

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS SUPERCONDUTORES DE
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PELO MÉTODO DE FLUXO EM CADINHOS DE SnO_2 .

Autor: Roberto Antonio Rojas-Ramírez.

São Carlos
(1998)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

CRESCIMENTO DE MONOCRISTAIS SUPERCONDUTORES DE
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ PELO MÉTODO DE FLUXO EM CADINHOS DE SnO_2 .

Autor: Roberto Antonio Rojas-Ramírez.

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais
como requisito parcial ao título de
MESTRE EM ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Orientador: Dr. Edson Roberto Leite.
Agência Financiadora: CNPq.

São Carlos
(1998)

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

R741cm

Rojas-Ramírez, Roberto Antonio.

Crescimento de monocristais supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ pelo método de fluxo em cadinhos de SnO_2 / Roberto Antonio Rojas-Ramírez. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
64 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 1998.

1. Supercondutores. 2. Monocristal. 3. SnO_2 . 4. Corrosão. 5. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$. 6. Crescimento. I. Título.

CDD: 537.623 (20^a)

DEDICATÓRIA

À minha querida família que sempre me apoiou em todos os empreendimentos e que nunca deixou de estar ao meu lado de coração e alma, apesar dos alguns mil quilômetros que nos separam fisicamente.

" Los quiero que jode "...

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela UFSCar (1995).

Membros da Banca Examinadora da Dissertação de Mestrado de

ROBERTO ANTONIO ROJAS-RAMÍREZ

apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais da Universidade Federal de São Carlos, em **27 de fevereiro de 1998.**

Banca Examinadora:

Dr. Edson Roberto Leite (Orientador)

Dr. Wilson A. Ortiz (CF – UFSCar)

Dr. Antônio C. Hernandez
(Instituto de Física São Carlos - USP)

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente aos meus caros pais, Rosalio e Yoly, por terem me apoiado em todos os momentos, por me darem o privilégio de viver com eles os meus primeiros vinte e dois anos com muito carinho e por sempre crerem em mim, são o meu orgulho. Aos meus irmãos Rosibel, Yoly del Valle e ao meu irmão gêmeo, Rodolfo, pela adoração mútua, fidelidade, companheirismo, amizade e apoio, sempre.

Agradeço ao Prof. Dr. Edson Leite, meu orientador, pela oportunidade de desenvolvermos juntos este trabalho e pelo apoio incondicional. Ao Prof. Dr. Elson Longo, por ter permitido que eu fizesse a minha iniciação científica no LIEC, entrosando-me com o grupo e com a parafernália de um laboratório de sínteses e fornos, e pelas últimas correções desta dissertação.

Agradeço ao Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, especialmente ao Rubens e ao Paulo pelas medidas magnéticas e valiosas discussões. À Raquel, obrigado pelas sugestões nos momentos necessários. Agradeço também ao DEMa, ao Walter Mariano e ao Betinho pela ajuda na elaboração dos primeiros cadinhos.

Agradeço à amiga Iêda por ter me ensinado como chegar ao LIEC e pelos vários toques durante esta estrada toda, aos amigos Betinho, Ingrid, Inês pelo apoio e dicas a todo momento, e à Inês pelas difrações de raios-X e amizade. Ao amigo Fernando, pela sua paciência, força, auxílio nos momentos necessários e por aquelas fotos. Ao Francisco (Chiquinho) pelas excelentes micrografias e as várias sugestões para melhorá-las. Aos amigos Fábio, Luciene, Sylma, Silvia, Claudia, e Sônia pela presença e auxílio nos momentos necessários e pelas ótimas correções do português. Não poderia esquecer da Marta, do Carlos e da Célia naquela hora da qualificação. Agradeço à barrigudinha Valerie pelo incentivo e por aquela força, ao Carlos Paskocimas pelas discussões produtivas e ao Maycon pelas sugestões na elaboração das últimas fotos. À Daniela pela força quando precisei pelo sorriso de todos os dias. Ao Cláudio pela ajuda com a bibliografia consultada e na hora das fotos.

À Lucianna e ao Dawson pelas impressões de último momento. Ao Marcelo pela correção do inglês, ao Nelson pelo apoio e ao Paulinho pela força quando precisei. A todos os colegas do LIEC e do DEMa, que fizeram de toda esta passagem por aí um prazer e um divertimento científico. Agradeço ainda àqueles amigos que aqui não estão e que, de alguma forma, ajudaram a concluir esta tarefa.

Agradeço à minha família brasileira, Hildebrand Theodoro da Silva e ao Carlos, pelo apoio e carinho em todo momento.

Agradeço ainda ao CNPq pelo suporte financeiro e à CESBRA pela matéria prima para os cadinhos de óxido de estanho.

A todos, muito obrigado.

RESUMO

O método do fluxo tem se tornado uma das técnicas mais usadas, quando se trata de crescimento de monocristais supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. A técnica processa o material no estado fundido e isto acarreta temperaturas nas quais reações podem acontecer.

Na preparação de monocristais supercondutores da família Y-Ba-Cu-O, mais especificamente, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, é preciso de tempos prolongados para fundir o material nas temperaturas de crescimento, em algum recipiente (cadinho) que os tenha. Este cadinho deve ser resistente, ao ponto de conter o fundido (fluxo) a altas temperaturas e resistir a possíveis ataques químicos do próprio fluxo com o cadinho. Porém qual material suportaria a agressividade de um fluxo rico em BaO-CuO. Somente poderia ser um cadinho inerte ou pouco reativo às condições do fluxo em questão.

São utilizados vários tipos de cadinhos para o crescimento dos monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Y123, como também é conhecido este material). Alguns metais nobres, como a platina e o ouro; óxidos, como a alumina, o óxido de zircônio e outros, são atacados, corroídos, quando utilizados no processamento de materiais supercondutores. Trabalhos mais recentes demonstraram que cadinhos de zircônia-ítria são resistentes ao ataque do fluxo.

Poucos autores utilizaram cadinhos de óxido de estanho para o crescimento de supercondutores de Y123, porém este tipo de cadinhos apresentaram problemas de densificação. Recentemente observou-se que o óxido de estanho (SnO_2) pode densificar sem a formação de fase líquida (ponto suscetível ao ataque do fluxo rico em BaO-CuO). Esse material, o SnO_2 , densificou acima de 99,7% da densidade teórica quando sinterizado acima de 1300°C . Foi, efetivamente, o escolhido para a fabricação de cadinhos por colagem de barbotina e para produzir monocristais supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com baixa ou nenhuma contaminação do fluxo e dos monocristais.

Numa primeira etapa do trabalho, demonstrou-se que o cadinho de SnO_2 resiste à corrosão do fluxo com excesso de bário e cobre. Houve a formação de uma interface entre a parede do cadinho e o fluxo, identificada como "camada protetora" de estanato de bário (BaSnO_3), após tratamento térmico a 1025°C por 4, 17 e 24 horas. Acredita-se que esta fase formou-se pela reação entre o BaO e o SnO_2 . A espessura dessa camada aumentou com o incremento do tempo do tratamento (até 24 horas). Isto permitiu definir a resistência à corrosão do cadinho de SnO_2 , perante as condições agressivas do próprio fluxo. Procedeu-se, então, ao crescimento dos monocristais de Y123, segunda etapa desta dissertação. A preparação dos monocristais foi descrita, técnicas de análises por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálises foram feitas em seções transversais dos cadinhos, para melhor detalhar o ocorrido com a interface de BaSnO_3 , formada entre o cadinho e o fluxo. Pôde-se avaliar a não contaminação dos monocristais pelo estanho e analisá-los a partir de medidas de magnetização vs. temperatura.

O monocristal apresentou uma temperatura crítica (T_c) em torno de 90,5K com uma largura de transição (ΔT_c) de, aproximadamente, 19,5K, antes de ser tratado com fluxo de oxigênio a 450°C . Após 7 dias no tratamento, a T_c sofreu um aumento para 92K com um decréscimo da ΔT_c para 4,5K. Os resultados demonstraram que os cadinhos de SnO_2 são resistentes à corrosão do fluxo rico em BaO-CuO e apropriados para o crescimento de monocristais supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sem impurezas advindas do próprio cadinho.

ABSTRACT

Single cristal growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductor the flux method using SnO_2 crucibles.

Nowadays, the flux method is one of the most widely used techniques promote growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal superconductor. By using the material in a melted state, the reactions due to temperature are possible.

To prepare single crystal superconductors of the family Y-Ba-Cu-O, a long period of time is necessary to melt the material in adequate conditions. In order to do this a satisfactory performance of the crucible is required; it must be resistant to any kind of chemical attack.

In this work some materials used were investigated in crucibles. Platinum, gold (noble metals), oxides like Al_2O_3 , ZrO_2 showed problems when used in processing Y123 superconductors. To avoid this problem the zirconia-ytria system is largely applied. Some authors have investigated the SnO_2 crucible, but they found problems related to the densification of the SnO_2 .

Recently, it was discovered that SnO_2 can be densified without liquid phase, showing 99,7% of the theoretical density when sinterized up to 1300°C . Then, this condition was used to produce crucibles by slip casting to form the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal superconductors without contamination.

It was observed, in a first instance, that SnO_2 crucibles are resistant to chemical attack of the flux that is rich in barium and copper. During the process it was observed an interface wall between the vial and the flux formed by BaSnO_3 . This protection is formed after heat treatment at 1025°C during 4, 17 and 24 hours.

By increasing the treatment time (up to 24 hours), it was observed that the wall thickness increased too and it was possible stablish a relation between treatment time/thickness wall (that defines the resistance of chemical attack). This enabled the determination of the SnO_2 crucible resistance to corrosion, under the flux condition.

The second part of this work involved the Y123 single crystal growth. After produced, they were analysed by x-ray diffraction and SEM with microanalysis in cross sections of the crucibles to observe the BaSnO_3 interface.

It was observed that single crystals were not contaminated by tin, and they were analyzed through measuring magnetization vs. Temperature.

The single crystal showed a critical temperature (T_c) around 90,5K with a transition width (ΔT_c) around 19,5K before treatment with an oxygen flux at 450°C. After seven days of a second treatment under the same conditions, the ΔT_c was increased to 92K with a decreasing to 4,5K in ΔT_c . The results showed that SnO_2 vials are resistant to BaO-CuO flux and appropriate to single crystal growth in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconductors without external contamination.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xiii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xix
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Cadinhos para Crescimento de Monocristais Supercondutores....	5
2.1.1 Cadinhos de Platina (Pt).....	5
2.1.2 Cadinhos de Ouro (Au).....	5
2.1.3 Cadinhos de Alumina (Al ₂ O ₃).....	6
2.1.4 Cadinhos de Zircônia (ZrO ₂) Estabilizada com Ítria (Y ₂ O ₃).....	7
2.1.5 Cadinhos de Zirconato de Bário (BaZrO ₃).....	8
2.1.6 Cadinhos de Óxido de Estanho (SnO ₂).....	8
2.2 Objetivos da Pesquisa.....	9
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
3.1 Preparação de Cadinhos de SnO ₂	11
3.2 Corrosão e Crescimento de Monocristais.....	12
3.2.1 Corrosão pelo Fluxo (Y:Ba:Cu = 1:52:54 / 1:6:18).....	13
3.2.2 Crescimento de Monocristais de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	15
3.3 Técnicas de Caracterização.....	16
3.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	16
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	17
3.3.3 Medidas Magnéticas.....	20

	Pag.
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1 Discussão e Análise dos Resultados para o Teste de Corrosão do Cadinho de SnO ₂	23
4.1.1 Verificação da Corrosão do Cadinho de SnO ₂	23
4.1.2 Discussão Geral.....	41
4.2 Resultados e Discussão da Caracterização de Monocristais Supercondutores de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	42
5 CONCLUSÕES.....	59
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela IV.1 - Comparação de valores da ficha JCPDS-ICDD da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ⁽³⁴⁾ com valores experimentais encontrados com a difração de raios-X para monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em cadinho de SnO_2	47
Tabela IV.2. Resultados de T_c e ΔT_c antes e depois do tratamento térmico a 450°C / 7 dias em fluxo constante de O_2 de um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	57

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 3.1 - Esquema das dimensões do cadinho de SnO ₂	11
Figura 3.2 - Esquema do Processo de Colagem de barbotina: (a) barbotina em molde de gesso, (b) formação da parede do cadinho (c) extração da barbotina restante, (d) separação da parede do cadinho do molde e (e) extração do cadinho à verde.....	12
Figura 3.3 - Parte do diagrama de fase a alta temperatura do sistema pseudobinário YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} - BaCuO ₂ , a 1 bar, em atmosfera de O ₂ em cadinho de ZrO ₂ (estabilizado com Y ₂ O ₃). (●) Medidas de DSC; (_ _ _) determinadas por “quenching”. Extraído da ref. (21).....	13
Figura 3.4 - Ciclo de tratamento térmico para teste de corrosão de cadinhos de SnO ₂ perante à agressividade do fluxo rico em BaO-CuO.....	14
Figura 3.5 - Esquema da proteção do cadinho de SnO ₂ para evitar possíveis vazamentos do fluxo durante o ciclo de crescimento de monocristais de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} : (a) cadinho de SnO ₂ , (b) Al ₂ O ₃ , (c) fluxo, cristais e monocristais de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} , (d) Cadinho de Al ₂ O ₃	15
Figura 3.6 - Ciclo de crescimento de monocristais de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	16
Figura 3.7 - Difração de raios-X por um cristal.....	17
Figura 3.8 - Interação entre o feixe de elétrons incidente e a amostra.	18
Figura 3.9 - Esquema do porta-amostra para as medidas no magnetômetro SQUID. Dimensões em mm.....	21
Figura 4.1 - Esquema representativo da preparação do cadinho para o teste de corrosão e, como resultado, o molhamento das paredes do cadinho.	24
Figura 4.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da região da interface entre o cadinho de SnO ₂ e o fluxo após tratamento térmico a 1025°C por: (a) 4 horas, (b) 17 horas e (c) 24 horas, na composição de 96% BaCuO ₂ . Espessuras da interface formada indicadas pelas setas.	25

	Pág.
Figura 4.3 - Medidas da espessura da camada de BaSnO ₃ vs. tempo do tratamento térmico a 1025°C durante 4, 17 e 24 horas, feitas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	26
Figura 4.4 - Difratoograma de raios-X de amostra retirada da parede do cadinho. Fases formadas a 1025°C / 4h de tratamento térmico na composição de 96% BaCuO ₂	27
Figura 4.5 - Difratoograma de raios-X de amostra retirada da parede do cadinho. Fases formadas a 1025°C / 17h de tratamento térmico na composição de 96% BaCuO ₂	28
Figura 4.6 - Difratoograma de raios-X de amostra retirada da parede do cadinho. Fases formadas a 1025°C / 24h de tratamento térmico na composição de 96% BaCuO ₂	29
Figura 4.7 - Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da região da interface (ponto 2) entre o cadinho de SnO ₂ (ponto 3) e o fluxo (ponto 1) após tratamento térmico a 1025°C / 4 horas na composição de 96% BaCuO ₂ . Aumento: 500X.....	31
Figura 4.8 - EDS (a) Ponto 1 (região do Fluxo), (b) Ponto 2 (região da interface) e Ponto 3 (região do cadinho) de amostra retirada da parede do cadinho. Fases formadas a 1025°C / 4h de tratamento térmico na composição de 96% BaCuO ₂	32
Figura 4.9 Mapeamento e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da região da interface (ponto 2) entre o cadinho de SnO ₂ (ponto 1) e o fluxo (pontos 3 e 4) após tratamento térmico a 1025°C / 17 horas na composição de 96% BaCuO ₂ . Aumento: 100X.....	34
Figura 4.10 - EDS (a) Ponto 1, região do cadinho de SnO ₂ ; (b) Ponto 2, região da interface e (c) Ponto 3 da após tratamento térmico a 1025°C / 17 horas na composição de 96% BaCuO ₂	35

Figura 4.11 - Mapeamento e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da região da interface entre o cadinho de SnO ₂ (ponto 3) e o fluxo (pontos 3 e 4) após tratamento térmico a 1025°C / 24 horas na composição de 96% BaCuO ₂ . Aumento:200X.	37
Figura 4.12 - Espectro de EDS do (a) Ponto 1 (região cinza) e Ponto 2 (linha preta) da região do fluxo e (b) região do cadinho de SnO ₂ , após tratamento térmico a 1025°C / 24horas na composição de 96% BaCuO ₂	38
Figura 4.13 - Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da região da interface entre o cadinho de SnO ₂ e o fluxo após tratamento térmico a 1025°C / 24horas na composição de 96% BaCuO ₂	39
Figura 4.14 - EDS das Regiões 1, 2, 3, 4 e 5 (desde o cadinho de SnO ₂ até o fluxo) após tratamento térmico a 1025°C / 24 horas na composição de 96% BaCuO ₂	40
Figura 4.15 Ciclo térmico adotado para a primeira tentativa de crescimento de monocristais de Y123, conseguindo cristais muito pequenos.....	43
Figura 4.16 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um monocristal de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} após tratamento térmico a 1050°C / 40 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:52:54. (20kv - 26mm – aumento: 625X - bse).....	44
Figura 4.17 - Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de monocristal de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} após tratamento térmico a 1050°C / 40 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:52:54. Aumento: 625X.	45
Figura 4.18 - Espectro de energia dispersiva (EDS) de monocristal de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} crescido em cadinho de SnO ₂ , após tratamento térmico a 1050°C / 40 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:52:54.	45
Figura 4.19 - Difração de Raios-X referente ao monocristal de YBa ₂ Cu ₃ O _{6.8} , crescido em cadinho de óxido de SnO ₂ na temperatura de 1050°C / 30 horas. Picos característicos da família de planos {001} entre parênteses. Valores calculados do espaçamento interplanar (números inferiores).....	46

	Pág.
Figura 4.20 - Varredura em ω "Rocking Curve" de Monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ crescido em cadinho de SnO_2 .	48
Figura 4.21 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de parte de um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ após tratamento térmico a 1050°C / 30 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:6:18.	49
Figura 4.22 - Fotografia de cadinho de SnO_2 fraturado e monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (indicados pelas setas) com fluxo de BaCuO_2 .	49
Figura 4.23 - Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ após tratamento térmico a 1050°C / 30 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:6:18. Aumento: 100X.	51
Figura 4.24 - Espectro de energia dispersiva (EDS) de monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em cadinho de SnO_2 , após tratamento térmico a 1050°C / 30 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:6:18.	52
Figura 4.25 - Curva de Magnetização vs. Temperatura de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de SnO_2 , após tratamento a 450°C durante 7 dias em fluxo de O_2 . Medida feita a zfc (zero field cooling) com campo constante $H = 10$ Oe. Pontos: a) paralelas ao eixo temperatura a 10% e b) 90% da magnetização máxima; c) começo da transição; d) fim da transição.	53
Figura 4.26 - Curvas de Magnetização vs. Temperaturas das amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescidas em cadinho de SnO_2 , após tratamento a 450°C durante 7 dias em fluxo de O_2 . Medidas feitas a zfc (zero field cooling) com campo constante $H = 10$ Oe.	54
Figura 4.27 - Curvas de Magnetização vs. Temperaturas das amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescidas em cadinho de SnO_2 , após tratamento a 450°C durante 7 dias em fluxo de O_2 . Medidas feitas a zfc (zero field cooling) com campo constante $H = 10$ Oe.	55

Figura 4.28 - Curva de Magnetização vs. Temperatura do monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescidas em cadinho de SnO_2 (YM01), (\diamond) antes; (\bullet) após oxigenação durante 7 dias a 450°C	56
--	----

SÍMBOLOS E ABREVIATÓES

cm = centímetros.

mm = milímetros.

h = hora.

min = minutos.

