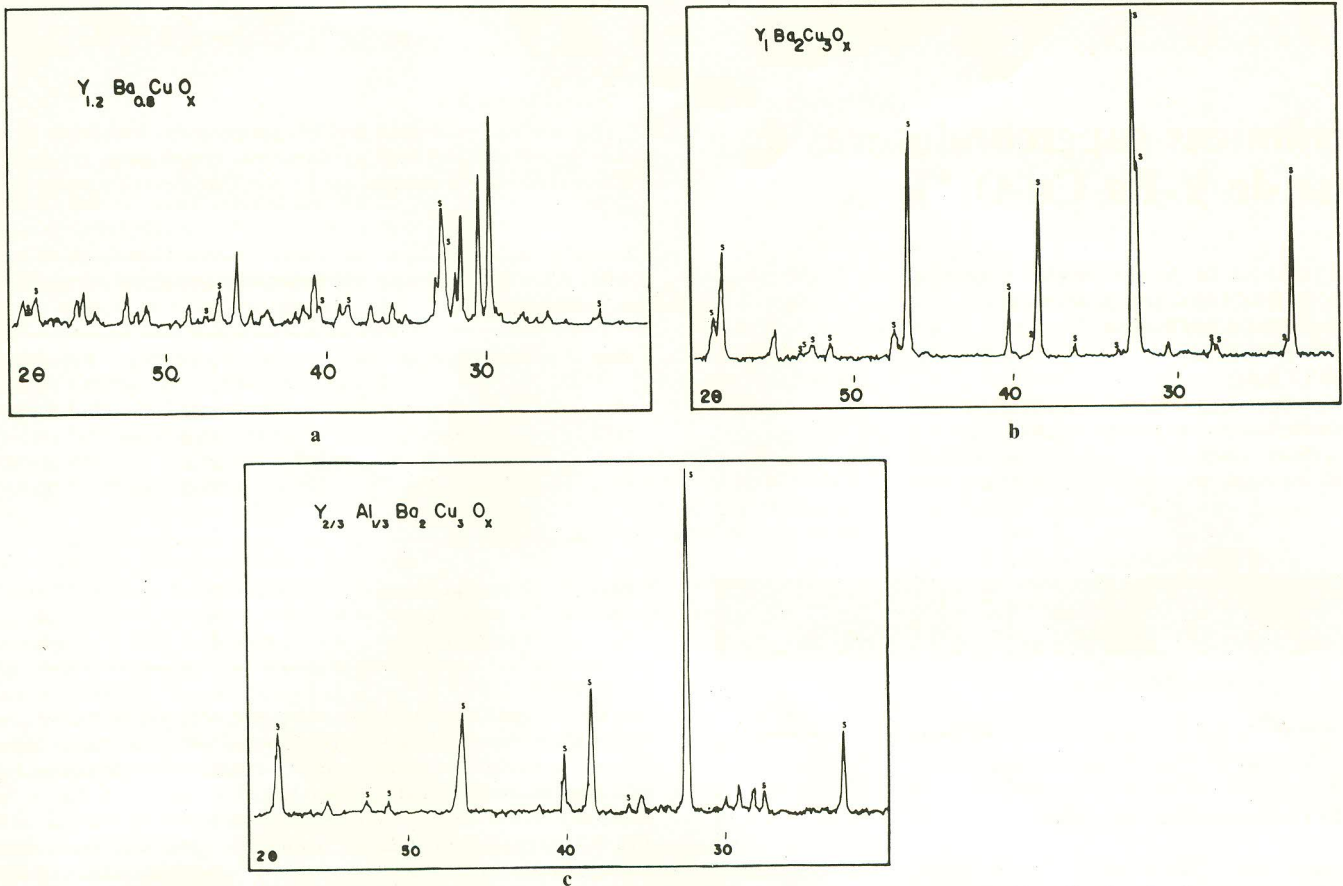


Figura 1 — Difratomogramas de raios-X de pastilhas sinterizadas de: a) $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_x$; b) $YBa_2Cu_3O_x$ e c) $Y_{2/3}Al_{1/3}Ba_2Cu_3O_x$ (S = fase supercondutora).

