

BR8920803

ISSN 0101-3084



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS DO TIPO Bi-Sr-Ca-Cu-O

**Heginaldo Muccillo, Eliana Navarro dos S. Muccillo, José Carlos Bressiani,
Laércio Gomes e Spero Penha Morato**

PUBLICAÇÃO IPEN 247

FEVEREIRO/1989

SÃO PAULO

CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS DO TIPO Bi-Sr-Ca-Cu-O

**Reginaldo Muccillo Eliana Navarro dos S. Muccillo, José Carlos Bressiani,
Laércio Gomes e Spero Penha Morato**

DEPARTAMENTO DE METALURGIA NUCLEAR

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B23.10

B23.20

**BISMUTH OXIDES
CALCIUM OXIDES
CERAMICS
COPPER OXIDES
MEISSNER-OCHSENFELD EFFECT
STRONTIUM OXIDES
SUPERCONDUCTIVITY**

IPEN - Doc - 3235

Publicação aprovada pela CNEN em 19/12/88.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS DO TIPO Bi-Sr-Ca-Cu-O

R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, J.C. Bressiani, L.Gomes
e S.P. Morato

RESUMO

Foram preparadas cerâmicas do tipo $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ que apresentam uma fase supercondutora a 107K, determinada por meio de efeito Meissner. A presença dessa mesma fase foi também determinada nas composições $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ e $\text{Bi}_{3,6}\text{Sr}_{2,7}\text{Ca}_{2,7}\text{Cu}_4\text{O}_x$.

Bi-Sr-Ca-Cu-O SUPERCONDUCTING CERAMICS

ABSTRACT

$\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ ceramic samples with a superconducting phase at 107K have been synthesized. The critical temperature has been determined by Meissner effect measurements. That same 107K phase has also been detected in the following compounds: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\text{Bi}_{3.6}\text{Sr}_{2.7}\text{Ca}_{2.7}\text{Cu}_4\text{O}_x$.

I - INTRODUÇÃO

Em fevereiro de 1988 foi anunciada a descoberta de um material cerâmico sintetizado a partir de óxidos de bismuto, de estrôncio, de cálcio e de cobre com temperatura de transição do estado normal para o estado supercondutor de 105 K [1]. Esse valor é pelo menos 10 graus maior que o medido para a cerâmica supercondutora $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ [2], que foi o primeiro material supercondutor com temperatura crítica maior que a temperatura de liquefação do nitrogênio. Essa nova cerâmica à base de bismuto teve como composição de partida $\text{Bi}_2\text{SrCaCu}_2\text{O}_x$, não apresentando, portanto, elemento de terra rara. A amostra cerâmica foi obtida por meio das seguintes etapas: a) calcinação dos óxidos de bismuto e de cobre com carbonatos de estrôncio e de cálcio a 800°C - 870°C por cinco horas, b) trituração e compactação a 2 ton/cm², c) sinterização ao ar ou em atmosfera de oxigênio a 870°C com esfriamento lento até a temperatura ambiente. Esse trabalho evidencia que um parâmetro importante para a obtenção da fase supercondutora, que se inicia a 120 K, é a temperatura de sinterização [1]. Na mesma época foi anunciada, por outro grupo de pesquisadores, uma outra composição para cerâmica supercondutora sem elemento de terra rara, também à base de bismuto: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ [3]. Nesse caso, foram testadas por volta de 300 diferentes composições do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O por meio das reações de Bi_2O_3 , CaCO_3 , $\text{SrO/Sr}(\text{NO}_3)_2$ e CuO em várias proporções a 700°C - 900°C ao ar durante 12-36 horas. Foram observadas exclusões de campo magnético na faixa 85 K - 95 K em muitas das amostras, mas nunca em amostras preparadas a 700°C .

Neste trabalho, são apresentados os resultados obtidos na preparação de cerâmicas supercondutoras do sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O e os resultados de medidas de efeito Meissner. São também apresentados resultados preliminares de caracterização por meio de difração de raios-X e de resistividade elétrica.