K = graus Kelvin.

°C = graus Celcius.

δ = delta.

T_c = temperatura crítica (K).

ΔT_c = variação da largura de transição (K).

θ = ângulo teta (graus).

Cps = contagens por segundo.

1 INTRODUÇÃO

Um material supercondutor se caracteriza, principalmente, por ter uma temperatura crítica (T_c), abaixo da qual apresenta a propriedade de expulsar as linhas de campo do seu interior, quando submetido à aplicação de um campo magnético H_0 , levando a um diamagnetismo perfeito (densidade de fluxo magnético nula dentro do material). Esta propriedade é conhecida como efeito Meissner. Os supercondutores também possuem resistividade nula, ou seja, são materiais que conduzem eletricidade com resistência zero. Desta forma, ao contrário dos condutores metálicos mais familiares como cobre e alumínio, o supercondutor cerâmico ou metálico pode levar a corrente sem perda de energia.

No início de 1986, os pesquisadores Johannes George Bednorz e Klaus Alexandre Müller⁽¹⁾, fizeram uma grande descoberta: a supercondutividade em cupratos. Até então este fenômeno só era conhecido, basicamente, em metais. Foram as cerâmicas a base de La-Ba-Cu-O, cuja fase condutora é $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, os materiais que apresentaram esta característica com temperatura crítica (T_c) acima de 30K. Houve uma grande motivação para prosseguir os estudos e nesse mesmo ano foi descoberta a supercondutividade no composto Nb_3Si com temperatura crítica de 25K⁽²⁾. Em janeiro de 1987, grupos de pesquisa da Universidade de Tokyo, Bellcore e AT&T Bell Laboratories, substituíram Ba por Sr no composto de La-Ba-Cu-O, conseguindo elevar a T_c para 40K⁽²⁾. Logo depois, nesse mesmo ano, a supercondutividade acima da T_c de 90K foi demonstrada por Paul Chu, Maw-Kuen Wu et al⁽³⁾ no sistema Y-Ba-Cu-O (cuja fase supercondutora é $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$), sendo este o primeiro material capaz de se tornar supercondutor acima da temperatura do nitrogênio líquido^(2,4). Foram, então, iniciadas as pesquisas com relação aos efeitos da substituição dos elementos e às condições de processamento desta fase supercondutora. Em 1988, Hiroshi Maeda et al^(5,4), descobriram a supercondutividade com T_c de 110K em $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$. Allen Herman e Zhengzhi Sheng et al^(6,4), descobriram supercondutividade no composto $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ com temperatura crítica de 125K.

A descoberta da supercondutividade acima de 100K, motivou o estudo deste fenômeno, já que cada vez aproximava-se da temperatura ambiente, o que poderia evitar o uso de agentes refrigeradores. No entanto, à medida que foram sendo melhoradas as propriedades magnéticas dos supercondutores, um outro aspecto importante se apresentava: a agressividade com que o material fundido (na temperatura de crescimento de monocristais) atacava o material dos cadinhos nos quais eram processados. Percebeu-se, então, que um dos problemas para a obtenção de monocristais com boas propriedades, era o fato de haver a contaminação dos mesmos pelo material do cadinho. Quando um cadinho está na presença de um fundido (fluxo), este pode reagir com a parede do mesmo e fazer com que parte do material do cadinho difunda para o fluxo. Isto modifica a estequiometria inicial do material fundido, dificultando o controle das características do fluxo pela sua contaminação, o que influencia a cristalização da fase desejada e, portanto, as características dos cristais⁽⁷⁾.

Para se obter informações sobre as fases presentes e estáveis, e sobre o melhor ciclo de temperatura durante o crescimento, são usados diagramas de equilíbrio. Entretanto, para materiais supercondutores à base de cupratos, cada diagrama tem suas características modificadas pelo material que compõe o cadinho. Assim, para cada tipo de cadinho seria necessário um novo diagrama de equilíbrio, como revelado por A. Erb et al⁽⁸⁾. Desta forma, um cadinho inerte, poderá permitir a obtenção de um diagrama de equilíbrio que reflita apenas as características da composição do fluxo. Por causa disto e pela necessidade de monocristais puros, pensou-se na procura do melhor tipo de cadinho, para o processamento de supercondutores de tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Foram estudados vários tipos de cadinhos, desde os pioneiros, como os de metais nobres: platina (Pt), ouro (Au), até os mais recentes à base de materiais cerâmicos, como os de alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) estabilizada com ítria (Y_2O_3) e zirconato de bário (BaZrO_3). Percebeu-se que uma característica importante destes materiais, é a incorporação de impurezas (elementos provenientes do cadinho) no fluxo e na estrutura dos monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (também conhecido como Y123), deteriorando as propriedades

supercondutoras. Em vista deste fato, pensou-se nas características do cadinho de SnO_2 ⁽⁹⁾, como um bom candidato para o crescimento de monocristais supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, com pouca ou nenhuma contaminação do fluxo e dos monocristais obtidos. Estudos preliminares mostraram o bom comportamento deste tipo de cadinhos, perante condições severas de corrosão durante o crescimento de monocristais supercondutores do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁽¹⁰⁾.

Obteve-se, então, com o uso do cadinho de SnO_2 , monocristais supercondutores de boa qualidade, objetivo principal desta dissertação de mestrado.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Cadinhos para Crescimento de Monocristais Supercondutores.

2.1.1 Cadinhos de Platina (Pt).

Este tipo de cadinho foi usado para o crescimento de monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, porém hoje não são mais estudados, já que eles reagem muito com o fluxo do qual são gerados os monocristais. A alta solubilidade deste tipo de cadinho no sistema supercondutor é um problema, já que pode haver vazamento do fundido, pela corrosão do cadinho, como reportado por U. V. Vandaraju et al⁽¹¹⁾. Também foi confirmado por H.J.Scheel et al⁽¹²⁾, que cadinhos de Pt são corroídos quando em contato com o fluxo rico em Ba, devido às etapas de crescimento de monocristais serem muito prolongadas e o cadinho possuir uma alta solubilidade com o fundido. Esta corrosão ocorre porque a molhabilidade do cadinho pelo fluxo é alta. Impurezas como a Pt causam impacto na distribuição de cargas das camadas de Cu-O, que são responsáveis pela supercondutividade⁽¹²⁾, levando à diminuição da temperatura de transição crítica (T_c). Hoje, este tipo de cadinhos é substituído por cadinhos de cerâmica, os quais apresentam um melhor comportamento.

2.1.2 Cadinhos de Ouro (Au).

Usados pelos primeiros pesquisadores para crescimento de monocristais de Y123, este tipo de cadinhos têm a característica de reagir com o fluxo, e permitir a difusão de átomos Au para a rede dos monocristais, provocando o aumento da largura da transição da curva de magnetização, o que demonstra que a propriedade supercondutora é deteriorada. Há corrosão do cadinho já que a sua solubilidade é muito alta, quando em contato com o fluxo rico em BaO-CuO^(13,14,15,16,17). Estudos feitos por A. Erb et al⁽⁸⁾, confirmam a incorporação de impurezas na ordem de 1,5% de Au nos monocristais e o comprometimento das propriedades magnéticas dos mesmos. Por outro lado, Marta C. Cieplak et al⁽¹⁶⁾ explicam a incorporação do Au^{3+} em sítios do cobre, devido ao seu raio iônico (0,85Å) estar próximo ao do Cu^{2+} (0,73Å), e à estabilidade do Au^{3+} no plano de Cu-O. Sabendo que planos Cu-O são os responsáveis pela supercondutividade, este fato é importante, já que foi

encontrado um aumento da temperatura de crítica transição (T_c) com 10% de Au. O valor de T_c encontrado foi de 93K (aproximadamente) e largura de transição de 1K após tratamento térmico em atmosfera de oxigênio a 800°C durante 1 hora. Valores semelhantes foram obtidos por R. A. Ribeiro⁽¹⁸⁾ com T_c de 92K. Neste caso foi feita a oxigenação durante 17 dias a 500°C, conseguindo um estreitamento da largura de transição. Segundo H. J. Scheel e grupo⁽¹⁰⁾, apesar deste tipo de cadinho ter sido considerado como o menos corrosivo dos cadinhos metálicos, quando foi usado o método de cavitação modificado, no qual o fluxo é removido por "wetting" com extração do mesmo, encontraram-se monocristais com 0,7 a 0,8% de Au. Esta contaminação pode promover uma deterioração das propriedades supercondutoras.

2.1.3 Cadinhos de Alumina (Al_2O_3).

Com este tipo de cadinho foi verificado que há degradação das propriedades supercondutoras, devido à contaminação de átomos de alumínio na rede dos monocristais de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ocupando os sítios do cobre^(19,20). Desta forma, este tipo de cadinho não é utilizado para a obtenção de monocristais de alta qualidade⁽⁸⁾. Pela reação da Al_2O_3 com o fluxo há formação da fase $BaAl_2O_4$ e a quantidade de Al encontrada no fundido foi de 5% em peso, como reportado por A Erb. et al^(8,21,22). Em cristais obtidos neste tipo de cadinho, encontraram-se valores de T_c superiores a 88K com largura de transição de 5K (após oxigenação das amostras durante 5-10 dias a 450°C) com impurezas de Al da ordem de 1% em peso^(8,20-22). Por outro lado, os cadinhos de alumina são muito molhados quando em contato com o fluxo contendo BaO-CuO, acima de 1000°C. Neste caso foi observado que o fundido subia pelas paredes do cadinho, reagindo com ele, promovendo a corrosão. Como a temperatura de crescimento do $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ excede aos 1000°C e acima desta o fluxo reage com o cadinho, este tem sido considerado um cadinho inviável⁽¹⁰⁾.

Outros autores encontraram valores de T_c de 82-88K e largura de transição (ΔT_c) de 2-5K, após oxigenação das amostras⁽⁷⁾. Demonstraram que a presença de Al leva à formação de uma outra fase, $YBa_3Al_2O_{7.5}$, o que causa mudanças na composição inicial do fluxo^(23,24). Isto pode ser explicado porque

átomos de Al^{3+} ocupam sítios do cobre, o que diminui T_c . Além disto, a incorporação de Al diminui consideravelmente o ponto de fusão e o tempo necessário para a fusão de todos os óxidos precursores, impedindo que condições e tempo para o crescimento de monocristais de melhor qualidade sejam alcançados. A dissolução do Al provoca a diminuição da viscosidade do wfundido, o que aumenta a molhabilidade deste em relação ao cadinho, e conseqüentemente aumenta a taxa de corrosão permitindo a formação de fases indesejáveis^(7,25).

2.1.4 Cadinhos de Zircônia (ZrO_2) Estabilizada com Ítria (Y_2O_3).

Como foi verificado por A. Erb. et al⁽⁸⁾, o fluxo rico em BaO-CuO e monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ não apresentaram contaminação por átomos de Zr, demonstrando assim que os cadinhos foram menos corroídos pelo fluxo se comparados aos de Al_2O_3 . Isso foi atribuído por Liang et al⁽²⁵⁾ ao maior raio iônico do Zr^{4+} (0,84Å) com relação ao do Cu^{2+} (0,72Å), o que impede a entrada do íons Zr^{4+} na rede dos compostos do tipo 123 (como Y123) e determina uma baixa solubilidade do Zr^{4+} em sítios do cobre. Evita-se, desta forma, a contaminação dos monocristais. É importante ressaltar, que o resultado da corrosão entre o cadinho e o fluxo é a formação de uma camada de BaZrO_3 na parede do cadinho de alguns milímetros de espessura. Este novo composto apresenta uma baixa solubilidade perante o fluxo rico em BaCuO_2 e CuO , promovendo a baixa contaminação do fluxo.

O alto ponto de fusão da ZrO_2 (2700°C), se comparado ao da Al_2O_3 (2040°C), sugeriu que este tipo de cadinho poderia ser um bom material para o crescimento de monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁽¹⁰⁾, porém outras descobertas tinham sido feitas.

Erb e colaboradores⁽²²⁾, encontraram cristais de $15 \times 15 \times 0,5 \text{ mm}^3$, quando crescidos em cadinhos de ZrO_2 . Com a oxigenação dos cristais a 450°C durante 5-10 dias, houve um aumento da temperatura crítica (T_c), sendo levada até 91K, aproximadamente. A melhor largura de transição encontrada foi de 20mK. Por outro lado, Liang et al⁽²⁵⁾ obtiveram cristais de $1 \times 1 \times 0,05 \text{ mm}^3$ a $3 \times 3 \times 1,0 \text{ mm}^3$, com uma temperatura crítica (T_c) de 93,2K e largura de transição (ΔT_c) de 0,3K, dados que representam uma alta pureza e homogeneidade dos

cristais.

2.1.5 Cadinhos de Zirconato de Bário (BaZrO_3).

Como foi citado anteriormente, e proposto por A. Erb et al⁽⁸⁾, impurezas de Zr não são detectadas em monocristais de Y123. O BaZrO_3 possui uma baixa solubilidade com o fundido e um alto ponto de fusão (próximo aos 2600°C), dando condições para crescer monocristais nas temperaturas de crescimento ($1030\text{-}1050^\circ\text{C}$)⁽⁸⁾.

Em cadinhos de BaZrO_3 tem se produzido monocristais com tamanhos de $2 \times 2 \times 0,5\text{mm}^3$, com Tc de 91K e transição (ΔTc) de 0,2K, após oxigenação a 480°C durante 5 dias. Não foi detectada contaminação dos monocristais por Zr⁽⁸⁾. Este tipo de cadinho teve melhor comportamento que o cadinho de ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 , apesar das dificuldades para a obtenção da estequiometria do material precursor para a produção dos cadinhos de BaZrO_3 .

2.1.6 Cadinhos de Óxido de Estanho (SnO_2).

A. Erb e colaboradores⁽⁸⁾ descreveram que os monocristais crescidos em cadinhos de SnO_2 são contaminados por Si (de 2-4%), o qual foi utilizado como agente de sinterização neste tipo de cadinho. Houve contaminação também do fluxo pelos aditivos. Porém, outros trabalhos demonstraram que cadinhos de SnO_2 podem ser resistentes à corrosão, quando se trata do crescimento de monocristais supercondutores da família do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ⁽¹⁰⁾.

Pensando num cadinho denso e livre de impurezas de Si, determinou-se trabalhar com o material desenvolvido por A. Cerri et al⁽⁹⁾. Cerâmicas à base de SnO_2 com 0,5% mol de MnO_2 , apresentam densidades acima de 99,7% da densidade teórica, quando sinterizadas acima de 1300°C . Esta quantidade de MnO_2 , não pode ser identificada para pensar em contaminação, uma vez que este aditivo é extraído, e que o material predominante neste tipo de cadinhos é o SnO_2 , com boa estabilidade química. Além da densidade alcançada por este material, vale a pena ressaltar que não há formação de fase líquida⁽⁹⁾, eliminando um ponto importante para a corrosão do material.

Pelo caráter ácido do Zr e do Sn, estes elementos se ligam ao Ba, que

tem caráter básico. Na reação do cadinho de SnO_2 com o BaO (proveniente do material precursor), há formação de uma fase intermediária^(10,26), BaSnO_3 , como também determinado por T. Hashemi et al⁽²⁷⁾ e H. J. Scheel e colaboradores⁽¹⁰⁾. Considerando a semelhança desta nova fase com a de BaZrO_3 (formada na reação do cadinho de ZrO_2 com o fluxo)⁽⁸⁾, espera-se que o cadinho de SnO_2 tenha uma boa resistência à corrosão perante o fluxo. Há ainda a possibilidade da dissolução da camada de BaSnO_3 , como reportado por H. S. Scheel e colaboradores⁽¹⁰⁾, mas sem isto intervir nas boas condições para o crescimento de monocristais. Pode-se pensar, então, no uso do SnO_2 para a fabricação de cadinhos resistentes à corrosão, viabilizando o crescimento de monocristais do tipo Y123 de boa qualidade.

2.2 Objetivos da Pesquisa

Os objetivos deste projeto de pesquisa foram:

- a) Verificar a corrosão dos cadinhos de SnO_2 perante o fluxo rico em BaO-CuO .
- b) Obter monocristais supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com baixa contaminação dos mesmos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação de Cadinhos de SnO₂.

