

38^o

CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA

2º ENCONTRO DE MINERADORES E CONSUMIDORES

VOL. II

ANAIIS

UB/TIB Hannover 89
115 961 046



Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica
18 a 21 de junho de 1994 - Blumenau - SC

**CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA E ESTRUTURAL DE CERÂMICAS
SUPERCONDUTORAS BSCCO PREPARADAS COM CONTROLE
GRANULOMÉTRICO DOS PÓS PRECURSORES.**

C.CARVALHO¹, D.I.SANTOS², E.A.A.RUBO², M.A.AEGERTER³

1)DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS - UNESP - ILHA SOLTEIRA

2)DEPARTAMENTO DE FÍSICA - UNESP - BAURU

3)DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS - IQSC - USP 13560-970 - SÃO
CARLOS - CAIXA POSTAL 369

RESUMO

Apresentamos resultados do controle granulométrico do pó usado na fabricação de pastilhas supercondutoras de alta temperatura crítica T_c . O pó é obtido pelo método de co-precipitação de oxalatos dos elementos que constituem o sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O, segundo a composição nominal (2:2:2:3) e, após vários estágios de calcinação, os grãos de tamanhos 40-120 μ m são submetidos a uma separação de tamanho por peneiração. A caracterização elétrica e estrutural das pastilhas, foi feita usando a técnica de resistividade elétrica (método das quatro pontas DC), densidade de corrente, microscopia eletrônica de varredura, análise de energia dispersiva e difração de raios-X. As pastilhas feitas com grãos de dimensão média de 40 μ m apresentaram temperatura crítica $T_c \approx 110$ K, compatível com a fase (2:2:2:3) e, densidade de corrente elétrica da ordem de 50 A/cm² à 5K.

**ELECTRIC AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF BSCCO
SUPERCONDUCTOR CERAMIC PREPARED WITH GRANULOMETRIC
CONTROL OF PRECURSORS.**

ABSTRACT

Results are shown of grain control of powder used in the fabrication of high temperature superconductors (HTSC) pellets. The powder was obtained using co-precipitation of oxalates of the elements composing the Bi:Sr:Ca:Cu:O system, with nominal composition (2:2:2:3). After various calcinations the grains of sizes 40-120 μ m were separated using sieves of appropriate mesh. The electric and structural characterization of pellets was made using electrical resistivity technique (DC FOUR PROBE), transport current density, scanning electron microscopy (SEM) and, X-ray diffraction (XRD). The chemical composition was studied with energy dispersive X-ray microanalysis (EDX). The pellets made with grains having average diameter about 40 μ m show critical temperature $T_c \approx 110$ K, compatible with the phase (2:2:2:3) and current density about 50 A/cm² at 5K.

Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica 18 a 21 de junho de 1994 - Blumenau - SC

INTRODUÇÃO

Os materiais supercondutores de maneira geral têm apresentado uma evolução extremamente rápida desde as primeiras descobertas por Kamerling Onnes com o mercúrio à 4.2K [1].

Atualmente, existem materiais cerâmicos supercondutores que têm temperaturas críticas T_c que ultrapassam 110K como é o caso da fase (2:2:2:3) do sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O, entretanto, escolhemos esse material por suas vantagens com relação a baixa sensibilidade a umidade e toxicidade [2]. Sabemos que, os materiais supercondutores são de extrema importância para o desenvolvimento científico e tecnológico como pode ser visto em suas diversas áreas de aplicações [3], mas ainda, apresentam algumas restrições, tais como a temperatura de transição supercondutora e a densidade de corrente elétrica, que têm sido os alvos principais das pesquisas atuais [4].

Várias técnicas têm sido utilizadas na obtenção destes materiais, tais como reações de estado sólido (método convencional), reações em meios aquosos utilizando acetatos, nitratos e oxalatos [5,6,7]. As soluções em meio líquido tem apresentado resultados interessantes, pois as misturas são mais homogêneas e as partículas que a compoem são menores quando comparadas ao método convencional.