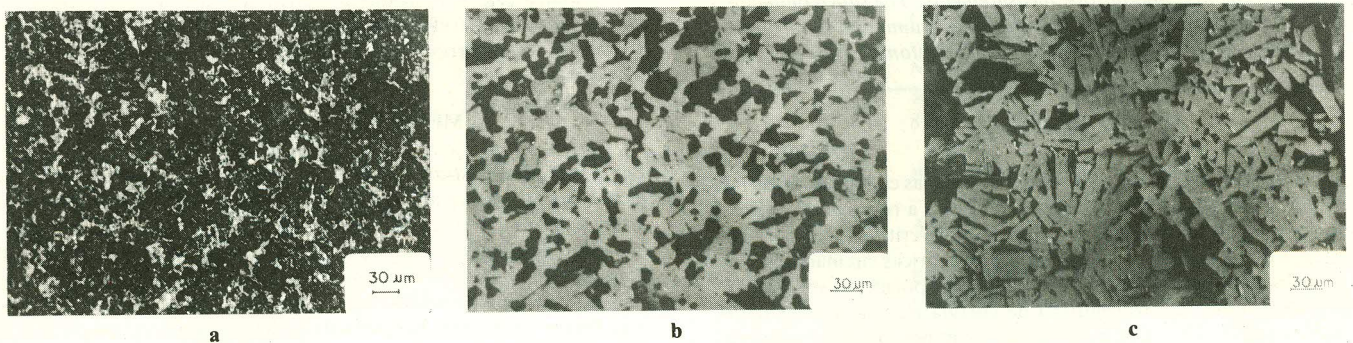


Figura 2 — Micrografias ópticas das pastilhas sinterizadas de: a) $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_x$; b) $YBa_2Cu_3O_x$ e c) $Y_{2/3}Al_{1/3}Ba_2Cu_3O_x$.

minação do grau de heterogeneidade, foram obtidas em microsonda eletrônica as imagens de raios-X dos elementos catiônicos Y, Al, Ba e Cu.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores médios das densidades das pastilhas sinterizadas são os seguintes:

4,9g/cm³ para $YBa_2Cu_3O_x$,

5,1g/cm³ para $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_x$ e

4,3g/cm³ para $Y_{2/3}Al_{1/3}Ba_2Cu_3O_x$.

A densidade teórica da primeira composição calculada a partir dos valores conhecidos dos seus parâmetros de rede (4) é 6,343g/cm³.

A figura 1 mostra os difratogramas de raios-X das três composições preparadas. Não foram observadas diferenças entre os difratogramas das pastilhas sinterizadas e os das misturas após calcinação e moagem. O difratograma para a composição não-estequiométrica $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_x$ (Fig. 1a) apresenta diversas fases das quais somente a fase supercondutora pode ser identificada (3). A análise desse material em microscópio óptico permite a observação de pelo menos três fases (Fig. 2a). O estudo, por meio de microsonda eletrônica, aponta a presença de diversas heterogeneidades (Fig. 3), de ordem de grandeza compatível com as das fases observadas por microscopia óptica.

Apesar do difratograma de raios-X (Fig. 1b) da composição estequiométrica $YBa_2Cu_3O_x$ apresentar apenas dois picos de intensidade relativamente baixa, não relacionados à fase supercondutora, a microscopia