II - EXPERIMENTAL

Preparação de amostras

As amostras foram preparadas a partir dos seguintes reagentes PA: óxido de bismuto, carbonato de estrôncio, carbonato de cálcio e óxido de cobre. Vamos designar as amostras do tipo $\text{Bi}_a\text{Sr}_b\text{Ca}_c\text{Cu}_d\text{O}_e$ simplesmente por amostras a-b-c-d. Assim sendo, a amostra preparada segundo a composição $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ será designada (1-1-1-2). Foram, então, preparadas amostras de composição inicial (1-1-1-2), (3,6-2,7-2,7-4), (2-2-2-3), (2-3-3-2), (3,8-2,6-2,6-4), (2-3-3-2) e (2-1,5-1,5-2). Conforme veremos adiante, somente as três primeiras apresentaram o efeito supercondutor. A preparação das amostras seguiu o seguinte roteiro:

- secagem a 100°C dos produtos de partida (óxido de bismuto e de cobre, carbonatos de estrôncio e de cálcio);
- pesagem para as várias composições, seguida de mistura e moagem;
- calcinação a 820°C por 16 h, seguida de moagem;
- calcinação a 790°C por 6 h, seguida de moagem;
- compactação uniaxial a $1,5 \text{ ton/cm}^2$;
- sinterização a 875°C por 16 h.

Difratometria de raios-X

Todas as amostras foram submetidas a análise por difratometria de raios-X. Alíquotas dos pós calcinados foram também analisadas afim de se verificar a presença de carbonatos de estrôncio e/ou de cálcio antes da sinterização.

Efeito Meissner

Foi projetada e construída uma ponta de prova simplificada consistindo de três bobinas em forma de T, embutidas em uma blindagem magnética [4]. Um desenho esquemático desse dispositivo é mostrado na Fig.1. A bobina vertical é o indutor que produz um campo magnético ac, cujas linhas de fluxo penetram duas outras bobinas idênticas, gerando dois sinais que são injetados em um amplificador lock-in. Quando a amostra, colocada dentro da bobina A, se torna supercondutora, o fluxo magnético é expulso, diminuindo o sinal induzido nessa bobina. Consequentemente, a diferença de sinal $V_A - V_B$ desvia-se de zero (nível de referência do estado não-magnético) quando a amostra está num estado magnético específico. A dependência desse efeito com a temperatura, monitorada por meio de um termopar tipo T acoplado à amostra com tinta prata, foi medida durante o aquecimento lento da amostra a partir da temperatura do nitrogênio líquido.

Resistividade elétrica

Testes preliminares de medidas de resistividade elétrica foram feitos com um miliohmímetro HP modelo 4328A pelo método dc das quatro pontas de prova. Eletrodos de prata condutora Degussa 200 foram depositados nas amostras. A variação de temperatura da amostra na faixa de temperaturas entre 77 K e 300 K foi feita por meio da imersão em nitrogênio líquido de um dedo frio de cobre acoplado à amostra cerâmica [5].

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O roteiro experimental para a preparação de amostras mostrou-se efetivo apenas para as composições iniciais dos tipos (1-1-1-2) (3,6-2,7-2,7-4) e (2-2-2-3). As demais composições não apresentaram exclusão de fluxo magnético quando colocadas à temperatura do nitrogênio líquido.

.4.

A análise por difratometria de raios-X dos pós depois da segunda calcinação pré-compactação mostrou ainda a presença de resíduos de carbonatos, evidenciando que os tratamentos térmicos de calcinação tem que ser aprimorados para a transformação completa dos carbonatos em óxidos. A análise dos difratogramas de raios-X das pastilhas sinterizadas com composição inicial do tipo (1-1-1-2) mostraram a presença das fases supercondutoras com T_c de 80 K e de 107 K [6]. As intensidades das raias de difração correspondentes à fase de $T_c = 80$ K foram sempre maiores que as correspondentes à fase de 107 K, indicando que essa se apresenta em menor quantidade. Todas as amostras apresentaram composição multifásica.