Inicialmente, foram processados cadinhos de SnO₂ por colagem de barbotina em molde de gesso, de 4cm de altura e de diâmetro superior e da base de 4cm e 3cm, respectivamente, como ilustrado na Figura 3.1.

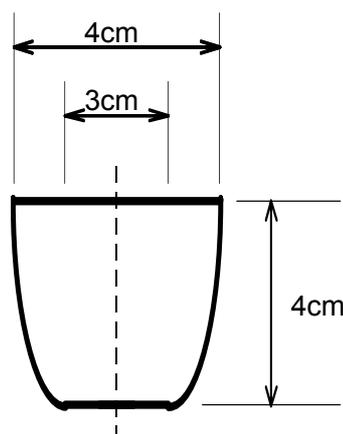


Figura 3.1 - Esquema das dimensões do cadinho de SnO₂.

A colagem de barbotina consistiu em fazer uma suspensão aquosa do óxido a ser processado (neste caso), com um defloculante. Para tanto foi usado 60% de sólido, misturando SnO₂ (pureza 99,9%) e 0,5% mol MnO₂ (pureza 99,9%) em moinho de polipropileno, e água como meio de dispersão. Os corpos de moagem utilizados foram bolas de ZrO₂ estabilizadas com Y₂O₃. Como defloculante foi utilizado 1% de Poliacrilato de Amônia (Drew). Esta barbotina foi vertida em um molde poroso de gesso (Figura 3.2.a), cuja função é a de succionar parte da água da suspensão. Logo, as partículas suspensas no líquido formarão uma parede de sólido em contato com o molde de gesso (Figura 3.2.b). A barbotina restante é revertida para fora do molde (Figura 3.2.c), ficando só o cadinho úmido (à verde). Depois de alguns minutos, a parede do cadinho separa-se do molde (Figura 3.2.d) e , então, pode-se retirar este (Figura 3.2.e), para secá-lo em estufa a 110°C durante 24 horas. Os cadinhos foram sinterizados a 1300°C / 4 horas em um forno Lidemberg – Blue

M, para garantir a densificação do material, como descrito por J. A. Cerri e grupo⁽⁹⁾.

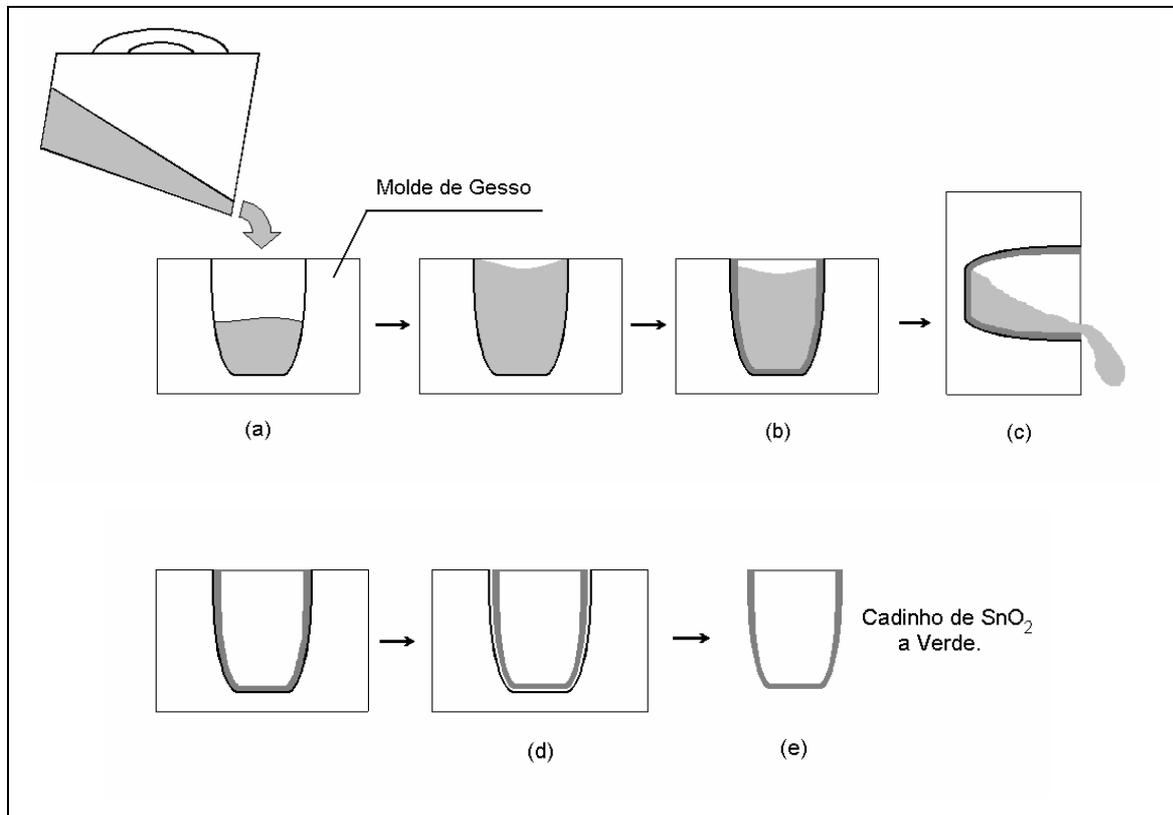


Figura 3.2 Esquema do Processo de Colagem de barbotina: (a) barbotina em molde de gesso, (b) formação da parede do cadinho (c) extração da barbotina restante, (d) separação da parede do cadinho do molde e (e) extração do cadinho à verde.

3.2 Corrosão e Crescimento de Monocristais

Para o estudo da corrosão dos cadinhos e o crescimento dos monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ foi usado o método de fluxo rico em BaO-CuO, devido à característica incongruente da fusão da fase em questão e ao baixo ponto de fusão do fluxo^(7,27,28,29). Este método é o mais utilizado na literatura para crescimento de monocristais supercondutores.

3.2.1 Corrosão pelo Fluxo (Y:Ba:Cu = 1:52:54 / 1:6:18)

Para estudar a corrosão do cadinho pelo fluxo, foi testada a composição inicial de Y:Ba:Cu de 1:52:54 (96% mol BaCuO_2 + 4% $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$), baseando-se no diagrama de fase pseudobinário proposto por A. Erb et al⁽²¹⁾, determinado em cadinho de ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 (Figura 3.2). A escolha do diagrama foi devido ao fato de que com este tipo de cadinho não houve contaminação do fluxo pelo $\text{Zr}^{(8)}$. Pode-se observar, para esta composição, indicada com a letra **C** na Figura 3.3, que para temperaturas acima de 1000°C ocorre a fusão total da mistura. Portanto, foram escolhidas temperaturas acima de 1000°C para o estudo de corrosão para a composição acima mencionada. Acredita-se que esta composição é agressiva o suficiente, para avaliar a resistência dos cadinhos de SnO_2 à corrosão do fluxo rico em BaO-CuO.

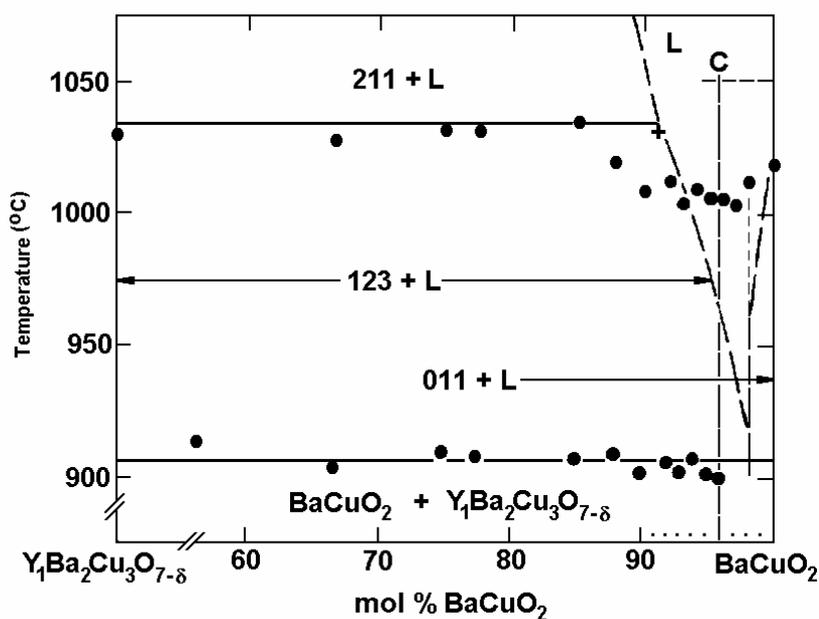


Figura 3.3 Parte do diagrama de fase a alta temperatura do sistema pseudobinário $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - BaCuO_2 , a 1 bar, em atmosfera de O_2 em cadinho de ZrO_2 (estabilizado com Y_2O_3). (•) Medidas de DSC; (_ _ _) determinadas por “quenching”. Extraído da ref. (21).

Para a preparação da composição de Y:Ba:Cu de 1:52:54, foram

misturados óxido de Ítrio (Y_2O_3), carbonato e Bário ($BaCO_3$) e óxido de Cobre (CuO) em moinho tipo atritor com álcool isopropílico por 1h. A mistura foi seca em estufa por 24h a $110^\circ C$. Posteriormente, foram calcinados 15g do material dentro do cadinho de SnO_2 a $850^\circ C$ por 14h para a liberação do CO_2 com taxas de aquecimento de $10^\circ C/min$. A temperatura de teste de fusão foi de $1025^\circ C$ por 4, 17 e 24 horas. A taxa de resfriamento foi de $10^\circ C/min$ até a temperatura ambiente^(28,30). A Figura 3.4 ilustra o ciclo térmico empregado para o estudo da corrosão.

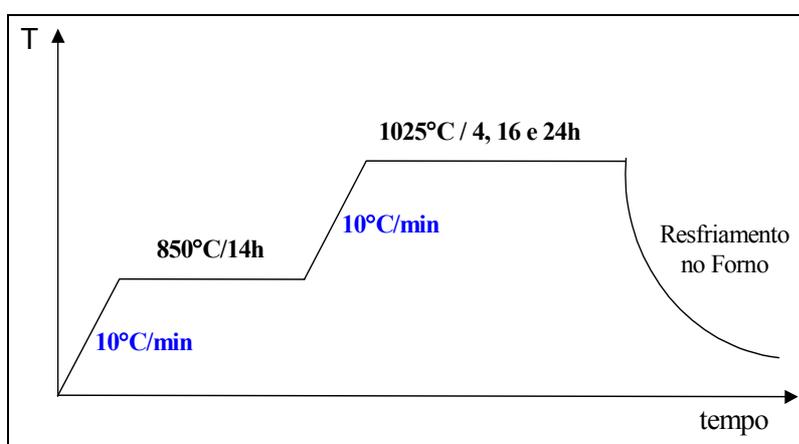


Figura 3.4 Ciclo de tratamento térmico para teste de corrosão de cadinhos de SnO_2 perante à agressividade do fluxo rico em $BaO-CuO$.

Como explicado na literatura consultada⁽⁷⁾, quando a mistura é submetida à temperatura de crescimento, existe a possibilidade de que o fluxo suba pelas paredes do cadinho e vaze para fora do mesmo. Para evitar possíveis acidentes, procedeu-se à proteção do cadinho, como apresentado na Figura 3.5. Desta forma o fluxo pode reagir com a alumina granulada APC-3017 e não danificar a base do forno, no momento em que houver vazamento do fluxo.

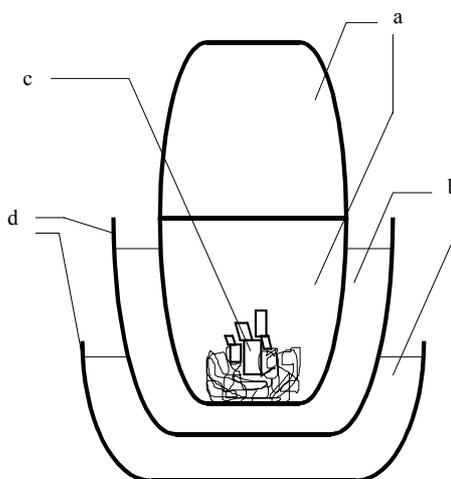


Figura 3.5 Esquema da proteção do cadinho de SnO_2 para evitar possíveis vazamentos do fluxo durante o ciclo de crescimento de monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: (a) cadinho de SnO_2 , (b) Al_2O_3 , (c) fluxo, cristais e monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, (d) Cadinho de Al_2O_3 .

3.2.2 Crescimento de Monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Para o crescimento de monocristais foi utilizada a mesma composição inicial de Y:Ba:Cu de 1:52:54, que utilizou-se para o estudo da corrosão. Porém o tamanho dos monocristais não foi favorável. Portanto, foi utilizada a composição prevista por Licci et al^(28,30), cuja proporção inicial de Y:Ba:Cu foi de 1:6:18. Segundo os autores, esta composição é a que mais favorece o crescimento dos monocristais. Foram misturados óxido de ítrio (Y_2O_3), carbonato de bário (BaCO_3) e óxido de cobre (CuO) em moinho tipo atritor e em álcool isopropílico por 1h. A mistura foi seca em estufa por 24h a 110°C e, posteriormente, calcinada dentro do cadinho de SnO_2 a 850°C por 14h para a liberação do CO_2 , com taxas de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Após a calcinação, o pó foi moído em almofariz de ágata, colocado no cadinho novamente e aquecido a 1050°C por 30h. A primeira rampa de resfriamento foi de $1^\circ\text{C}/\text{h}$ até 850°C (aproximadamente), a segunda rampa de $5^\circ\text{C}/\text{h}$ até 700°C e a terceira de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente^(28,30). Este ciclo está ilustrado na Figura 3.6.

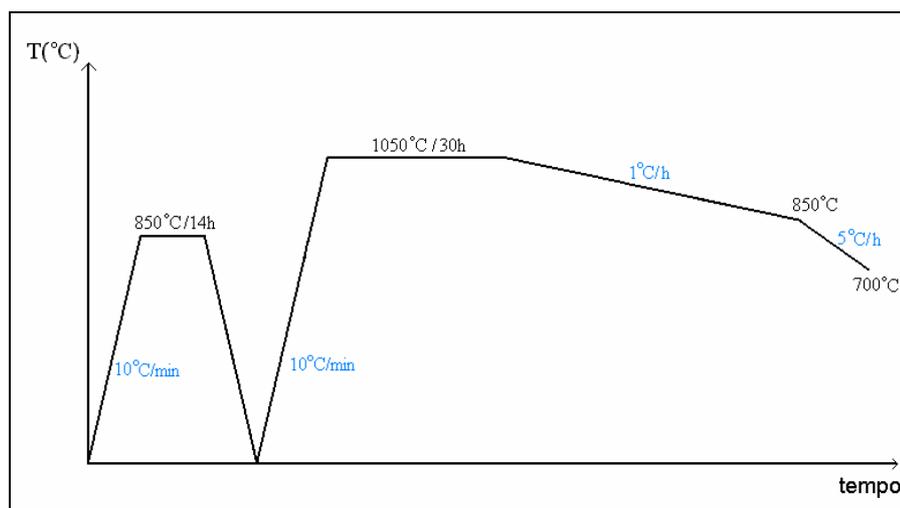


Figura 3.6 Ciclo de crescimento de monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Após o crescimento dos monocristais, foi feita a remoção mecânica dos maiores cristais e sua caracterização. A oxigenação das amostras, visando aumentar a temperatura crítica (T_c) e o estreitamento da largura de transição (ΔT_c) pela homogeneização do oxigênio (O_2) na estrutura dos monocristais, foi realizada em forno tipo tubo, a 450°C por 7 dias.

3.3 Técnicas de Caracterização.

3.3.1 Difração de Raios-X (DRX).

Uma das técnicas utilizadas foi a Difração de Raios-X, tanto para verificar o processo de corrosão, quanto para caracterizar os monocristais. A varredura em ω "Rocking Curve" foi usada como ferramenta para definir o alinhamento dos planos dos monocristais⁽³¹⁾.

Quando um feixe de raios-X com uma dada frequência incidir sobre um átomo, elétrons deste átomo serão excitados e vibrarão com a frequência do feixe incidente. Estes elétrons vibrando emitirão raios X em todas as direções com a mesma frequência do feixe incidente. Ou seja, o átomo isolado espalha o feixe incidente de raios X em todas as direções. Por outro lado, quando os átomos estão regularmente espaçados num reticulado cristalino e a radiação incidente tem um comprimento de onda da ordem deste espaçamento, ocorrerá interferência construtiva em certas direções e interferência destrutiva em outras⁽³²⁾.

A figura 3.7 mostra um feixe monocromático de raios-X, com comprimento de onda λ , incidindo com um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

Só ocorrerá reflexão, isto é, interferência construtiva, se a distância percorrida por cada feixe for um múltiplo inteiro de λ .

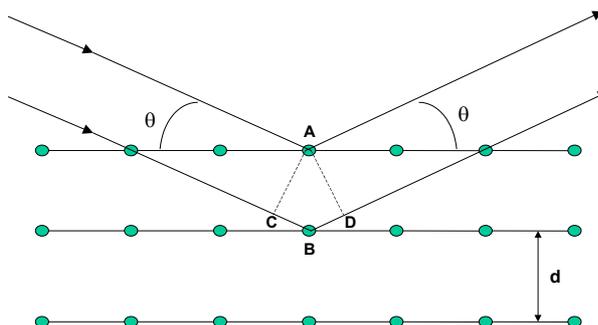


Figura 3.7 Difração de Raios X por um cristal.

