

## Novo método de fabricação do supercondutor de $YBa_2Cu_3O_7$ para aplicação na divulgação em ensino de Física

Ada López e Gabriela Mendes  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro,  
Rua São Francisco Xavier, 524  
20550-013 – Rio de Janeiro, RJ

André Honorato, Mylena Pinto Nascimento e Magda Fontes  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas -  
Rua Dr. Xavier Sigaud,  
150 - Urca - Rio de Janeiro - RJ - Brasil - CEP:22290-180

Esta nota técnica tem como objetivo descrever o processo de fabricação de discos cerâmicos de  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO) com temperatura crítica supercondutora  $T_c \approx 91$  K a partir do uso de um novo método por via úmida de acetato, a instrumentação utilizada para a fabricação do material e sua caracterização física. As caracterizações estruturais e morfológicas foram realizadas por difração de raios-x e pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), respectivamente, e a caracterização elétrica foi feita por medida de resistividade elétrica em baixa temperatura. Os resultados obtidos comprovaram que a amostra o  $YBa_2Cu_3O_7$  produzida pelo método de acetato possui um comportamento supercondutor. Este supercondutor vem sendo utilizado nos experimentos de demonstração do *Efeito Meissner* pela levitação magnética no Laboratório Didático (LABDID) do CBPF.

### 1. INTRODUÇÃO

No início do século XX, o físico holandês Heike Kamerlingh Onnes logrou realizar medições à temperatura do hélio líquido (4,2 K) e observou que o mercúrio apresentava resistência zero, abruptamente, logo abaixo dessa temperatura. A variação abrupta da resistência elétrica em uma determinada temperatura – temperatura crítica de transição ( $T_c$ ) – mostra a existência de um fenômeno de transição de fase. A esse novo fenômeno, ele chamou de **supercondutividade**. Posteriormente, Onnes também descobriu que o estado supercondutor do material desaparecia ao se aplicar um campo magnético suficientemente alto; o mesmo ocorrendo para uma corrente elétrica suficientemente alta. A descoberta da supercondutividade foi publicada em 1911 por Onnes [1], o que lhe conferiu o Prêmio Nobel de Física de 1913. A notícia da existência desse fenômeno surpreendeu outros físicos da época, já que, anteriormente, Lord Kelvin havia previsto teoricamente que a resistência dos metais aumentaria a partir do zero absoluto. Através de medidas de resistividade  $dc$  em baixas temperaturas, novas pesquisas mostraram que outros metais apresentam a mesma propriedade.

A pesquisa inicial do fenômeno da supercondutividade passaria, então, por etapas bem definidas. A primeira delas esteve marcada pela descoberta de outras propriedades físicas, assim como pelo surgimento de novas teorias que tentavam explicar essas propriedades. Assim, a descoberta de Meissner e Ochsenfeld, em 1933, do diamagnetismo perfeito [2], conhecido como *efeito Meissner* [3], completaria as duas propriedades fundamentais dos materiais supercondutores: resistência zero e a capacidade de expelir linhas de fluxo magnético quando submetidos a temperaturas abaixo de  $T_c$  e a presença de campos magnéticos externos fracos.

Em abril de 1986, um breve artigo de J.G. Bednorz e K.A.

Muller, “*Possible High- $T_c$  Superconductivity in Ba-La-Cu-O System*” [4], iniciou uma segunda fase da pesquisa em supercondutividade, denominada “era dos supercondutores de alta temperatura crítica”. Um novo material supercondutor, tipo cerâmico, de alta temperatura crítica, foi descoberto: o óxido  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$  (LaB-214). Depois dessa descoberta, vários grupos de pesquisadores passaram a se interessar pelo tema e direcionaram as suas pesquisas para uma variedade de materiais, conhecidos como cupratos, substituindo o *La* pelo *Ba*, variando a estequiometria ou, ainda, aplicando pressão. Em dezembro de 1986, um grupo da Universidade de Houston, dirigido por C.W. Chu, conseguiu elevar o valor de  $T_c$  obtido para o LaB-214 até 52,5 K, ao aplicar pressão hidrostática [5]. Esse mesmo grupo realizou, no início de 1987, uma das mais importantes descobertas em *High- $T_c$* , ao estudar um novo sistema cerâmico  $Y_{1,2}Ba_{0,8}CuO_x$ , para o qual  $T_c$  aumentava consideravelmente até 93 K, acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido [6]. É importante salientar que no CBPF o estudo experimental destes compostos de YBCO foi iniciado no ano 1987 [7].