Neste trabalho, preparamos uma solução com acetatos e nitratos contendo os elementos bismuto, estrôncio, cálcio, cobre e chumbo que constituem o sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O, na estequiometria (2:2:2:3) e cuja temperatura crítica é 110K. Usando a técnica de co-precipitação de oxalatos [7,8], obtivemos um pó que foi submetido a vários estágios de calcinação. Apresentamos um estudo das características elétricas, estruturais e química de uma série de pastilhas supercondutoras fabricadas com este pó e cujos grãos foram selecionados na faixa 40-120 μ m, usando a técnica de peneiração.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Uma solução de ácido acético contendo quantias adequadas de acetatos de bismuto, cálcio, cobre e nitratos de estrôncio e chumbo (sistema (Bi,Pb):Sr:Ca:Cu) foi preparado com a estequiometria (1.6:0.4):2:2:3. Usando-se a técnica de co-precipitação de oxalatos obtivemos um pó que foi triturado num almofariz de ágata e submetido a vários estágios de calcinação sempre intercalado por triturações. O pó resultante foi peneirado usando-se peneiras com 4 diferentes malhas (mesh#120,200, 325 e 400). Uma pequena quantidade de cada pó resultante de cada peneiração foi usado na fabricação das pastilhas intituladas A, B, C e D (com dimensões abaixo de 37, 44, 74 e 117 μ m respectivamente), os pós foram prensados à frio numa prensa Schulz, aplicando-se 9 Ton. resultando pastilhas com diâmetro de aproximadamente 20 mm e espessura 1.0 mm.

As pastilhas foram sinterizadas à 840°C/100 h num forno EDG-1700°C, onde as taxas de aquecimento e resfriamento foram de 120°C/h e 300°C/h respectivamente.

As pastilhas foram divididas em várias partes para realizar as caracterizações estrutural elétrica e química. As caracterizações, estrutural e química foram feitas num microscópio eletrônico de varredura Zeiss DSM 960 que possui recursos para microanálise de energia dispersiva de raios-X (EDX); as fases cristalográficas foram identificadas usando um difratômetro de raios-X Rigaku RU-200B com filtro CuK α . As medidas de resistividade e densidade elétricas foram feitas usando o método das quatro pontas onde, os eletrodos foram fixados às amostras através de tinta prata condutora (Degussa). Uma fonte de corrente estável modelo 228A e um nanovôltemetro modelo 181, ambos da Keithley Instruments foram conectados a um microcomputador do tipo AT 286 para aquisição automática dos dados. As amostras foram resfriadas desde a temperatura ambiente até 4.2K mergulhando-as num reservatório de hélio líquido. O controle de temperatura foi feito através de um sensor criogênico Lake Shore DT470SD.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 1 mostra as curvas de resistividade em função da temperatura para as pastilhas A, B, C e D que foram submetidas a um tratamento térmico de 840°C durante 100 h. Notamos que existe uma ligeira diferença entre as temperaturas de início de transição supercondutora onde $T_{onset}^A \cong 120K$, $T_{onset}^B \cong 117K$, $T_{onset}^C \cong 115K$ e $T_{onset}^D \cong 112K$, mas todas elas possuem o mesmo $T_c \cong 105K$. A resistividade de cada pastilha

Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica
18 a 21 de junho de 1994 - Blumenau - SC

à temperatura ambiente mostra pequenas variações de 0.15 m Ω cm entre elas, devido a variações das dimensões das mesmas. Entretanto a resistividade e a temperatura crítica não foram influenciadas pela variação no tamanho de grãos usado na fabricação das pastilhas.

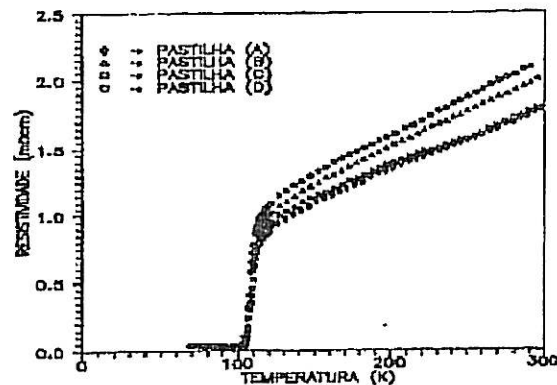


Figura 1. Resistividade em função da temperatura das pastilhas A, B, C e D submetidas à uma corrente de 1mA.