Exemplo: Um feixe difratado pelo segundo plano de átomos percorre uma distância $CB + BD$ a mais do que o feixe difratado pelo primeiro plano de átomos. A condição para que ocorra interferência construtiva é:

$$CB + BD = n\lambda = 2d \sin\theta$$

$$\text{onde } n = 1, 2, 3, 4, \dots$$

Esta equação é conhecida como lei de Bragg. A partir desta equação, fica claro que as direções nas quais ocorre a difração são determinadas pela geometria do reticulado.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para a caracterização microestrutural utilizou-se microscópio eletrônico de varredura (MEV) com microanálise de raios X de energia dispersiva (EDS). As amostras escolhidas foram regiões da parede do cadinho nas quais observou-se a formação de uma camada de reação (interface entre o cadinho de SnO_2 e o fluxo rico em BaO-CuO). As amostras foram cortadas com serra

de diamante, embutidas em resina de poliéster para facilitar o seu manuseio e polidas com lixa de mesh 600 com óleo lubrificante. Posteriormente foram polidas com pasta de diamante de 15 e $3\mu\text{m}$ e recobertas por evaporação de carbono, para evitar carregamento eletrostático.

O princípio do MEV-EDS consiste na interação de um feixe de elétrons de alta energia, com a superfície de uma amostra, resultando numa emissão de elétrons, raios-X e, em alguns casos, na emissão de radiação catodoluminescente, a qual possui menor energia que os raios X⁽³³⁾.

As interações básicas entre os elétrons e a amostra são mostradas na Figura 3.8. O feixe de elétrons incidente ou feixe de elétrons primário não é simplesmente refletido a partir da superfície. Eles caminham dentro da amostra e sofrem diferentes interações com os elétrons e/ou núcleos dos átomos dessa amostra⁽³³⁾.

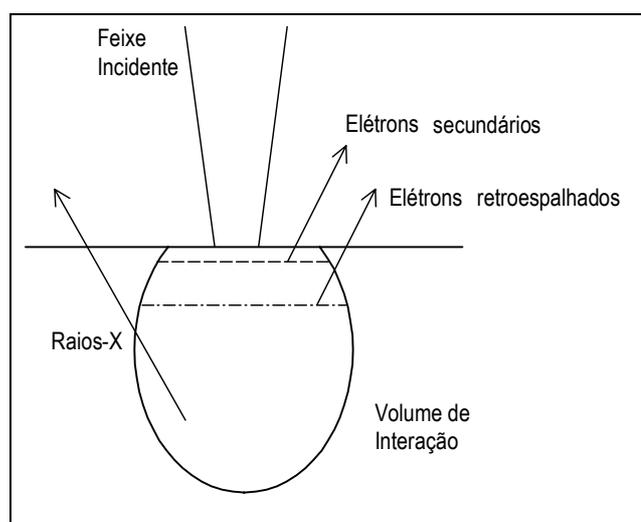


Figura 3.8 Interação entre o feixe de elétrons incidente e a amostra.

As interações que ocorrem com os núcleos dos átomos da amostra, sem perda de energia ou com pouca perda, mas que causam uma mudança na trajetória do elétron, são denominadas elásticas (por exemplo, geração de elétrons retroespalhados). Efeitos secundários se referem a interações resultantes de uma combinação de eventos (por exemplo, geração de elétrons secundários)⁽³³⁾.

Elétrons secundários podem ser gerados de duas formas. Na primeira, o feixe de elétrons incidente pode se chocar com elétrons livres da amostra e em seguida ser difratado. Na segunda forma, os elétrons são defletidos várias vezes por uma série de eventos de espalhamento elástico e inelástico, levando a uma elevada perda de energia. Nos dois casos, os elétrons produzidos possuem baixa energia (geralmente em torno de 20 eV)⁽³³⁾.

Devido a essa baixa energia, esses elétrons só conseguem escapar das regiões mais externas da amostra, sendo uma pequena fração de um volume de interação típico. Conseqüentemente, eles contêm uma importante informação sobre a topografia da superfície. Felizmente, esses elétrons são produzidos em grande quantidade, formando importantes imagens, apesar de sua baixa energia⁽³³⁾.

Elétrons retroespalhados são descritos como elétrons do feixe primário refletidos ou como elétrons primários, uma vez que eles são formados a partir da interação do feixe primário com o núcleo dos átomos da amostras, tendo uma energia final praticamente igual à energia do feixe incidente. Devido à interação com o núcleo, a intensidade dos elétrons retroespalhados depende do número atômico dos átomos da amostra⁽³³⁾.

A emissão de linhas de raios-X é conhecida como radiação característica porque os comprimentos de onda das linhas são característicos unicamente dos elementos que as estão emitindo. Essa propriedade permite a identificação da amostra através da análise destas linhas, denominada microanálise. A forma de análise das linhas determina o tipo de microanálise. Neste trabalho utilizou-se microanálise de raios-X por espectrometria por dispersão de energia (EDS). As análises em MEV foram realizadas num microscópio ZEISS, modelo DMS 940 com microanálises de raios-X, modelo PGT (Princeton Gamma-Tech) Prism Digital Spectrometer.

Com a técnica de microanálises de Energia Dispersiva (EDS), pôde-se verificar a composição química da mesma área analisada pelo MEV. A alteração química e os elementos presentes em diferentes regiões da área corroída, assim como a contaminação do fluxo e dos monocristais por elementos provenientes do cadinho, podem ser caracterizados por esta

técnica.

3.3.3 Medidas Magnéticas.

Um magnetômetro comercial com sensor SQUID (modelo MPMS-5, da QUANTUM DESIGN) foi utilizado para a obtenção da curva magnetização (M) x Temperatura dos monocristais com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo c destes. Este magnetômetro possui um magneto supercondutor que pode gerar campos no intervalo de 50kOe a 50kOe com a temperatura controlada no intervalo de 1,8K a 400K. Um "software" específico fornecido pelo fabricante junto com o equipamento pode controlar todas as funções do mesmo. Um campo magnético paralelo ao eixo c dos monocristais foi aplicado para obter as medidas magnéticas⁽³⁴⁾.

Este magnetômetro é normalmente para caracterizações experimentais que requerem alta sensibilidade em uma ampla faixa de temperatura e campos magnéticos⁽³³⁾.

Devido à alta sensibilidade do sistema de detecção do magnetômetro SQUID, o suporte no qual foi colocada a amostra teve que ser de baixa susceptibilidade magnética ("transparente" ao campo magnético aplicado), ser homogêneo e simétrico em relação ao centro da amostra, para evitar distorções nos resultados. Foi usado um suporte cilíndrico de teflon dentro de um tubo do PVC (canudo de refrigerante) de 20 cm de comprimento. O suporte cilíndrico foi de 5mm de altura por 5mm de diâmetro. Cada monocristal foi aderido a este suporte por uma graxa de silicone (Figura 3.9).

As medidas de magnetização das amostras foram feitas como é explicado a seguir:

- a) Colocou-se o monocristal em porta-amostra, como esquematizado na Figura 3.9.
- b) Resfriou-se a amostra neste campo até a temperatura de 5K (para todas as amostras).
- c) Mantendo-se esta temperatura, aplicou-se um campo de medida de 10Oe, especificamente.
- d) A magnetização foi, então, medida em intervalos de temperatura prefixados durante o aquecimento da amostra, ponto a ponto.

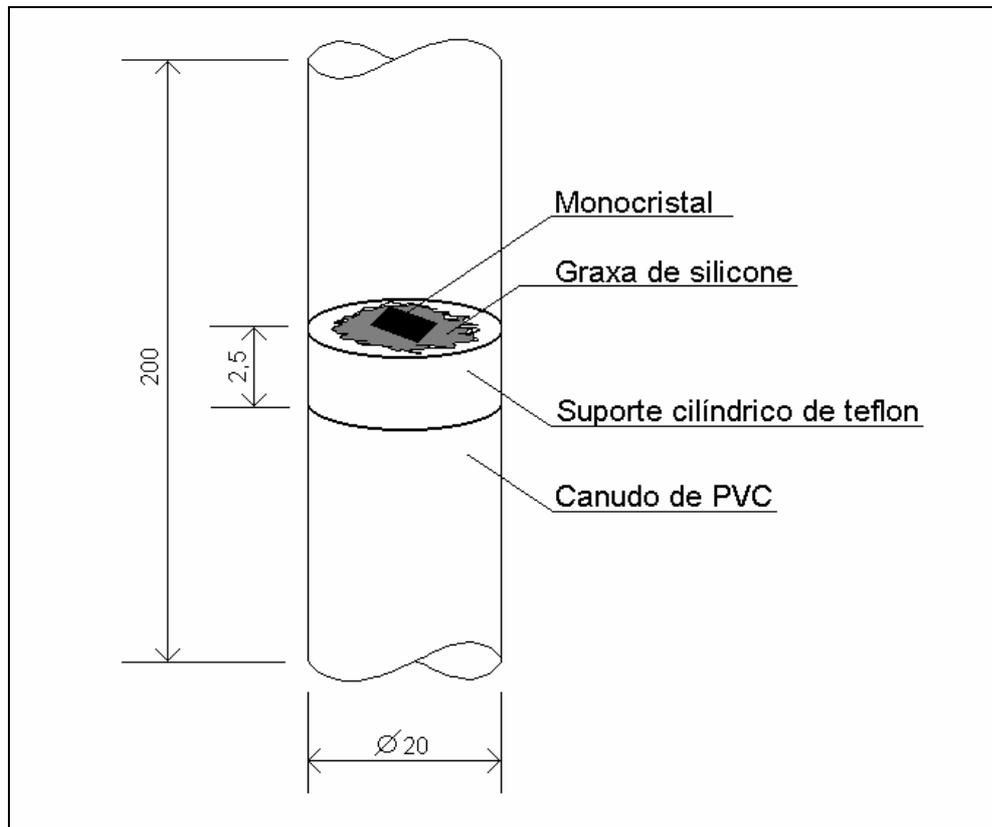


Figura 3.9 – Esquema do porta-amostra para as medidas no magnetômetro SQUID. Dimensões em mm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Os resultados foram analisados em duas etapas; estudo de corrosão e caracterização dos monocristais.

4.1 Discussão e Análise dos Resultados para o Teste de Corrosão do Cadinho de SnO₂.

4.1.1 Verificação da Corrosão do Cadinho de SnO₂.

Um primeiro tratamento térmico foi feito, como explicado no item 2.2.1., a 1025°C durante 4 horas, para a verificação da resistência do cadinho de SnO₂, colocando-se 15,0 gramas da composição inicial de Y:Ba:Cu de 1:52:54 (96% mol BaCuO₂ + 4% YBa₂Cu₃O_{7-δ}) dentro do cadinho de SnO₂, previamente sinterizado. O sistema de proteção escolhido no item 2.2.1. foi seguido para todos os casos, para evitar possíveis vazamentos do fluxo para fora do cadinho. Após o primeiro tratamento durante 4 horas, percebeu-se que houve a formação de um acúmulo de material (fluxo), junto com cristais muito pequenos. Foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e microanálises por EDS (mapeamentos). Apresenta-se na Figura 4.1 um esquema da preparação e do aspecto do cadinho com o material precursor antes e depois do tratamento a 1025°C. Isto implica que o fluxo sobe pelas paredes, confirmando a necessidade do sistema de proteção.

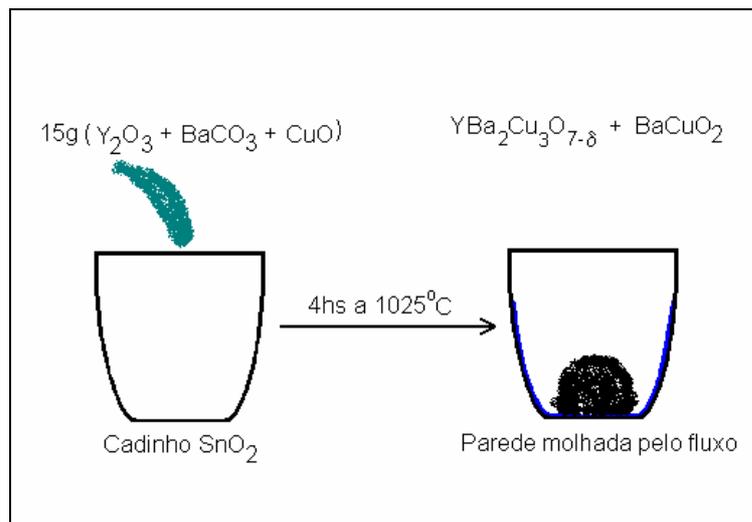
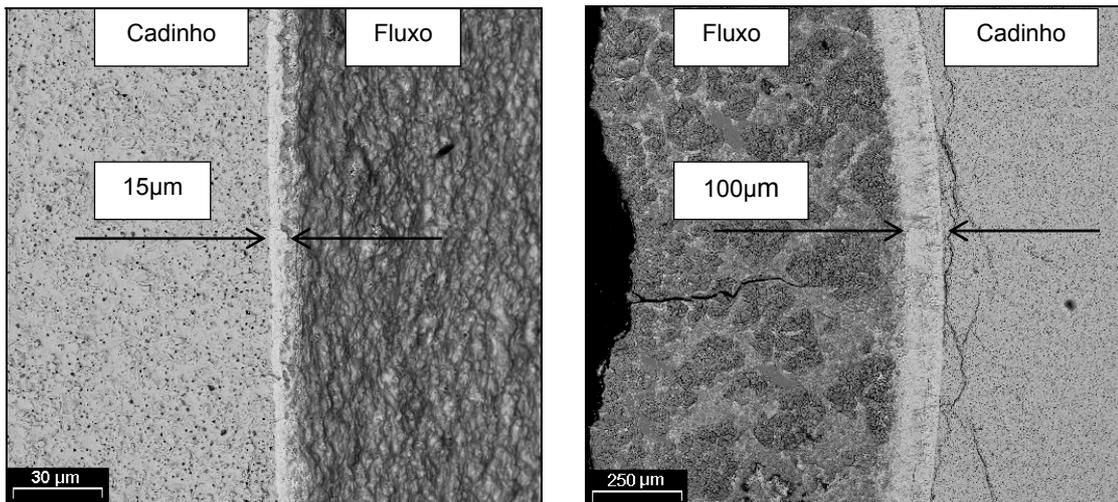


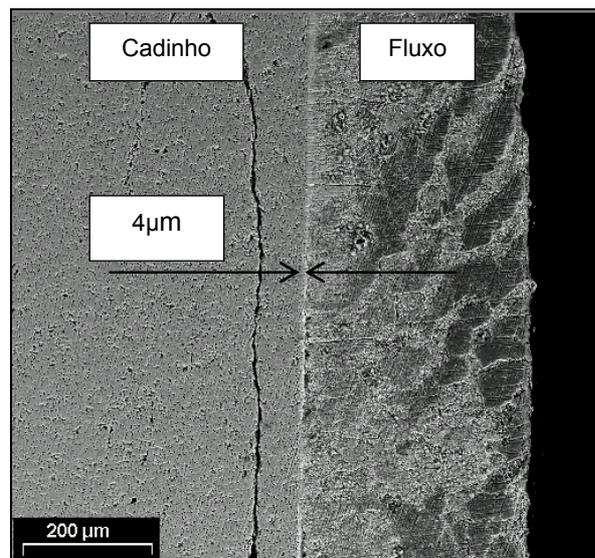
Figura 4.1 Esquema representativo da preparação do cadinho para o teste de corrosão e, como resultado, o molhamento das paredes do cadinho.

Após os tratamentos térmicos, as amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para verificar a situação das mesmas na interface entre a parede do cadinho e o fluxo rico em BaO-CuO (apresentadas a seguir), referentes aos tratamentos feitos a $1025^\circ C$ durante 4 horas (Figura 4.2.a), 17 horas (Figura 4.3.b) e 24 horas (Figura 4.4.c).

Observando a Figura 4.2 (a) pode-se perceber a formação de uma interface (camada central da microscopia) entre o cadinho de SnO_2 (região à esquerda) e o fluxo rico em BaO-CuO (região à direita) de $15\mu m$, aproximadamente. Houve um aumento na espessura dessa camada em função do tempo de tratamento térmico (4 horas para 17 horas). Para a amostra tratada por 17 horas, Figura 4.2 (b), a camada da interface aumentou de espessura para $100\mu m$. Posteriormente, observa-se um decréscimo na espessura para o tratamento de 24 horas, como é ilustrado pela Figura 4.2 (c).



(a) 25kV - 22mm - aumento: 500X-bse. (b) 30kV - 7mm - aumento: 100X-bse.



(c) 30kV - 7mm - aumento: 100X-bse.

Figura 4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da região da interface entre o cadinho de SnO_2 e o fluxo após tratamento térmico a 1025°C por: (a) 4 horas, (b) 17 horas e (c) 24 horas, na composição de 96% BaCuO_2 . Espessuras da interface formada indicadas pelas setas.

Uma outra visualização dos resultados tem-se com a Figura 4.3, na qual se pode verificar o aumento da interface entre o fluxo e o cadinho de SnO_2 de $10\mu\text{m}$ para $100\mu\text{m}$, à medida em que foi aumentando-se o tempo do tratamento, até a dissolução da camada, com 24 horas a 1025°C .