O grande salto na descoberta de materiais supercondutores se deu quando foi possível utilizar nitrogênio líquido para resfriar os materiais até suas temperaturas críticas, porque o nitrogênio se liquefaz a uma temperatura aproximada de 77 K (ou seja,  $-196^\circ\text{C}$ ) e possui um custo muito menor que os outros gases liquefeitos.

Desde 1987, vários outros óxidos supercondutores, do tipo cupratos, foram sintetizados e suas propriedades físicas estudadas, pois exibiam temperaturas de transição supercondutora acima de 77 K. Em 1993, foram sintetizados novos cupratos supercondutores com mercúrio, uma fase conhecida como *Hg-122,3* com  $T_c = 133$  K, que pode atingir até  $T_c = 160$  K, sob altas pressões [8].

O enorme interesse pelo estudo das propriedades dos

óxidos supercondutores de altas temperaturas críticas, também chamadas de cerâmicas supercondutoras, tem produzido consideráveis resultados científicos, tanto na área experimental quanto na teórica. Especial atenção tem sido dada aos métodos de preparação das amostras, visto que pequenas variações nos componentes e nos tratamentos térmicos podem alterar completamente as suas propriedades.

Nesse trabalho, descrevemos algumas características e o método de preparação de uma pastilha de cerâmica supercondutora,  $YBa_2Cu_3O_7$  (YBCO). Esse composto possui a fase supercondutora acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, de 77 K, e foi preparada especialmente com o objetivo de fazer demonstrações de levitação magnética no Laboratório de Didática do CBPF.

Várias estratégias têm sido empregadas para preparar amostras puras de YBCO de fase única [9]. A literatura reporta diferentes métodos de preparação desse composto. Itoh & Uchikawa reportaram a preparação de YBCO a partir de uma solução de ácido acético, porém, acrescentando pó de celulose, para formar uma pasta de alta viscosidade [10], o que diferencia do método desenvolvido nesse trabalho.

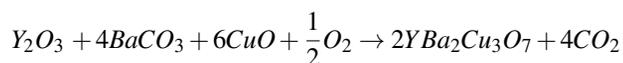
## 2. MÉTODO

### 2.1. Preparação de amostra

A amostra de YBCO foi produzida através do *método via úmida* ou *método de acetato*. Nesse método, a amostra é preparada a partir da mistura de carbonato e de óxidos de seus precursores de alta pureza, usando uma solução de 50% de ácido acético glacial ( $CH_3CO_2H$ ) diluído em água destilada e seguido de tratamentos térmicos.

A primeira fase da preparação consiste na realização dos cálculos estequiométricos dos materiais precursores, que se apresentam na forma de pó fino. Tendo as proporções calculadas, esses compostos foram pesados em uma balança de alta precisão (0,05 mg), como mostra a Figura 1.

Na mistura dos precursores, foram utilizados os seguintes compostos com 99,99% de pureza: óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) e óxido de cobre ( $CuO$ ). As quantidades necessárias desses óxidos e carbonato seguem a seguinte equação estequiométrica:



As quantidades de massa para 8 g de amostra são: 1355,82 mg de  $Y_2O_3$ , 2865,64 mg de  $BaCO_3$  e 4739,42 mg de  $CuO$ . Para garantir a pesagem correta, sem influência da absorção de umidade pelos óxidos e carbonatos, os pós foram previamente aquecidos a 100°C durante 24 horas em uma estufa.