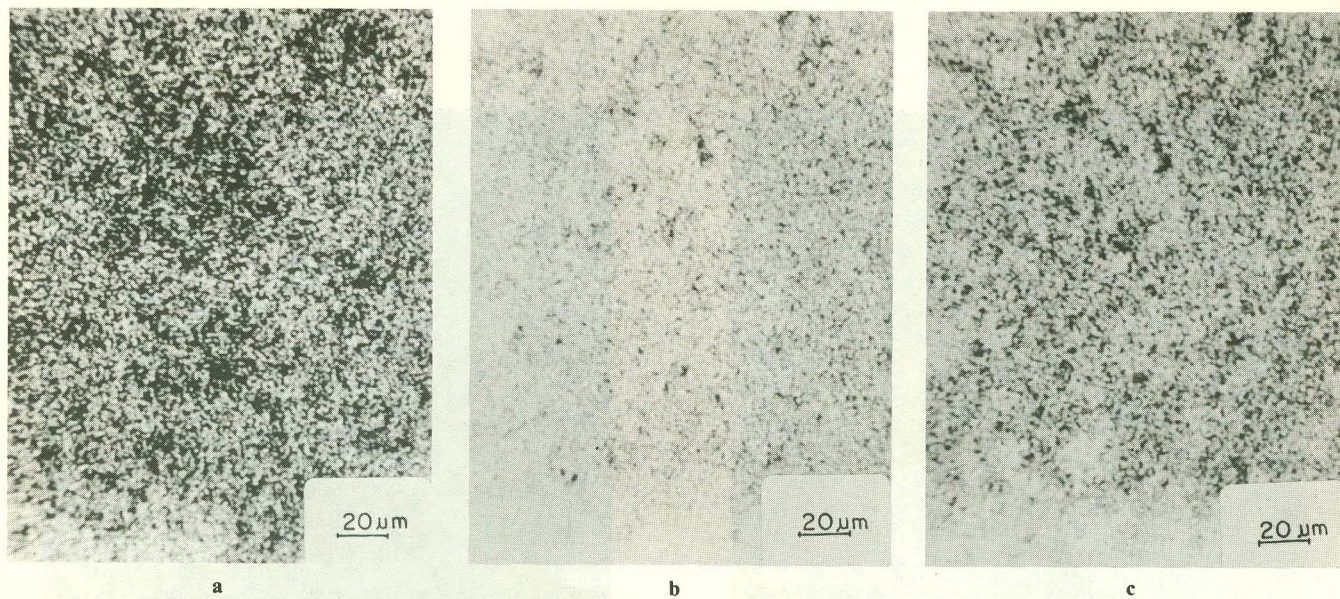


Figura 3 — Imagens de raios-X da amostra $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_x$, obtidas por meio de microsonda eletrônica, dos seguintes elementos: a) Ítrio; b) Bário e c) Cobre.

