

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

BR 9230226

INLS-BR -- 2988

**Efeito da adição de chumbo na formação
de fases supercondutoras em cerâmicas de Bi-Sr-Ca-Cu-O**

Antonio Eduardo Martinelli



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

Orientador: Dr. Reginaldo Muccillo

São Paulo

1991

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

ao Dr. Reginaldo Muccillo pela excelente orientação,

a SCT - RHAÉ pela concessão da bolsa,

ao Sr. José Antonio Santos Rodrigues da Vitória Química LTDA
pela doação de óxido de bismuto,

a Eliana N. dos Santos Muccillo pelas discussões,

ao Dr. Laércio Gomes e a Marcos Tadeu D'Azeredo Orlando pelas
medidas de susceptibilidade magnética e pelas discussões,

a Luis Galego Martinez, Yone Vidotto França e Rosa Maria da
Rocha pelas medidas de difração de raios-X,

ao Eng. Ricardo M. Leal Neto pelas discussões sobre medidas
de densidade hidrostática,

ao Eng. Nestor Fogaça e a Suzana pelo auxílio na realização
das medidas de densidade hidrostática,

a Ricardo Minoru Gibo pelas figuras,

aos companheiros do IEE pelo apoio técnico,

a todos os colegas do IPEN que contribuíram para a realização
deste trabalho.

**Efeito da adição de chumbo na formação
de fases supercondutoras em cerâmicas de Bi-Sr-Ca-Cu-O**

Antonio Eduardo Martinelli

RESUMO

Cerâmicas supercondutoras do sistema $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0,0 \leq x \leq 0,6$) foram preparadas a fim de se estudar os efeitos da substituição parcial de Bi por Pb, e do tempo e da atmosfera de sinterização na formação de fases supercondutoras. As amostras foram analisadas por meio de difratometria de raios-X para avaliação do teor de fases; o efeito supercondutor foi estudado por meio de medidas de resistência elétrica dc e de susceptibilidade magnética ac. Os principais resultados mostram que: a) quanto maior o tempo de sinterização (até ≈ 168 h) maior a fração volumétrica de fases supercondutoras com T_c maior que a temperatura de liquefação do nitrogênio; b) a substituição parcial de Bi por Pb inibe a formação da fase 2212 ($T_c = 80$ K) favorecendo a formação da fase 2223 ($T_c = 105$ K); c) um tratamento térmico sob atmosfera de oxigênio antes da sinterização ao ar favorece a formação da fase 2223.

Effect of lead addition on the formation
of superconducting phases in Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics

Antonio Eduardo Martinelli

ABSTRACT

Superconducting ceramics with starting composition $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($0,0 \leq x \leq 0,6$) were prepared in order to investigate the effects of partial substitution of Pb for Bi and sintering time and atmosphere in the formation of superconducting phases. For all samples X-ray diffraction analyses were performed to estimate the amount of superconducting phases; superconductivity was analysed by dc electrical resistance and ac magnetic susceptibility measurements. The main results show that: a) the longer the sintering time (up to 168 h), the larger the volume fraction of superconducting phases with critical temperature (T_c) greater than the temperature of nitrogen liquefaction; b) by partially substituting Pb for Bi it is possible to restrain the formation of 2212 phase ($T_c = 80$ K) and to enhance the amount of 2223 phase ($T_c = 105$ K); c) a heat treatment under oxygen atmosphere before sintering enhances the formation of 2223 phase.

I. Introdução.....	01
Supercondutividade.....	02
Cerâmicas Supercondutoras.....	05
Compostos do tipo Bi-Sr-Ca-Cu-O.....	12
Caracterização de amostras.....	13
Objetivo do trabalho.....	18
II. Experimental.....	19
A. Preparação de amostras.....	19
B. Caracterização de amostras.....	26
III. Resultados e discussão.....	33
Efeito do teor de chumbo.....	33
Efeito do tempo de sinterização.....	44
Efeito da velocidade de resfriamento das cerâmicas após tratamento térmico.....	57
Efeito da atmosfera de sinterização.....	57
IV. Conclusões.....	66
Referências.....	68

I. INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico das últimas décadas tem sido marcado pela necessidade do desenvolvimento de materiais de alta pureza e que atendam a requisitos de alto desempenho. Designados pelo termo Novos Materiais, apresentam propriedades que permitem aplicações não atingidas pelos materiais tradicionais. São, na maioria das vezes, materiais já conhecidos, dos quais utilizam-se novas propriedades, ou propriedades valorizadas por diferentes composições ou processos de fabricação. Entre os novos materiais de maior expressão encontram-se as fibras ópticas, os aços especiais de alta resistência mecânica e revestidos contra corrosão, aços bifásicos, compósitos metal-cerâmica, compósitos à base de fibra de carbono, condutores orgânicos e as cerâmicas avançadas.

Cerâmicas Avançadas são materiais cerâmicos obtidos a partir de matérias-primas extremamente puras e geralmente sintéticas, obtidas em processos de química-fina, processadas e/ou conformadas, e sinterizadas, visando alto desempenho tecnológico. Os principais insumos utilizados na sua fabricação são os materiais cerâmicos covalentes e os óxidos cerâmicos [1]. As cerâmicas avançadas apresentam várias aplicações pelo aproveitamento de suas diferentes propriedades. Suas principais funções, seguidas de alguns exemplos, são:

- a) Elétrica/magnética - varistores, substratos para circuitos integrados e capacitores cerâmicos;
- b) Nuclear - elemento combustível e encamisante;
- c) Mecânica - ferramentas de corte e peças para motores;
- d) Ótica - tubos translúcidos para lâmpadas fluorescentes;
- e) Térmica - revestimentos para fornos industriais de

altas temperaturas;

f) Química/biológica - dentes e ossos artificiais.

As cerâmicas avançadas com funções elétricas apresentam propriedades de isolação elétrica, ferroeletricidade, piezoeletricidade, semicondutividade, condutividade iônica e supercondutividade. Os principais materiais utilizados e suas aplicações são:

a) Al_2O_3 , BeO , MgO , SiC (isolantes) - substratos de circuitos integrados e resistores;

b) BaTiO_3 , SrTiO_3 (ferroelétricos) - capacitores cerâmicos;

c) PZT, SiO_2 , LiNb_2O_6 , $\text{Cr}_2\text{La}_2\text{O}_9$ (piezoelétricos) - vibradores, osciladores, filtros transdutores e geradores de faísca;

d) BaTiO_3 , SiC , ZnO , Bi_2O_3 , TiBeO_3 (semicondutores) - sensores de temperatura e calor, elementos de aquecimento, sensores de infra-vermelho, eliminadores de ruído e sobretensão e células solares;

e) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 estabilizada (condutores iônicos) - eletrólitos sólidos, sensores de O_2 e pH.

f) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (supercondutores) - componentes na fabricação de dispositivos para medidas de campos magnéticos extremamente fracos (SQUID).

SUPERCONDUTIVIDADE

A supercondutividade é uma propriedade caracterizada por perda da resistência elétrica associada a diamagnetismo. A resistência elétrica de um supercondutor em função da temperatura apresenta comportamento metálico ou semicondutor durante resfriamento desde a temperatura ambiente até uma determinada temperatura, característica de cada material, chamada temperatura crítica ou de transição (T_c). Para

temperaturas menores que T_c o material perde toda sua resistência elétrica, passando por uma transição de um estado de resistência normal para um estado de resistência nula, chamado estado supercondutor. Para supercondutores metálicos, foi proposto um modelo para explicar o efeito supercondutor: a interação de um elétron com um íon positivo do cristal provoca a emissão de um fônon, devido à vibração da rede. O fônon emitido interage com um segundo elétron, sendo absorvido por este; há, portanto, uma troca de momentos, impossível sem esse mecanismo, entre os dois elétrons. Dessa forma, existe um estado ligado para o par eletrônico com momento total nulo, spins anti-paralelos e que não é espalhado pela rede. Esse par de elétrons é denominado par de Cooper. Para temperaturas maiores que T_c há o rompimento dos pares de Cooper e o retorno à condição de resistência normal. O estado supercondutor é caracterizado também por propriedades magnéticas peculiares, não explicadas pelas equações de Maxwell. Como a resistividade do material é nula no estado supercondutor, o eletromagnetismo clássico impõe que o vetor indução magnética deve permanecer invariante no tempo no interior do supercondutor, inclusive durante a transição, o que de fato não ocorre [2].

Quando um supercondutor, colocado em um campo magnético fraco, é resfriado até uma temperatura menor que sua temperatura de transição, o fluxo magnético é repellido para fora do material, que passa a se comportar como um diamagnético perfeito. Essa propriedade dos supercondutores recebe o nome de efeito Meissner-Ochsenfeld ou simplesmente efeito Meissner [2].

Uma outra característica do estado supercondutor é que este pode ser desfeito quando o material é submetido a um campo magnético externo maior que um determinado valor

característico de cada material, chamado campo crítico (H_C). Ao resfriar-se um supercondutor abaixo de sua temperatura crítica em presença de um campo magnético externo de intensidade menor que seu campo crítico, surgem correntes persistentes na sua superfície, orientadas de modo que seu campo magnético associado cancele o fluxo em seu interior. O material passa, então, a exibir um comportamento diamagnético a partir de determinada distância da superfície do supercondutor devido à penetração, da ordem de microns, das correntes persistentes, a fim de que sua densidade não seja infinita. Em decorrência, a densidade de fluxo magnético não cai abruptamente a zero a partir da superfície do supercondutor, mas sim, decai suavemente dentro da região onde as correntes persistentes fluem [2].

Certos supercondutores não apresentam um valor bem definido para o campo externo crítico H_C , mas uma faixa de variação $H_{C1} < H_C < H_{C2}$. A partir de H_{C1} , há a criação de núcleos de estado normal. O campo externo penetra nessas regiões normais e numa pequena parcela da região supercondutora circundante. Correntes supercondutoras circulam sob a forma de vórtices e esse estado misto é estável, pois a penetração do campo externo no material supercondutor faz com que a energia de superfície se torne negativa. Para valores maiores que H_{C1} , os núcleos começam a se condensar até H_{C2} , quando a densidade de fluxo no interior do material é igual à do campo aplicado e a transição está completa [2].

O estado misto entre H_{C1} e H_{C2} é chamado estado de vórtex, devido à presença dos vórtices, que são linhas de fluxo quantizado aprisionadas pela interação com imperfeições da rede cristalina [3]. Esse comportamento é em geral apresentado por ligas metálicas e cerâmicas. Alguns desses

materiais conseguem suportar campos bem intensos, sendo de grande interesse prático na construção de magnetos.

CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS

A supercondutividade foi observada pela primeira vez em 1911 no mercúrio, com a utilização de hélio líquido. A partir desta data, tem sido observado que vários materiais, incluindo mais da metade dos elementos metálicos e um grande número de ligas metálicas também apresentam esta propriedade.

O desenvolvimento de ligas metálicas supercondutoras contribuiu para um avanço no campo das aplicações desses materiais, sustentado pela capacidade que algumas delas apresentam de suportar altas correntes e altos campos magnéticos. Essa característica permitiu a construção de fios e bobinas magnéticas supercondutoras utilizadas, por exemplo, em equipamentos de ressonância magnética nuclear. Porém, as ligas e os materiais metálicos apresentam temperaturas críticas muito baixas, sendo a maior delas de 23,3 K, característica de uma liga de Nb-Ge [4]. Tais temperaturas só são comumente atingidas utilizando-se hélio líquido como refrigerante, o que encarece o custo dos dispositivos. Esta limitação, aliada à fragilidade dos materiais, impede a aplicação ampla dos supercondutores e contribuiu para o declínio do número de trabalhos publicados na década de 70 e primeira metade da década de 80, e para a diminuição do número de centros de pesquisas voltados ao estudo da supercondutividade.

Contudo, em 1986 J.G.Bednorz e K.A.Müller observaram o fenômeno da supercondutividade a 30 K em compostos do tipo Ba-La-Cu-O [5]. Essa descoberta representou um marco importante, pois esse composto apresentou a maior temperatura

crítica conhecida até então e não era um material metálico e sim cerâmico.

O interesse de J.G.Bednorz e K.A.Müller em investigar supercondutividade em compostos cerâmicos surgiu em 1983 em consequência dos seguintes fatos [6]:

a) Desde 1973, a maior temperatura crítica (23,3 K) permanecia inalterada, indicando que o valor obtido poderia ser um limite para compostos metálicos;

b) A possibilidade de supercondutividade na faixa de 100 K havia sido proposta em cálculos teóricos [7] e poderia ser investigada no composto SrTiO_3 . Mudanças estruturais e comportamento ferroelétrico eram estudados nesse composto por K.A.Müller, e supercondutividade havia sido observada a 0,3 K, conseguida por remoção espacial de oxigênio de sua rede [8];

c) O fenômeno já havia sido observado em outros compostos cerâmicos como Li-Ti-O em 1973 [9] e Ba-Pb-Bi-O [10]. Ambos apresentaram T_c de 13 K;

d) Um modelo teórico previa supercondutividade para pequenas distorções Jahn-Teller nos compostos estudados [11].

O trabalho de Bednorz e Müller foi iniciado em 1983 com o sistema La-Ni-O, que não apresentou supercondutividade, e estendeu-se até 1986, quando o sistema Ba-La-Cu-O apresentou início de supercondutividade a 30 K (figura 1).

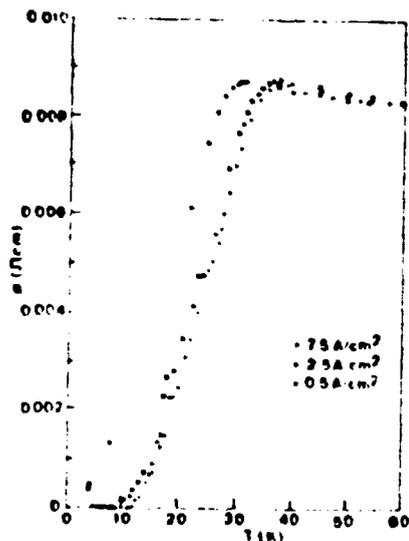


Fig.1 - Resistividade elétrica em função da temperatura do composto $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ para $x = 0,75$ [6].

Em pouco tempo, esses resultados foram confirmados em trabalhos independentes de outros grupos e vários outros compostos cerâmicos supercondutores foram preparados [12].

Uma sensível e rápida elevação da temperatura de transição foi observada, tendo sido rompida a barreira tecnológica dos 78 K (temperatura de liquefação do nitrogênio) com o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ que apresenta T_c de 93 K. Esse composto foi preparado na Universidade de Houston por substituição do lantânio do sistema Ba-La-Cu-O por ítrio [13].

Os compostos cerâmicos seguintes a apresentar supercondutividade com altas temperaturas críticas pertencem aos sistemas Bi-Sr-Ca-Cu-O [14] e Tl-Ba-Ca-Cu-O [15].

A figura 2 exhibe um panorama dos diferentes materiais supercondutores conhecidos e correspondentes temperaturas de transição observadas ao longo do tempo.

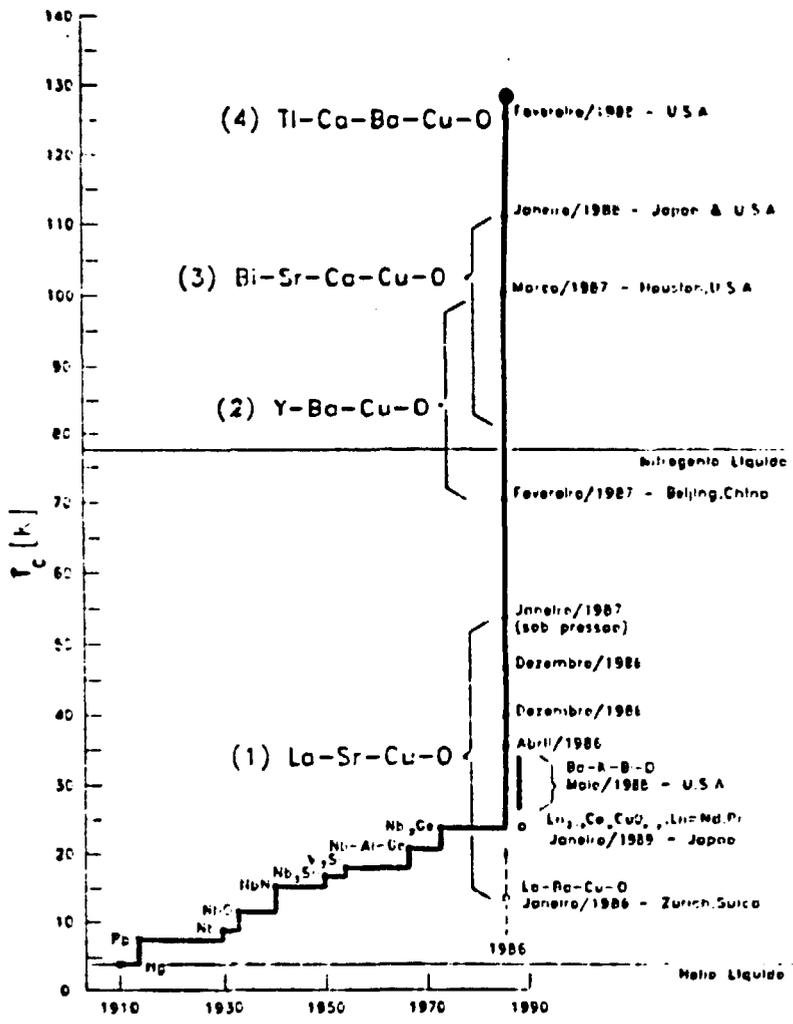


Fig.2 - Evolução da temperatura crítica ao longo do tempo.

Uma característica comum dos compostos que apresentam supercondutividade a altas temperaturas é a de pertencerem à mesma família cristalográfica, a das perovskitas. As perovskitas apresentam comportamento elétrico variado, com compostos isolantes, semicondutores, condutores iônicos e supercondutores [16]. As estruturas dos supercondutores cerâmicos são formadas por empilhamento de planos, com um ou mais planos adjacentes de CuO_2 , que parecem ser fundamentais para a ocorrência de supercondutividade. Para os compostos de bismuto e tálio, os planos de CuO_2 formam blocos de perovskitas separados, respectivamente, por dois planos de BiO e um ou dois planos de TlO [17].

As perspectivas de aplicação de supercondutores de alta temperatura crítica são favoráveis na construção de eletromagnetos com campos intensos, transmissão de energia, supercomputadores que utilizam supercondutores na forma de filmes finos e SQUIDS (detectores de baixos campos magnéticos que utilizam junções supercondutoras). No entanto, as cerâmicas supercondutoras apresentam algumas dificuldades tecnológicas relacionadas à conformação. Também as densidades de corrente crítica (J_c) são baixas em relação às dos supercondutores convencionais. A liga de NbTi apresenta J_c da ordem de 10^5 A/cm^2 para campos aplicados de 10 T, enquanto o recorde em supercondutores cerâmicos está uma ordem de grandeza abaixo, sem campo aplicado. Além disso, J_c decresce rapidamente com o aumento do campo aplicado, limitando as perspectivas de uso em dispositivos [18,19].

O estudo de novos compostos supercondutores tem por objetivo o desenvolvimento de materiais com propriedades supercondutoras otimizadas, como temperatura crítica mais próxima da temperatura ambiente, alta corrente crítica e capacidade de suportar campos magnéticos maiores que 10 T. A

otimização do processamento cerâmico, a obtenção de monocristais e a conformação de filmes finos também constituem importantes tópicos de pesquisa básica.

Atualmente, pode-se classificar as cerâmicas supercondutoras nos seguintes grupos:

1) Compostos de lantânio - sistema cristalino de composição $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$, com T_c de 30 K para $x = 0,75$; e $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ com T_c de 35 K para $x < 0,15$. Sua principal desvantagem consiste em sua temperatura crítica ser menor que 78 K.