Com o objetivo de obter uma amostra homogênea, os precursores pesados em quantidades estequiométricas foram misturados em 40 ml de uma solução de  $CH_3CO_2H$ . Em seguida, a mistura foi aquecida lentamente até que a água fosse evaporada totalmente. Em um primeiro momento, isso foi feito com o auxílio de um aquecedor numa capela com exaustor ligado. Em seguida, a mistura foi colocada na estufa a 100°C. Como resultado, obtém-se um pó muito fino na



Figura 1: Balança de alta precisão, utilizada para pesar as quantidades estequiométricas dos precursores.

cor turquesa, que é transferido para um cadinho de alumina, antes de receber os tratamentos térmicos (Figura 2).



Figura 2: Pó fino obtido após o material ser retirado da estufa.

A amostra de YBCO recebeu dois tratamentos térmicos numa atmosfera de oxigênio. O primeiro foi realizado a 900°C, durante 12 horas, e resfriado até 450°C, mantendo-se nessa temperatura por 24 horas. Por sua vez, o segundo e último tratamento térmico foi realizado até 950°C, por 24 horas, e resfriado até 440°C, mantendo-se nessa temperatura por 24 horas, para otimizar a fixação de oxigênio; após isso, foi, finalmente, resfriado até a temperatura ambiente [11]. Em ambos os tratamentos, a temperatura foi aumentada a uma taxa de 300°C/hora e resfriada a 30°C/hora, para assegurar que a transição estrutural tetragonal-ortorrômbica, que ocorre em torno de 700°C, fosse completa. Isso garante a ausência de precipitados com a estrutura tetragonal não supercondutora [12].

Entre os tratamentos térmicos, foram feitas operações de mistura manual do pó em um gral de ágata (Figura 4) durante, aproximadamente, uma hora até a obtenção de um pó bem fino e homogêneo, pronto para ser prensado sob a forma de pastilha. Para isso, o pó foi transferido para uma matriz pastilhadora (Figura 5), que forma pastilhas de 2 cm de diâmetro, e prensado em uma prensa da marca CAVER



Figura 3: Pó obtido após o primeiro tratamento térmico.

(Figura 6), sob uma pressão de 4,5 ton. Esse procedimento é importante para a formação do tamanho de grão e a homogeneidade do pó, refletindo naturalmente na qualidade da amostra.



Figura 4: Almofariz e pistão, ambos de ágata, usados para macerar o pó dos precursores de YBCO.



Figura 5: Matriz pastilhadora usada para prensar e dar forma ao pó dos precursores de YBCO.

Para realizar os tratamentos térmicos, foi utilizado um forno tubular, marca *Lenton Thermal Design*, automatizado, de alta estabilidade, precisão e dotado de programador PID e de três controles de temperaturas. O controlador principal regula as taxas de subida e descida, assim como a temperatura que se deseja atingir (set point). O gradiente de temperatura, do centro até as extremidades do tubo, é controlado num comprimento de vinte centímetros por outros dois



Figura 6: Prensa da marca CAVER usada para pastilhar a mistura dos pós dos precursores de YBCO.

controladores. Dessa maneira, é possível homogeneizar a temperatura numa ampla zona dentro do tubo, favorecendo a cinética correta da reação na formação final do composto. O fluxo do gás de oxigênio na pressão ambiente é controlado através de um borbulhador conectado ao tubo do forno, regulando o manômetro, aproximadamente, a uma borbulha por segundo. Foi comprovado que o conteúdo do oxigênio também é importantíssimo no estabelecimento da supercondutividade nesse composto [7], [13].