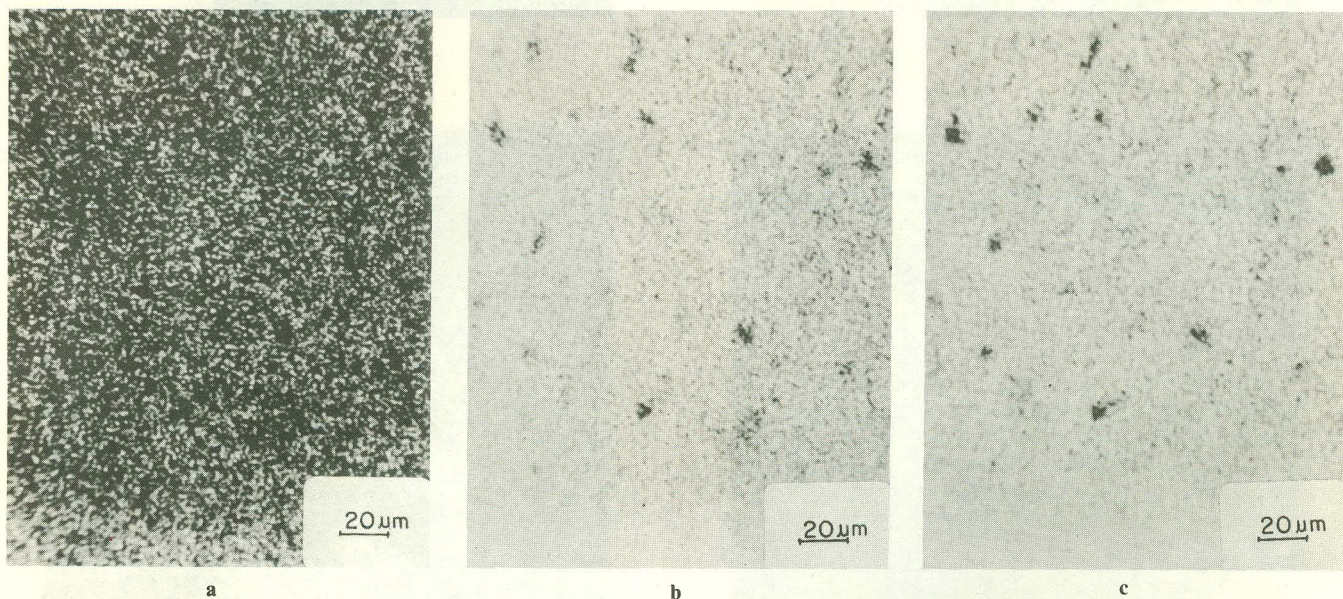


Figura 4 — Imagens de raios-X da amostra $YBa_2Cu_3O_x$, obtidas por meio de microsonda eletrônica, dos seguintes elementos: a) Ítrio; b) Bário e c) Cobre.

pia óptica (Fig. 2b) revela claramente a presença de pelo menos uma fase secundária. A análise por microsonda não permite observar heterogeneidades (Fig. 4), indicando que as fases secundárias devem ter em sua composição os três elementos catiônicos em proporção diferente à da matriz ($YBa_2Cu_3O_x$).

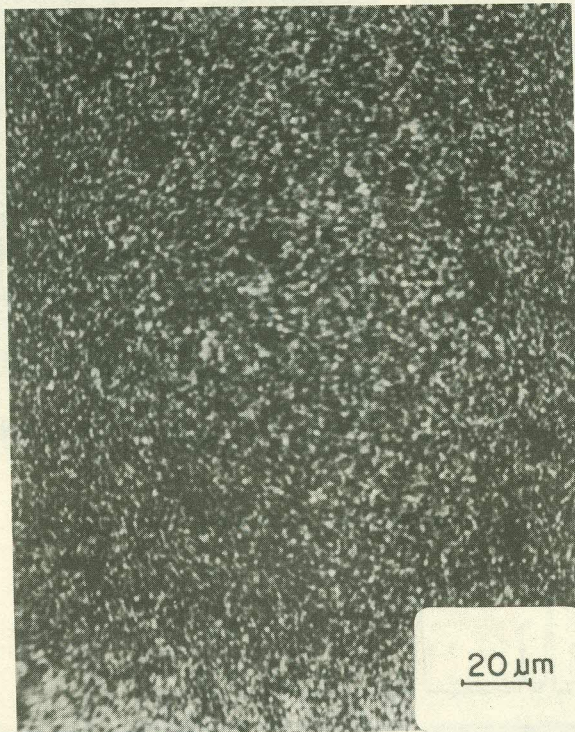
A composição $Y_{2/3}Al_{1/3}Ba_2Cu_3O_x$ apresenta difratograma de raios-X (Fig. 1c) similar ao obtido para a composição estequiométrica (Fig. 1b). A alteração de estrutura causada pela presença do alumínio é observável apenas pela diminuição do número de picos duplos. Além disso, verifica-se um aumento no número de picos de baixa intensidade não relacionados com a fase supercondutora. A microscopia óptica revela a presença de pelo menos duas fases secundárias (Fig. 2c), também constatado por análise de microsonda eletrônica; nesse caso, foram observadas

pequenas heterogeneidades com altas concentrações de cobre (Fig. 5), bem como heterogeneidades de Ba-Al com dimensões de até dezenas de microns (Fig. 6). Os grãos da fase supercondutora dessa composição apresentam crescimento preferencial (Fig. 2c).