Na figura 2 é mostrado o resultado das medidas de efeito Meissner para a amostra de composição nominal (1-1-1-2). Em 107 K torna-se evidente o desvio do zero do sinal do lock-in, com o início da exclusão do fluxo de campo magnético. Para comparação, foi colocado na mesma figura o resultado de medidas de efeito Meissner para uma amostra de $YBa_2Cu_3O_x$ (1-2-3), que é uma cerâmica supercondutora com temperatura de transição do estado normal para o estado supercondutor de aproximadamente 90 K. Para ambas as curvas os valores obtidos no lock-in foram normalizados para massa unitária da amostra. Isso permite concluir também que o conteúdo de fase supercondutora na amostra (1-2-3) é pelo menos três vezes maior que o da fase supercondutora na amostra (1-1-1-2), considerando-se somente as fases com T_c acima da temperatura do nitrogênio líquido.

Resultados preliminares de medidas de resistividade elétrica dc pelo método das quatro pontas de prova não permitiram detectar fases supercondutoras entre a temperatura do nitrogênio líquido e a temperatura ambiente. Esse resultado mostra que as amostras cerâmicas à base de bismuto que apresentam o efeito Meissner tem as fases supercondutoras de alto T_c não interconectadas, isto é, as fases estão presen-

tes mas ilhadas no interior da amostra, impedindo a passagem de portadores de carga de um eletrodo a outro.

IV - CONCLUSÕES

Foram preparadas amostras cerâmicas supercondutoras sem elementos de terras raras, do tipo Bi-Sr-Ca-Cu-O, com temperatura de transição entre o estado normal e o estado supercondutor de 107 K determinada por meio de medidas de efeito Meissner. Foi elaborado um processamento cerâmico que permitiu a obtenção dessa fase supercondutora em amostras com as seguintes composições iniciais: $\text{Bi}_1\text{Sr}_1\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ e $\text{Bi}_{3,6}\text{Sr}_{2,7}\text{Ca}_{2,7}\text{Cu}_4\text{O}_x$.

As fases supercondutoras foram identificadas por meio de medidas de difração de raios-X, obtendo-se concordância com os resultados já publicados [6]. As amostras cerâmicas que apresentaram a fase de 107 K não apresentaram queda no valor da resistividade elétrica a essa temperatura devido à inexistência de interconexão entre essas fases supercondutoras nas amostras multifásicas. Estão em andamento experimentos modificando o processamento cerâmico afim de conseguir aumentar o teor da fase de 107 K relativamente ao teor das outras fases supercondutoras. Prossegue também a montagem experimental para a obtenção de monocristais supercondutores à base de bismuto.

Agradecimento: aos bolsistas e técnicos de laboratório pela inestimável ajuda na preparação de amostras.

REFERÊNCIAS

- [1] MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTOMI, M.; ASANO, T. A new high- T_c oxide superconductor without a rare earth element. Jap. J. Appl. Phys., 27 (2): L209-L210, 1988.

- [2] WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P, H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C. W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. Phys. Rev. Lett. **58**(9):908-910, 1987.
- [3] SUBRAMANIAN, M. A.; TORRARDI, C. C.; CALABRESI, J. C.; GOPALAKRISHNAN, J.; MORRISSEY, K. J.; ASKEW, T. T.; CHOEDHRY, U.; SLEIGHT, A. W. A new high-temperature superconductor: $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$. Science, **239**(4893): 1015-1018, 1988.
- [4] GOMES, L.; VIEIRA, M. M. F.; BALDOCHI, S. L.; LIMA, N. S.; NOVAK, M. A.; VIEIRA, Jr. N. D.; MORATO, S. P.; BRAGA, A. J. P.; CESAR, C. L.; PENNA, A. F. S.; MENDES FILHO, J. Thermal diffusivity of superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. J. Appl. Phys., **63**(10):5044-5048, 1988.
- [5] MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S.; BRESSIANI, A. H. A.; BRESSIANI, J. C. Medidas de resistividade elétrica em cerâmicas supercondutoras. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA. Anais do 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Natal, R.N., 24-27 abril, 1988. v.1. p. 170-177.
- [6] KUWAHARA, K.; YAEGASHI, S.; KISHIO, K.; HASEGAWA, T.; KITAZAWA, K. Microstructural phase analysis of Bi-Sr-Ca-Cu-O systema with $T_C (P = 0) = 108\text{K}$ prepared by low temperature heat treatment. In: Latin-American Conf. on High Temperature Superconductivity - Rio de Janeiro, 5-6 Maio, 1988, (separata, 20 p.).