2) Compostos de itrio ou terra rara - sistema cristalino de composição $\text{TR}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (TR = Y ou elemento de terra rara como Gd, Eu, Dy e Sm), possuem a vantagem de apresentar uma única fase supercondutora com temperatura crítica próxima de 95 K. Por outro lado, os óxidos de partida são, em geral, de alto custo, bem como seu processamento, que envolve tratamentos térmicos em atmosfera de oxigênio.

3) Compostos de bismuto - sistema cristalino de composição $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_n\text{Cu}_{n+1}\text{O}_{2n+6}$. Apresenta fases supercondutoras de aproximadamente 20 K ($n = 0$), 85 K ($n = 1$), 90 K (composição ainda em discussão) e 107 K ($n = 2$) [20]. Além de não possuírem uma única fase supercondutora, J_c e H_{c1} são baixos para esse sistema. Em contraposição, esses compostos apresentam muitas vantagens em relação aos demais, tais como alta estabilidade estrutural, processamento simplificado, certa estabilidade em água ou umidade e não alteração das propriedades supercondutoras após várias ciclagens térmicas [21].

4) Compostos de tálio - sistema cristalino

de composição $Tl_2Ba_2Ca_nCu_{n-1}O_{2n+6}$ com T_C de até 125 K ($Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$). A desvantagem desse composto está ligada à toxidez de compostos à base de tálio.

Foi reportada recentemente a existência de supercondutividade no composto $Tl_{0,2}SrVO_{2,5}$, com T_C de aproximadamente 130 K [22,23]. No entanto, tais resultados ainda não foram comprovados [24]. O composto apresenta anomalia na resistividade e diamagnetismo a 135 K. Após 48 h, esse composto passa a comportar-se como um semicondutor e o sinal diamagnético desaparece. Uma transição anti-ferromagnética é detectada em 85 K.

A busca de implementações no processamento de cerâmicas supercondutoras visa obter compostos com boas propriedades supercondutoras, tal como alta corrente crítica em presença de campos magnéticos intensos (da ordem de 10 T). A limitação da corrente crítica é, de fato, um dos principais problemas. Ele ocorre principalmente por causa do fraco acoplamento intergranular, resultante de tratamentos térmicos em pós orientados aleatoriamente do ponto de vista cristalográfico.

Alguns métodos utilizados para a confecção de amostras com boas propriedades supercondutoras são: crescimento por fusão com textura controlada que, em cerâmicas de Y-Ba-Cu-O permitem densidades de corrente de até 10^4 A/cm² [18]; prensagem a quente, que em amostras de Bi-Sr-Ca-Cu-O promove aumento de densidade de corrente crítica de 500 A/cm² para 7000 A/cm² a 78 K [25]; síntese de compostos supercondutores a partir de precursores e por vias químicas como co-precipitação de nitratos e citratos [26] e o processo de têmpera da fusão, que consiste em uma têmpera da mistura estequiométrica fundida, seguida de tratamento térmico a

baixa temperatura [27].

COMPOSTOS DO TIPO Bi-Sr-Ca-Cu-O

A preparação dos primeiros compostos à base de bismuto estava ligada à preocupação de se obter cerâmicas com fase supercondutora estável acima de 78 K e que não incluísse elementos de terras raras.

O sistema Bi-Sr-Cu-O apresenta temperatura crítica próxima de 8 K [28,29]. Com a inclusão de cálcio e a consequente coexistência com estrôncio, T_c sobe para valores próximos de 105 K [14]. Esses compostos podem apresentar até quatro fases supercondutoras, sendo que a formação de cada uma delas está intimamente relacionada ao processamento cerâmico utilizado na sua preparação. Composição de partida, temperatura, atmosfera e duração dos tratamentos térmicos influem diretamente nas características do produto final. Deve-se adequar o processamento de modo a favorecer a formação da fase supercondutora de maior interesse (2223) e supressão das demais.

A fase de alta temperatura ($n = 2$ ou fase 2223), com T_c de 107 K, manifesta-se por meio de uma queda abrupta da resistividade nessa temperatura. No entanto, resistividade nula só é alcançada para valores entre 75 K e 85 K, em consequência da presença de pequenos teores dessa fase e da inexistência de conexão entre dois grãos vizinhos. Por esse motivo, a produção de compostos cerâmicos à base de bismuto e com alto teor de fase de 107 K, ou mesmo de fase única, é de grande importância.

Existem algumas maneiras de preparar-se cerâmicas supercondutoras de Bi-Sr-Ca-Cu-O com altos teores de fase

2223 por reação de estado sólido. São elas:

a) Partindo da composição $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{Ca}_4\text{Cu}_8\text{O}_y$ e realizando um tratamento térmico a 500°C após a sinterização que é realizada a 870°C [30];

b) Realizando tratamento térmico com baixa pressão parcial de O_2 (0,1 atm) [31]. A atmosfera de sinterização pode influenciar a cinética de reação, principalmente em compostos não estequiométricos, como é o caso do sistema (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O. A pressão parcial de oxigênio pode alterar quantitativamente o produto ao final da sinterização. A densidade final também pode ser alterada por aprisionamento de gases devido ao fechamento dos canais de interligação dos poros abertos [32];

c) Sinterizando os compostos por longos tempos (acima de 200 h) [33];

d) Substituindo parcialmente bismuto por chumbo [34,35];

e) Intermediando a sinterização com mistura e homogeneização do pó [36].

CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

A presença de fases supercondutoras é identificada por meio de difratometria de raios-X, susceptibilidade magnética e resistência elétrica. Além disso, são determinadas as densidades aparentes das amostras.

a) Densidade aparente.

Quando comparados com as densidades teóricas, os valores de densidade aparente permitem avaliar aproximadamente o grau de densificação das cerâmicas obtido com os tratamentos térmicos para formação de fases supercondutoras, bem como o teor relativo de poros.

As fases $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$ (2212) e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (2223) são estruturas tetragonais cuja célula unitária é formada por, no mínimo, 2 blocos com estequiometria da fase [37].

Para a fase 2212 os parâmetros de rede são: $a = 3,818 \text{ \AA}$; $b = 3,818 \text{ \AA}$ e $c = 30,6 \text{ \AA}$. A massa da célula unitária é a soma das massas de 4 átomos de bismuto, 4 de estrôncio, 2 de cálcio, 4 de cobre e 16 de oxigênio (2 blocos).

Assim,

$$\rho_{2212} = \frac{2,95 \times 10^{-21} \text{ g}}{4,46 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} = 6,61 \text{ g/cm}^3$$

Para a fase 2223 os parâmetros de rede são: $a = 3,818 \text{ \AA}$; $b = 3,818 \text{ \AA}$ e $c = 37,2 \text{ \AA}$. A massa da célula unitária é a soma das massas de 4 átomos de bismuto, 4 de estrôncio, 4 de cálcio, 6 de cobre e 16 de oxigênio (2 blocos).

Assim,

$$\rho_{2223} = \frac{3,30 \times 10^{-21} \text{ g}}{5,42 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} = 6,08 \text{ g/cm}^3$$

Os cálculos foram feitos admitindo-se estruturas tetragonais. No entanto, diferentes autores atribuem outras estruturas e parâmetros de rede às fases 2212 e 2223, segundo o melhor ajuste que seus programas encontram para os espectros de difração de raios-X [20]. Além disso, a modulação das estruturas na direção c ($a, b, l \times c$) e/ou na direção a ($l \times a, b, c$) também influi na determinação das densidades teóricas das fases supercondutoras.

b) Difractometria de raios-X.

A técnica da difratometria de raios-X encontra algumas dificuldades quando utilizada para a caracterização de amostras do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. Os parâmetros de rede disponíveis diferem por valores superiores aos erros experimentais. Além disso, há a formação de estruturas moduladas na direção c [38,39], e algumas linhas de difração das fases supercondutoras de 80 K e 107 K são coincidentes dentro da precisão da maioria dos equipamentos utilizados, devido às estruturas serem intimamente relacionadas.

As principais linhas de difração das fases de 107 K (fase 2223) e de 80 K (fase 2212) encontram-se nas tabelas 1 e 2 respectivamente [40].

Tabela 1 - Principais linhas de difração da fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

N ^o da linha	(hkl)	2θ
1	(002)	4,9
2	(008)	19,2
3	(112)	23,9
4	(0012)	28,9
5	(119)	31,9
6	(200)	33,1
7	(0014)	33,9

Tabela 2 - Principais linhas de difração da fase
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_y$.

N ^o da linha	(hkl)	2θ
1	(002)	5,8
2	(105)	22,0
3	(008)	23,1
4	(0010)	29,1
5	(019)	31,1
6	(202)	33,8
7	(0012)	35,1

c) Susceptibilidade magnética.

A susceptibilidade magnética (χ) é definida por [41]

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{I})$$

onde \vec{M} é o vetor magnetização e \vec{H} o campo magnético. χ é, portanto, adimensional. Materiais paramagnéticos apresentam susceptibilidade positiva, enquanto os diamagnéticos apresentam susceptibilidade negativa.

Substituindo-se a expressão (I) em

$$\vec{B} = \mu (\vec{H} + \vec{M})$$

onde μ é a permeabilidade magnética e \vec{B} o vetor indução magnética [42], temos que

$$\vec{B} = \mu (1 + \chi) \vec{H}$$

de onde nota-se que χ assume valores entre 0 e -1, sendo que este último valor corresponde a blindagem magnética total.

d) Resistência elétrica.

Medidas de resistência elétrica de materiais podem ser realizadas por várias técnicas. No entanto, os métodos convencionais apresentam alguns problemas quando aplicados para supercondutores. As correntes aplicadas nessas medidas são da ordem de mili ou microampères, o que resulta em voltagens extremamente pequenas, pois a resistência desses materiais é, em geral, muito baixa. Ruídos de campos elétricos e/ou magnéticos, voltagens termicamente induzidas e resistências dos cabos de conexão entre amostra e equipamento de leitura, dificultam a obtenção e a reprodutibilidade dos resultados. O método das quatro pontas é o mais apropriado para medidas que envolvem essas particularidades [38]. Essa técnica consiste em aplicar-se uma corrente constante i entre dois pontos da amostra e medir-se a queda de potencial v_r entre outros dois pontos. Ela é utilizada como princípio de funcionamento do miliohmímetro HP-4328A (figura 3).

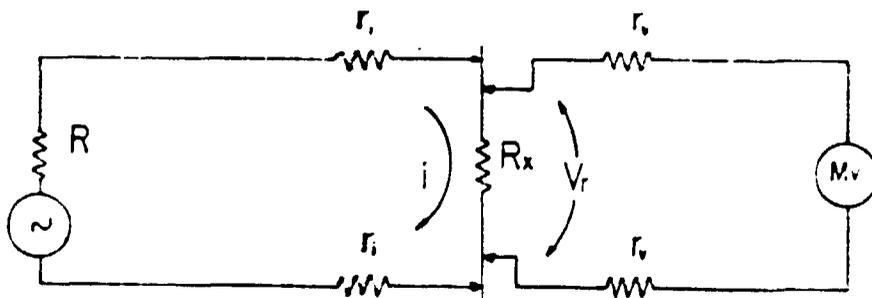


Fig.3 - Circuito para medida de resistência elétrica pela técnica das quatro pontas.

Usando esse método, a resistência dos cabos e dos contatos entre os terminais e a amostra não constituem fonte de erro na medida. O efeito da resistência dos terminais de voltagem (r_v) é eliminado, pois a resistência interna do voltímetro é bem maior. A resistência dos terminais de corrente (r_i) também pode ser ignorada, por ser muito menor que a resistência da fonte de corrente (R).

OBJETIVO DO TRABALHO

O principal objetivo desse trabalho consiste em preparar amostras cerâmicas do tipo (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O para o estudo dos efeitos da substituição parcial de bismuto por chumbo, da variação da atmosfera e do tempo de sinterização na formação de fases supercondutoras nessas cerâmicas.

Para atingir esse objetivo foram feitas:

a) a caracterização de amostras por medidas de resistividade elétrica dc pelo método das quatro pontas, efeito Meissner e análise de formação de fases supercondutoras por difratometria de raios-X;

b) a formulação de um processamento otimizado que tenha como produto final uma cerâmica com alto teor de fase 2223;

c) a montagem de uma câmara para medidas de resistividade elétrica em amostras cerâmicas na faixa de temperatura de 80 K a 300 K sob vácuo dinâmico ou atmosfera de gás inerte.

II. EXPERIMENTAL

A. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.

Foram preparadas cerâmicas de Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O a partir dos pós de Bi_2O_3 (Riedel), SrCO_3 , CaCO_3 (ECIBRA), CuO (Riedel) e PbO_2 (Merck). A tabela 3 mostra o resultado da análise espectrográfica semi-quantitativa para determinação de impurezas metálicas, e a figura 4 os espectros de difração de raios-X dessas substâncias.

A composição de partida escolhida foi $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ por ser a da estequiometria da fase supercondutora de 107 K (Bi:Sr:Ca:Cu=2:2:2:3), cuja formação é objeto principal de estudo.

O primeiro conjunto de amostras foi confeccionado com o objetivo de averiguar-se qual o melhor teor de chumbo que pode ser introduzido no sistema, em substituição ao bismuto. Na figura 5 é apresentado o fluxograma descritivo do processo de confecção desta série de amostras.

A seguir, foram sintetizadas amostras para o estudo da influência do tempo de sinterização nas propriedades supercondutoras. Amostras com e sem Pb foram sinterizadas com tempos de 24 h até 240 h. O fluxograma correspondente encontra-se na figura 6.

Outro parâmetro estudado foi a velocidade de resfriamento das cerâmicas após o tratamento térmico de sinterização. Foram preparadas amostras utilizando taxa de resfriamento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e têmpera ao ar. Na figura 7 é mostrado o fluxograma deste procedimento.

Um outro método de preparação de amostras promovendo a variação da atmosfera de sinterização para uma composição de partida próxima a 2223 foi estudado. O procedimento utilizado está descrito no fluxograma da figura 8.

A seguir encontram-se a tabela 3 e as figuras 4 a 8.

Tabela 3 - Resultado de análise espectrográfica semi-quantitativa para determinação de impurezas metálicas nos materiais de partida para a preparação de supercondutores de Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O.

Elemento	teores em %				
	Bi ₂ O ₃	PbO ₂	SrCO ₃	CaCO ₃	CuO
P	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Fe	0,0025	0,0075	0,0025	0,0025	0,0075
Cr	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045	0,015
Zn	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15	<0,15
Si	<0,006	1,3	0,006	0,013	<0,006
Al	<0,002	0,002	0,002	0,002	<0,002
Mn	<0,0015	<0,0015	<0,0015	0,0015	0,0015
Mg	<0,0045	<0,0045	0,045	0,0975	0,0045
Pb	0,0045	-	0,0975	0,015	0,0045
Sn	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Bi	-	0,015	0,0045	0,0015	<0,0015
Cu	0,0015	0,0015	<0,0015	0,0015	-
Co	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045
Ca	<0,0025	<0,0025	0,25	-	0,05
Sb	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045	<0,0045

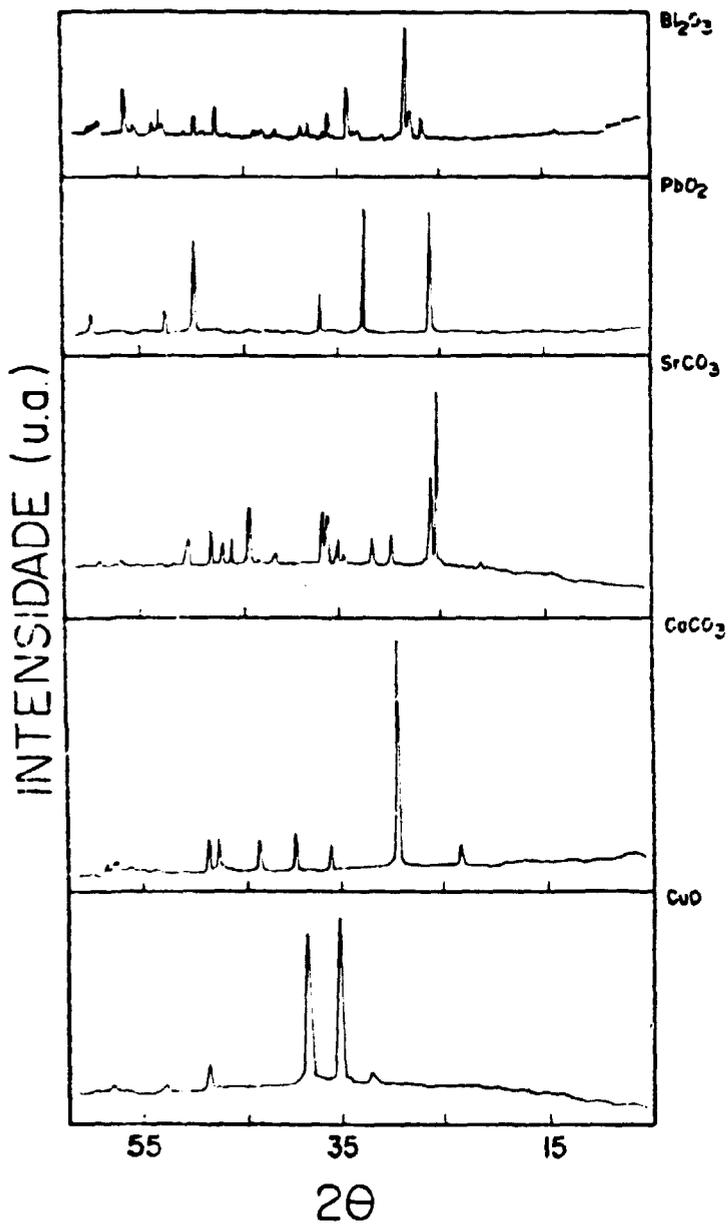


Fig.4 - Difratoqramas de raios-X dos pós de partida para preparação de cerâmicas de Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O.

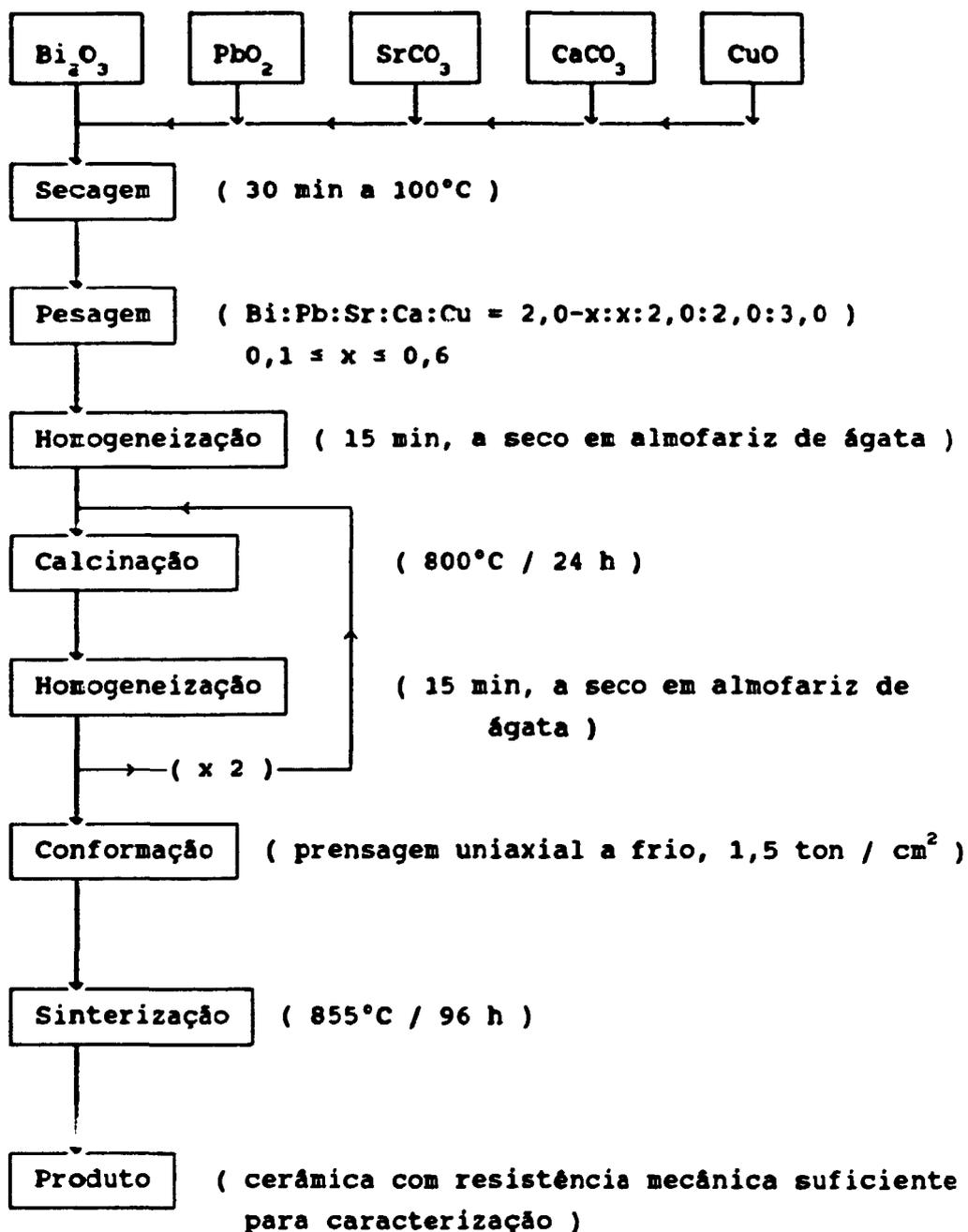


Fig.5 - Diagrama de blocos esquemático do método de preparação de cerâmicas de $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ com diferentes teores de chumbo.