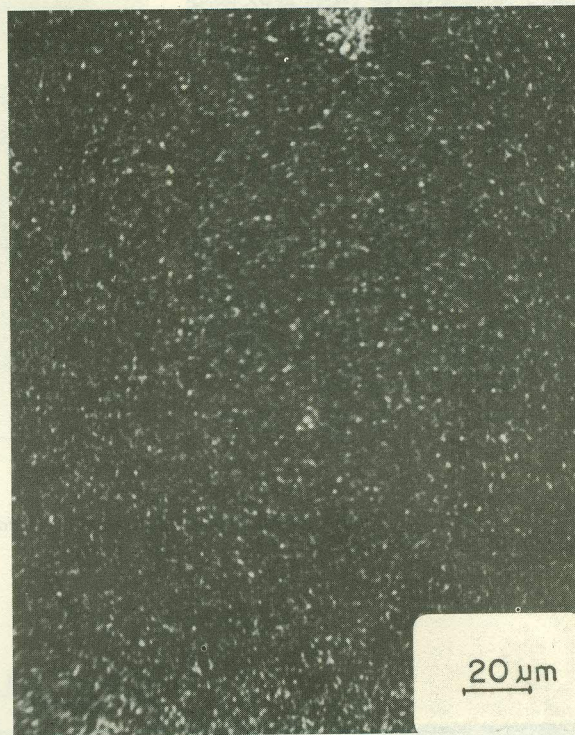
A Figura 7 mostra a dependência da resistência elétrica da amostra estequiométrica com a temperatura. A transição para supercondutor se dá abruptamente à temperatura crítica de 90K (-183°C). Essa transição abrupta, bem como uma largura estreita de 3 a 4 graus mostra que a fase supercondutora dessa amostra é homogênea (4). Resultados semelhantes foram obtidos para as outras duas composições.

CONCLUSÕES

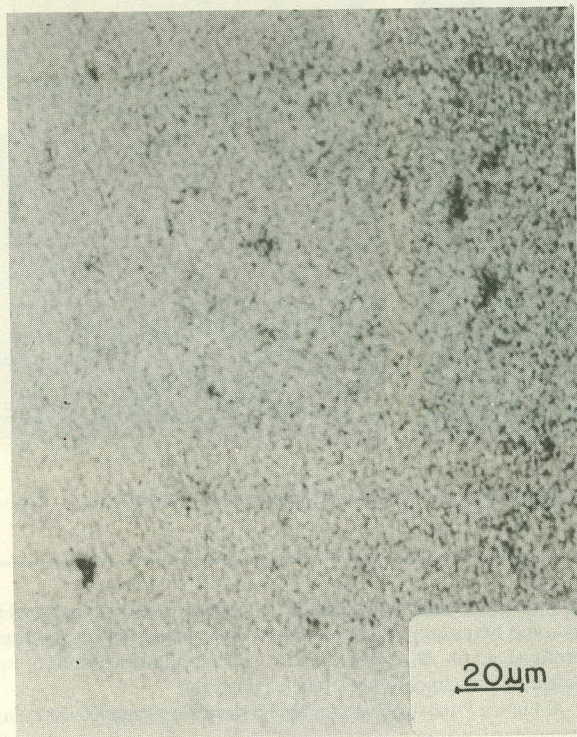
Foram preparadas amostras cerâmicas de Y-Ba-Cu-O e de Y/Al-Ba-