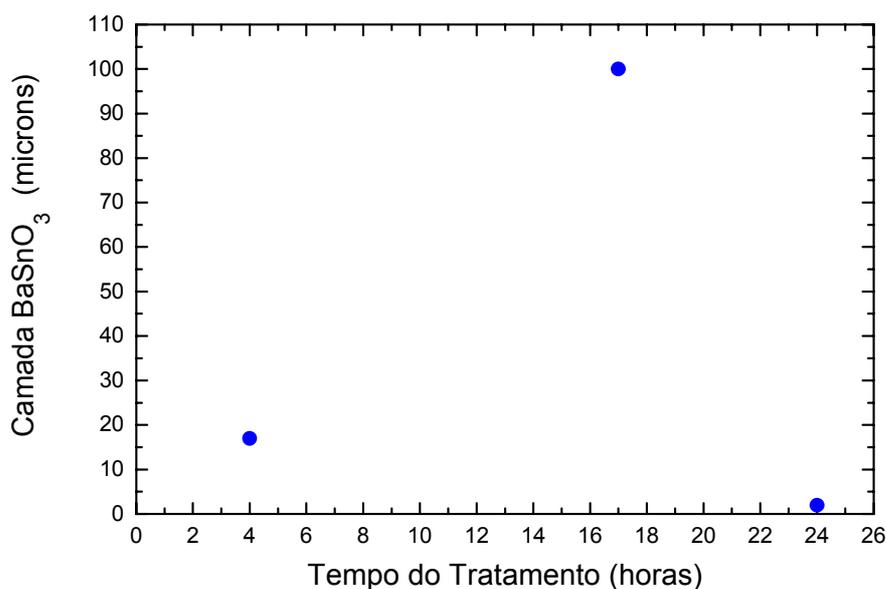


Figura 4.3 Medidas da espessura da camada de BaSnO_3 vs. tempo do tratamento térmico a 1025°C durante 4, 17 e 24 horas, feitas utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Após o tratamento de 4 horas, pode-se observar pelo difratograma da Figura 4.4, a presença de BaCO_3 , BaCuO_2 e CuO , indicando reação incompleta neste tempo.

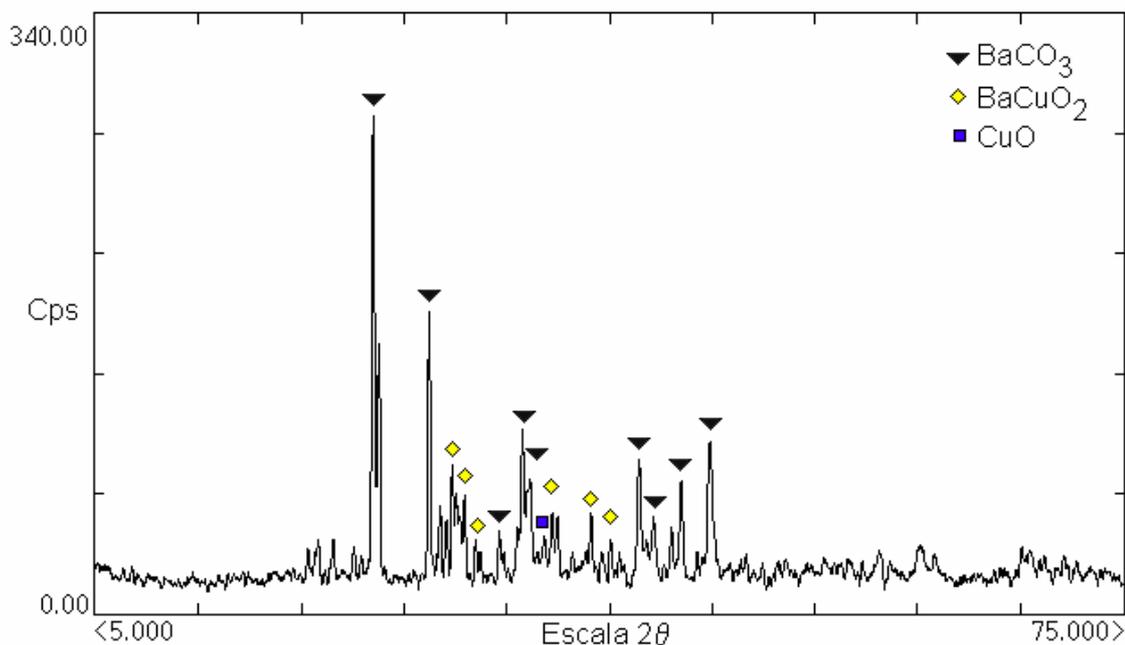


Figura 4.4 Difratograma de raios-X de amostra retirada da parede do cadinho. Fases formadas a 1025°C / 4h de tratamento térmico na composição de 96% BaCuO₂.

Fazendo as análises da camada próxima à parede do cadinho por difração de raios-X (Figura 4.5), para a amostra tratada por 17 horas, pode-se perceber a formação da fase BaSnO₃, além de BaCuO₃, CuO e SnO₂, proveniente de pedaços de cadinho moído com a amostra retirada da parede do cadinho.

Pelo caráter básico do Ba, podia se esperar a reação ocorrida com o SnO₂, já que o Sn possui um caráter anfótero, mas frente uma base forte tem propriedades ácidas, havendo uma tendência deles reagirem. O óxido de cobre é mais ácido, do que o óxido de estanho, desta forma, existe uma reação preferencial entre o CuO com o óxido do metal alcalino-terroso, BaO.

Deste modo, numa primeira etapa existe a formação de uma película protetora na superfície do cadinho formada pela fase BaCuO₂. No entanto, após 17 horas de tratamento, como o meio é altamente alcalino, rico em BaO, há reação com o SnO₂ formando o estanato de bário (Figura 4.5). Assim sendo, houve a formação da fase BaCuO₂, que foi usada como fluxo para o crescimento dos monocristais de YBa₂Cu₃O_{7-δ}. Supõe-se que a partir da

temperatura de 920°C ocorram as seguintes reações:

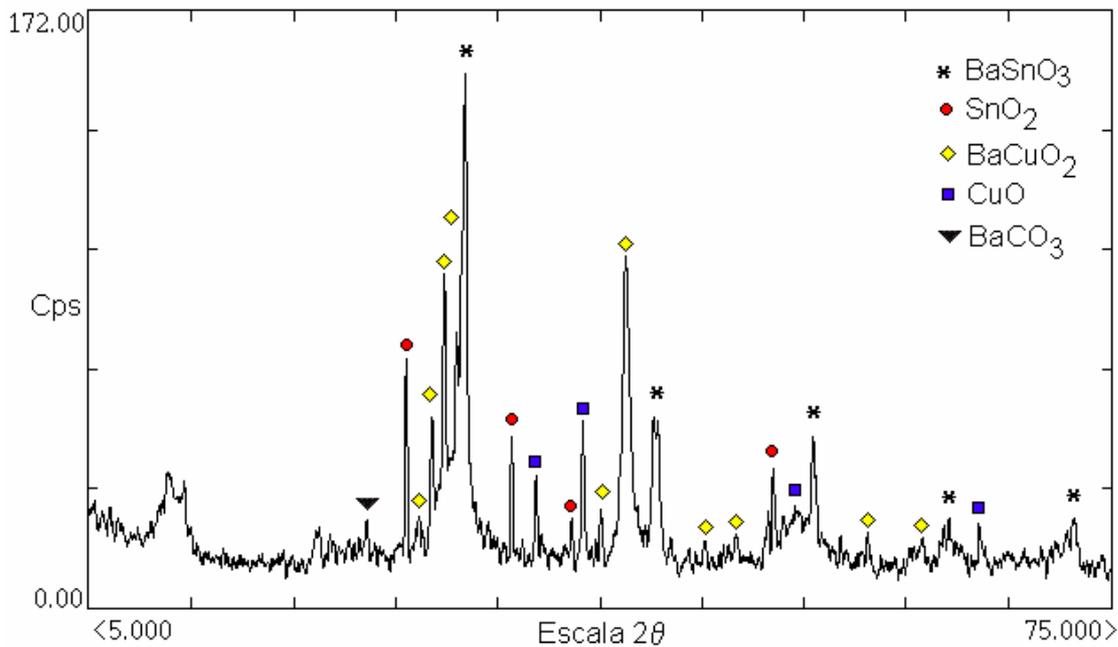


Figura 4.5 Difratoograma de raios-X de amostra retirada da parede do cadinho. Fases formadas a 1025°C / 17h de tratamento térmico na composição de 96% BaCuO₂.

Com o auxílio do diagrama de fase pseudobinário YBa₂Cu₃O_{7-δ} - BaCuO₂ proposto por A. Erb e colaboradores⁽²²⁾, determinado em cadinho de ZrO₂ estabilizado com Y₂O₃ (Figura 3.2), foi possível verificar as fases formadas com 24 horas de tratamento a 1025°C na composição de 96% BaCuO₂, quando a mistura foi resfriada rapidamente até a temperatura ambiente.

Utilizando os resultados do difratograma de raios-X (Figura 4.6), observou-se que houve a formação das fases BaCuO₂, definido como fluxo. A formação de uma "camada protetora", assim definida por H. J. Scheel e colaboradores⁽²³⁾ e identificada por BaSnO₃ foi verificada, como resultado da

reação entre o cadinho de SnO_2 e o BaO (proveniente do BaCO_3 , o qual faz parte dos compostos precursores, como já foi enfatizado). Esta fase se dissolveu à medida que foi aumentado o tempo na temperatura de fusão a 1025°C . Verifica-se com isto o resultado obtido por Scheel e grupo⁽¹⁰⁾.

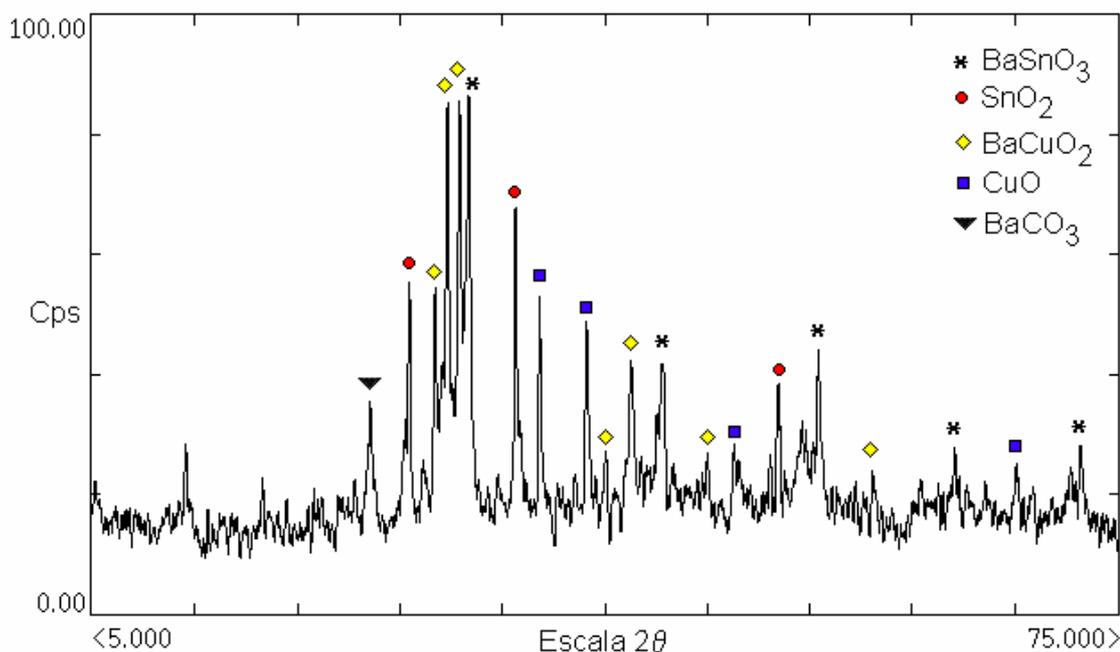


Figura 4.6 Difratoograma de raios-X de amostra retirada da parede do cadinho. Fases formadas a 1025°C / 24h de tratamento térmico na composição de 96% BaCuO_2 .

Para uma melhor análise da corrosão na parede do cadinho, efetuou-se o mapeamento de raios-X nesta região como ilustrado na Figura 4.7. Foram escolhidas 3 regiões diferentes para estas análises: uma na região do fluxo (lado direito de cada microscopia), identificada como ponto 1; outra na região da interface entre o cadinho e o fluxo (região central e mais clara da micrografia), definida como ponto 2 e a região do cadinho de SnO_2 (lado esquerdo da micrografia), identificada como ponto 3.

Pode-se observar, analisando o mapeamento nestas regiões, que há uma coincidência nas áreas da interface, do Sn e do Ba. Colocou-se como

hipótese a possibilidade de que interface estivesse formada por estes dois elementos, predominantemente, como foi reportado por H J. Scheel e colaboradores⁽¹⁰⁾ e que fosse possível atribuir a presença do Ba e do Sn à formação da camada de BaSnO_3 , apesar de não ter sido verificada esta fase no difratograma de raios-X (Figura 4.4).

Observando os espectros de EDS realizados em diferentes regiões da parede do cadinho, nota-se que há três regiões distintas, quanto à concentração dos elementos Ba, Sn e cobre. Na Figura 4.8c existe uma predominância do estanho com traços de cobre e bário. Devido ao excesso de bário observa-se a formação da fase mais reativa (BaCuO_2) e, também, a corrosão do cadinho pelo óxido de bário com a formação da fase BaSnO_3 . Já na interface de reação entre o BaO e SnO_2 (Figura 4.8b), há o equilíbrio entre as fases de BaCuO_2 e BaSnO_3 . No entanto, à medida que a interface da reação de corrosão avança, existe uma dissolução da fase BaSnO_3 nas fases de BaCuO_2 e BaO . Deste modo, há um aumento constante do estanato de bário na região do fluxo (Figura 4.8a).

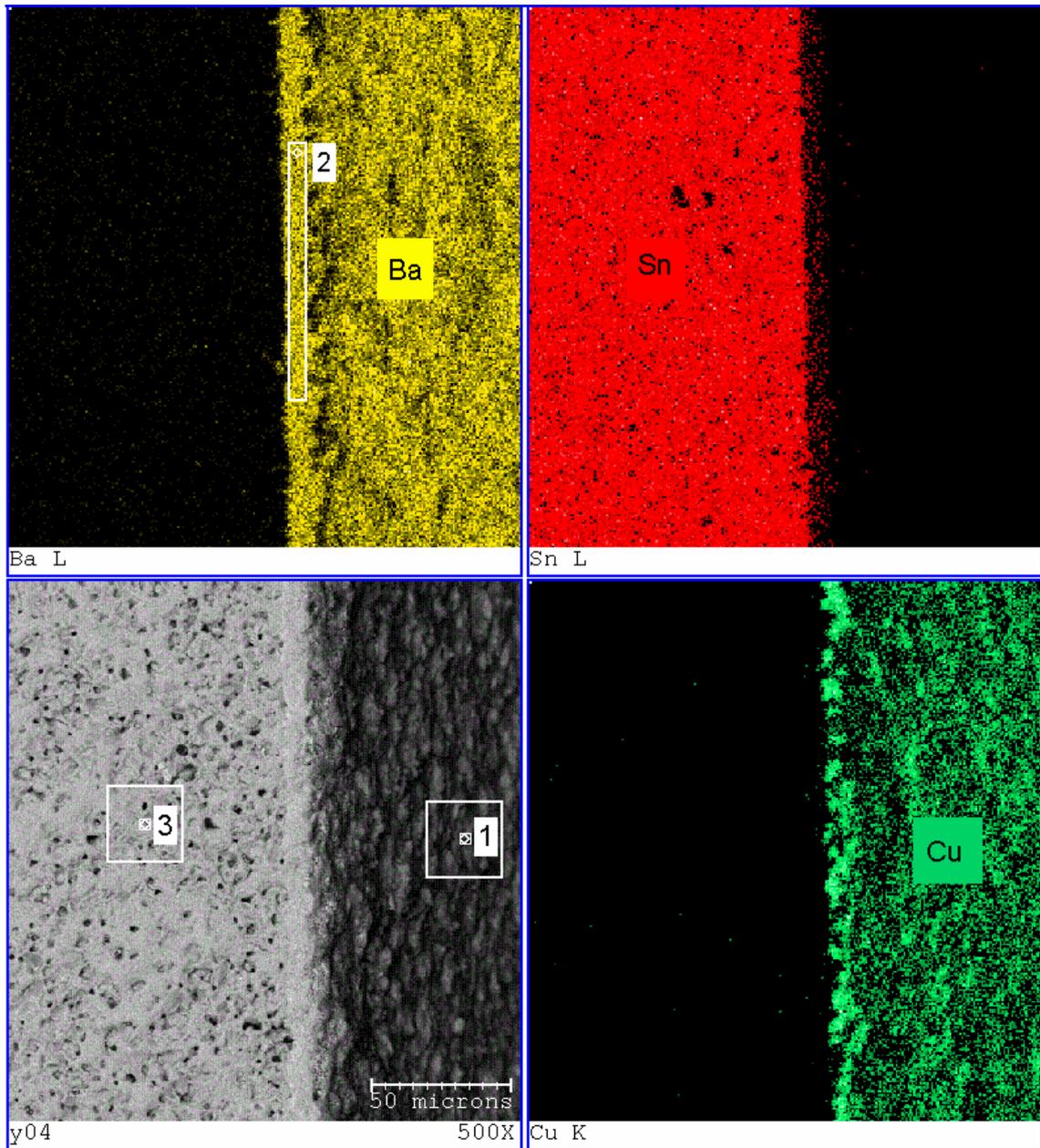
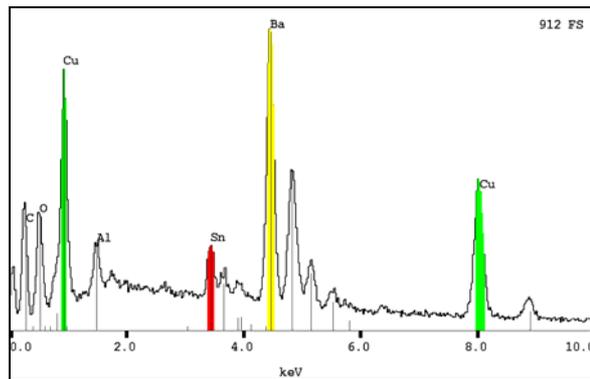
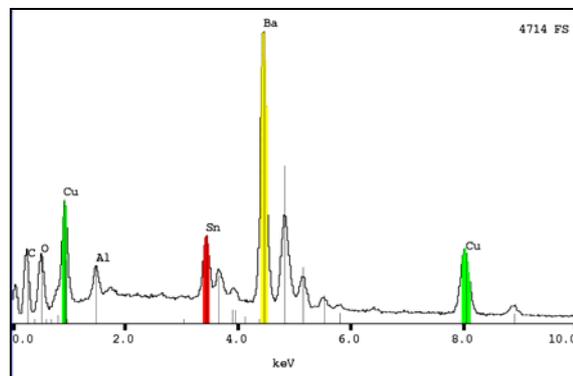


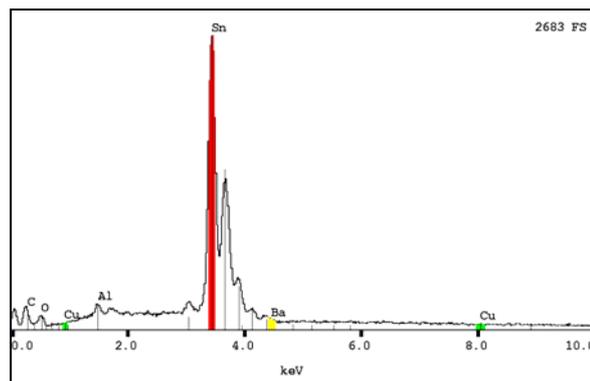
Figura 4.7 Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da região da interface entre o cadinho de SnO₂ e o fluxo após tratamento térmico a 1025°C / 4 horas na composição de 96% BaCuO₂. Aumento: 500X.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.8 EDS (a) Ponto 1 (região do Fluxo), (b) Ponto 2 (região da interface) e Ponto 3 (região do cadinho) de amostra retirada da parede do cadinho. Fases formadas a 1025°C / 4h de tratamento térmico na composição de 96% BaCuO₂.