## 2.2. Verificação do efeito Meissner

Um teste simples, para apresentação no LABDID do CBPF, foi realizado, baseado no *efeito Meissner*. A pastilha de YBCO produzida foi colocada em um recipiente contendo nitrogênio líquido. Após o seu resfriamento abaixo da sua temperatura crítica, um super-ímã pequeno comercial foi colocado sobre a pastilha. O *efeito Meissner* foi confirmado ao observar a levitação do ímã acima da pastilha, resfriada à temperatura de 77 K (Figura 7). A levitação ocorre porque as linhas de campo magnético geradas pelo ímã são repelidas por um supercondutor. Esse teste simples comprova que a amostra de  $YBa_2Cu_3O_7$  produzida é um composto supercondutor.

## 2.3. Difração de raios-X

O estudo estrutural da amostra de YBCO produzida pelo método de acetato foi realizado através da difração de raios-x do pó, à temperatura ambiente. O difratômetro utilizado foi o PANalytical, modelo X-Pert PRO, do CBPF. A varredura foi



Figura 7: Levitação magnética observada devido ao *Efeito Meissner* na amostra preparada de YBCO. Na foto, a amostra está sendo resfriada com nitrogênio líquido.

$2\theta = 20^\circ$  até  $80^\circ$ , com passo de 0,02, e com radiação  $K_\alpha$  do Cu,  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ . Os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  foram calculados com o método de refinamento *Rietveld* [14]. O programa utilizado para esse ajuste de dados foi o FULLPROF e os difratogramas de raios-x obtidos experimentalmente foram comparados com a ficha padrão #78598 da base de dados da estrutura de cristais inorgânicos (ICSD) disponibilizado no portal da pesquisa [15].

O difratograma de raios-x do YBCO e a curva ajustada são apresentados na Figura 9. De acordo com o difratograma, observa-se que não encontramos picos dos precursores. Isso mostra que o processo de mistura dos óxidos e carbonato foi otimizado com o uso do acetato, o que não levou a perdas estequiométricas. Também não há formação de outras fases. Isso mostra que 100% da amostra produzida é de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . A estrutura cristalina encontrada para o composto produzido foi a ortorrômbica com os seguintes valores de parâmetros de rede:  $a = 3,825 \text{ \AA}$ ;  $b = 3,888 \text{ \AA}$  e  $c = 11,674 \text{ \AA}$ , o que está de acordo com a referência [16].

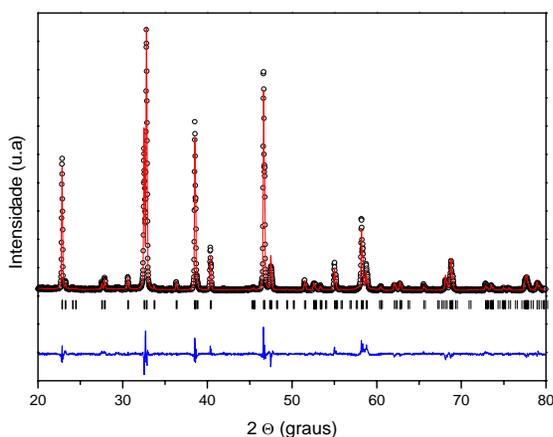
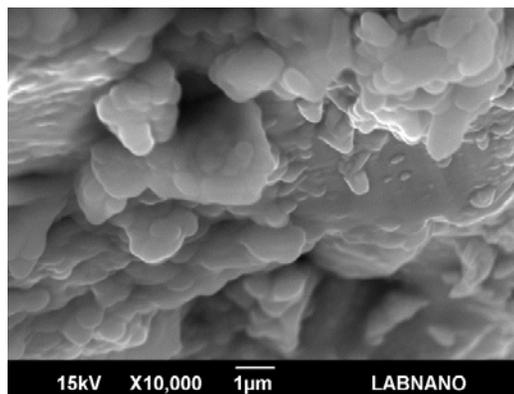
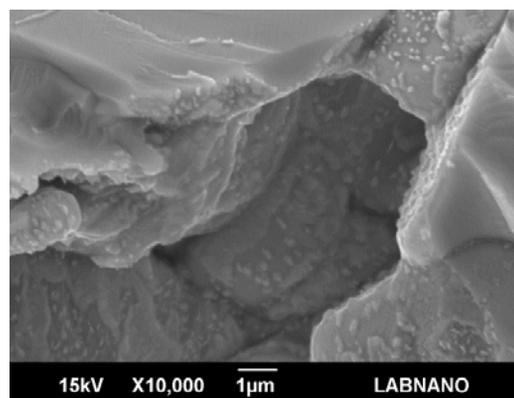