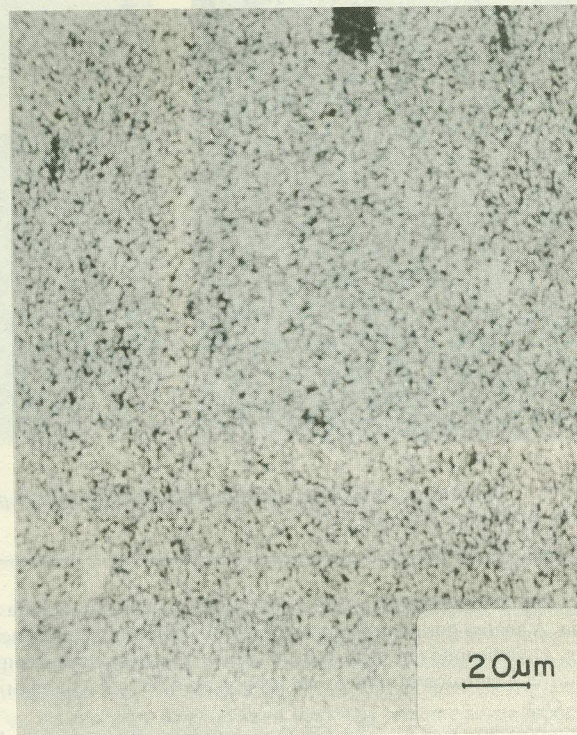
a



b

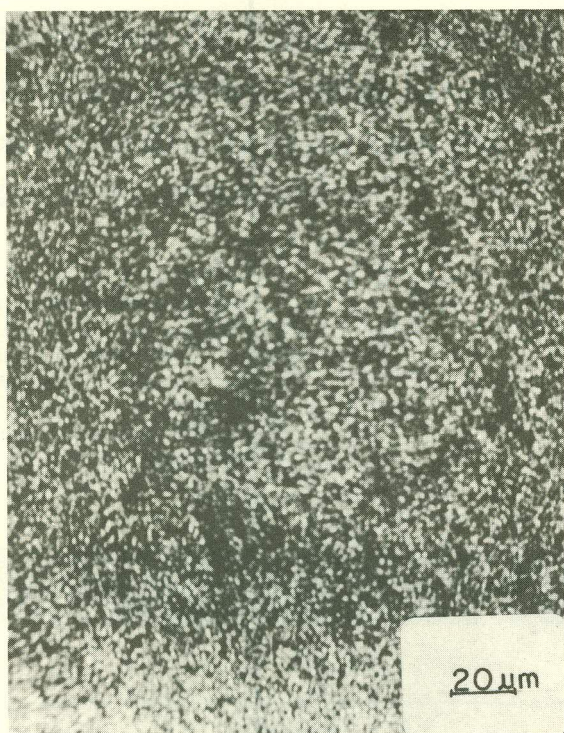


c

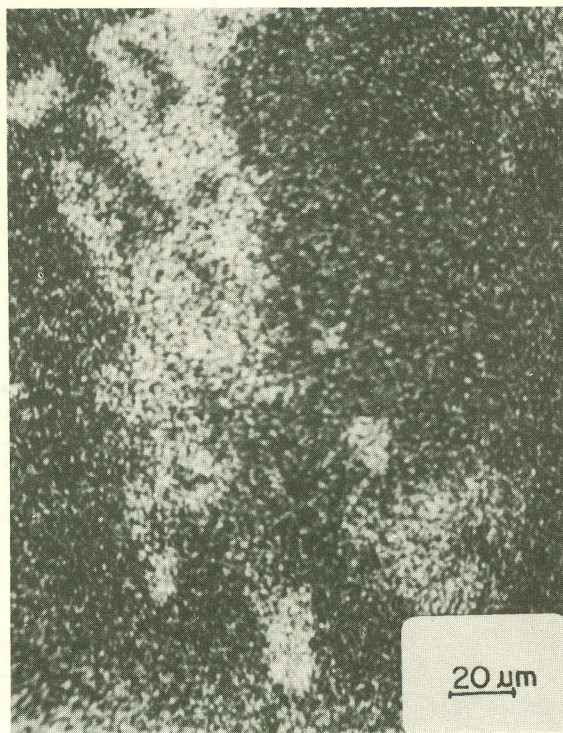


d

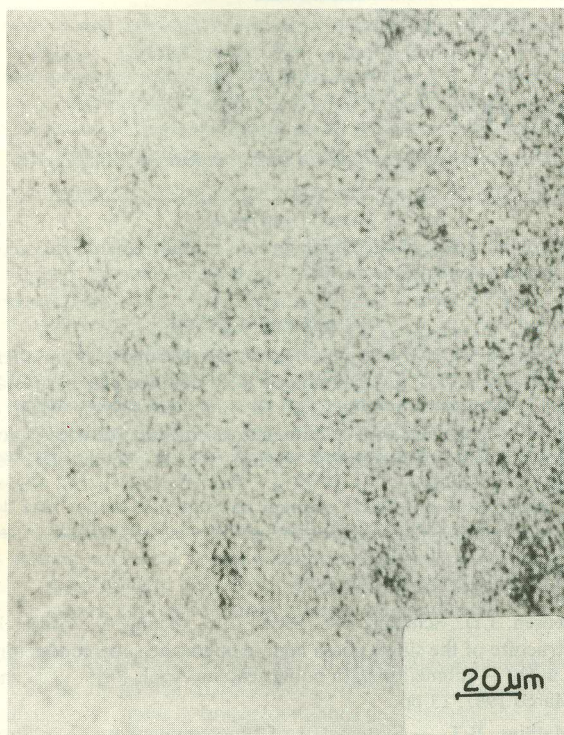
Figura 5 — Imagens de raios-X da amostra $Y_{2/3}Al_{1/3}Ba_2Cu_3O_x$ obtidas por meio de microsonda eletrônica, dos seguintes elementos: a) Ítrio; b) Alumínio; c) Bário e d) Cobre, onde se observa heterogeneidades de cobre.