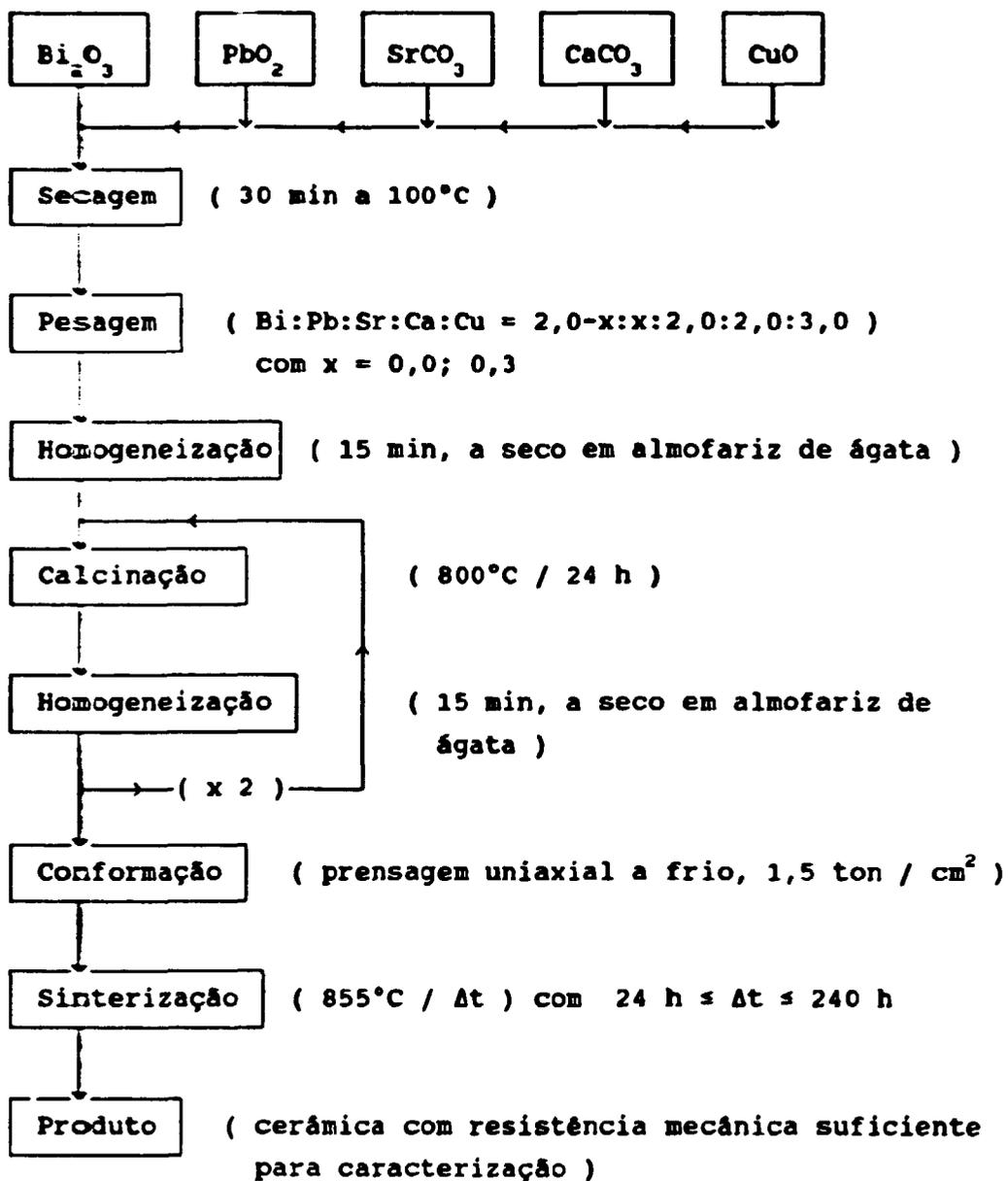


Fig.6 - Diagrama de blocos esquemático do método de preparação de cerâmicas supercondutoras de $\text{Bi}_{2,0-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$ ($x = 0; x = 0,3$) com diferentes tempos de sinterização.

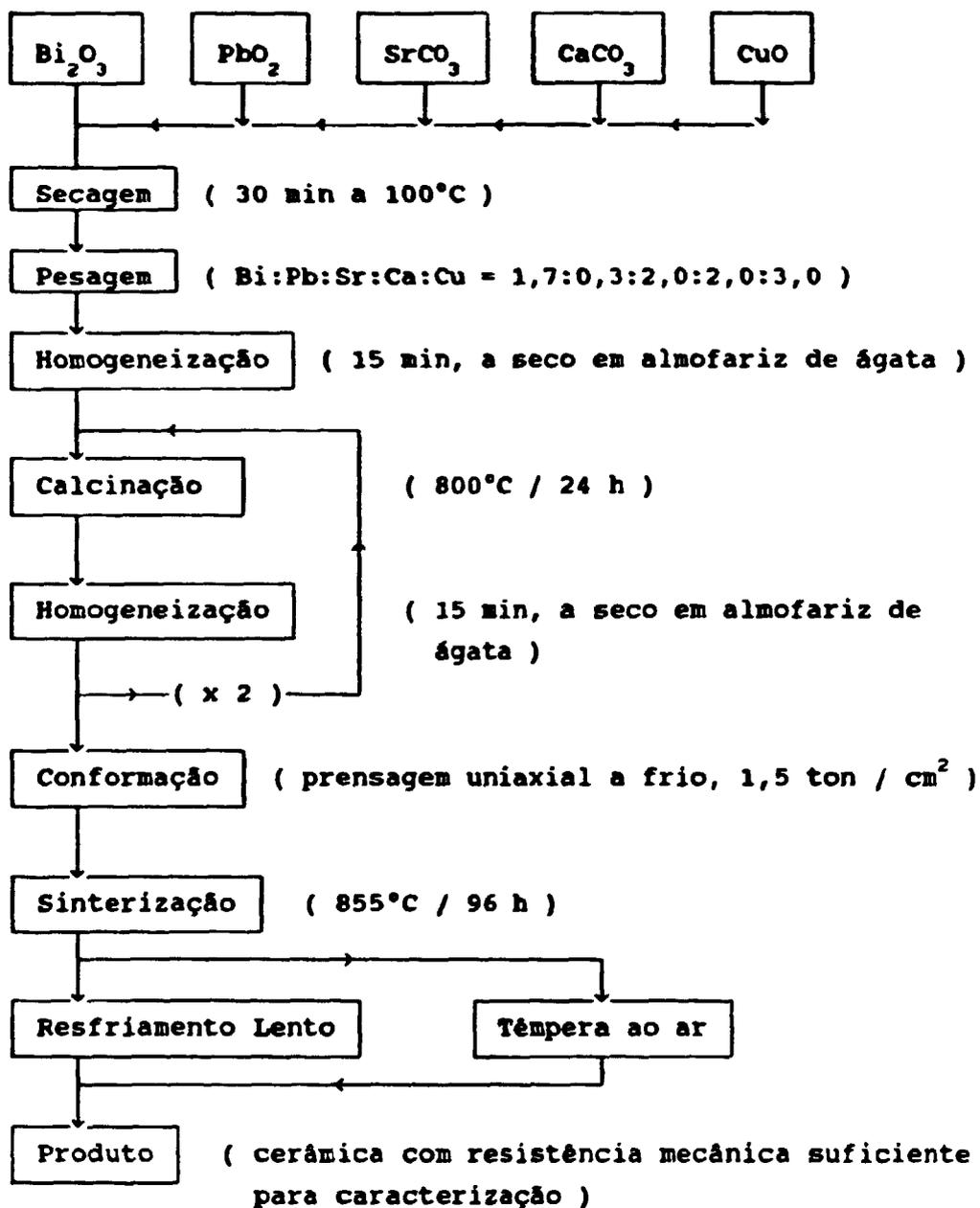


Fig.7 - Diagrama de blocos esquemático do método de preparação de cerâmicas supercondutoras de $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$ com variação da taxa de resfriamento após a sinterização.

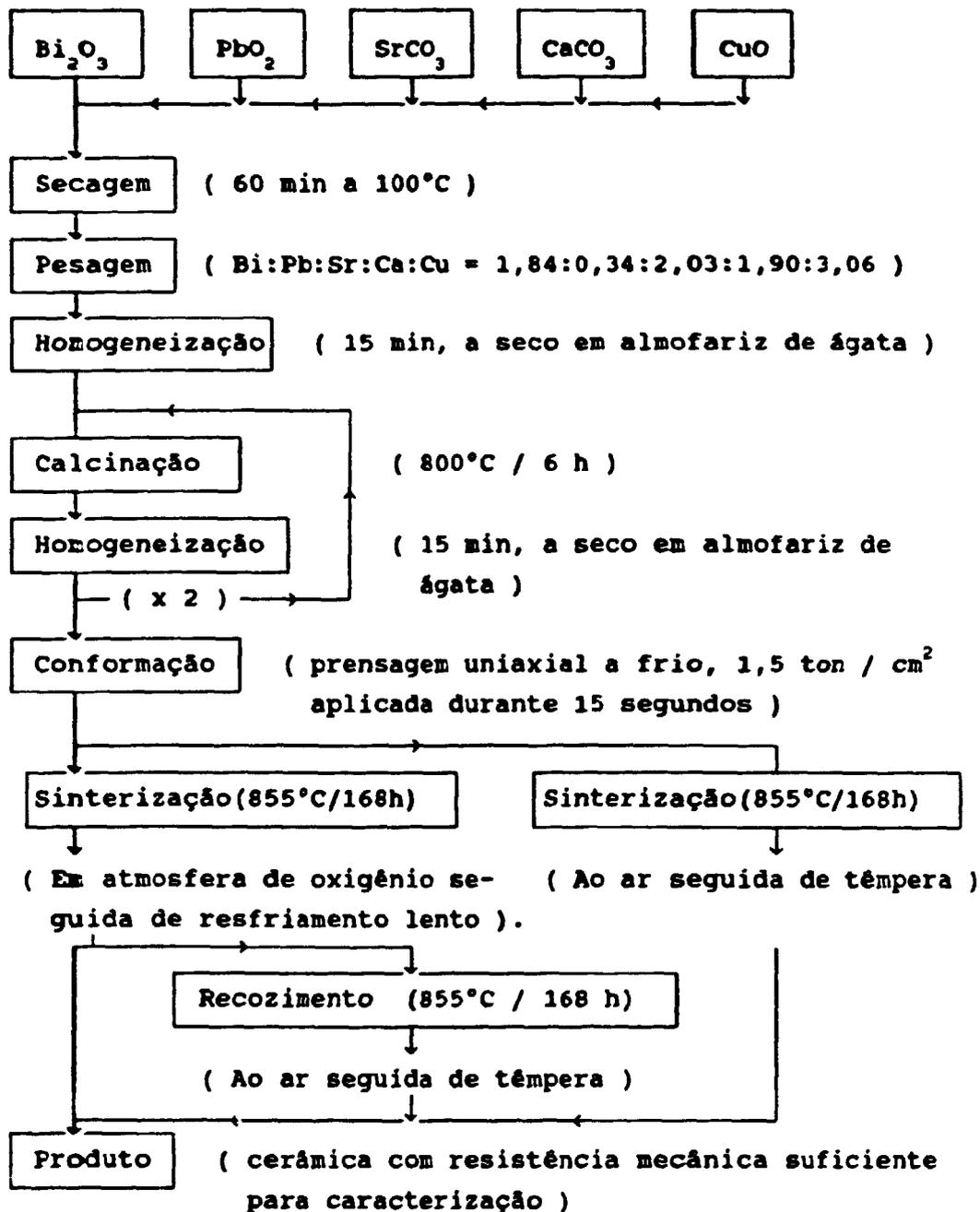


Fig.8 - Diagrama de blocos esquemático do método de preparação de cerâmicas supercondutoras de $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,90}\text{Cu}_{3,06}\text{O}_y$, com variação da atmosfera de sinterização.

B. CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS.

A caracterização das cerâmicas quanto a presença de fase(s) supercondutora(s) foi feita por meio de difratometria de raios-X, e medidas de resistência elétrica e de susceptibilidade magnética. Foram realizadas também medidas de densidade hidrostática para a determinação da porcentagem de densidade teórica obtida para o composto $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ e para análise da porosidade dessas cerâmicas.

DENSIDADE HIDROSTÁTICA

Foram realizadas medidas de densidade hidrostática pelo método de Arquimedes a fim de se avaliar o grau de densificação das cerâmicas. Para a caracterização de amostras de Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O, em geral muito porosas, esta técnica é preferível em relação à da densidade geométrica, pois permite avaliar o volume de poros abertos.

O método de Arquimedes associa a densidade aparente (ρ_{ap}) à expressão:

$$\rho_{ap} = \frac{m_s}{V_{ap} - V_{pa}}$$

onde m_s , V_{ap} e V_{pa} são a massa da amostra, o volume aparente e o volume de poros abertos da amostra, respectivamente. O volume aparente é determinado medindo-se a massa deslocada de um fluido onde a amostra, impregnada por um líquido capaz de preencher seus poros abertos, é imersa. A expressão utilizada é:

$$V_{ap} = \frac{m_{iar} - m_{if}}{\rho_f}$$

onde m_{iar} , m_{if} e ρ_f são a massa da amostra impregnada medida ao ar, a massa da amostra impregnada medida no fluido e a densidade do fluido de imersão, respectivamente. O volume dos poros abertos (V_{pa}) é aproximado pelo volume do líquido impregnante (V_{iap}) que penetrou a amostra. Esse valor é determinado pela expressão:

$$V_{pa} \approx V_{iap} = \frac{m_{iar} - m_{ar}}{\rho_i}$$

onde m_{ar} e ρ_i são a massa da amostra não impregnada medida ao ar e a densidade do líquido impregnante, respectivamente.

As massas das amostras foram medidas em uma balança analítica METTLER H54AR.

O roteiro seguido foi:

a) A amostra é mantida em estufa (100°C / 1h) antes da determinação de sua massa seca.

b) É feita impregnação com $C_6H_4(CH_3)_2$ (xileno). Esse líquido foi escolhido por apresentar tensão superficial (30,0 dyn/cm a 20°C) menor que a da água (72,8 dyn/cm a 20°C), o que favorece a sua penetração nos poros. Além disso, a impregnação com água, geralmente acompanhada de aquecimento a aproximadamente 100°C, favoreceria a degradação das fases supercondutoras [21].

c) É medida a massa da amostra impregnada e também a massa deslocada do fluido. Neste último procedimento foi

utilizada água a 20°C como fluido de imersão.

d) A amostra é seca novamente em estufa (100°C / 1 h) para eliminação do xileno.

DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Medidas de difratometria de raios-X foram realizadas na faixa $5^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$; os resultados obtidos foram considerados qualitativos e comparados com os já publicados, contidos nas tabelas 1 e 2.

Foi utilizado um difratômetro RIGAKU, composto de um gerador modelo Geigerflex, um goniômetro modelo SGB e eletrônica associada. O alvo de cobre possui uma linha bem definida com comprimento de onda 1,5418 Å.

SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA [43]

Aplicando campos magnéticos extremamente baixos (da ordem de 10^{-3} Oe), medidas de susceptibilidade magnética ac foram feitas nas cerâmicas a fim de identificar-se a ocorrência de sinal diamagnético relacionado à(s) fase(s) supercondutora(s).

O sistema consiste de três bobinas embutidas em uma blindagem magnética. A bobina indutora produz um campo magnético ac, cujas linhas de fluxo penetram as outras duas bobinas, gerando dois sinais que são injetados em um amplificador lock-in. A amostra é colocada entre as duas bobinas na presença do campo magnético. Inicialmente, como o material encontra-se em seu estado normal, o campo passa através da amostra e o sinal diferencial entre as duas bobinas é nulo. Durante uma transição, linhas de campo são expulsas do interior da amostra, impedindo que elas atinjam a

segunda bobina, dando origem a um sinal diferencial não nulo. Apesar da amplitude do sinal diamagnético aumentar com o aumento do teor de fase supercondutora presente, não é possível associá-los univocamente.

O comportamento magnético medido por susceptibilidade magnética ac corresponde à soma do diamagnetismo das fases supercondutoras e do efeito de blindagem magnética causado pela circulação de uma corrente que flui pelos contornos de grão por tunelamento. Ela é responsável pela manutenção de campo magnético nulo em regiões não-supercondutoras, exigido pela lei de Maxwell [44]. Isto ocorre pois medidas de susceptibilidade magnética ac são equivalentes a medidas de susceptibilidade magnética dc sem aplicação de campo magnético durante o resfriamento.

As medidas foram feitas utilizando-se frequência de 3 KHz e campo magnético de $2,5 \times 10^{-3}$ Oe.

RESISTÊNCIA ELÉTRICA

Medidas de resistência elétrica dc foram feitas em cerâmicas do sistema Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O na faixa de temperaturas entre 80 K e 150 K, permitindo identificar fases supercondutoras com temperaturas críticas 85 K, 90 K e 107 K, bem como o comportamento elétrico do estado normal das cerâmicas. Como a resistência das amostras desse trabalho varia, em função da temperatura, desde cerca de $50 \text{ m}\Omega$ à temperatura ambiente até $50 \text{ }\mu\Omega$ a 78 K, foi utilizado o método das quatro pontas. Erros devido a voltagens termicamente induzidas foram minimizados, mantendo-se os terminais e a amostra aproximadamente à mesma temperatura [45]. Ruídos de campos externos não foram detetados no ambiente onde as medidas foram realizadas.