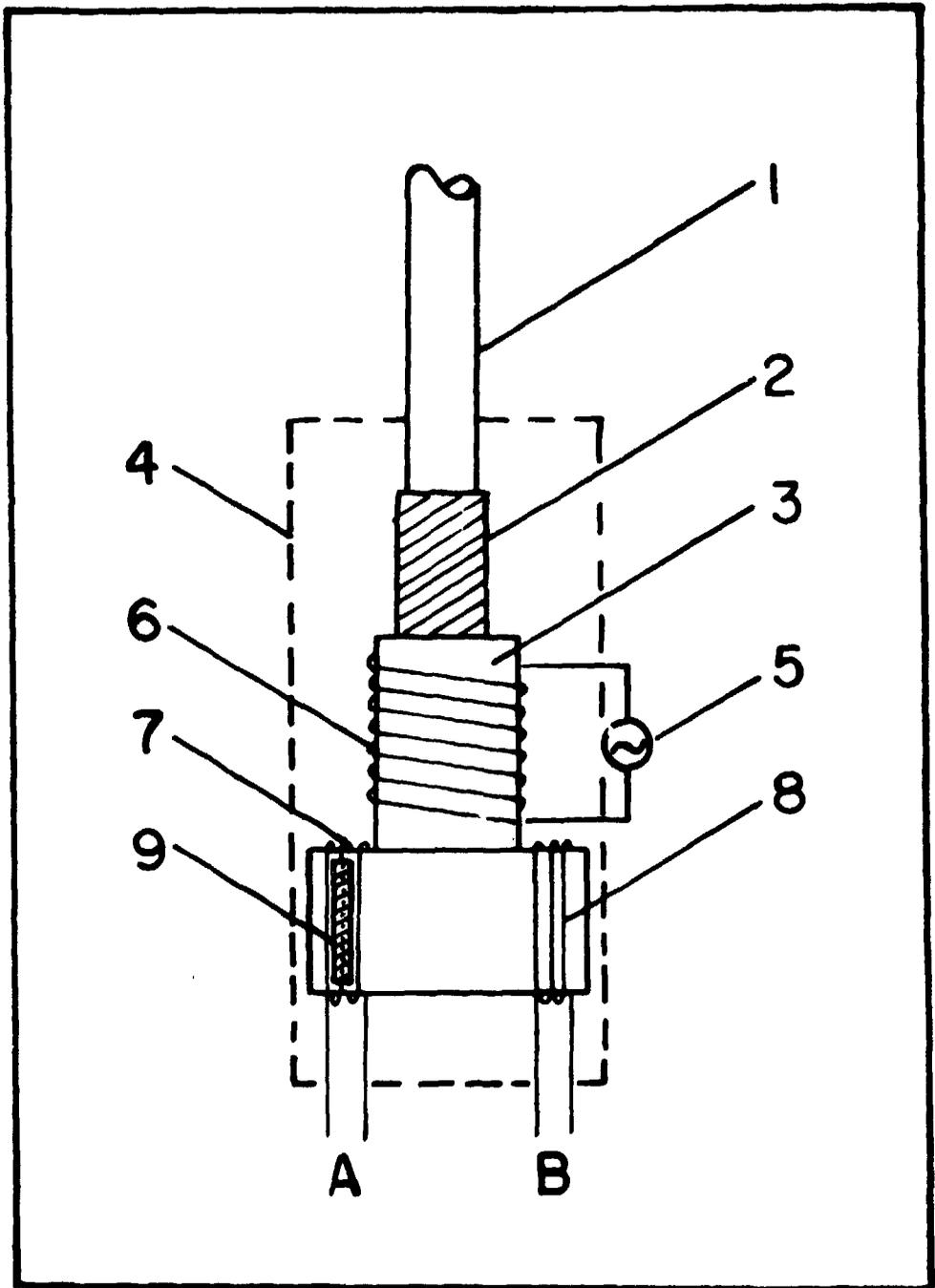


FIGURA 1: Dispositivo para medida de efeito Meissner; 1. âncora térmica de aço, 2. elemento de acoplamento e lástico, 3. armações T de nylon, 4. blindagem magnética, 5. gerador de frequências ac, 6. indutor, 7. e 8. sensores, 9. amostra.