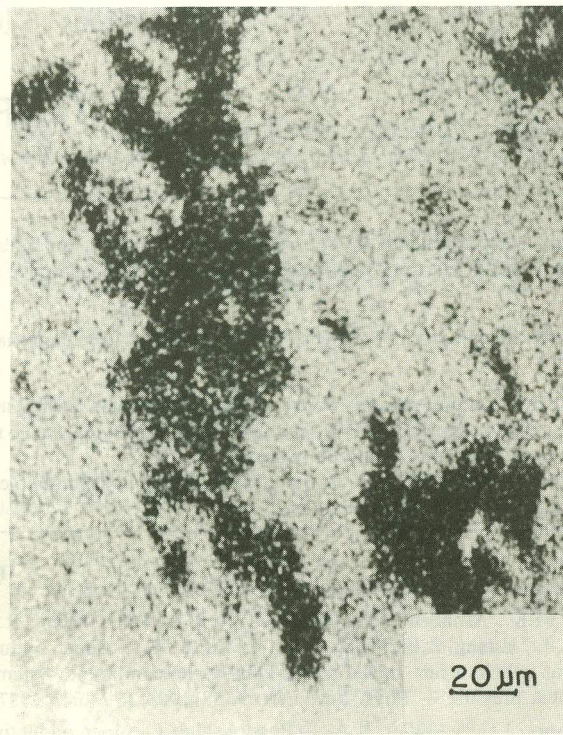
a



b



c



d

Figura 6 — Imagens de raios-X da amostra $Y_{2/3}Al_{1/3}Ba_2Cu_3O_x$ obtidas por meio de microsonda eletrônica, dos seguintes elementos: a) Írio; b) Alumínio; c) Bário e d) Cobre, onde se observa heterogeneidades de Ba - Al.