A montagem de uma amostra para medida de resistência elétrica consiste em fixar um termopar do tipo cobre - constantan e os terminais do miliohmímetro HP-4328A em regiões pré-determinadas na amostra. O termopar deve ser posicionado próximo aos terminais de voltagem para minimizar a influência do gradiente térmico da amostra durante a medida. O contato entre amostra e terminais de corrente e voltagem é feito por uma camada de aproximadamente 10 nm de ouro, depositada sobre quatro regiões da amostra, isoladas umas das outras por meio de uma máscara de teflon. A deposição é feita pelo sistema de "sputtering" com o aparelho SCD 040 (BALZERS-UNION), cujo princípio de funcionamento é o seguinte: as cerâmicas são colocadas sobre uma mesa no interior de uma câmara mantida sob pressão parcial de cerca de 5×10^{-2} mbar de argônio. Por meio de alta voltagem, uma descarga elétrica é gerada entre a mesa (anodo) e o alvo de ouro (catodo) promovendo a formação de íons positivos de argônio, que são acelerados contra o catodo. Os cátions colidindo com o alvo extraem átomos de ouro que, após várias colisões com as moléculas do gás, distribuem-se quase que uniformemente sobre a mesa e, conseqüentemente, sobre as superfícies expostas das cerâmicas. Os parâmetros típicos utilizados foram: altura da mesa: 4,5 cm; corrente: 35 mA e pressão: 5×10^{-2} mbar.

Após a montagem da amostra para medida de resistência elétrica, todo o sistema é imerso em nitrogênio líquido, contido no interior de um recipiente cilíndrico de 70 mm de diâmetro interno e 350 mm de altura. A temperatura estabiliza-se em 78 K e o sistema é erguido sobre a superfície do líquido e aquecido lentamente ($1^{\circ}\text{C}/\text{min}$) pelo gradiente térmico do gás. O nível de nitrogênio líquido é mantido em pouco menos da metade do recipiente, evitando-se grandes gradientes térmicos acima do líquido, garantindo-se o

aquecimento lento. A coleta de dados é iniciada a aproximadamente 80 K. Os sinais de força eletromotriz do termopar, com referência a 78 K, e de resistência da amostra são monitorados por dois multímetros FLUKE-8050A, que os converte de analógicos para digitais e os envia a um computador PC-XT por meio de uma interface CONSTRUMAQ L-100.

O sinal de força eletromotriz é convertido para temperatura absoluta e os valores de resistência são normalizados para $R(T) / R(\text{máx}) = 1$. Os pares (resistência, temperatura absoluta) são armazenados na forma de banco de dados e graficados após tratamento estatístico, quando necessário. Também são analisadas as derivadas dos gráficos de resistência elétrica para avaliação de temperaturas críticas. A uma fase supercondutora está associado um ponto de inflexão na curva de resistência em função da temperatura, que corresponde a um valor extremamente alto da derivada no ponto [46].

A configuração do sistema utilizado é mostrada na figura 9.

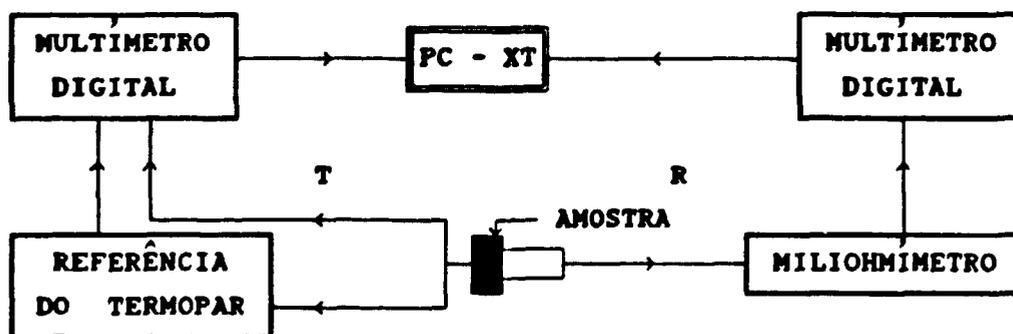


Fig.9 - Diagrama de blocos esquemático do sistema de medidas de resistividade elétrica.

Foi desenvolvida uma câmara porta-amostra para o mesmo

processo de medida descrito acima, com a vantagem de se poder operar sob vácuo, preservando amostras que apresentam deterioração do caráter supercondutor por reação com vapor d'água.

Nesse sistema, a amostra é colocada entre um dedo frio de cobre de dimensões 22 mm x 21 mm x 2 mm, e uma placa de lucite de dimensões 21 mm x 7 mm x 1 mm, que contém os contatos elétricos para a medida de resistência. O termopar é colocado na lateral da amostra. Após a montagem da amostra, a câmara é fechada e todo o sistema é mantido sob vácuo dinâmico durante o resfriamento, feito pela introdução de nitrogênio líquido em um tubo cuja extremidade inferior está em contato com o dedo frio (figura 10). A temperatura do sistema estabiliza-se em 78 K e o aquecimento é feito por troca térmica entre dedo frio, tubo e ar, quando todo o nitrogênio do interior do tubo é naturalmente vaporizado.

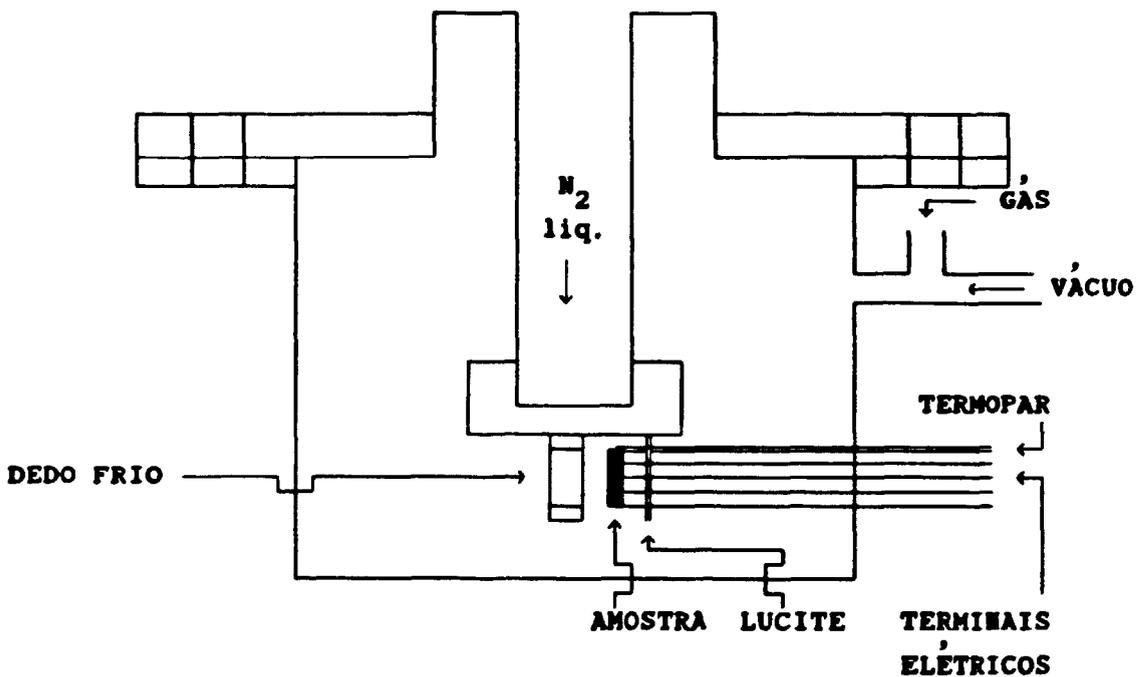


Fig.10 - Croqui da câmara porta-amostras para medidas de resistência elétrica entre 78 K e 300 K.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de se estabelecer um roteiro experimental para obtenção de valores de resistência elétrica em função da temperatura absoluta entre 78 K e 300 K, foram feitos testes em dois sistemas: ao ar [47] e com câmara porta-amostra que possibilita medidas sob vácuo dinâmico. Foi usada uma amostra com composição nominal $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,90}\text{Cu}_{3,06}\text{O}_y$, sinterizada em duas etapas (Cf. pg.59). As curvas de resistência elétrica em função da temperatura são semelhantes; entretanto, uma diferença de aproximadamente 2 K na temperatura de resistência nula é detetada, sendo 102 K para a medida ao ar e 104 K para a medida na câmara (figura 11) e de 8 K na temperatura de transição, sendo 103 K para a medida ao ar e 111 K para a medida na câmara (figura 12). Essas diferenças podem ser resultantes da diferença da velocidade de aquecimento durante a medida. Observou-se que na câmara a velocidade de aquecimento não é constante e diminui à medida que a temperatura aumenta. Para a medida ao ar, a velocidade de aquecimento pode ser controlada com maior eficiência, sendo possível manter-se um valor aproximadamente constante de 1°C/min. Assim sendo, foi utilizado o primeiro sistema para todas as medidas de resistência elétrica em função da temperatura.

EFEITO DO TEOR DE CHUMBO

Nas figuras 13 e 14 são apresentados, respectivamente, os resultados de medidas de resistência elétrica dc e de sua derivada em função da temperatura absoluta de amostras com diferentes teores de chumbo. A substituição parcial de Bi por diferentes teores de Pb ($x = 0,1/0,2/0,3/0,4/0,5/0,6$) em cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, sinterizadas durante 96 h, modifica a característica elétrica

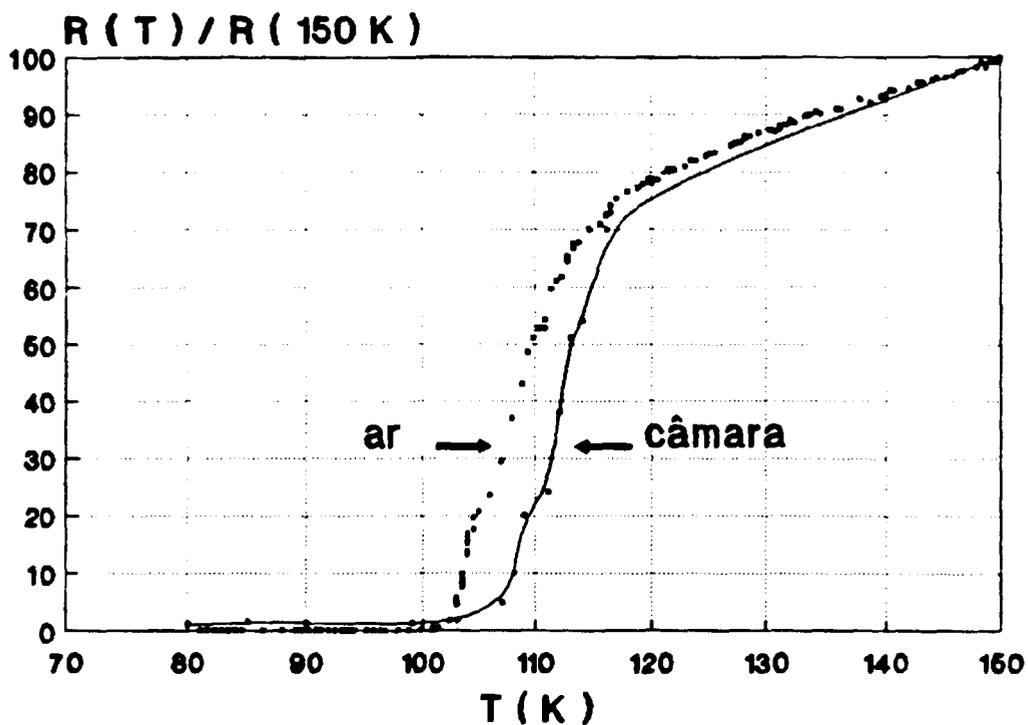


Fig.11 - Dependência da resistência elétrica com a temperatura absoluta para medidas realizadas ao ar e sob vácuo dinâmico em amostra de composição nominal $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,90}\text{Cu}_{3,06}\text{O}_y$ sinterizada em duas etapas.

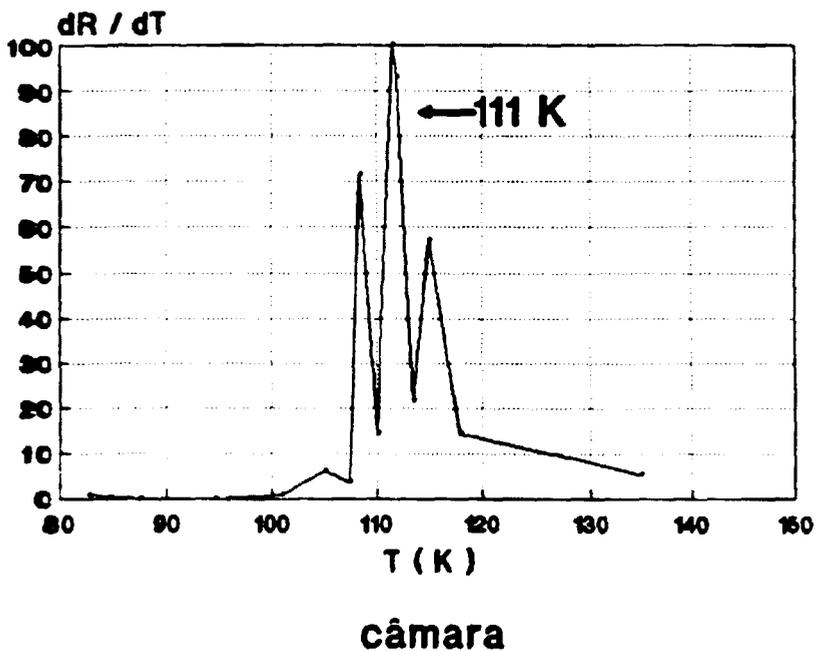
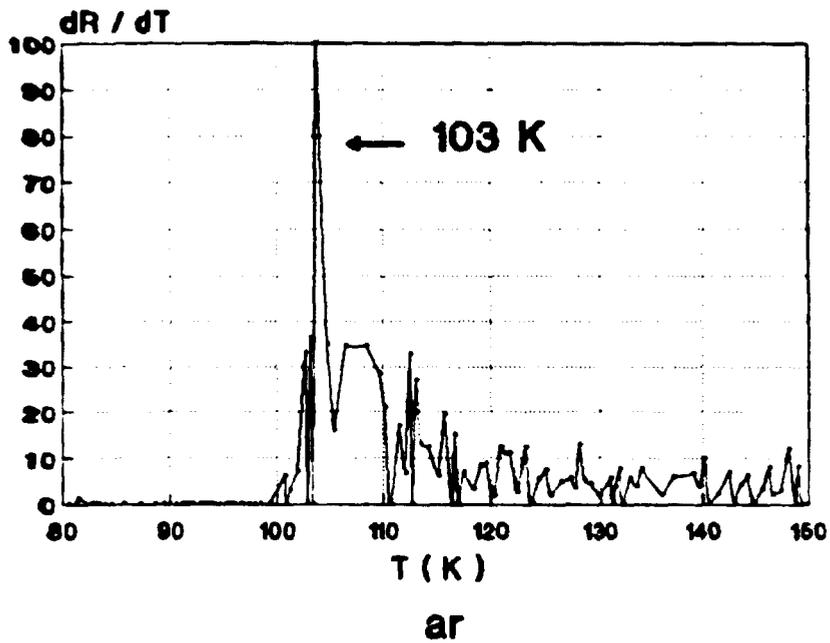
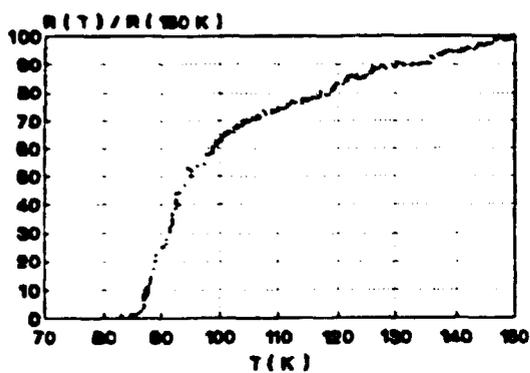
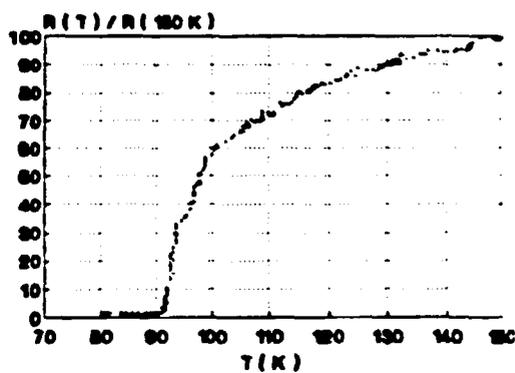


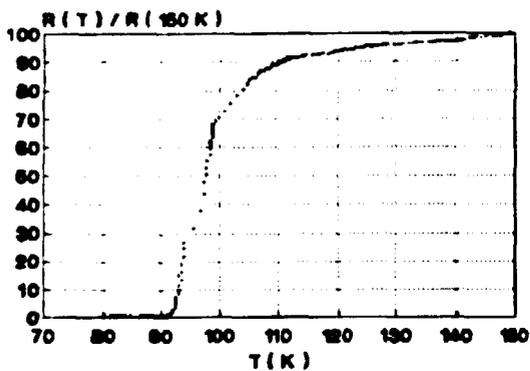
Fig.12 - Dependência da derivada da resistência elétrica com a temperatura absoluta para amostra de composição nominal $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,90}\text{Cu}_{3,06}\text{O}_y$. Medidas de resistência elétrica em função da temperatura absoluta realizadas ao ar e sob vácuo dinâmico.



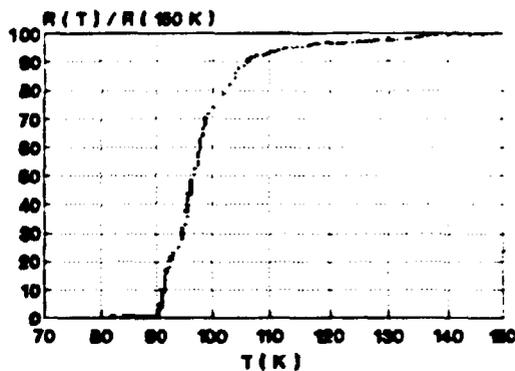
$x = 0,1$



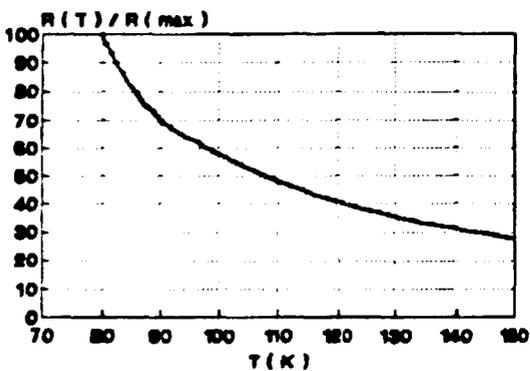
$x = 0,2$



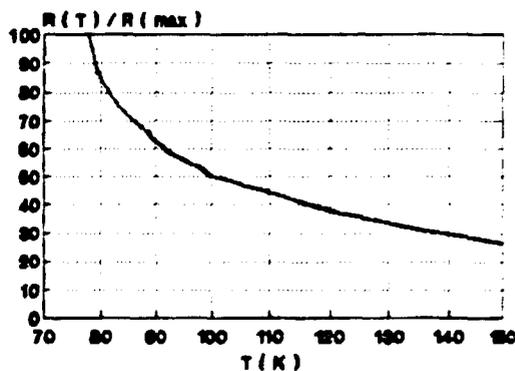
$x = 0,3$



$x = 0,4$



$x = 0,5$



$x = 0,6$

Fig.13 - Dependência da resistência elétrica com a temperatura absoluta para amostras de composição nominal $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sinterizadas a 855°C durante 96 h, para $x = 0,1/0,2/0,3/0,4/0,5$ e $0,6$.