Realizando o mesmo procedimento de análise para a amostra tratada por 17 horas, tem-se os mapas de raios-X da Figura 4.9. Observa-se uma difusão do Sn para a região do fluxo, indicando a formação de uma camada na interface cadinho/fluxo. Prestando atenção nas microanálises, nota-se que o Ba concentra-se na região do fluxo (lado esquerdo do mapeamento) e outra parte dele coincide com a região da interface, podendo deduzir-se que é, realmente nesta região que formou-se a camada de BaSnO_3 , identificada por difração de raios-X (Figura 4.5).

Foram conferidos os espectros de energia dispersiva (EDS) de acordo com os resultados. Escolheram-se quatro regiões para esta análise, representadas pelas caixas 1 (região do cadinho de SnO_2), 2 (região da interface), 3 e 4 (duas regiões do fluxo). Na primeira, pode-se verificar a presença, predominante do Sn (Figura 4.10.a), o que se relaciona diretamente com a região do cadinho de SnO_2 . Na segunda, nota-se a presença do Sn e do Ba, com traços de Y e Cu, sendo nesta região na qual se verificou a formação da fase BaSnO_3 (Figura 4.10.b). Na terceira e quarta regiões, dois pontos diferentes do fluxo (figura 4.10.c), pode-se observar a formação de compostos contendo Ba, Cu, Sn, e Y, o que está relacionado com a composição do fluxo rico em BaO-CuO.

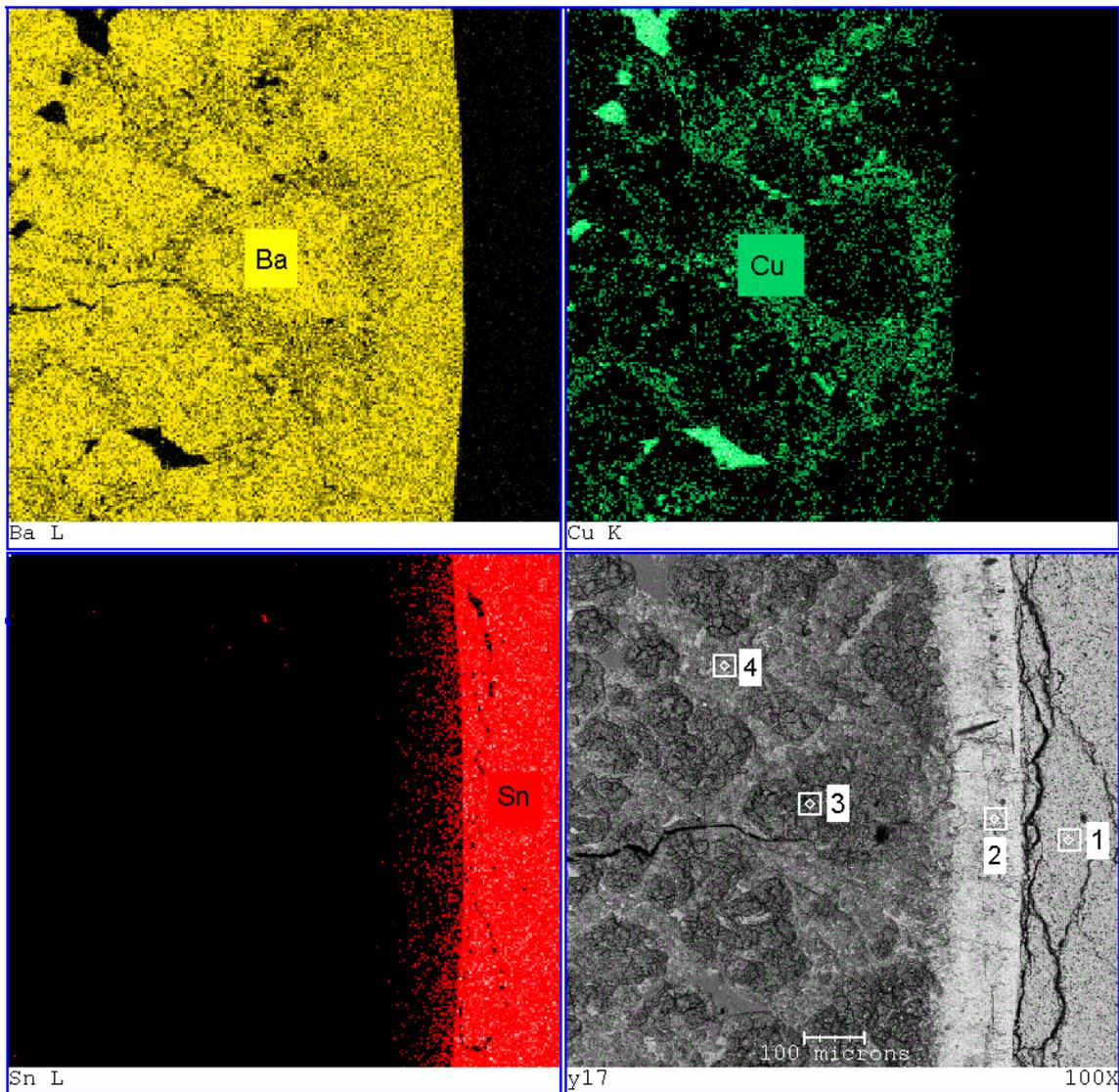
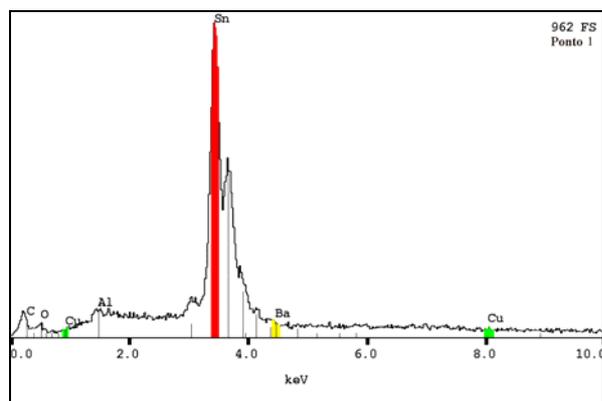
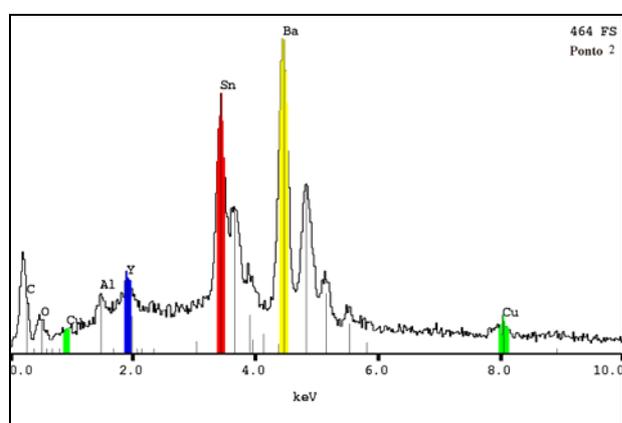


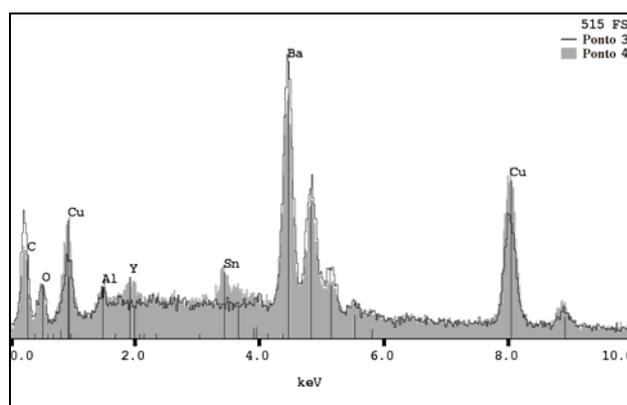
Figura 4.9 Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da região da interface entre o cadinho de SnO_2 e o fluxo após tratamento térmico a 1025°C / 17 horas na composição de 96% BaCuO_2 . Aumento: 100X.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.10 EDS (a) Ponto 1, região do cadinho de SnO_2 ; (b) Ponto 2, região da interface e (c) Ponto 3 da após tratamento térmico a 1025°C / 17 horas na composição de 96% BaCuO_2 .

Para verificar a situação da interface formada pela reação entre o cadinho de SnO_2 e o fluxo rico em BaO-CuO , após 24 horas de tratamento, também foi feito o mapeamento (Figura 4.11) e a microanálise por EDS nessa região (Figura 4.12).

Pode-se notar que a camada de BaSnO_3 , presente com 17 e 24 horas de tratamento térmico na temperatura de fusão de 1025°C , difundiu para dentro do fluxo. Poderia-se pensar que, por causa disto, o fluxo e os monocristais crescidos a seguir estivessem contaminados com o Sn proveniente do cadinho e da dissolução da "camada protetora". Posteriormente, poderá se constatar que não foi isso o que aconteceu.

Com o mapeamento (Figura 4.11), pode-se observar que ocorreu a dissolução da camada de BaSnO_3 , se comparada com o mapeamento da amostra com 4 horas (Figura 4.7) e 17 horas de tratamento (Figura 4.9). Uma verificação posterior dos principais elementos, com a microanálise em 5 regiões diferentes (desde o cadinho até o fluxo), comprovou a difusão do Sn do cadinho de SnO_2 para dentro do fluxo.

Analisando o espectro de energia dispersiva (EDS) do ponto 1 (Figura 4.12.a), notou-se a presença de Ba e Cu em diferentes relações, em duas regiões do fluxo. A presença de Sn demonstra a contaminação do fluxo pelo cadinho de SnO_2 . Pelo espectro de EDS na região do cadinho (Figura 4.12.b), verifica-se a presença, apenas, do Sn do próprio cadinho, podendo-se visualizar melhor a não difusão do fluxo para a parede do cadinho e a resistência do mesmo.

Fez-se uma análise por região para se conhecer a relação dos elementos à partir do cadinho de SnO_2 até a região do fluxo para esta mesma amostra tratada durante 24 horas a 1025°C , como pode-se observar na Figura 4.13.

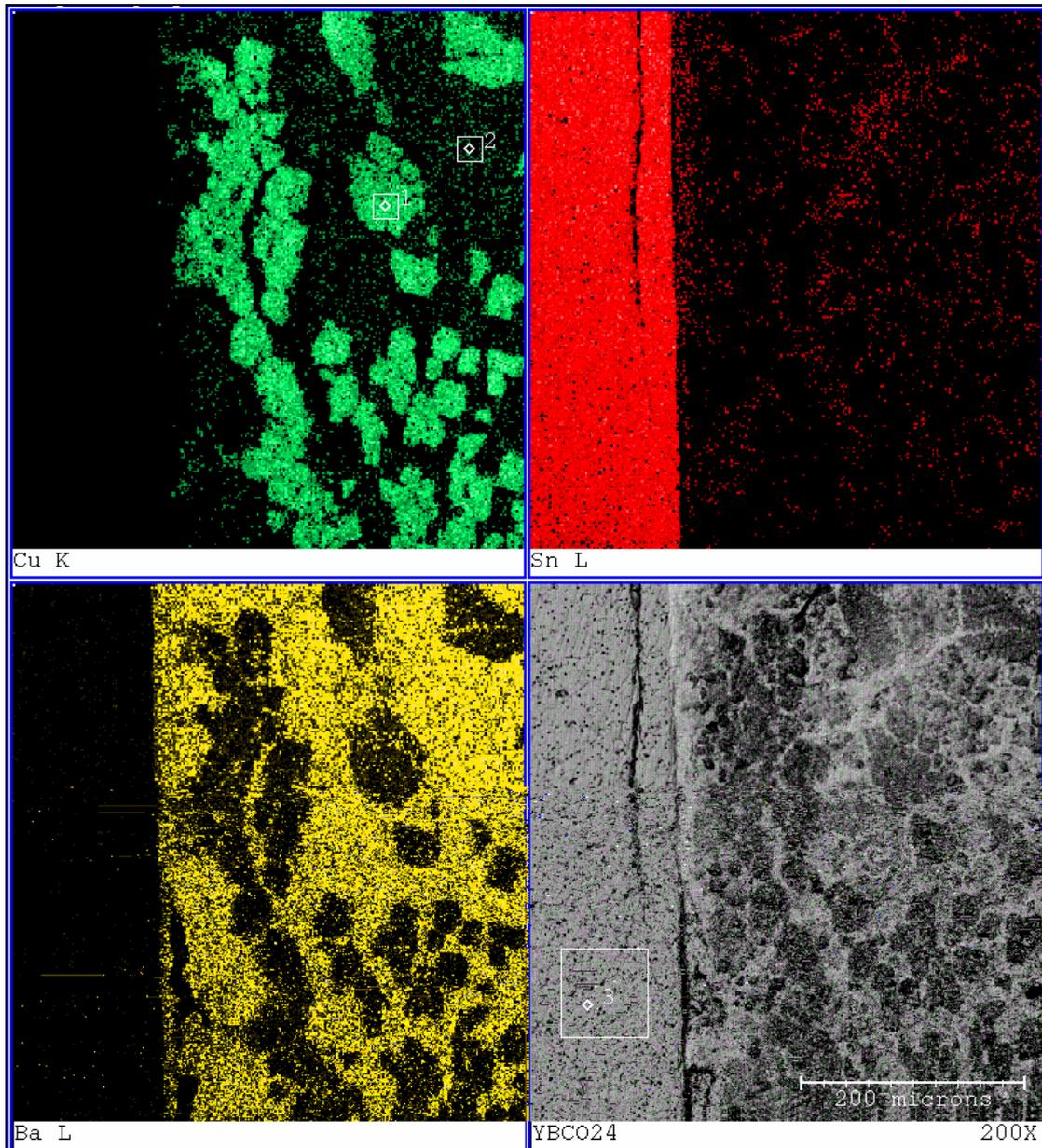
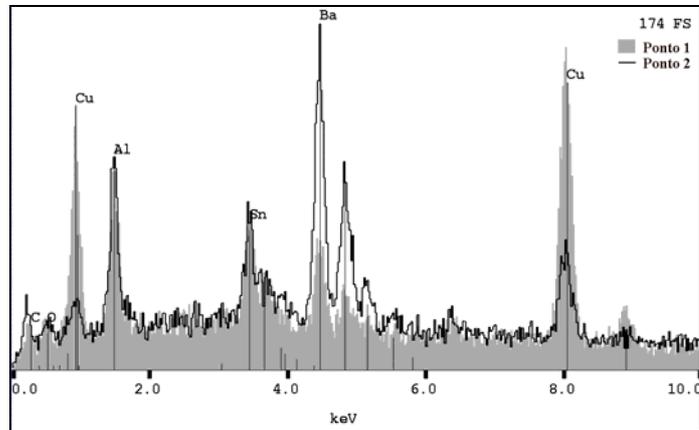
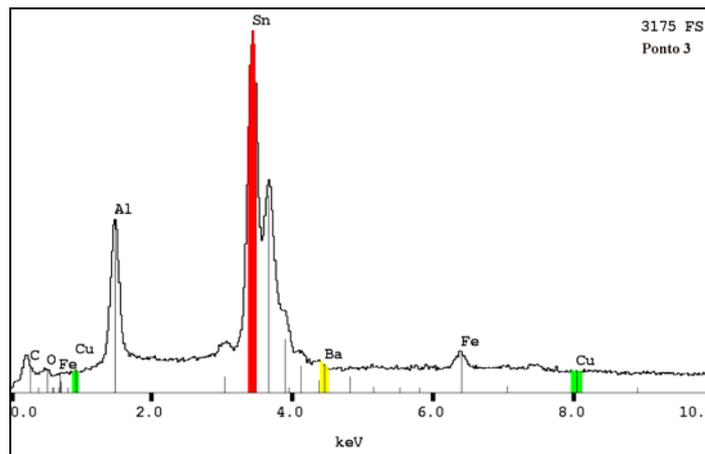


Figura 4.11 Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da região da interface entre o cadinho de SnO₂ e o fluxo após tratamento térmico a 1025°C / 24 horas na composição de 96% BaCuO₂. Aumento:200X.



(a)



(b)

Figura 4.12 Espectro de EDS do (a) Ponto 1 (região cinza) e Ponto 2 (linha preta) da região do fluxo e (b) região do cadinho de SnO_2 , após tratamento térmico a 1025°C / 24horas na composição de 96% BaCuO_2 .