Figura 8: Padrão de difração de raios-x de YBCO, ajustado pelo método de *Rietveld*. Os pontos são os valores experimentais, a linha vermelha é o ajuste teórico, as barras abaixo são as posições dos ângulos de Bragg para essa estrutura e a linha azul é a diferença entre o valor teórico e o valor experimental.

## 2.4. Análise micro-estrutural



(a)



(b)

Figura 9: Micrografias (MEV) obtidas para o YBCO produzido pelo método de acetato: (a) superfície superior da amostra; (b) superfície da região de quebra da amostra.

A análise micro-estrutural foi realizada usando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio da marca JEOL, modelo JSM-6490LV, cujas imagens são mostradas na Figura 10. Para isso, uma pastilha de YBCO foi quebrada; assim, duas regiões de um mesmo pedaço de amostra foram analisadas: a *superfície superior* (região onde o pastilhador, com o uso da prensa, comprimiu o pó, formando a pastilha) e a *superfície de quebra* (região que sofreu a fratura). Os pedaços passaram pelo processo de deposição de ouro, para garantir uma melhor qualidade das imagens. A Figura 10a apresenta a região superior da pastilha, onde se observa a formação de grãos arredondados, bem definidos, tipicamente, com diâmetros em torno de  $1,0 \mu\text{m}$ . No entanto, a distribuição de tamanho de grãos é irregular. Não se observa a formação de pescoço e porosidade. Por sua vez, a região de quebra, mostrada na Figura 10b, apresenta uma densidade significativa, sem a formação de pescoço e sem porosidade, com tamanho de grãos acima de  $2,0 \mu\text{m}$ . Observa-se, ainda, a formação de pequenos grãos na superfície dos grãos maiores. Nas duas imagens apresentadas, não se observa grãos ou aglomerados isolados. Essa análise micro-estrutural revela,

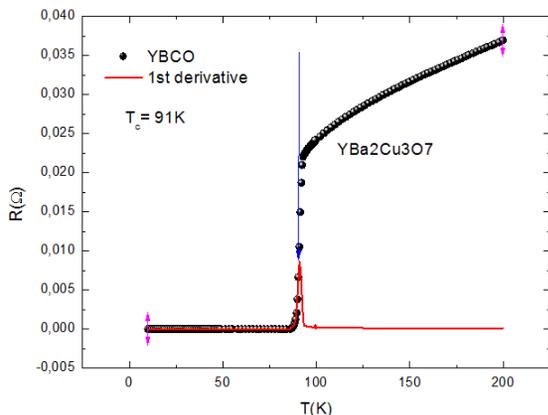


Figura 10: Medida de resistividade elétrica da amostra de YBCO produzida pelo método de acetato.

portanto, que a amostra foi bem sinterizada pelo método do acetato.

### 2.5. Resistividade elétrica

A medida de resistividade elétrica foi realizada na faixa de temperatura entre 2,8 K e 300 K, utilizando o método convencional de quatro pontas. Os contatos elétricos foram feitos com fios de platina de 25  $\mu\text{m}$  de diâmetro e tinta prata da Alfa Aesar. As medidas de resistência foram obtidas com uma ponte de resistências *ac* da Linear Research (LR700). Aplicamos uma corrente *ac* de 1,0 mA e 16 Hz de frequência. Utilizamos um controlador de temperatura LakeShore 340 (LS340) e um sensor tipo Cernox, também LakeShore, calibrado de fábrica. A estabilidade de temperatura é melhor

que 0,1 K. Os equipamentos são controlados, via GPIB, por um programa de controle e aquisição de dados, que opera em modo automático em toda faixa de temperatura. Utilizamos um criostato “cryofree”, que não utiliza líquidos criogênicos e reduz a temperatura do porta-amostras em até 2,8 K. Uma amostra na forma retangular, com dimensões aproximadas de 1,0 x 1,0 x 12,0 mm, foi utilizada para essa medida. Na Figura 10, mostramos a medida de resistência elétrica, onde foi determinada a  $T_c$  da amostra produzida (91 K).