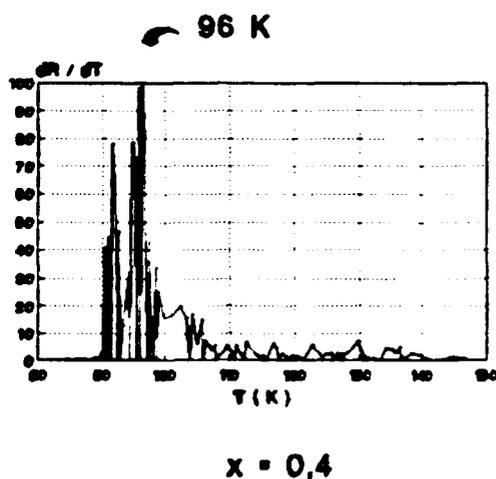
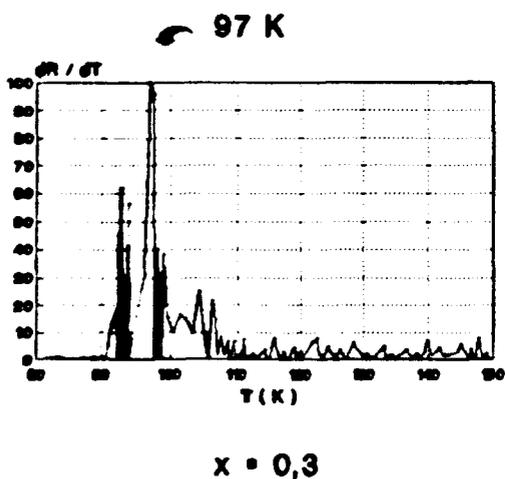
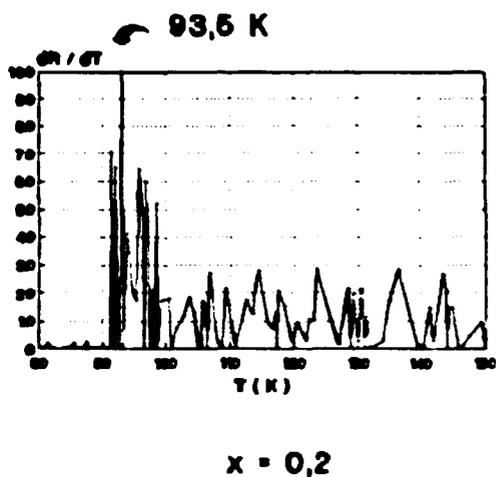
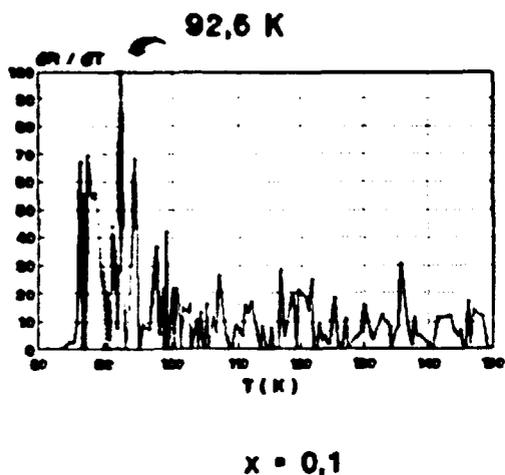


Fig.14 - Dependência da derivada da resistência elétrica com a temperatura absoluta para amostras de composição nominal $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sinterizadas a 855°C durante 96 h, para $x = 0,1/0,2/0,3$ e $0,4$.

do material e os valores de T_c das amostras. Para $x = 0,1/0,2/0,3$ e $0,4$ há transição para o estado supercondutor com início a 108 K e temperatura de resistência elétrica nula ($T_{R=0}$), que varia em função do teor de chumbo (figura 15). O maior valor de temperatura de resistência elétrica nula ocorre para $x = 0,3$, que corresponde ao limite de solubilidade do chumbo na fase 2223 [20]. A partir desse valor, o excesso de chumbo contribui para a formação de fases não supercondutoras, sendo que para $x \geq 0,5$ o comportamento elétrico passa a ser semicondutor [48].

A introdução de teores controlados de chumbo promove o estreitamento da faixa de temperaturas da transição para o estado supercondutor por meio do aumento do valor de $T_{R=0}$. A temperatura de início de transição para o estado supercondutor não apresentou alteração. Esse estreitamento deve-se a melhor percolação da fase 2223, que é formada em regiões descontínuas separadas entre si por regiões de fase 2212 e outros compostos não supercondutores. Um dos efeitos do chumbo é, portanto, melhorar o acoplamento intergrão, responsável pela obtenção de altos valores de temperatura de resistência elétrica nula, pois favorece o transporte da corrente supercondutora pela amostra [49].

Observou-se a diminuição dos valores de densidade geométrica com o aumento do teor de chumbo até $x = 0,3$ cujo valor correspondente é $3,44 \text{ g/cm}^3$. Para $x \geq 0,4$ a densidade geométrica tornou a aumentar. Esse comportamento é explicado pela formação de um volume crescente de poros no material. Medidas de densidade hidrostática, que excluem a contribuição de poros abertos na determinação do volume da amostra fornecem o valor de $5,44 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ para $x = 0,3$. Este valor corresponde a 89% da densidade teórica da fase 2223.

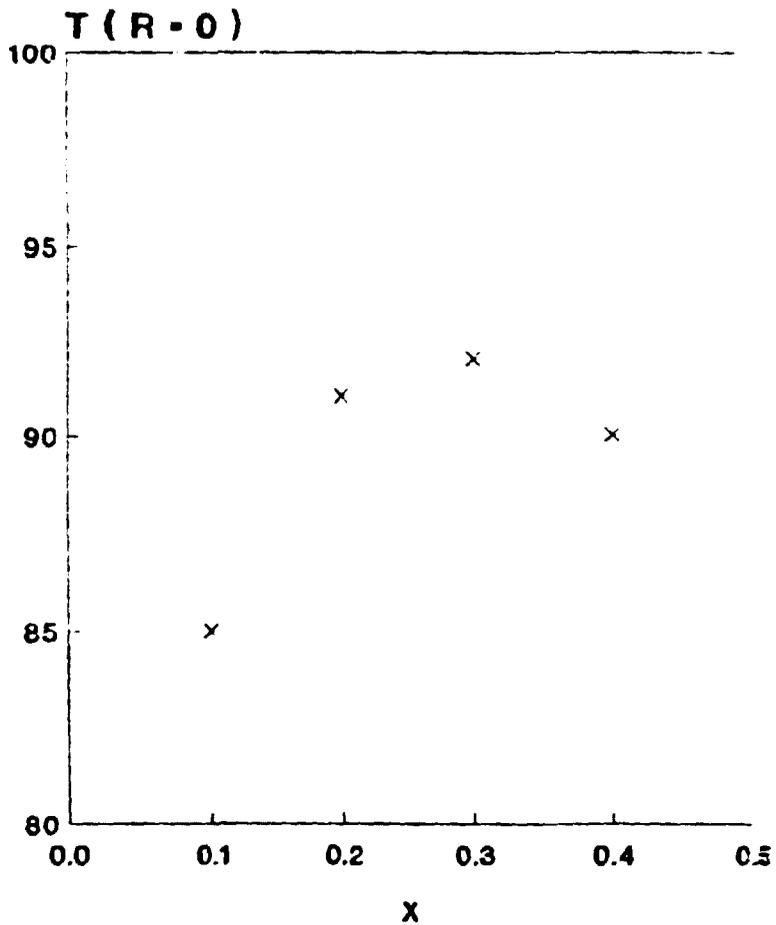


Fig.15 - Temperatura de resistência elétrica nula em função do teor x de chumbo em cerâmicas supercondutoras de $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sinterizadas a 855°C durante 96 h.

A presença de chumbo promoveu a diminuição do ponto de fusão do material, sendo que para $x > 0,4$ houve fusão parcial acentuada e reação das amostras com Al_2O_3 da navícula utilizada como suporte durante a sinterização [50]. A diminuição do ponto de fusão do material indica que o chumbo deve promover a formação de uma fase líquida, onde o CaO é solúvel [51]. Por esta hipótese, íons de Ca^{2+} , que ganham maior mobilidade na fase líquida, são incorporados na estrutura da fase 2212, formando a fase 2223.

Medidas de difração de raios-X (figura 16) confirmam que a formação da fase 2223 dá-se pela transformação da fase 2212, pois o aumento relativo das amplitudes das linhas de difração características da fase 2223 ocorre simultaneamente à diminuição das intensidades das linhas da fase 2212 para valores de $x = 0,1/0,2$ e $0,3$. Sabe-se que teores de chumbo acima de seu limite de solubilidade induzem a formação de um excesso de fase líquida, depositada no contorno de grão, impedindo seu crescimento e a formação da fase 2223 [52]. O chumbo favorece a estabilidade da fase 2223 participando, também, de sua estrutura, o que é confirmado por pequenas diferenças nas posições e intensidades relativas dos espectros de difração de raios-X para amostras com diferentes valores de x . Para $x = 0,1$ e $0,2$ nota-se a presença de uma linha relativamente intensa e não identificada (nem mesmo como sendo de um dos pós de partida) com $2\theta \approx 9^\circ$. Para $x \geq 0,3$ pode-se notar a presença de uma linha de difração com $2\theta \approx 36^\circ$ típica da fase Ca_2PbO_4 , presente pelo relativo alto teor de chumbo [53].

É interessante anotar aqui algumas considerações estruturais da fase 2223: a fase 2223 é formada por blocos de estruturas do tipo perovskita consistindo de planos de BiO , SrO , CuO_2 e Ca na direção ab [54]. Pelo empilhamento desses blocos ao longo da direção c formam-se as conhecidas

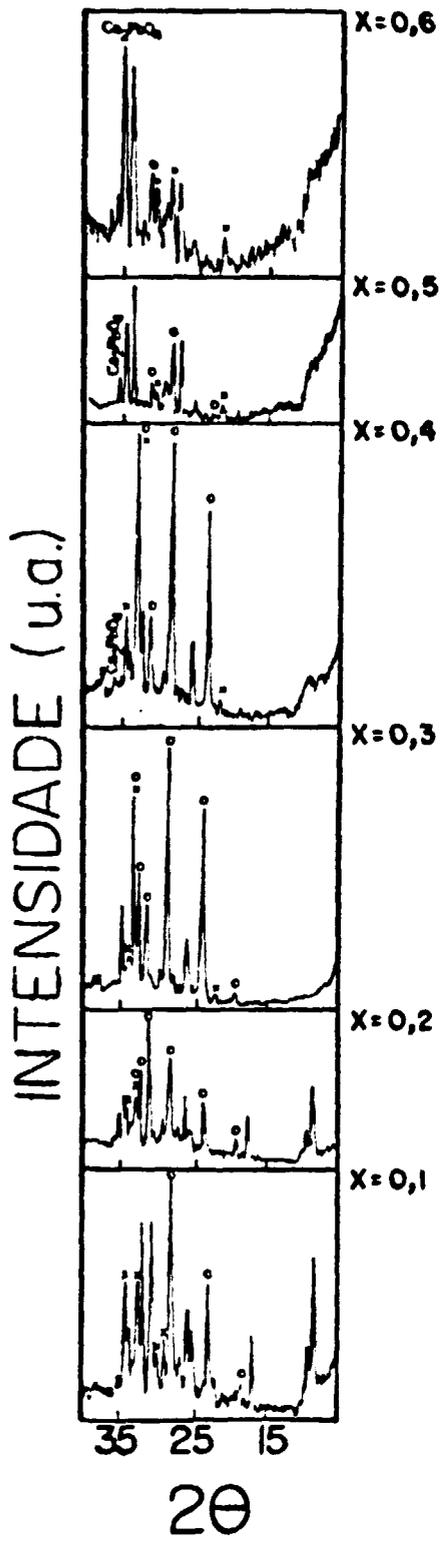


Fig.16 - Difratoogramas de raios-X de cerâmicas supercondutoras de $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, sinterizadas a 855°C durante 96 h (o 2223, x 2212).

superestruturas da fase 2223. Em compostos de bismuto sem chumbo as vizinhanças dos blocos, limitados por planos de BiO, são fracamente ligadas e isto se reflete na grande separação encontrada entre planos consecutivos de BiO, pois em um plano de BiO, os íons Bi^{3+} saturam suas ligações dentro do próprio plano, o que faz da estrutura vertical uma estrutura fracamente ligada e termodinamicamente instável, pois os pares eletrônicos das ligações encontram-se na direção ab. A substituição parcial de íons de Bi^{3+} por Pb^{2+} , facilmente incorporados na estrutura pela similaridade eletrônica dos dois elementos, provoca a criação de vacâncias de oxigênio liberando ligações antes saturadas. Estatisticamente, alguns íons de Bi^{3+} estabelecem ligações com átomos de oxigênio situados em planos vizinhos o que provoca uma mudança na orientação de pares eletrônicos envolvidos em uma fração das ligações dos íons de Bi^{3+} da direção ab para a direção c, aumentando a estabilidade da estrutura vertical. Como as estruturas 2212 e 2223 são similares, a presença de íons de Pb^{2+} pode tanto induzir esse tipo de ligação em uma ou outra estrutura. Porém sendo a cerâmica sinterizada em temperaturas do domínio de estabilidade da fase 2223, esta será privilegiada em relação a fase 2212 [20].

Na figura 17 são mostrados os resultados de medidas de susceptibilidade magnética ac na faixa de temperaturas entre 80 K e 120 K em cerâmicas supercondutoras sinterizadas a 855°C por 96 h com e sem adição de chumbo. Para a temperatura de aproximadamente 80 K, a amplitude do sinal diamagnético da cerâmica sem chumbo é -0,7 enquanto que a substituição parcial de 30% de bismuto por chumbo aumenta esse valor para -4,6. Essa diferença de amplitude ocorre pela ação do chumbo no contorno de grão e na formação da estrutura da fase 2223. Esse último argumento pode ser evidenciado pela

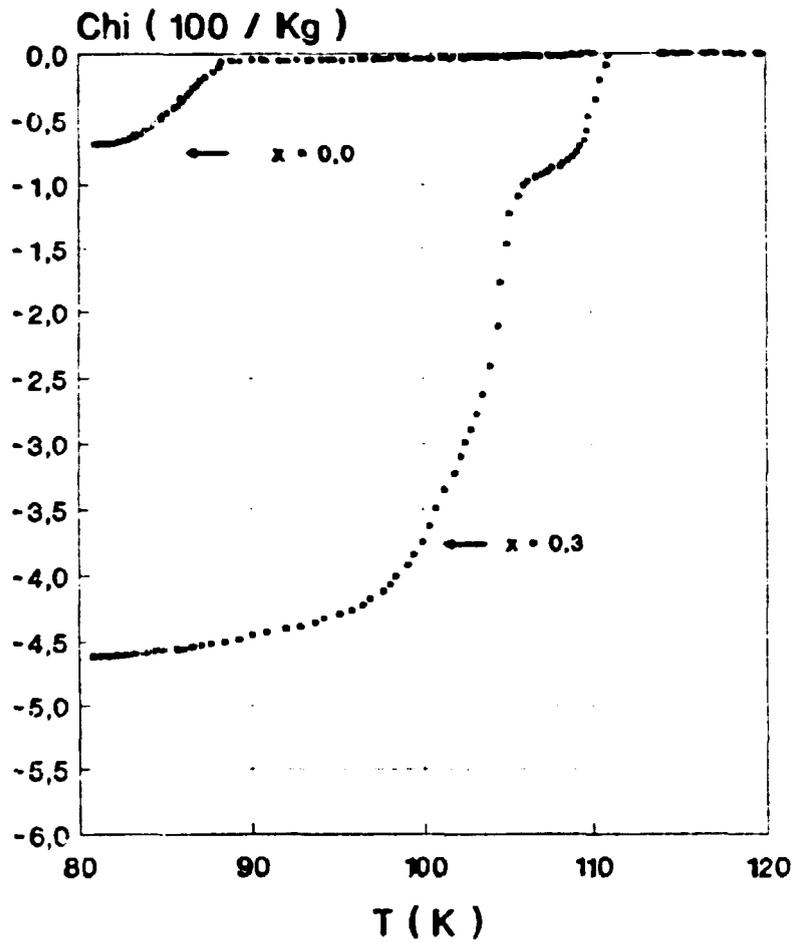


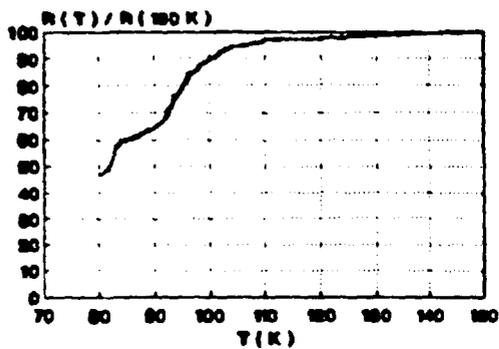
Fig.17 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura absoluta de cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($x = 0,0$ e $x = 0,3$) sinterizadas a 855°C durante 96 h.

presença de sinal diamagnético correspondente à fase 2223 somente na cerâmica com chumbo, enquanto que na cerâmica sem chumbo, apenas o sinal correspondente à fase 2212 é observado. É possível notar, também, a presença de uma fase com temperatura característica de 106 K na cerâmica dopada com chumbo. A amplitude do seu sinal diamagnético indica que esta fase é predominante na amostra.

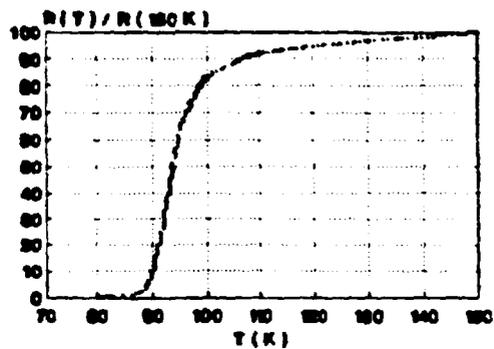
Apesar da amplitude do sinal diamagnético aumentar com o tempo de sinterização, não é possível associá-la univocamente ao teor de fase supercondutora presente. O comportamento magnético medido por susceptibilidade magnética ac corresponde à soma do diamagnetismo das fases supercondutoras e do efeito de blindagem magnética causado pela circulação de corrente por tunelamento pelos contornos de grão, responsável pela manutenção de campo elétrico nulo em regiões não supercondutoras. Isto ocorre porque medidas de susceptibilidade magnética ac são equivalentes a medidas de susceptibilidade magnética dc com resfriamento sem aplicação de campo magnético.

EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

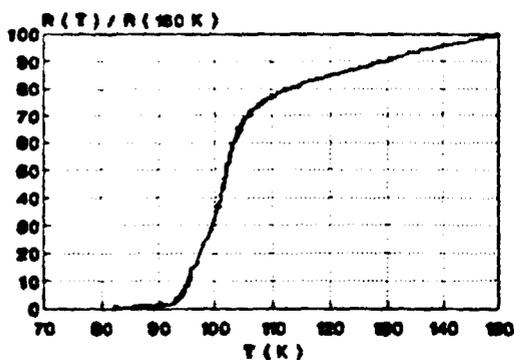
Na figura 18 são mostrados os gráficos de resistência elétrica dc na faixa de temperaturas entre 80 K e 150 K para cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$. Essas cerâmicas foram sinterizadas a 855°C durante 24 h, 48 h, 96 h, 168 h e 240 h. Verifica-se que para essa composição nominal, o aumento do tempo de sinterização favorece as propriedades supercondutoras e a formação da fase 2223. Para 24 h de sinterização, as fases 2212 e 2223 já estão presentes mas resistência nula não é medida para temperaturas maiores que 78 K. Para 48 h de sinterização, a fase 2212 não é mais detectada por sinal elétrico e resistência nula já é encontrada em 85 K. O aumento da



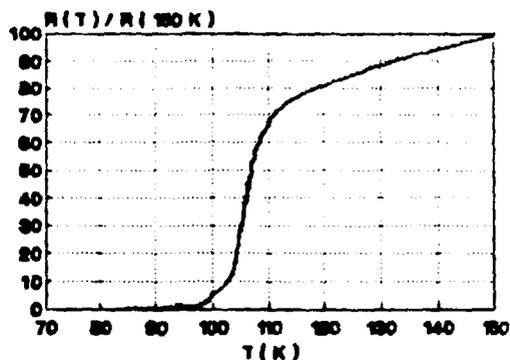
24 h



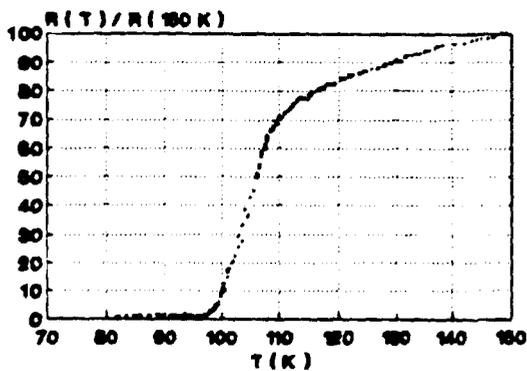
48 h



96 h



168 h



240 h

Fig.18 - Dependência da resistência elétrica com a temperatura absoluta para amostras de composição nominal $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$, sinterizadas a 855°C durante 24 h, 48 h, 96 h, 168 h e 240 h.

temperatura de resistência elétrica nula é visível para tempos de sinterização de até 168 h, quando ocorre uma saturação a 98 K, como mostra a figura 19. A figura 20 apresenta os gráficos da derivada da resistência elétrica em função da temperatura absoluta para o mesmo conjunto de amostras. É possível observar que com o aumento do tempo de sinterização de 24 h até 240 h, a temperatura crítica da fase 2223 aumenta de 94 K para 105,5 K. Para 168 h de sinterização esse valor já é de 105 K, mostrando uma saturação que corresponde à saturação do valor de $T_{R=0}$.