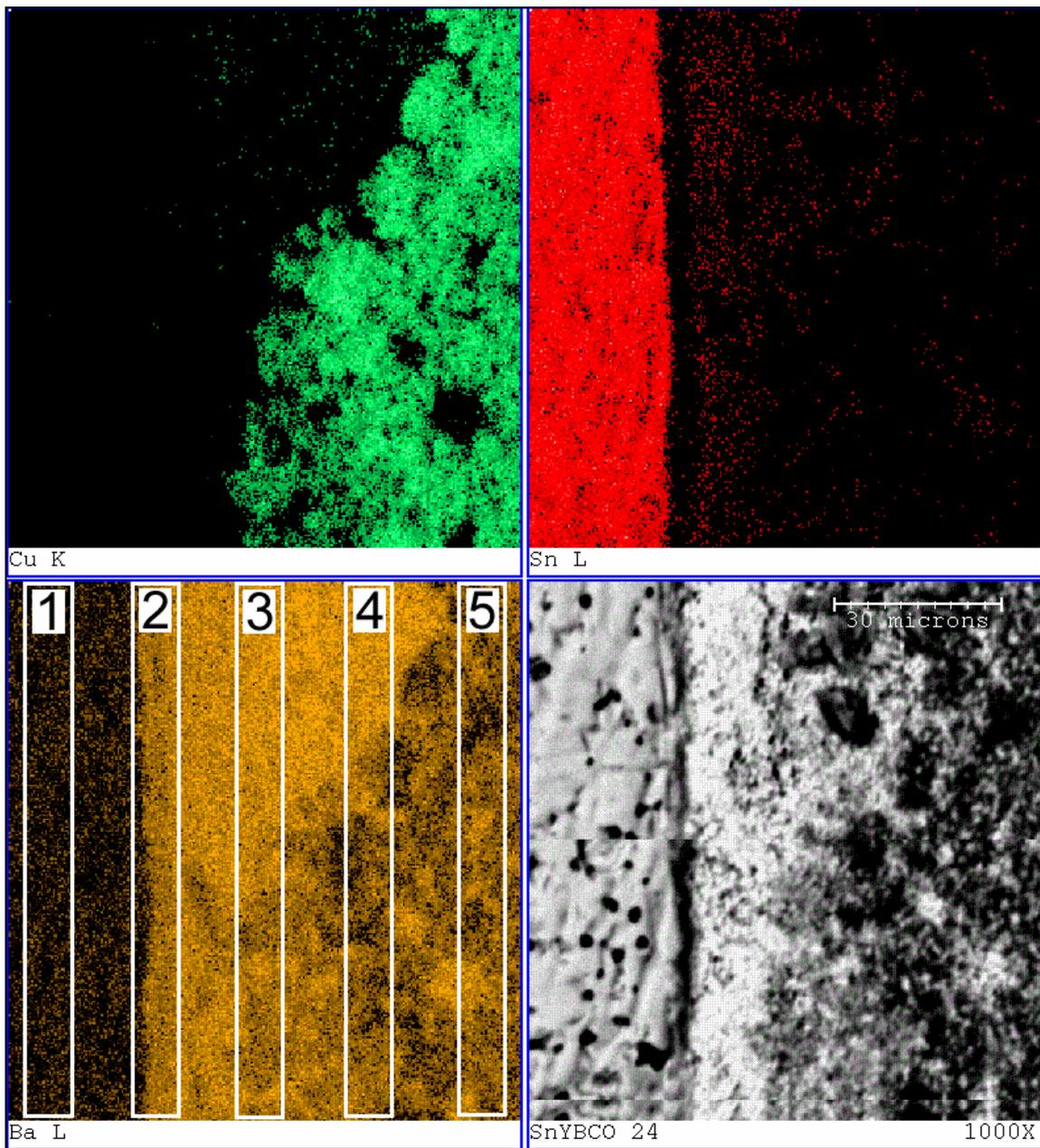


Figura 4.13 Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da região da interface entre o cadinho de SnO_2 e o fluxo após tratamento térmico a 1025°C / 24horas na composição de 96% BaCuO_2 .

Utilizando o espectro de energia dispersiva das cinco regiões demarcadas no mapeamento anterior (Figura 4.14), pode-se verificar que na região do cadinho de SnO_2 (caixa 1) somente tem-se a presença do Sn. À medida que se avança para a região da interface (caixa 2), há uma diminuição da intensidade do pico referente ao SnO_2 , e o aparecimento do pico do Ba (caracterizando o início da interface de corrosão). Foi nesta região na qual se identificou a fase BaSnO_3 , o que coincide com estas análises. Aparece também um pico intenso referente ao Cu, porém em menor proporção que os outros dois elementos. Passando para a região 3 (região do fluxo), continua a diminuir a intensidade do pico de Sn e há um aumento do correspondente ao Ba e ao Cu. Já nas regiões 4 e 5 (mais interiores ao fluxo) a intensidade dos picos referentes ao Sn e ao Ba diminuem mais, a do cobre aumenta. Sendo esta a região mais rica em cobre e bário, pode-se concluir que se trata de uma região rica em BaO-CuO .

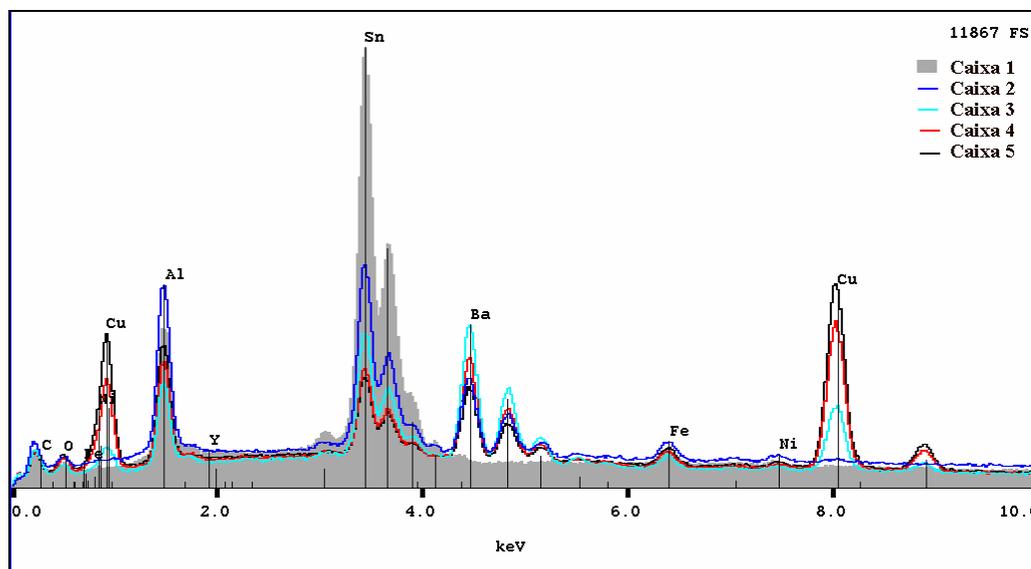
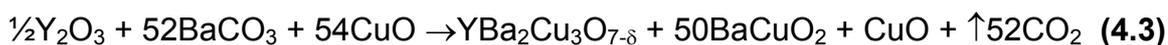


Figura 4.14 EDS das Regiões 1, 2, 3, 4 e 5 (desde o cadinho de SnO_2 até o fluxo) após tratamento térmico a 1025°C / 24 horas na composição de 96% BaCuO_2 .

4.1.2 Discussão Geral.

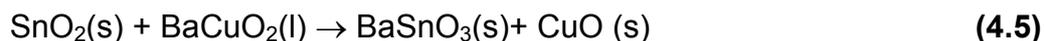
Os resultados de MEV, mapeamentos de raios-X, espectro de EDS e difração de raios-X, sugerem a formação de uma camada de BaSnO₃, com sua posterior dissolução, para longos períodos de tempo de tratamento térmico a 1025°C. Os resultados de mapa de raios-X das Figuras 4.7, 4.9, e 4.11, mostram inicialmente um fluxo homogêneo. Com o aumento do tempo de fusão tem-se a formação de regiões ricas em CuO. Estas regiões ficam bem definidas após 24 horas de tratamento térmico (Figura 4.11). Considerando a estequiometria utilizada de Y:Ba:Cu igual a 1:52:54, a reação abaixo pode ocorrer:



Desta forma, a existência de regiões ricas em CuO é esperada. A presença de CuO também é esperada se parte do BaO, oriundo da decomposição do carbonato de bário, reagir com o SnO₂ do cadinho para formar BaSnO₃, como descrito na reação 4.4:



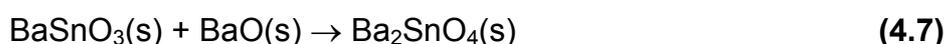
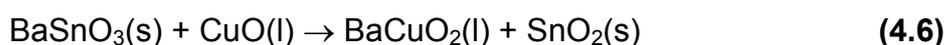
A formação de regiões ricas em CuO, também pode ser atribuída à reação da fase BaCuO₂ (líquido), com excesso de Ba que ainda não reagiu com o CuO, o que acarreta a corrosão da parede do cadinho de SnO₂.



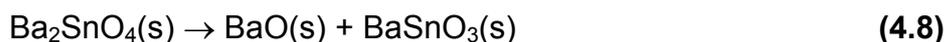
As equações 4.4 e 4.5 mostram as mais prováveis reações que conduzem à formação da camada de BaSnO₃. Devido à formação desta camada em tempos curtos de fusão, e devido à presença de BaCO₃ livre, como ilustra o difratograma de raios-X da Figura 4.4, a reação 4.4 deve predominar

no início. Contudo, com a fusão completa dos componentes e a formação de BaCuO₂ (líquido), a reação 4.5 pode ocorrer, contribuindo para a formação da camada de BaSnO₃.

A dissolução da camada de BaSnO₃, provoca as seguintes reações de decomposição, devido ao caráter mais ácido do CuO:



Durante o resfriamento, a fase Ba₂SnO₄ poderia se decompor de acordo com as reações:



As reações descritas nas equações 4.7, 4.8 e 4.9, poderiam explicar a presença das fases BaCO₃ e BaSnO₃ após 24 horas de tratamento térmico, bem como a dissolução da camada de BaSnO₃ e contaminação no fluxo por Sn. A presença de SnO₂ pode ser atribuída à presença de pedaços de cadinho moído com o fluxo para a preparação da amostra para difração de raios-X, ou devido à reação do BaSnO₃ com CuO, como descrito na reação 4.6. Desta forma, mais de um mecanismo deve promover a dissolução desta camada.

4.2 Resultados e Discussão da Caracterização de Monocristais Supercondutores de YBa₂Cu₃O_{7-δ}.

Depois de comprovar a resistência à corrosão dos cadinhos de SnO₂, foram feitos tratamentos na temperatura de crescimento de 1050°C durante 40 e 30 horas. Nestas condições o cadinho resistiu.

Para verificar a primeira composição de Y:Ba:Cu correspondente a 1:52:54, ou seja, com excesso de Ba e Cu, foi feito o ciclo de crescimento semelhante ao representado na Figura 4.15, com 40 horas na temperatura de

1050°C para conseguir a completa homogeneização dos precursores. Cumpriram-se a primeira e a Segunda taxa de resfriamento 1°C/hora e 5°C/hora, porém aos 500°C (aproximadamente) houve uma queda de energia, comprometendo o andamento programado para o ciclo de resfriamento em questão. De qualquer forma foram estudadas várias amostras extraídas da parede do cadinho.

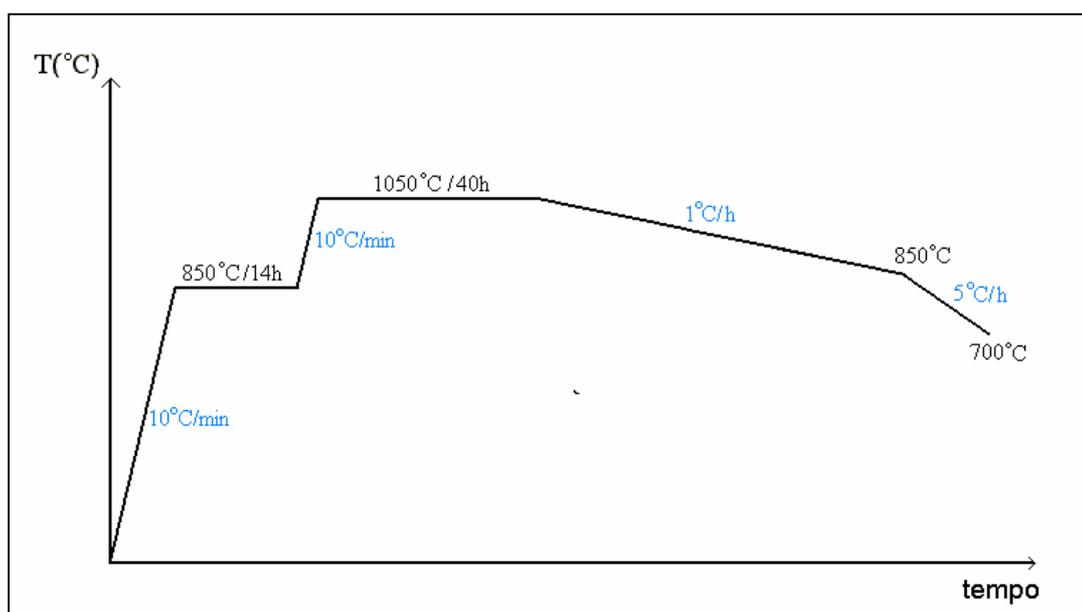


Figura 4.15 Ciclo térmico adotado para a primeira tentativa de crescimento de monocristais de Y123, conseguindo cristais muito pequenos.

Para verificar a situação de um dos cristais, foi feita microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.16). Pôde-se observar que os cristais formados eram pequenos demais para poder-se caracterizar por medidas magnéticas, já que o seu tamanho não o permitiu. A morfologia dos mesmos assemelhou-se muito às vistas em trabalhos como os de Wolf e grupo⁽⁷⁾, Balestrino e grupo⁽¹³⁾ e Kaiser e grupo⁽¹⁵⁾.

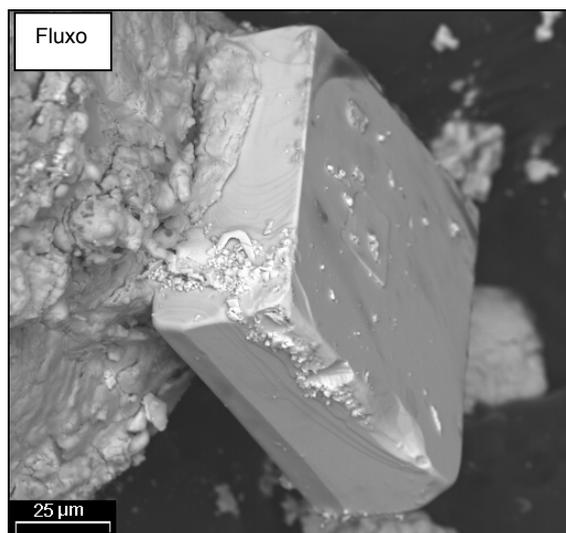


Figura 4.16 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ após tratamento térmico a 1050°C / 40 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:52:54. (20kV-26mm-aumento: 625X - bse).

Um mapeamento com microanálise por EDS foi feito (Figura 4.17), não identificando-se impurezas do Sn no monocristal, apenas no fluxo e em pedaços de cadinho aderidos ao fluxo, já que a extração foi mecânica, como explicou-se no item 3.2.2. Através do mapeamento pôde-se observar a homogeneidade dos elementos Ba, Cu e Y em todo o monocristal. Detalhando o espectro de energia dispersiva (Figura 4.18), feito na região 1 (área demarcada com o quadrado no monocristal), confirmou-se a presença dos elementos antes mencionados e a ausência do Sn no monocristal. O alumínio presente foi devido ao porta-amostra ser de alumínio, como nos casos anteriores.

Foi decidido, então, mudar a composição do fluxo, fazendo-o menos rico em BaO e CuO para melhorar as condições de crescimento, já que com isto a agressividade para com o cadinho de SnO_2 seria diminuída. Segundo Licci e colaboradores⁽²⁹⁾, a melhor composição inicial de Y:Ba:Cu foi de 1:6:18, respectivamente, para o crescimento de monocristais supercondutores do tipo Y123.

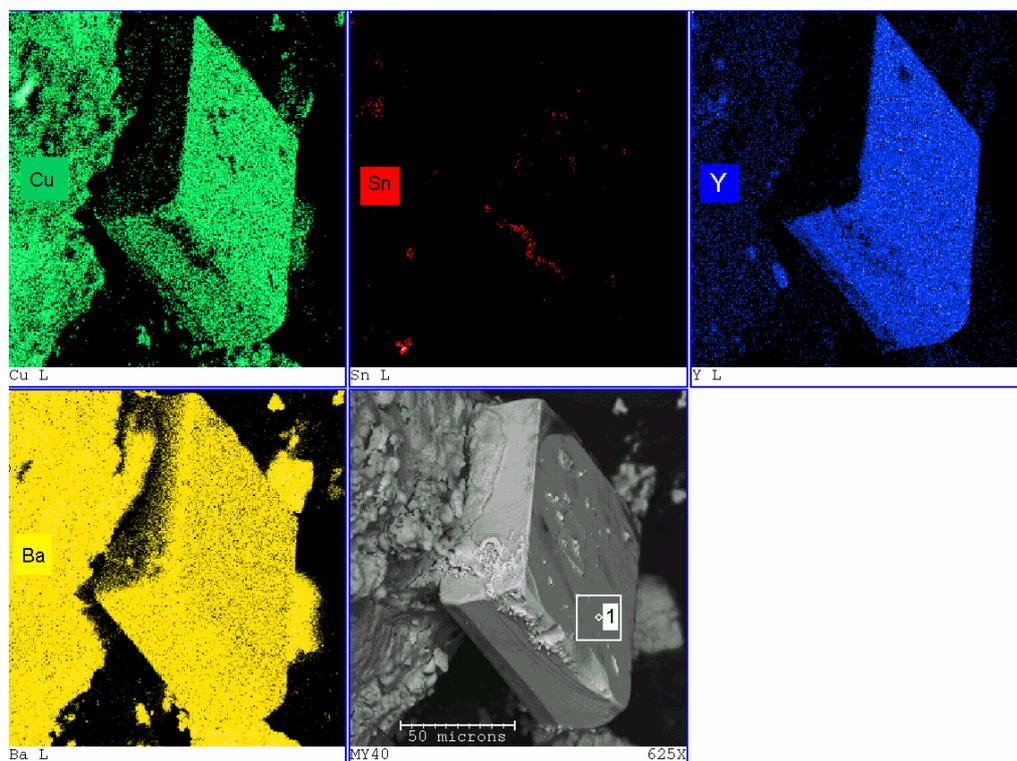


Figura 4.17 Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de monocrystal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ após tratamento térmico a $1050^\circ\text{C}/40$ horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:52:54. Aumento: 625X.