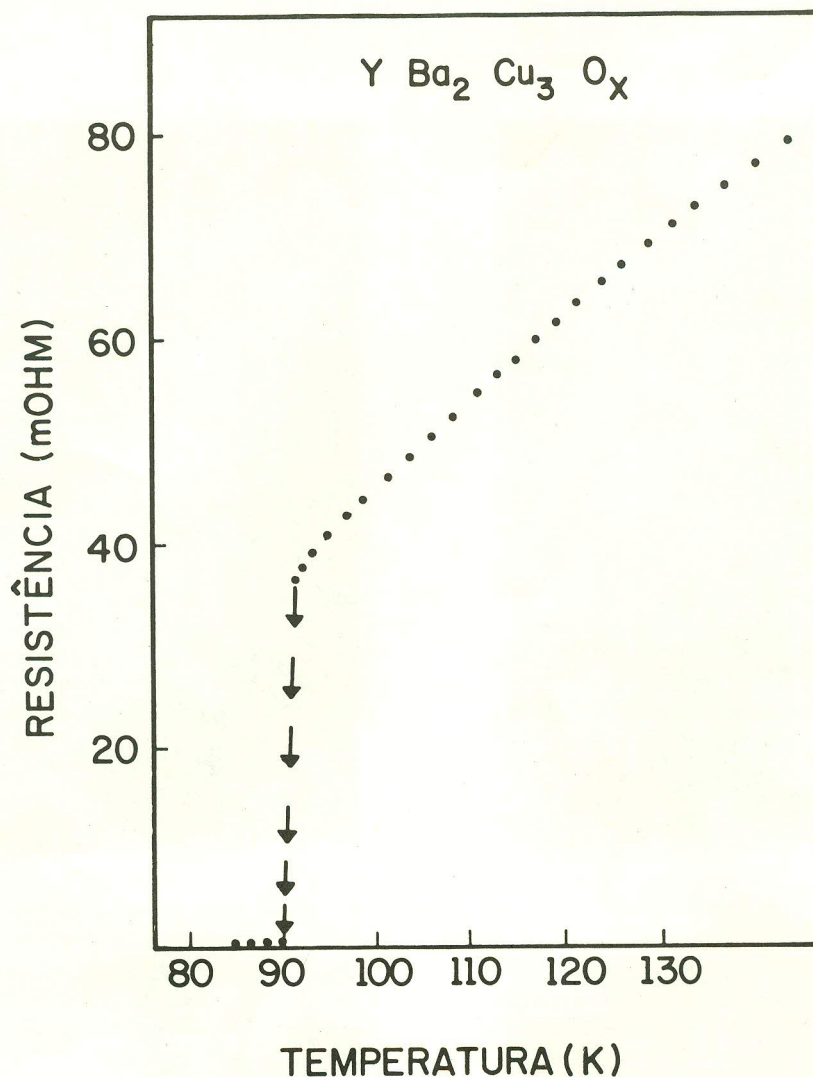


Figura 7 — Resistência elétrica em função da temperatura absoluta da amostra de cerâmica supercondutora com composição $YBa_2Cu_3O_x$.

Cu-O com comportamento de supercondutor elétrico a temperaturas próximas de 90K, determinada por meio de medidas de resistividade elétrica.

A fase supercondutora foi identificada por meio de difratometria de raios-X.

A análise microestrutural mostra a presença de pelo menos mais uma fase, além da supercondutora, nas amostras $YBa_2Cu_3O_x$ e pelo menos mais duas fases nas outras composições.

A substituição de um terço da quantidade de ítrio por alumínio con-

duz a um material cerâmico também com comportamento supercondutor a temperaturas próximas de 90K.

AGRADECIMENTOS

A Rejane A. Nogueira pela observação das amostras em microsonda eletrônica, ao Dr. K. Imakuma e a N.P. de Lima pela permissão para uso do difratômetro de raios-X, ao Dr. S.P. Morato pela cessão de pre-prints, a A. Sgambatti pela colaboração nas medidas elétricas e ao Chefe do Departamento de Metalurgia Nuclear, Ivan A. Viana, pelos constantes incentivo e apoio.

REFERÊNCIAS

- (1) Wu, M.K., Ashburn, J.R., Torng, C.T., Hor, P.H., Meng, R.L., Gao, L., Huang, Z.F., Wang, Y.Q., e Chu, C.W. — Superconductivity at 93K in a new mixed phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure — *Phys. Rev. Lett.* 9 (58), 908, (2 March 1987).
- (2) Bednorz, J.G., e Müller, K.A. — Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system — *Z. Phys. B* (64), 189, (1986).
- (3) Cava, R.J., Bätlogg, B., van Dover, R.B., Murphy, D.W., Sunshine, S., Siegrist, T., Remeika, J.P., Reitman, E.A., Zahurak, S., e Espinosa, G.P. — Bulk superconductivity at 91K in single-phase oxygen deficient perovskite $Ba_2YCu_3O_{9-\delta}$ — *Phys. Rev. Lett.* 16 (58), 1676 (20 April 1987).
- (4) Beno, M.A., Soderholm, L., Capone II, D.W., Hinks, D.G., Jorgensen, J.D., Schuller, I.K., Segre, C.V., Zhang, K., Grace, J.D. — Structure of the single phase high temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_7$ — submetido para publicação no *Appl. Phys. Lett.* em 27 de Março 1987, 13 pp.
- (5) Mathias, B.T. — Systematics of superconductivity — in *Superconductivity*, Ed. P.R. Wallace, vol. 1 (1969).
- (6) Robinson, A.L. — Superconductivity: surpassing the hydrogen barrier — *Science* (183), 293 (1974).
- (7) in Dagani, R. — Superconductivity seen at record high temperatures in metal oxides — *Chem. & Eng. News* (65) 29 (1987).

Registro na ABC: Trabalho nº 450.