Medidas de difração de raios-X dessas amostras também evidenciam que o aumento da proporção do teor de fase 2223 ocorre em detrimento da fase 2212, sendo que para sinterizações com duração superior a 168 h, a fase 2223 é preponderante, havendo somente resíduos da fase 2212 (figura 21).

Na figura 22 é mostrada a dependência da susceptibilidade magnética em função da temperatura absoluta para o mesmo conjunto de amostras. Esses resultados comprovam que a fase 2212 já não aparece em quantidade significativa a partir de 48 h de sinterização. É possível ainda notar a presença de uma fase com temperatura crítica entre 80 K e 108 K, variando de acordo com o tempo de sinterização. Esta fase não possui composição estabelecida sendo possível, até mesmo, que apresente a mesma estrutura da fase 2212, diferenciando-se pela estequiometria de oxigênio [49]. Esta hipótese explica a tendência de aproximação do valor da temperatura crítica dessa fase para 108 K, que é a temperatura crítica da fase 2223. Dessa forma, o sinal magnético possibilita a visualização da dinâmica de transformação da fase 2212 em 2223, sugerindo que este processo é caracterizado por um aumento gradual da

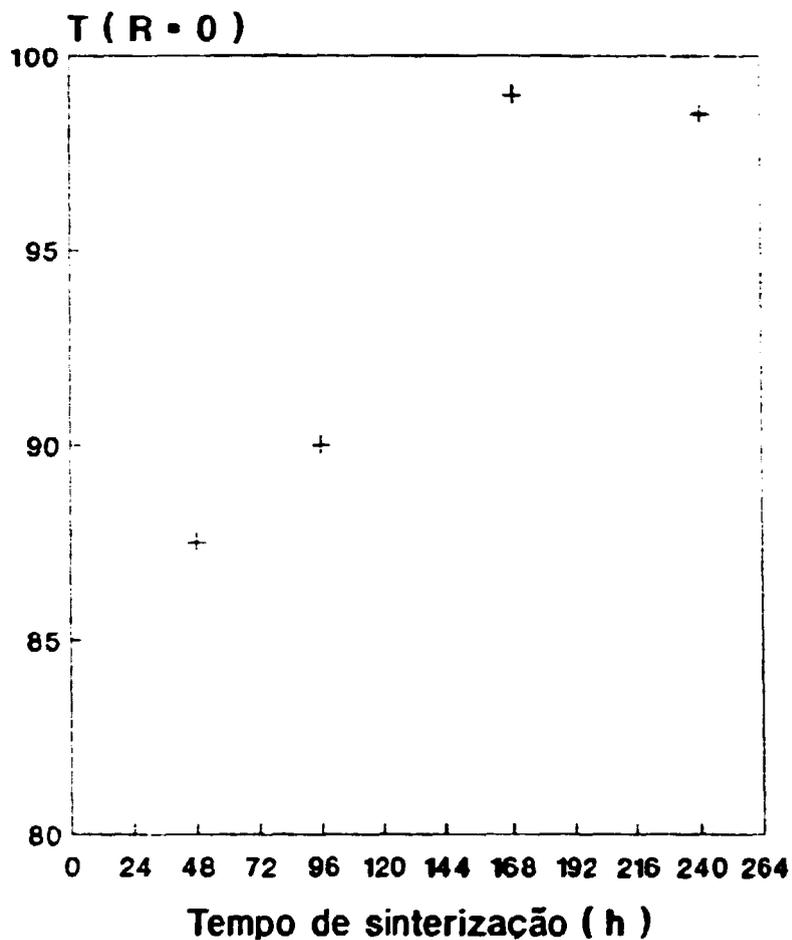


Fig.19 - Variação da temperatura de resistência elétrica nula com o tempo de sinterização para amostras de composição nominal $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}$, sinterizadas a 855°C .

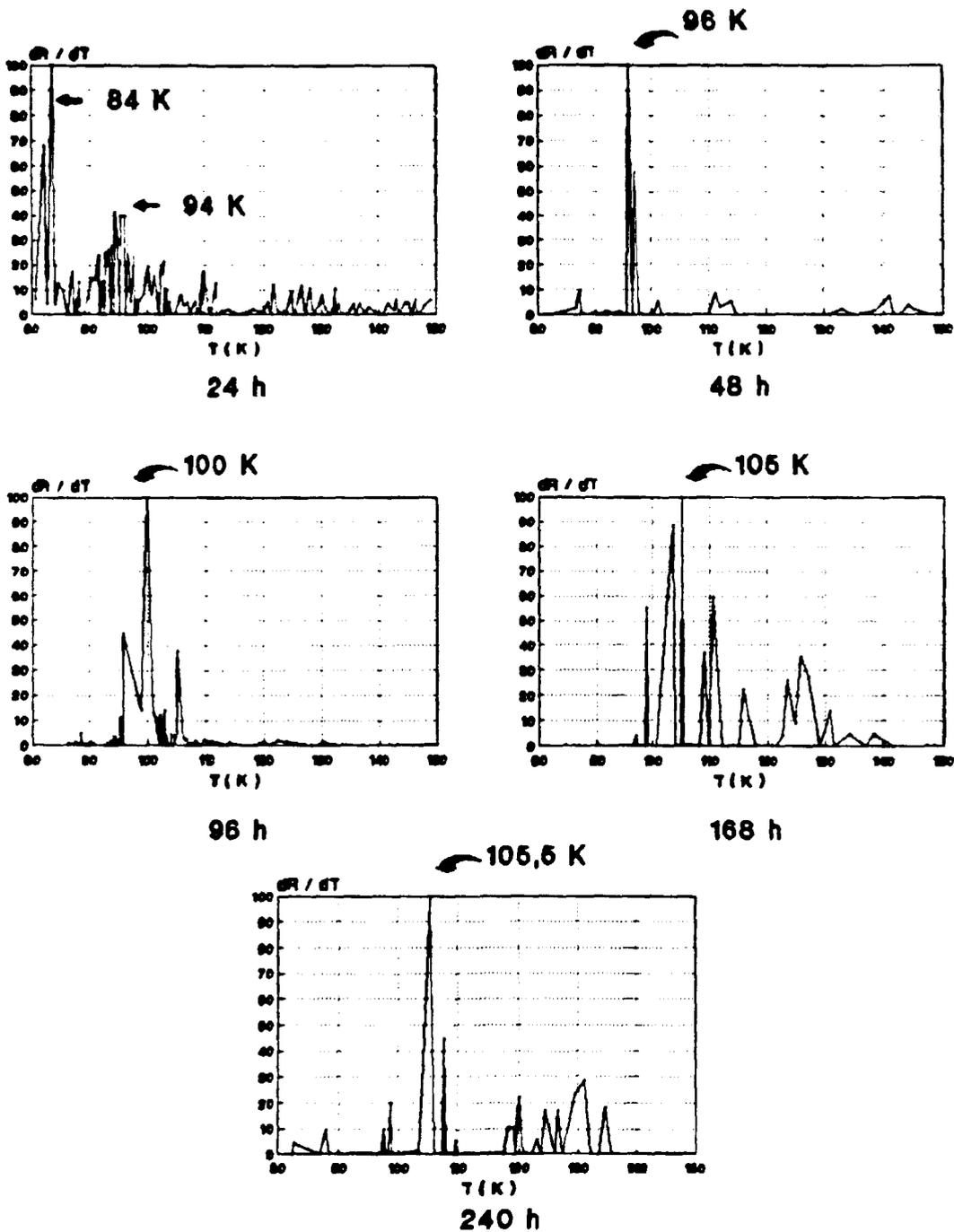


Fig.20 - Dependência da derivada da resistência elétrica com a temperatura absoluta para amostras de composição nominal $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$ sinterizadas a 855°C durante 24 h, 48 h, 96 h, 168 h e 240 h.

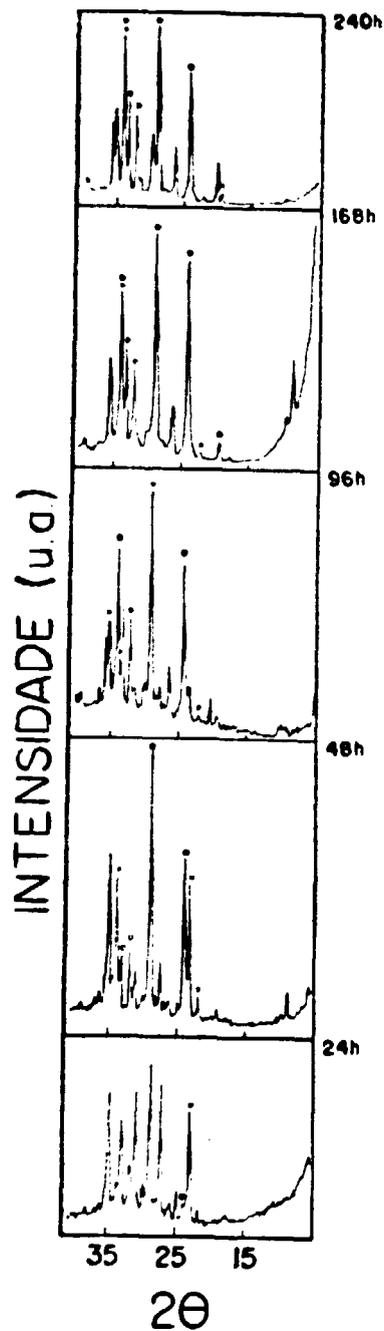


Fig.21 - Difratoogramas de raios-X de cerâmicas supercondutoras de $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$ sinterizadas a 855°C durante 24 h, 48 h, 96 h, 168 h e 240 h (o 2223, x 2212).

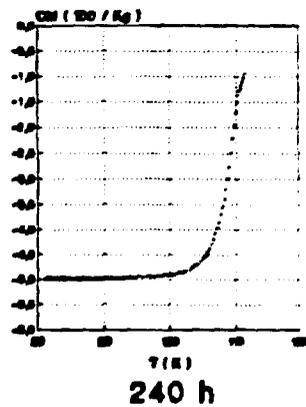
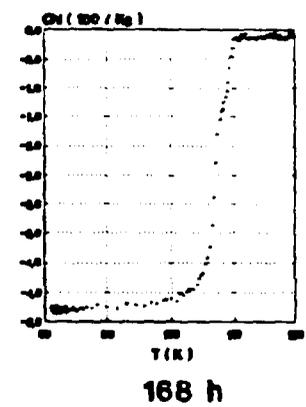
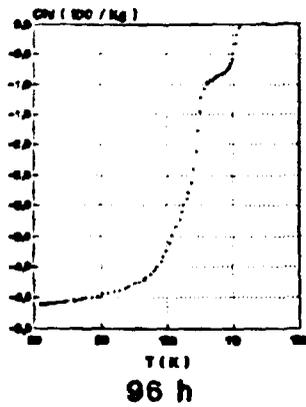
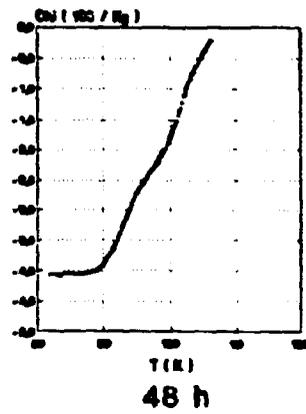
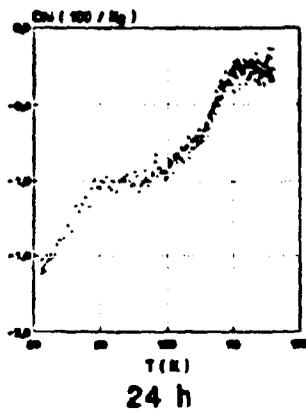


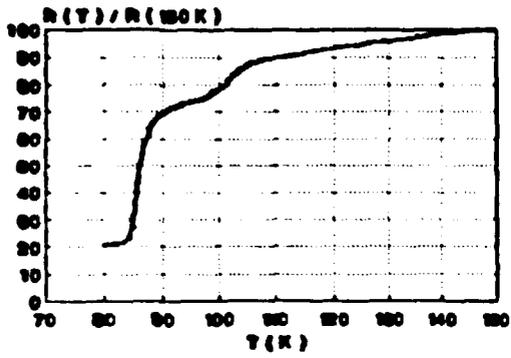
Fig.22 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura absoluta de cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$ sinterizadas a 855°C durante 24 h, 48 h, 96 h, 168 h e 240 h.

temperatura crítica da fase 2212.

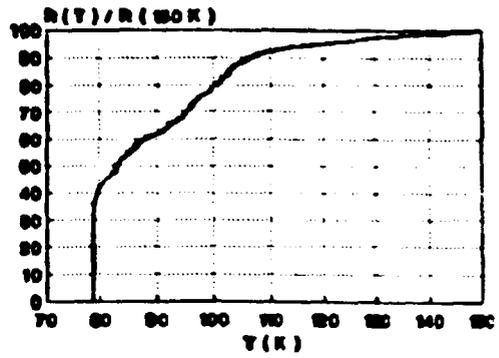
Do mesmo modo que a intrução de chumbo, o efeito de longas sinterizações é estreitar a faixa de temperatura de transição para o estado supercondutor pelo aumento de $T_{R=0}$, ocasionado pela formação de fase 2223. A temperatura de início de transição não varia com o tempo de sinterização. Para 168 h de sinterização, apesar da transição ocorrer em uma faixa de temperatura relativamente estreita, resistência nula só é atingida abaixo de 100 K, sendo este um efeito característico de corrente crítica, pois para $x = 0,3$ a a proporção da fase 2223 está no limite de percolação [55].

O aumento do tempo de sinterização promoveu a diminuição da densidade geométrica das amostras de $5,21 \text{ g/cm}^3$ (24 h) até o valor limite de $2,76 \text{ g/cm}^3$ (168 h). Esta diminuição está vinculada ao aumento do volume de poros abertos presentes no material que, para 24 h de sinterização corresponde a 1% do volume aparente da amostra, enquanto para 168 h corresponde a 49% do volume aparente. A densidade hidrostática da amostra sinterizada durante 168 h é $5,631 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$, que corresponde a 93% da densidade teórica da fase 2223.

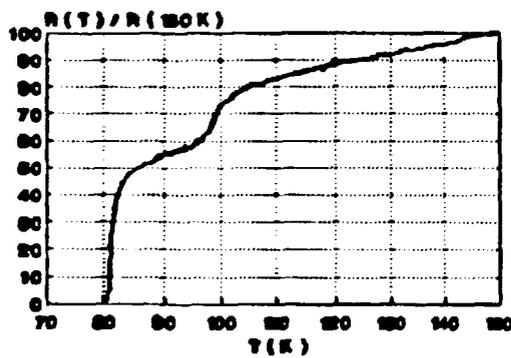
Na figura 23 são apresentados os resultados de medidas de resistência elétrica em função da temperatura absoluta para cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, sinterizadas a 855°C durante 24 h, 48 h, 96 h e 240 h. É possível observar que a cinética de formação de fase 2223 é mais lenta relativamente a das cerâmicas de bismuto dopadas com chumbo, em concordância com resultados já conhecidos [56]. Resistência elétrica nula foi medida próxima a 80 K para sinterizações com durações desde 48 h até 240 h, sendo que valores maiores que 80 K só foram medidos após 96 h de



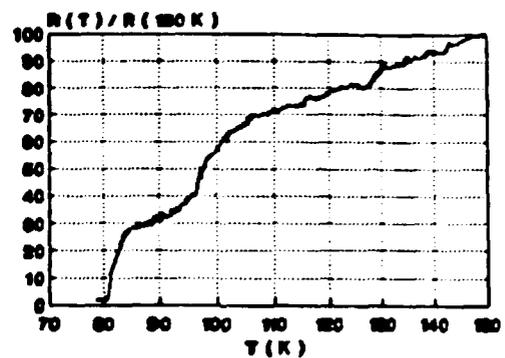
24 h



48 h



96 h



240 h

Fig.23 - Dependência da resistência elétrica com a temperatura absoluta para cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, sinterizadas a 855°C durante 24 h, 48 h, 96 h e 240 h.

sinterização, sem aumento significativo deste valor até 240 h. Por meio de gráficos de derivadas da resistência elétrica em função da temperatura absoluta (figura 24) é possível estimar os valores de T_c das duas fases supercondutoras. Já para $x = 0,3$, resistência nula acima de 80 K é obtida já com 48 h de sinterização e para 168 h, $T_{R=0}$ sobe para valores próximos a 100 K.

A figura 25 apresenta os difratogramas dessas cerâmicas. Não se observa um crescimento significativo da fase 2223 com o aumento do tempo de sinterização para a composição nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$.

A diferença encontrada na cinética de formação de fase para amostras com e sem Pb deve ser decorrência da temperatura de sinterização (855°C). Este valor é característico da formação de fase 2223 para composição de partida $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$, devido à diminuição do ponto de fusão acarretada pela introdução de chumbo. Para composição de partida $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$, a temperatura característica de formação da fase 2223 é 880°C [57].