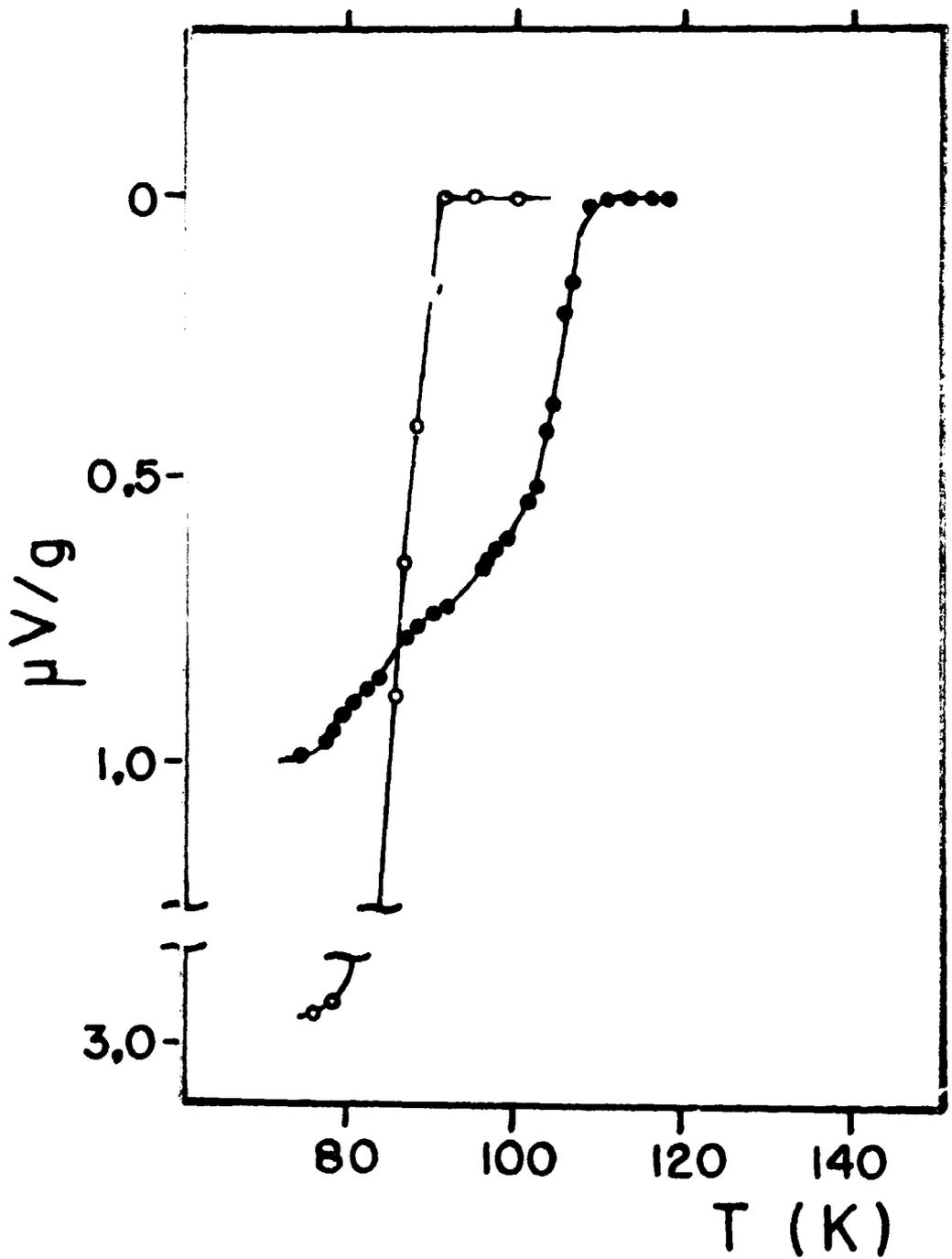


FIGURA 2: Medidas de efeito Meissner para amostra cerâmica supercondutora $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ (●) e para amostra $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (○).