### 3. CONCLUSÃO

Nesse trabalho, descrevemos os detalhes considerados na preparação de uma boa amostra supercondutora de YBCO. A amostra foi caracterizada por difração de raios-x, por microscopia eletrônica de varredura e pela medida de resistividade elétrica em baixa temperatura.

O método via úmida utiliza ácido acético glacial em um pré-tratamento, diferentemente do método convencional de reação de estado sólido. Através do método de acetato, apenas dois tratamentos térmicos de curta duração em oxigênio são necessários, reduzindo, assim, o tempo de preparação e, conseqüentemente, os custos.

A pastilha de YBCO, assim, obtida vem sendo usada numa experiência demonstrativa, baseada na manifestação do *efeito Meissner*, no Laboratório Didático do CBPF, cujo objetivo principal é despertar o interesse dos jovens estudantes sobre os princípios e aplicações da Física Moderna.

### 4. AGRADECIMENTOS

A Alexandre Mello pela revisão, aos laboratórios do CBPF, raio-x e LABNANO.

- 
- [1] D. Sang, New Scientist, Inside Science **97**, 1 (1997).
  - [2] KITTEL, C., *Introdução à Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978.
  - [3] W. Meissner e R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften **21**, 787 (1933).
  - [4] J. G Bednorz e K.A. Müller, Z. Phys. B **64** 189 (1986).
  - [5] C. W. Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, e Z. J. Huang, Science **235**, 567 (1987).
  - [6] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, e C. W. Chu, Phys. Rev. Lett. **58**, 908 (1987)
  - [7] E. Baggio-Saitovitch, I. Souza Azevedo, R.B. Scorzelli, H. Saitovitch, S.F. da Cunha, A.P. Guimarães, e A.Y. Takeuchi, Phys. Rev. B **37**, 7967 (1988).
  - [8] A. Schilling, M. Catoni, J.D. Guo e H.R. Ott, Nature **363**, 56 (1993).
  - [9] PATHAK, L C; MISHRA, S K. A review on the synthesis of Y–Ba–Cu–oxide powder. Superconductor Science And Technology, Jamshedpour, p. R67-R108. 03 ago. 2005.
  - [10] Itoh T and Uchikawa H 1988 J. Mater. Sci, Lett. **7** 693-4.
  - [11] Kenji Otszchi, Tomonori Mizukami, Toro Hinouchi, Jun-ichi Shimoyama, e Kohji Kishio, J. Low Temp. Phys. **117**, 855 (1999).
  - [12] Fábio Saraiva da Rocha; Henrique Aita Fraquel, Rev. Bras. Ens. Fis. vol.26 no.1 São Paulo 2004.
  - [13] et-Ming Chiang, Dunbar Birnie III, e W. David Kingery, em Physical Ceramics: Principles for Ceramics Science and Engineering, 1ra. edição, editado por Jonh Wiley & Sons, INC., New York, (1996), Vol. **1**, Cap. I, p.60.
  - [14] A. Authier, A. M. Glazer, J. P. Glusker, A. Hordvik, K. Kuchitsu, J. H. Robertson, e V. I. Simonov, The Rietveld Method, 1ª edição, editado por R. A. Young (Oxford University Press, Oxford, 1996), Vol. **1**, Cap.1, pp.1-36.
  - [15] <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases/sites>, acesso 07/10/13.
  - [16] BENO, M. A. et al. Structure of the single-phase high-temperature superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> . Applied Physics Letter. Vol 51 pp.57-59. 1987].