Os sinais diamagnéticos de cerâmicas com composição nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, sinterizadas durante 96 h e 240 h são mostrados na figura 26. A pequena amplitude dos dois sinais mostra que o aumento do tempo de sinterização não promoveu a formação de grande quantidade de fase supercondutora para essa composição. Para 240 h nota-se diamagnetismo correspondente ao da fase 2223, com amplitude de sinal inferior a $-0,01$. Esta pequena parcela de fase 2223 formada é, no entanto, capaz de conduzir corrente supercondutora pela amostra, o que ocasiona uma queda nos valores de resistência elétrica em aproximadamente 105 K. É possível que ocorra a nucleação da fase 2223, que apesar de conseguir percolação

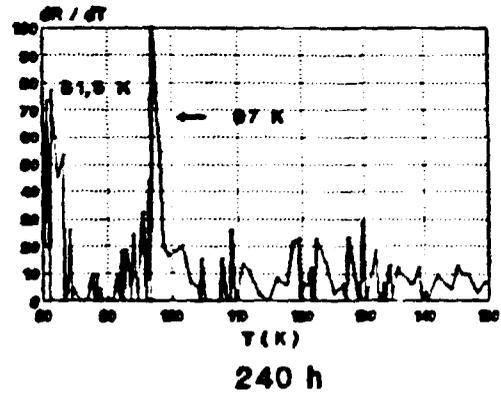
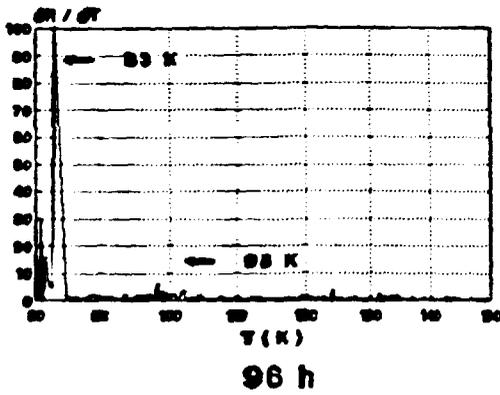
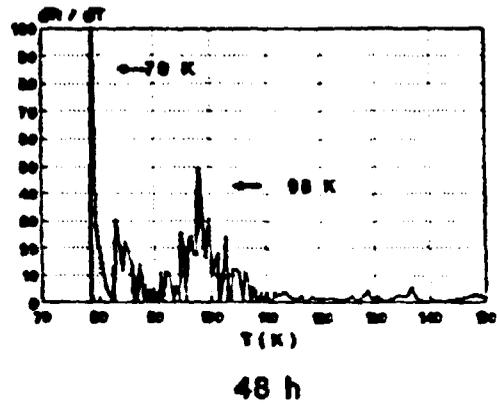
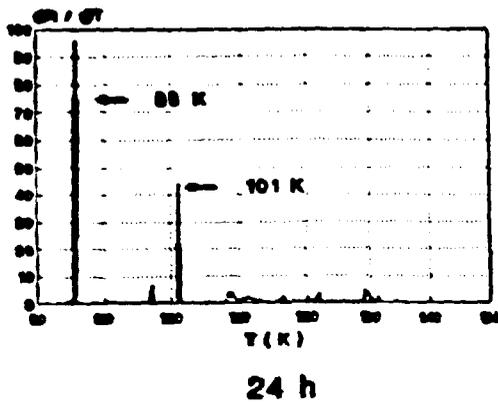
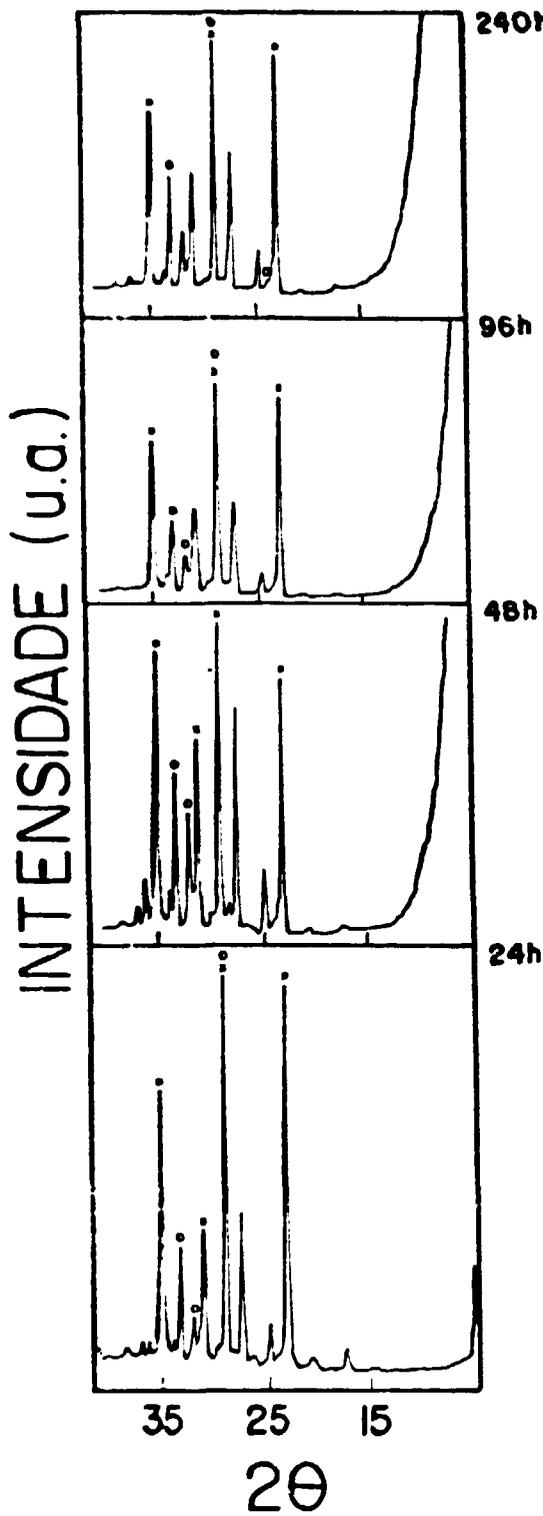


Fig.24 - Dependência da derivada da resistência elétrica com a temperatura absoluta para cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sinterizadas a 855°C durante 24 h, 48 h, 96 h e 240 h.



240h Fig.25 - Difratoogramas de raios-X de cerâmicas supercondutoras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ sinterizadas a 855°C por 24 h, 48 h, 96 h e 240 h (o 2223, * 2212).

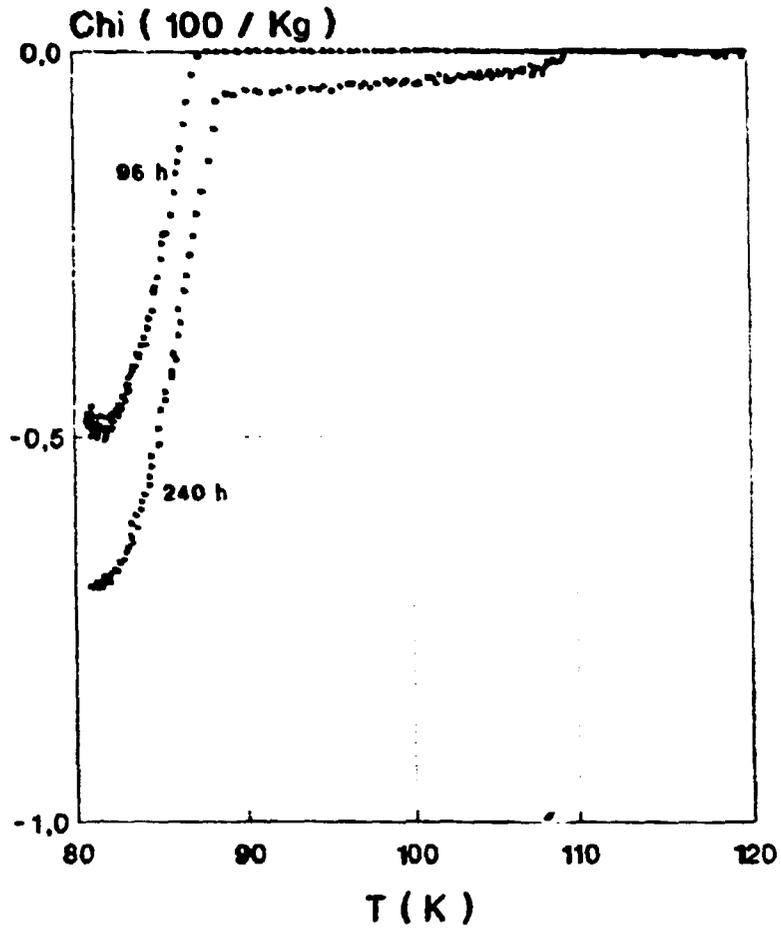


Fig.26 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura absoluta de cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, com tempos de sinterização de 96 h e 240 h.

para o transporte de portadores pela amostra, apresenta pequena amplitude de sinal diamagnético, dentro da sensibilidade do aparelho utilizado. A esse comportamento dá-se o nome de supercondutividade filamentar [58]. Também a fraca ligação entre os blocos da estrutura 2223 em amostras sem chumbo pode explicar a cinética lenta de formação dessa fase. Íons Pb^{4+} agem como aceitadores criando buracos nos planos Cu-O, favorecendo a estabilidade vertical da estrutura [55].

EFEITO DA VELOCIDADE DE RESFRIAMENTO DAS CERÂMICAS APÓS TRATAMENTO TÉRMICO

Na figura 27 é mostrada a dependência da resistência elétrica com a temperatura absoluta de cerâmicas de composição nominal $Bi_{1,7}Pb_{0,3}Sr_{2,0}Ca_{2,0}Cu_{3,0}O_y$ sinterizadas por 96 h e submetidas a resfriamento lento e têmpera ao ar. O crescimento da fase 2223 é influenciado pela concentração de oxigênio, embora esse efeito seja bem menor do que em cerâmicas de Y-Ba-Cu-O [49]. A têmpera ao ar após a sinterização faz com que somente fases 2223 próximas à superfície da amostra transformem-se em 2212, enquanto o resfriamento lento, especialmente para taxas inferiores a $3^\circ C/min$, estende essa transformação para o interior da amostra. Isto promove o alargamento da transição para o estado supercondutor e resistência nula passa a ser medida em temperaturas próximas a 90 K, enquanto que na têmpera, $T_{R=0}$ é obtida próxima a 100 K.

EFEITO DA ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO

Recentemente foi proposto que partindo-se da composição nominal $Bi_{1,84}Pb_{0,34}Sr_{2,03}Ca_{1,90}Cu_{3,06}O_y$ é possível obter-se amostras com grandes teores de fase 2223 [59]. Após a

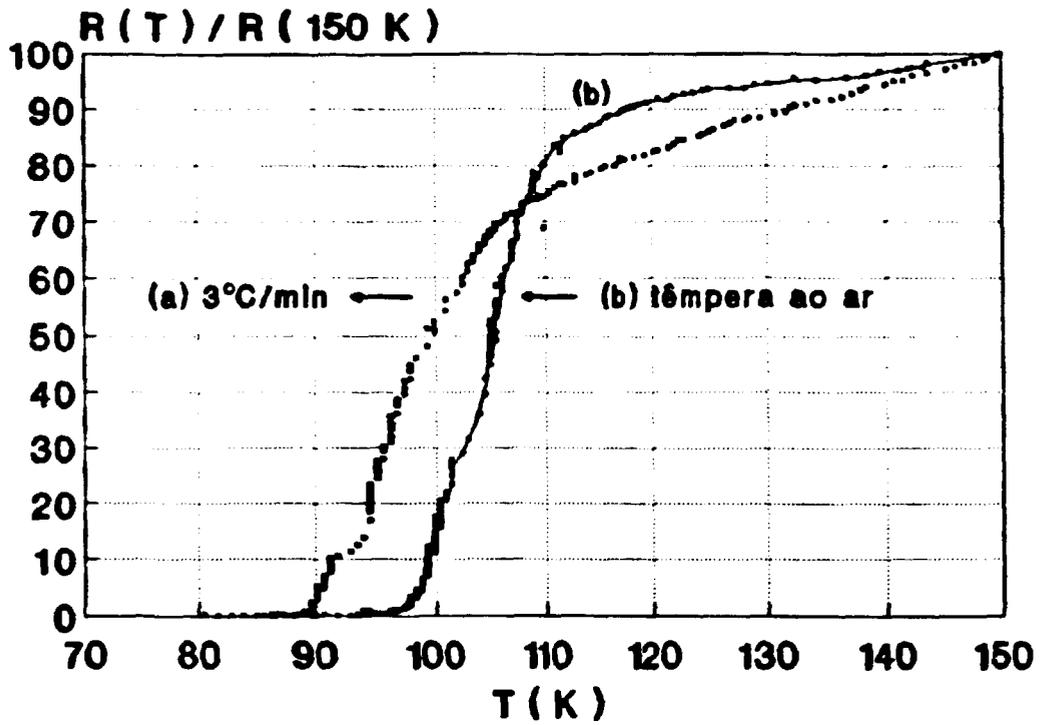


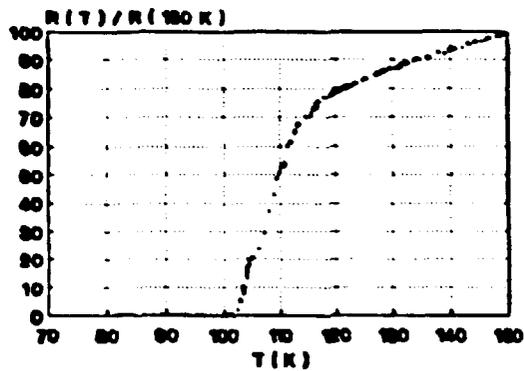
Fig.27 - Dependência da resistência elétrica com a temperatura absoluta de cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$, sinterizadas por 96 h e submetidas a resfriamento lento (a) e têmpera ao ar (b).

calcinação da mistura de pós de partida (óxidos de bismuto, chumbo e cobre e carbonatos de estrôncio e cálcio) a 800°C ao ar, uma primeira etapa de sinterização é realizada a 855°C durante 168 h em atmosfera de oxigênio. Este tratamento térmico tem o efeito de eliminar restos de carbono ainda presentes após a calcinação e promover a formação de fase 2212. A segunda etapa é realizada a 855°C / 168 h ac ar. Após as duas etapas de sinterização, amostras exibiram saturação do sinal diamagnético em 60%. As fases não supercondutoras presentes após o primeiro tratamento térmico contém cálcio, cobre e oxigênio e reagem com a fase 2212 formando a fase 2223 durante a segunda etapa de sinterização, pela introdução desses íons na estrutura da fase 2212. A redução da pressão parcial de oxigênio parece contribuir para a formação de uma estrutura de defeitos similar à existente nas proximidades do ponto de fusão, aumentando a mobilidade iônica e acelerando a velocidade da reação [60].

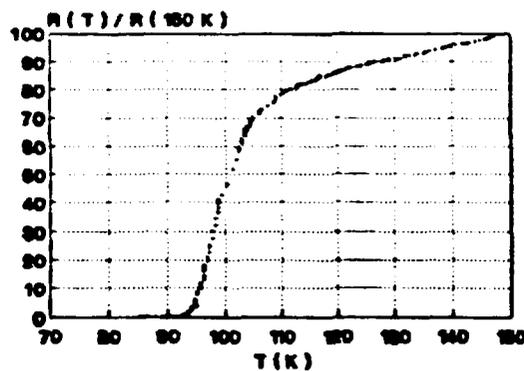
Foram então preparadas amostras partindo-se da composição $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,90}\text{Cu}_{3,06}\text{O}_y$ e sinterizadas em duas etapas, como descrito anteriormente. A primeira etapa de sinterização promove a formação de uma parcela de fase 2223, no entanto, a maior parte do material supercondutor ainda não é característico dessa fase. Na figura 28 são apresentados os gráficos de resistência elétrica em função da temperatura absoluta para amostras com essa composição nominal, sinterizadas em três diferentes procedimentos:

- 1) 855°C durante 168 h em atmosfera de oxigênio;
- 2) 855°C durante 168 h ao ar;
- 3) 855°C durante 168 h em atmosfera de oxigênio, seguida de mais 168h ao ar na mesma temperatura.

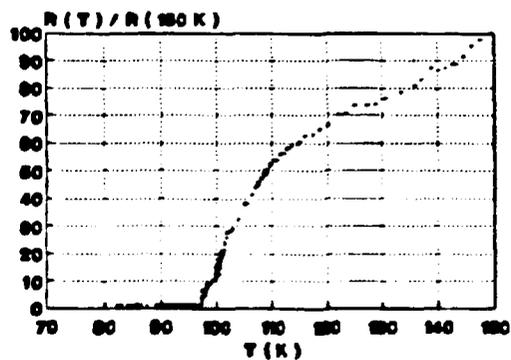
Após a primeira etapa de sinterização, resistência nula é atingida a 97 K. O mesmo processo realizado ac ar fornece cerâmicas com T_{90} a 93 K. Com a redução da pressão parcial



$O_2 + ar$



ar



O_2

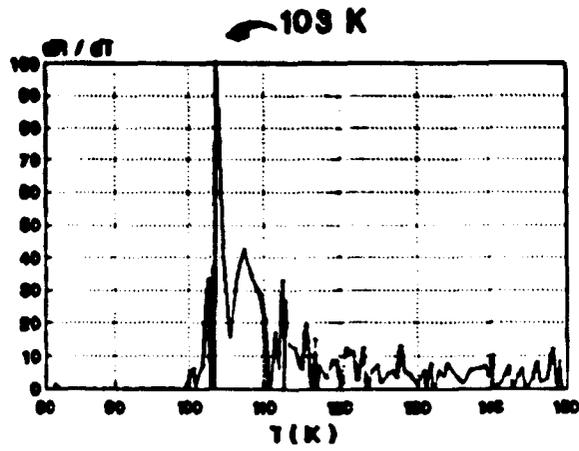
Fig.28 - Dependência da resistência elétrica com a temperatura absoluta para amostras de composição nominal $Bi_{1,84}Pb_{0,34}Sr_{2,03}Ca_{1,90}Cu_{3,06}O_y$ sinterizadas em diferentes atmosferas.

de oxigênio para 0,21 na segunda etapa de sinterização e a manutenção da temperatura do primeiro tratamento (855°C), obtém-se uma transição estreita para o estado supercondutor com a temperatura de resistência elétrica nula aumentando para 102 K. Na figura 29 são apresentados gráficos da dependência da derivada da resistência elétrica com a temperatura absoluta para esse conjunto de amostras. A temperatura característica da fase 2223 aumenta de 100,5 K para 103 K do primeiro para o segundo tratamento térmico.

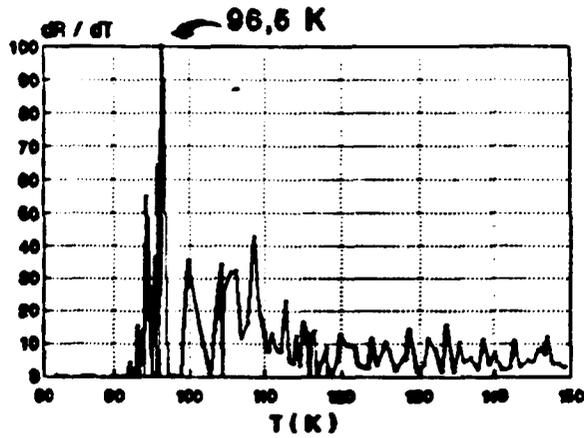
Medidas de difração de raios-X dessas cerâmicas (figura 30) mostram que após a primeira etapa de sinterização em oxigênio, a cerâmica apresenta linhas mais intensas correspondentes às fases 2212 e 2223, relativamente à cerâmica submetida ao mesmo processo ao ar. Após a segunda etapa de sinterização, a cerâmica é caracterizada por grande teor de fase 2223, sendo esta praticamente a única fase presente. Para todas as cerâmicas desse conjunto nota-se a presença de uma linha de difração não identificada para $2\theta \approx 9^\circ$.

Na figura 31 são apresentados os resultados de medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura absoluta para esse conjunto de amostras. Para a cerâmica sinterizada ao ar, a amplitude do sinal diamagnético é de -3,7 , enquanto que para a cerâmica sinterizada em oxigênio a amplitude do sinal é de -4,4. Após a segunda etapa de sinterização, há saturação do sinal diamagnético ex aproximadamente -5,9 , que corresponde a um aumento de 34% na amplitude do sinal do primeiro para o segundo tratamento térmico, decorrente da formação de fase 2223.

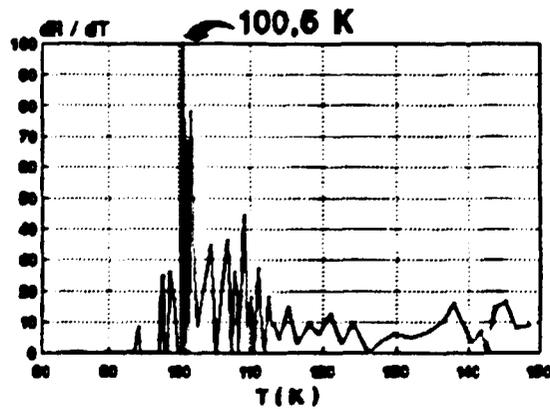
Medidas de densidade aparente mostram uma diminuição de densidade geométrica da primeira para a segunda etapa de



$O_2 + ar$



ar



O_2

Fig.29 - Dependência da derivada da resistência elétrica com a temperatura absoluta para amostras de composição nominal $Bi_{1,84}Pb_{0,34}Sr_{2,03}Ca_{1,90}Cu_{3,06}O_y$ sinterizadas em diferentes atmosferas.