Na figura 2 mostramos os difratogramas das pastilhas. Segundo Matheis et al[9] temos uma maior porcentagem da fase (2234) em todas as pastilhas e uma mistura de outras fases. O pico à 4.5 indica a presença da fase (2223) com T_c 110K [2] que é compatível com os resultados da resistividade elétrica.

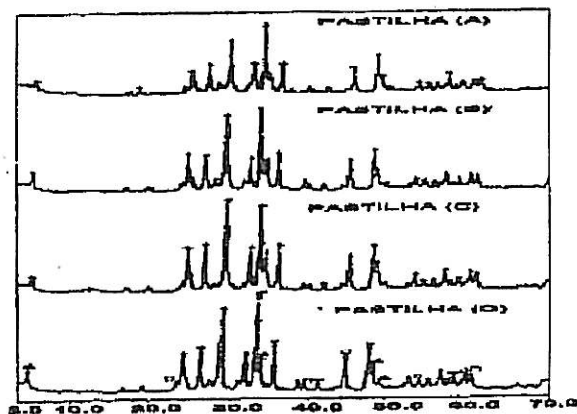


Figura 2. Difração de raios-X das pastilhas A, B, C e D com os picos das fases supercondutoras (2201)(∇), (2212)(○), (2223)(Δ) e (2234)(□) indexados segundo Matheis et al[9].

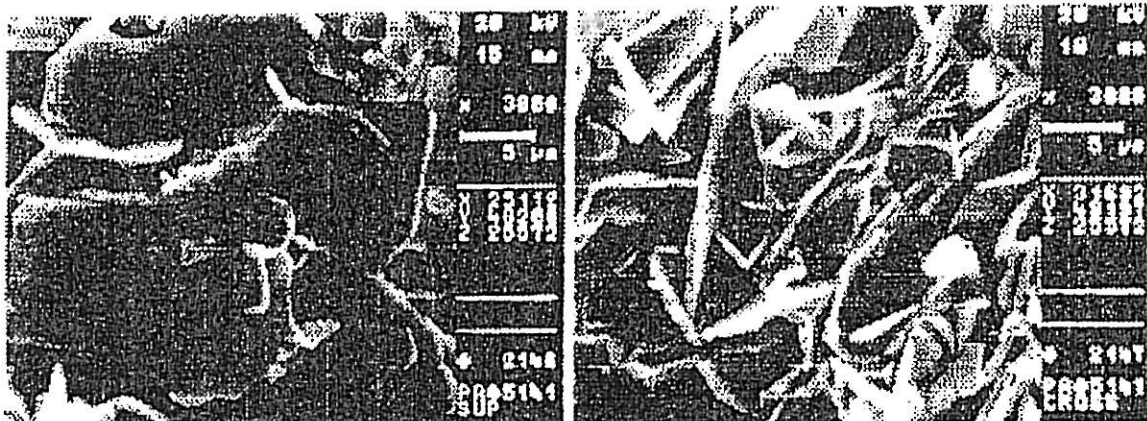
Anais do 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica
18 a 21 de junho de 1994 - Blumenau - SC