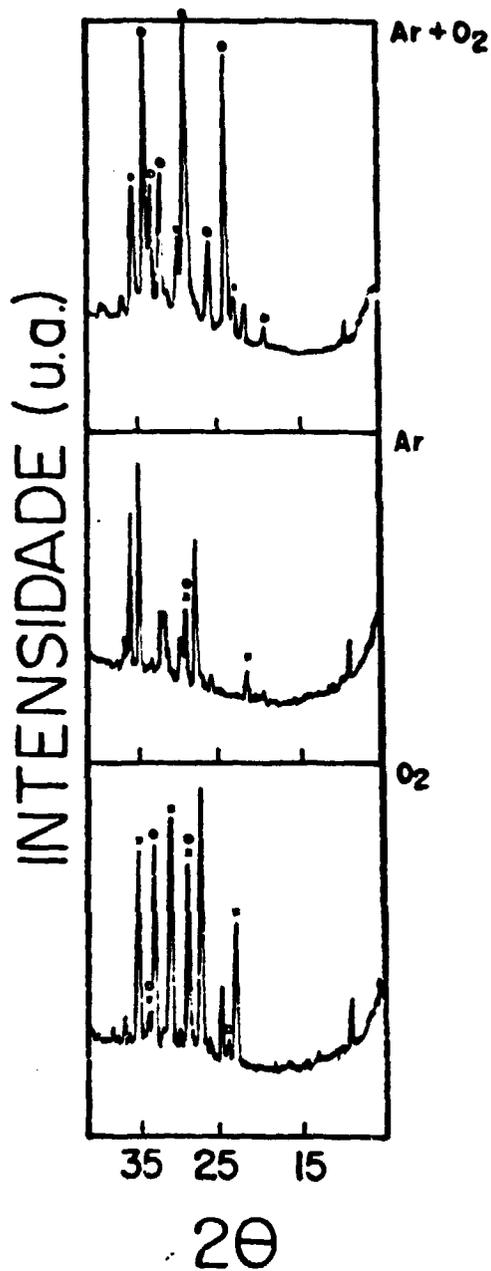
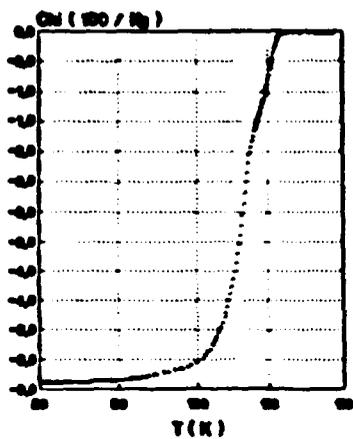
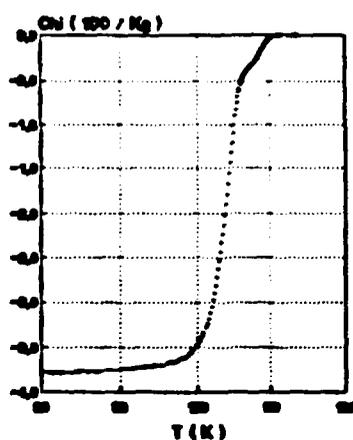


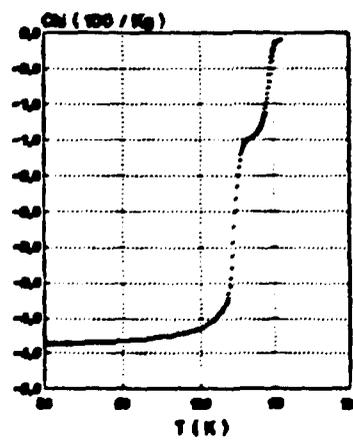
Fig.30 - Difratoqramas de raios-X de cerâmicas supercondutoras de $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,90}\text{Cu}_{3,06}\text{O}$, sinterizadas em diferentes atmosferas (o 2223. x 2212).



O₂ + ar



ar



O₂

Fig.31 - Susceptibilidade magnética em função da temperatura absoluta de amostras de composição nominal $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,90}\text{Cu}_{3,06}\text{O}$, sinterizadas em diferentes atmosferas.

sinterização, ocasionada pelo aumento da porosidade da amostra. Após a segunda etapa de sinterização, encontrou-se o menor valor de densidade geométrica ($2,75 \text{ g/cm}^3$), e o maior valor de densidade hidrostática ($5,67 \pm 0,09 \text{ g/cm}^3$ ou 93% da densidade teórica da fase 2223), que corresponde a um volume de poros abertos de 50% do volume aparente.

IV. CONCLUSÕES

EFEITO DA SUBSTITUIÇÃO PARCIAL DE BISMUTO POR CHUMBO

A substituição parcial de bismuto por chumbo em cerâmicas supercondutoras do tipo Bi-Sr-Ca-Cu-O otimiza as propriedades supercondutoras do composto até o limite de solubilidade do chumbo ($x = 0,3$ para a composição nominal $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$). A composição de partida $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$ fornece os melhores resultados em termos da produção de fase 2223 e $T_{R=0} = 92$ K. A partir de $x = 0,4$, fases não supercondutoras são formadas e para $x \geq 0,5$ o composto perde suas propriedades supercondutoras.

EFEITO DO TEMPO DE SINTERIZAÇÃO

Em cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_{1,7}\text{Pb}_{0,3}\text{Sr}_{2,0}\text{Ca}_{2,0}\text{Cu}_{3,0}\text{O}_y$, o aumento do tempo de sinterização favorece a formação de fase 2223. Com 168 h há a saturação dos valores de temperatura de resistência elétrica nula, temperatura crítica e amplitude do sinal diamagnético. De 168 h até 240 h observa-se a formação de uma pequena parcela de fase 2223. A temperatura de resistência elétrica nula aumenta de 88 K para 98 K com o aumento do tempo de sinterização de 48 h para 168 h. A fase 2212 não é detectada com 48 h de sinterização. Há a formação de uma fase com temperatura crítica que varia entre 80 K e 108 K, cujo sinal diamagnético é medido. A velocidade da reação de formação da fase 2223 é menor em cerâmicas de composição nominal $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. A temperatura de resistência elétrica nula apresenta valores próximos de 80 K para tempos de sinterização de até 240 h.

EFEITO DA ATMOSFERA DE SINTERIZAÇÃO

Um tratamento térmico a 855°C em duas etapas, sendo a primeira em atmosfera de oxigênio e a segunda ao ar, favorece a formação de grandes quantidades de fase 2223 em cerâmicas de composição $\text{Bi}_{1,84}\text{Pb}_{0,34}\text{Sr}_{2,03}\text{Ca}_{1,90}\text{Cu}_{3,06}\text{O}_y$. Resistência elétrica nula é medida a 102 K com saturação do sinal diamagnético em aproximadamente 60%. Esse roteiro de preparação de amostras supercondutoras à base de bismuto é o que fornece os melhores resultados em termos de quantidade de fase 2223, temperatura de resistência elétrica nula e amplitude de sinal diamagnético.

Além disso, têmpera ao ar pós-sinterização favorece as propriedades supercondutoras do composto, enquanto que resfriamento lento promove a reação de retransformação da fase 2223 para fase 2212.

REFERÊNCIAS

- [1] E.D.Zanotto,
"ABC da cerâmica avançada", publicação distribuída durante o 33º Congresso Brasileiro de Cerâmica, (1989).
- [2] C.Kittel,
"Introdução à Física do Estado Sólido", Guanabara Dois, (1976).
- [3] H.Träuble e U.Essmann,
"Flux-line arrangement in superconductors as revealed by direct observation"
J.Appl.Phys. 39, (1968) 4052.
- [4] M.R.Beasley e T.H.Geballe,
"Superconducting materials"
Phys.Today 37, 10 (1984) 60.
- [5] J.G.Bednorz e K.A.Müller,
"Possible high- T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system"
Z.Phys. 64, (1986) 189.
- [6] J.G.Bednorz e K.A.Müller,
"Perovskite-type oxides - the new approach to high- T_c superconductivity"
Rev.Mod.Phys. 60, 3 (1988) 585.
- [7] T.Schneider e E.Stoll,
"Metallic hydrogen in high temperature superconductivity"
Physica 55, (1971) 702.

- [8] J.F.Schooley, M.P.R.Frederikse, W.R.Hosler e
E.R.Pfeiffer,
"Superconductive properties of ceramic mixed titanates"
Phys.Rev. 152, 2 (1967) 301.
- [9] D.C.Johnston, H.Prakash, W.H.Zachariaesen e
R.Viswanathan,
"High temperature superconductivity in the Li-Ti-O
ternary system "
Mat.Res.Bull. 2, (1973) 777.
- [10] A.W.Sleight, J.L.Gillson e P.E.Bierstedt,
"High-temperature superconductivity in the $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$
system"
Solid State Commun. 17, 1 (1975) 27.
- [11] K.H.Hock, H.Nickisch e H.Thomas,
"Jahn-Teller effect in itinerant electron systems: the
Jahn-Teller polaron"
Helv.Phys.Acta 56, (1983) 237.
- [12] H.Takagi, S.Uchida, K.Kitazawa e S.Tanaka,
"High- T_c superconductivity of La-Ba-Cu oxides -
specification of the superconducting phase"
Jpn.J.Appl.Phys. 26, 2 (1987) L123.
- [13] M.K.Wu, J.R.Ashburn, C.J.Torng, P.H.Hor, R.L.Meng,
L.Gao, Z.H.Huang, Y.Q.Wang e C.W.Chu,
"Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase
Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure"
Phys.Rev.Lett. 58, 9 (1987) 908.

- [14] H.Maeda, Y.Tanaka, M.Fukutani e T.Asano,
"A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth
element"
Jpn.J.Appl.Phys. **27**, 2 (1988) L209.
- [15] Z.Z.Sheng e A.M.Hermann,
"Bulk superconductivity at 120 K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O
system"
Nature **332**, (1988) 138.
- [16] R.M.Hazen,
"Perovskites"
Scientific American, 06 (1988) 52.
- [17] J.B.Torrance e S.S.P.Parkin,
"High-temperature superconductivity: major progress in
new materials"
Phys.Today **42**, 1 (1989) S22.
- [18] M.R.Beasley,
"Advances in the fabrication of high-temperature
superconductors"
Phys.Today **42**, 1 (1989) S23.
- [19] P.M.Grant,
"High-temperature superconductivity: four years since
Bednorz and Müller"
Adv.Mater. **2**, 5 (1990) 232.
- [20] L.Pierre, J.Schneck, D.Morin, J.C.Tolédano, J.Primot,
C.Daguet, H.Savary,
"Role of lead substitution in the production of 110 K
superconducting single-phase Bi-Sr-Ca-Cu-O ceramics"
J.Appl.Phys. **68**, 5 (1990) 2296.

- [21] P.Vasek, P.Svoboda, O.Sarckova, D.Sykorova,
 "Destruction of the superconductivity in
 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{SrCaCuO}$ ceramics due to the reaction with
 water"
 Solid State Commun. 71, 5 (1989) 403.
- [22] in High-Tc Update 4, 19 (1990).
- [23] in High-Tc Update 4, 20 (1990).
- [24] in High-Tc Update 4, 23 (1990).
- [25] R.Yoshizaki, H.Ikeda, K.Yoshikawa, N.Tomita
 "Properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors
 prepared by a hot-press method"
 Jpn.J.Appl.Phys. 29, 5 (1990) L753.
- [26] Y.Inoue, M.Hasegawa, Y.Shichi, F.Munakata,
 M.Yamanaka, S.Hiyama, O.Nittono,
 "Characterization of (Bi-Pb)-Sr-Ca-Cu-O system by
 analytical electron microscopy"
 J.Mater.Res. 5, 4 (1990), 737.
- [27] Z.Xu, P.D.Han, L.Chang, A.Asthana, D.A.Payne,
 "Electron microscopy studies of high- T_c phase
 development in melt-quenched Bi-Ca-Sr-Cu oxides"
 J.Mater.Res. 5, 1 (1990) 39.
- [28] J.Akimitsu, A.Yamazaki, H.Sawa e H.Fujiki,
 "Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system"
 Jpn.J.Appl.Phys. 26, 12 (1987) L2080.

- [29] C.Michel, M.Hervieu, M.M.Borel, A.Grandin, F.Deslandes,
J.Provost e B.Raveau,
"Superconductivity in the Bi-Sr-Cu-O system"
Z.Phys. 68, 4 (1987) 421.
- [30] A.Ono,
"Synthesis of the 107 K superconducting phase in the
Bi-Sr-Ca-Cu-O system"
Jpn.J.Appl.Phys. 27, 7 (1988) L1213.
- [31] K.Aota, H.Hattori, T.Hatano, K.Nakamura e K.Ogawa,
"Growth of the 2223 phase in leaded Bi-Sr-Ca-Cu oxide
under reduced oxygen partial pressure"
Jpn.J.Appl.Phys. 28, 12 (1989) L2196.
- [32] W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann,
"Introduction to ceramics", John Wiley & Sons, NY,
(1976).
- [33] R.Escudero, E.Chavira e D.R.Jara,
"Isolation of the 110 K superconducting phase of
Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O compounds"
Appl.Phys.Lett. 54, 16 (1989) 1576.
- [34] R.J.Cava, B.Batlogg, S.A.Sunshine, T.Siegrist,
R.M.Fleming, R.Rabe, L.F.Schneemeyer, D.W.Murphy,
R.B.van Dover, P.K.Gallagher, S.H.Glarum, S.Nakahara,
R.C.Farrow, J.J.Krajewski, S.M.Zahurak, J.V.Waszczak,
J.H.Marshall, P.Marsh, L.W.Rupp Jr., W.F.Peck e
E.A.Rietman,
"Studies of oxygen-deficient $Ba_2YCu_3O_{7-\delta}$ and
superconductivity Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O"
Physica C, 153-155 (1988) 560.

- [35] M.Takano, J.Takada, K.Oda, H.Kitaguchi, Y.Miura,
Y.Ikeda, Y.Tonii e H.Masaki,
"High- T_c phase promoted and stabilized in the
Bi,Pb-Sr-Ca-Cu-O system"
Jpn.J.Appl.Phys. 27, 6 (1988) L1041.
- [36] A.Oota, K.Ohba, A.Ishida, H.Noji, A.Kirihigashi,
K.Iwasaki e H.Kuwajima,
"Single (2223) phase and transport current path in
Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O"
Jpn.J.Appl.Phys. 29, 2 (1990) L262.
- [37] C.J.Kim, H.G.Lee, D.Y.Won,
"Expansion of BiSrCaCuO pellets"
Mater.Sci.Eng., B3 (1989) 501.
- [38] J.L.Tallon, R.G.Buckley, P.W.Gilberd, M.R.Presland,
I.W.M.Brown, M.E.Bowden, L.A.Christian e R.Goguel,
"High- T_c superconducting phases in the series
 $Bi_{2,1}(Ca,Sr)_{n-1}Cu_nO_{2n+3}$ "
Nature 333, 12 (1988) 153.
- [39] Y.Gao, P.Lee, P.Coppens, M.A.Subramanian e A.W.Sleight,
"The incommensurate modulation of the 2212 Bi-Sr-Ca-Cu-O
superconductor"
Science 241, 4868 (1988) 954.
- [40] G.Jasiolek, J.Gorecka, J.Majewski, S.Yuan, S.Jin e
R.Liang,
"X-ray characterization of the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramic"
Superconductor Sci.Technol. 3, 4 (1990) 194.
- [41] W.J.Duffin,
"Electricity and Magnetism", John Wiley and Sons,
(1973).

- [42] E.M.Purcell,
 "Curso de Física de Berkeley v.2", Editora Edgard
 Blücher, (1973).
- [43] M.T.A.Orlando, E.P.Maldonado, L.G.Martinez, L.Gomes,
 S.P.Morato,
 "Probe for ac magnetic susceptibility in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ "
 Proc. of ICTPS'90, Rio de Janeiro, (1990).
- [44] W.Nanlin, T.Mingqiu, W.Jinsong, X.Zhuan, S.Jian,
 X.Shengli, Z.Qiriu,
 "Effect of heat treatment on the superconductivity of
 110 K single phase in the Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O system"
 J.Mater.Sci.Lett. 10, (1991) 214.
- [45] W.Pelster,
 "Accurate, automated measurement of superconductor
 material resistance"
 Research and development 30, 6 (1988) 80.
- [46] V.V.Gridin, T.W.Krause, W.R.Datars,
 "The shape of the resistive transition in the
 superconducting $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ "
 J.Phys.:Condens.Matter 2, (1990) 8755.
- [47] R.Muccillo, E.N.S.Muccillo, L.Gomes, S.P.Morato,
 "Medidas de resistividade elétrica em cerâmicas
 supercondutoras"
 Anais do 32^o Congresso Brasileiro de Cerâmica,
 (1988) 170.

- [48] S.M.Green, Y.Nei, A.E.Manzi, H.L.Luo, R.Ramesh,
G.Thomas,
"Effects of compositional variations on the properties
of superconducting $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ "
J.Appl.Phys. 66, 2 (1989) 728.
- [49] Y.Hayashi, H.Kogure, Y.Gondo,
"Growth of the high- T_c phase in the Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O
superconducting oxide system"
Jpn.J.Appl.Phys. 28, 12 (1989) L2182.
- [50] A.Oota, A.Kirihigashi, Y.Sasaki, K.Ohba,
"The effect of Pb addition on superconductivity in
Bi-Sr-Ca-Cu-O"
Jpn.J.Appl.Phys. 27, 12 (1988) L2289.
- [51] T.Uzumaki, K.Yamanaka, N.Kanehara, K.Niwa,
"The effect of Ca_2PbO_4 addition on superconductivity in a
Bi-Sr-Cu-O system"
Jpn.J.Appl.Phys. 28, 1 (1989) L75.
- [52] C.K.Rhee, C.J.Kim, H.G.Lee, I.H.Kuk, J.M.Lee, I.S.Chang,
C.S.Rim, P.S.Han, S.I.Pyun, D.Y.Won,
"Effects of Pb content on the formation of the high- T_c
phase in the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system"
Jpn.J.Appl.Phys. 28, 7 (1989) L1137.
- [53] Y.Huang, W.Wang, S.Wu, C.Shei, W.Hurng, W.Lee e P.Wu,
"Formation of the liquid phase in the system
Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O"
J.Am.Ceram.Soc. 73, 11 (1990) 3507.

- [54] B.W.Statt, Z.Wang, M.J.G.Lee, J.V.Yakhni e P.C.de Camargo,
 "Stabilizing the high- T_c superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_2\text{O}_{10-x}$ by Pb substitution"
 Physica C 156, (1988) 251.
- [55] M.Shiloh, I.Wood, M.Brown, F.Beech, I.W.Boyd,
 "Formation of $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{PbO}_4$ in Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O"
 J.Appl.Phys. 68, 5 (1990) 2304.
- [56] S.M.Green, C.Jiang, Y.Mei, H.L.Luo e C.Politis,
 "Zero resistance at 107 K in the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu oxide system"
 Phys.Rev.B 38, 7 (1988) 5016.
- [57] A.K.Sarkar, I.Maartense, B.Kumar, T.L.Peterson,
 "Effect of sintering temperature on the superconductive properties of Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O ceramics"
 Supercond.Sci.Technol. 3, (1990) 199.
- [58] in High-Tc Update 5, 6 (1991).
- [59] U.Endo, S.Koyama, T.Kawai,
 "Composition dependence on the superconducting properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O"
 Jpn.J.Appl.Phys. 28, 2 (1989) L190.
- [60] R.Job, M.Rosenberg, H.Bach,
 "Synthesis and superconducting properties of Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O ceramics"
 Proc. of ICMC'90 "Topical Conference on High-Temperature Superconductors Materials Aspects",
 Garmisch-Partenkirchen, Alemanha, (1990).