As análises realizadas no microscópio eletrônico (SEM/EDX) de grandes da superfície e de regiões de fratura de todas as pastilhas mostram a existência de algumas ilhas de material segregado e indicou que $\text{Bi}_2\text{Pb}_0,3\text{Sr}_1,3\text{Cu}_1,2\text{Cu}_2\text{O}_x$ é uma possível composição química média dessas amostras. A pastilha B apresenta a menor concentração de chumbo, tanto numa análise global quanto em pequenas regiões. Em todas as pastilhas verificou-se a presença de placas, que é características do sistema BSCCO[4]. A figura 3a mostra a estrutura de placas da superfície da pastilha (B) e a figura 3b mostra uma fratura desta mesma pastilha. Podemos ver no primeiro caso que existe uma ligeira tendência das placas ($\approx 10\mu\text{m}$) se orientarem paralelamente a superfície. Essa orientação é favorável ao transporte de corrente, que é preferencial no plano no plano Cu-O, ou seja, paralela as placas. Medidas de densidade de corrente mostraram $50\text{A}/\text{cm}^2$ para a pastilha B, esse foi o maior valor obtido entre todas as outras pastilhas(vide Tabela A). Estes valores se justificam pelo tamanho dos grãos e pela grande quantidade de poros presentes nas pastilhas. De acordo com Poole et al[10] um alto favorecimento no transporte de corrente é atribuído a placas com dimensões de aproximadamente $1\mu\text{m}$.

A tabela A mostra os resultados obtidos da densidade de corrente elétrica que atravessa estas amostras. Os resultados observados na tabela A estão coerentes com a análise estrutural, pois na figura 3B podemos observar a existência de uma grande quantidade de poros entre as placas, o que implica numa grande isolamento entre os grãos onde ocorre o transporte de corrente. Os estudos com a pastilha D estão sendo retomados devido a problemas de contato elétrico com os eletrodos.

Tabela A. Medidas da densidade de corrente abaixo da temperatura crítica T_c .

PASTILHA	$J(\text{A}/\text{cm}^2)$	TEMPERATURA (K)
A	40	5
B	50	13
C	12	7



(A)

(B)

Figura 3. Micrografias feitas com o microscópio eletrônico da superfície (A) e de uma fratura da pastilha (B).

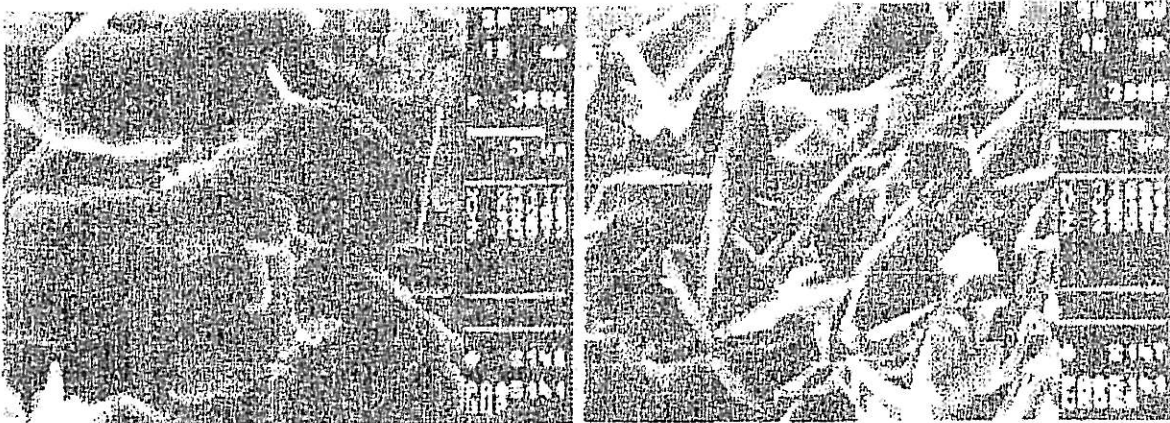
Anais do 32º Congresso Brasileiro de Cerâmica
18 a 21 de junho de 1994 - Blumenau - SC

As análises realizadas no microscópio eletrônico (SEM/EDX) de grandes da superfície e de regiões de fratura de todas as pastilhas mostram a existência de algumas ilhas de material segregado e indica que $\text{Bi}_2\text{Pb}_6\text{Sr}_{11}\text{Ca}_{11}\text{Cu}_3\text{O}_x$ é uma possível composição química média dessas amostras. A pastilha B apresenta a menor concentração de chumbo, tanto numa análise global quanto em pequenas regiões. Em todas as pastilhas verificou-se a presença de placas, que é característica do sistema $\text{BSCCO}(4)$. A figura 3a mostra a estrutura de placas da superfície da pastilha (B) e a figura 3b mostra uma fratura desta mesma pastilha. Podemos ver no primeiro caso que existe uma ligeira tendência das placas ($\approx 10\mu\text{m}$) se orientarem paralelamente a superfície. Essa orientação é favorável ao transporte de corrente, que é preferencial no plano no plano Cu-O, ou seja, paralela as placas. Medidas de densidade de corrente mostraram $50\text{A}/\text{cm}^2$ para a pastilha B, esse foi o maior valor obtido entre todas as outras pastilhas (vide Tabela A). Estes valores se justificam pelo tamanho dos grãos e pela grande quantidade de poros presentes nas pastilhas. De acordo com Poole et al [10] um alto favorecimento no transporte de corrente é atribuído a placas com dimensões de aproximadamente $1\mu\text{m}$.

A tabela A mostra os resultados obtidos da densidade de corrente elétrica que atravessa estas amostras. Os resultados observados na tabela A estão coerentes com a análise estrutural, pois na figura 3b podemos observar a existência de uma grande quantidade de poros entre as placas, o que implica numa grande isolação entre os grãos onde ocorre o transporte de corrente. Os estudos com a pastilha D estão sendo retomados devido a problemas de contato elétrico com os eletrodos.

Tabela A. Medidas da densidade de corrente abaixo da temperatura crítica T_c .

PASTILHA	$J(\text{A}/\text{cm}^2)$	TEMPERATURA (K)
A	40	5
B	50	13
C	12	7



(A)

(B)

Figura 3. Micrografias feitas com o microscópio eletrônico da superfície (A) e de uma fratura da pastilha (B).

Anais do 38° Congresso Brasileiro de Cerâmica
18 a 21 de junho de 1994 - Blumenau - SC

CONCLUSÕES

Cerâmicas supercondutoras do sistema BSCCO de composição nominal (2223) foi preparada com controle granulométrico dos grãos de 37, 44, 74 e 117 μ m. O valor da temperatura crítica não foi alterado ($T_c \approx 110$ K). Entretanto observou-se uma pequena variação de densidade de corrente. A análise das superfícies mostra a presença de placas de 10 μ m de largura por 15 μ m de comprimento com orientação favorável ao transporte de corrente.

AGRADECIMENTOS

Nossos agradecimentos à FAPESP, CAPES E CNPq PELO suporte financeiro desse trabalho. Ao M.A.P. Silva, A.L. Rocha e M.S.G. Silva pelos trabalhos de microscopia eletrônica, difração de raios-X e desenhos respectivamente.

REFERÊNCIAS

- [1] Kresin, V.Z. and Wolf, S.A., *Fundamentals of Superconductivity*, 1990 Plenum Press, New York.
- [2] Larbalestier, D.C., *MRS Bull.*, **17** (1992) 18.
- [3] Hunt, V.D., *Superconductivity Sourcebook*, 1989 John Wiley & Sons, Inc.
- [4] Hellstrom, E.E., *MRS Bull.*, **17** (1992) 45.
- [5] Fukushima, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29** (1990) L2195.
- [6] Dorris, S.E., Prorok, B.C., Lanagan, M.T., Sinha, S. e Poeppel, R.B., *Physica C*, **212** (1993) 66.
- [7] Chang, H.S.W., Kuo, C.H., Huang, J.C., Chou, Y.C., Hsieh, Y.C., Hsieh, Y.H. e Wu, M.K., *Mat. Lett.*, **16** (1993) 342.
- [8] Carvalho, C.L., Santos, D.I. and Aegerter, M.A., 1992 Spring Meeting of Materials Research Society, San Francisco.
- [9] Matheis, D.P. e Snyder, R.L., *Powder Diffraction*, **5** (1990) 8.
- [10] Poole, C.P., Datta, T., Farach, H.A., *Copper Oxide Superconductors*, 1988 John Wiley & Sons, Inc.