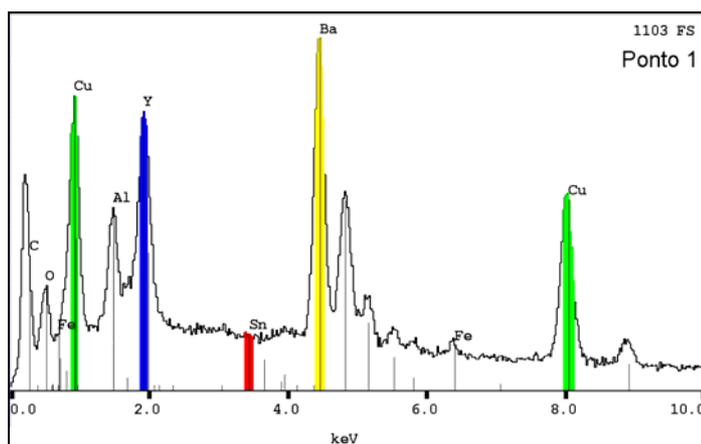


Figura 4.18 Espectro de energia dispersiva (EDS) de monocrystal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em cadinho de SnO_2 , após tratamento térmico a $1050^\circ\text{C} / 40$ horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:52:54.

Após tratamento térmico, utilizando o fluxo 1:6:18, segundo ciclo exposto na Figura 3.5, obtiveram-se monocristais que foram caracterizados por difração de raios-X com um difratômetro Siemens - D5000. Na Figura 4.19 apresentam-se os resultados do difratograma de raios-X. Para o uso desta técnica, foi feita a varredura normal de $\theta - 2\theta$, com ângulo incidente de 5° até 70° .

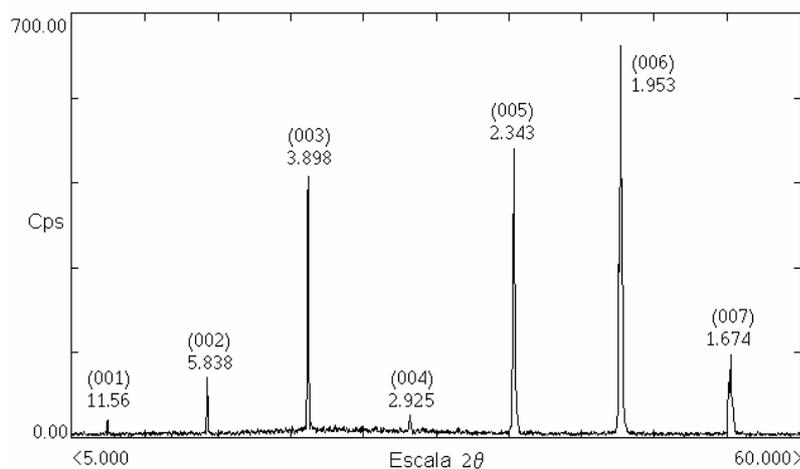


Figura 4.19 Difração de Raios-X referente ao monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$, crescido em cadinho de óxido de SnO_2 na temperatura de 1050°C / 30 horas. Picos característicos da família de planos {001} entre parênteses. Valores calculados do espaçamento interplanar (números inferiores).

A Figura 4.19. ilustra os picos referentes à família de planos {001} para o monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Os resultados mostram que os planos difratados correspondem à fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ e foram coerentes com os resultados encontrados por Cava e colaboradores⁽³¹⁾. Valores experimentais dos espaçamentos interplanares na direção c e valores do ângulo 2θ da fase em questão (números inferiores na Figura 4.15), foram muito próximos aos encontrados na literatura⁽³⁵⁾, como pode-se verificar pela Tabela IV.1.

Tabela IV.1 Comparação de valores da ficha JCPDS-ICDD da fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ ⁽³⁵⁾ com valores experimentais encontrados com a difração de raios-X para monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em cadinho de SnO_2 .

Planos difratados h k l	Valores extraídos da Referência (34)			Valores Experimentais Monocristal		
	2 θ (graus)	d_{obs} (Å)	I/I _o (%)	2 θ (graus)	d_{obs} (Å)	I/I _o (%)
0 0 1	7.535	11.72	<1	7.637	11.56	0.64
0 0 2	15.131	5.85	4	15.163	5.838	2.50
0 0 3	22.819	3.894	10	22.796	3.898	9.01
0 0 4	30.547	2.924	<1	30.541	2.925	0.87
0 0 5	38.451	2.339	11	38.385	2.343	9.28
0 0 6	46.541	1.950	13	46.456	1.953	13.00
0 0 7	54.911	1.6707	2	54.797	1.674	2.70

Foi usada a técnica de "Rocking Curve" para determinar o alinhamento dos planos do monocristal. Na figura 4.20 apresenta-se o resultado desta técnica para um dos monocristais crescido em cadinho de SnO_2 , utilizando o pico referente ao plano (005), já que para este plano o feixe difratado foi intenso.

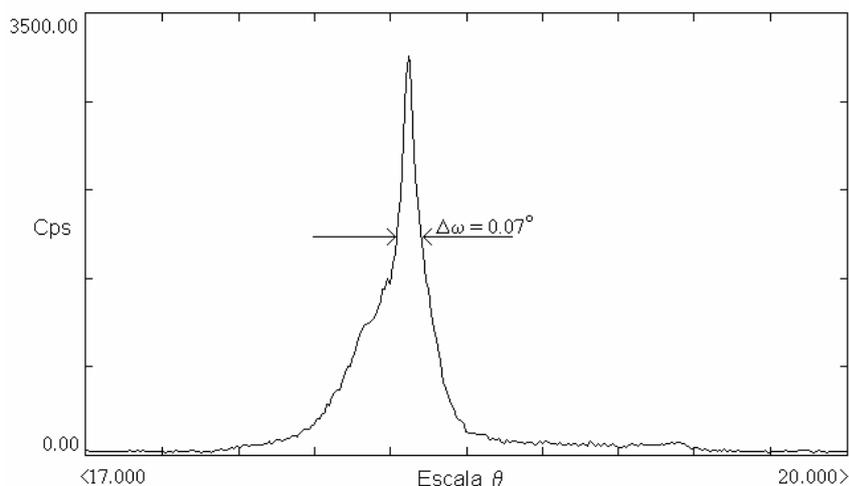


Figura 4.20 - Varredura em ω "Rocking Curve" de Monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$ crescido em cadinho de SnO_2 .

O valor da varredura em ω de $0,07^\circ$ foi ajustado com uma função gaussiana. A largura à meia altura (FNHM) foi calculada a partir deste ajuste. Pode-se afirmar que existe um bom alinhamento do eixo c do monocristal com o valor encontrado de $\Delta\omega$ de $0,07^\circ$, como foi relatado por R. Ribeiro⁽¹⁸⁾, para uma amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de Al_2O_3 , o qual foi de $0,13^\circ$. No trabalho da R. Ribeiro, foi utilizando o mesmo pico do plano difratado (005) para a aplicação desta técnica de caracterização.

Para verificar a situação de um monocristal e poder ter uma noção do tamanho do mesmo, foi feita a microscopia eletrônica de varredura (Figura 4.21), podendo-se verificar uma área aproximada de $400 \times 600 \mu\text{m}^2$ e $10 \mu\text{m}$ de espessura. Com a fotografia do cadinho de SnO_2 e os monocristais (indicados pelas setas), obteve-se uma melhor aproximação do tamanho dos monocristais sem serem retirados do cadinho (Figura 4.22).

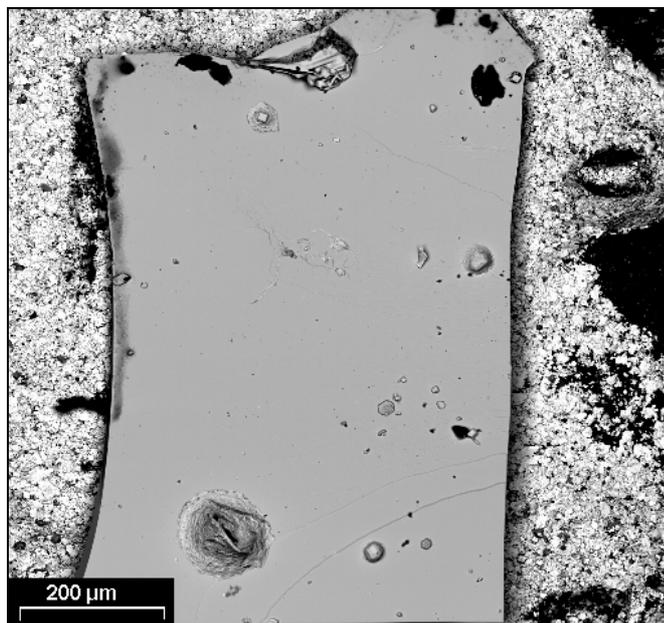


Figura 4.21 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de parte de um monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ após tratamento térmico a 1050°C / 30 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:6:18.

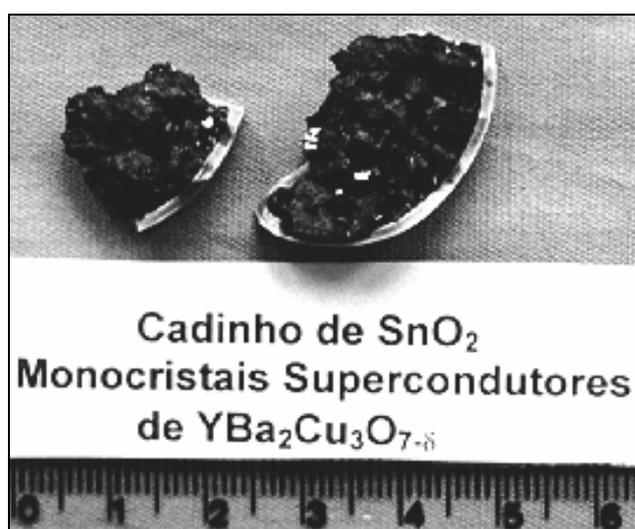


Figura 4.22 - Fotografia de cadinho de SnO_2 fraturado e monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (indicados pelas setas) com fluxo de BaCuO_2 .

Pela fotografia pode-se observar monocristais sem ser retirados do fluxo contido no cadinho de SnO_2 de até $2 \times 2 \text{mm}^2$. A extração mecânica foi a técnica usada para retirar os monocristais do fluxo, já que é inviável a retirada do fluxo por ataque químico seletivo.

Um mapeamento da microscopia eletrônica de varredura foi feito com microanálises por espectros de energia dispersiva (EDS), para verificar os elementos presentes no monocristal e assim poder comprovar a contaminação ou não do mesmo (Figura 4.23). Os resultados demonstram a presença de Ba, Y, e Cu homoganeamente em todo o monocristal.

Observando o espectro de energia dispersiva (Figura 4.24), pode-se confirmar a presença dos elementos anteriores e a não contaminação do monocristal por Sn, já que não foram percebidos nem traços desse elemento. Desta forma, a contaminação por Sn está abaixo do limite de detecção (menor que 0,1%) da técnica de microanálises por EDS, como reportado por C. Thomsen e colaboradores⁽³⁶⁾.

Após as caracterizações, foram feitas as medidas magnéticas de algumas amostras com o magnetômetro comercial de sensor SQUID, após resfriamento a campo nulo (zero field cooling, zfc) com campo constante $H=10$ Oe. Os resultados são apresentados a partir da Figura 4.25.

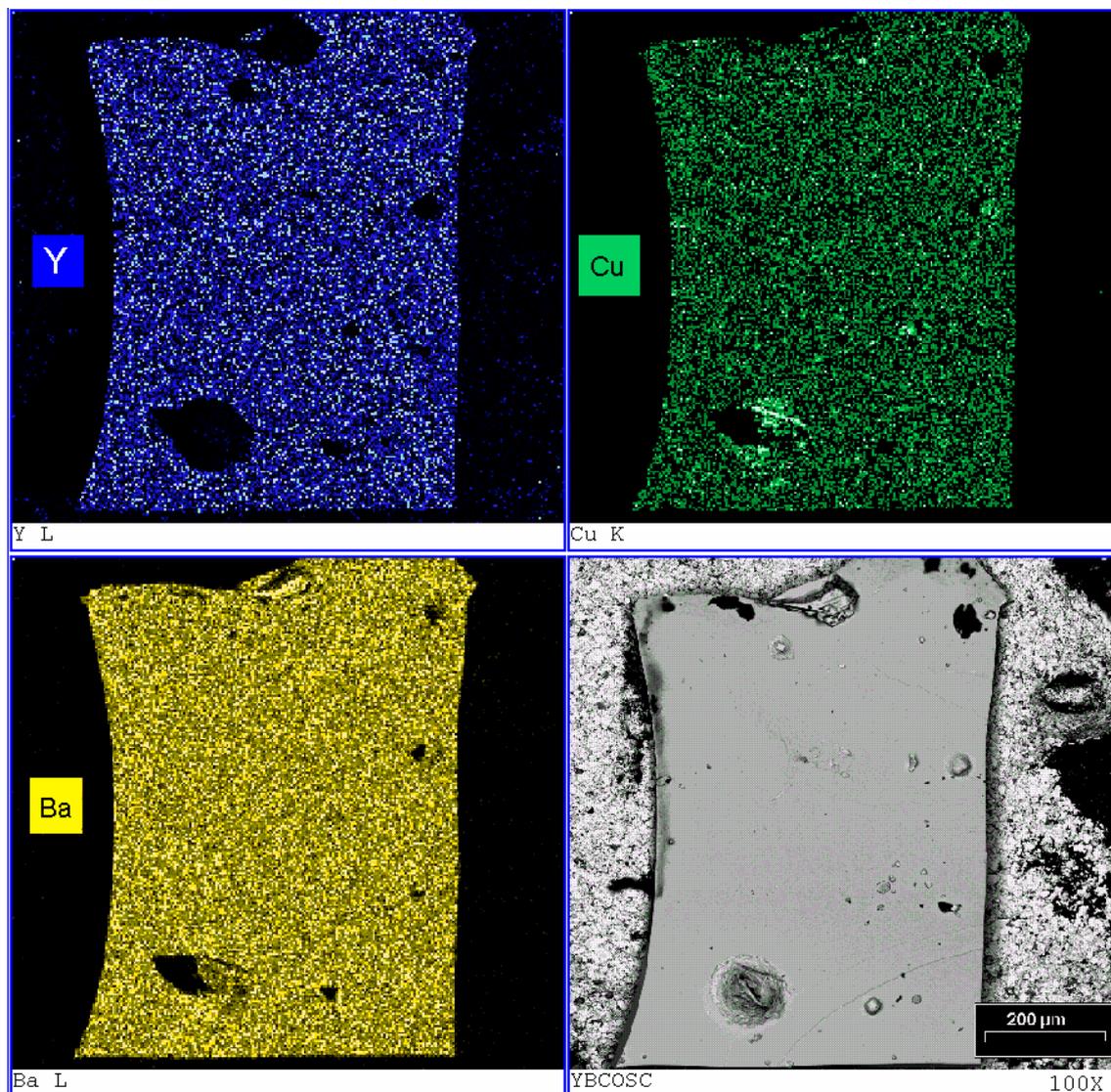


Figura 4.23 Mapeamento e Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de monocrystal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ após tratamento térmico a 1050°C / 30 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:6:18. Aumento: 100X.

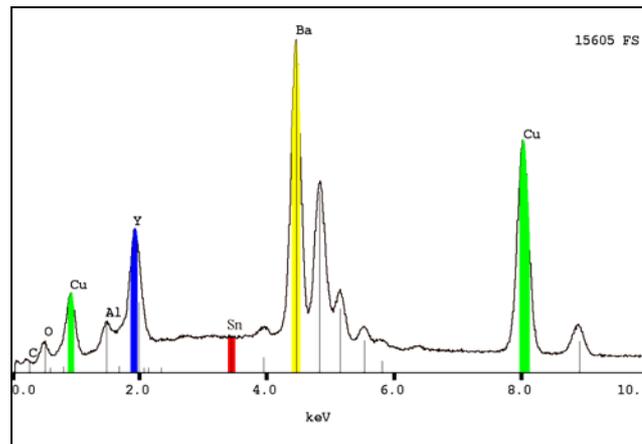


Figura 4.24 Espectro de energia dispersiva (EDS) de monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em cadinho de SnO_2 , após tratamento térmico a 1050°C / 30 horas na composição de Y:Ba:Cu = 1:6:18.

Para determinar a temperatura (T_c) e a largura de transição (ΔT_c), foi usado o critério, que pode-se seguir visualizando a Figura 4.25. Convencionou-se tomar a T_c no ponto no qual a mostra passa ao estado normal (indicado como T_{on} na Figura 4.25). Acima deste ponto, a amostra passa a ser condutora (não mais supercondutora). A ΔT_c foi determinada, plotando-se duas linhas paralelas ao eixo temperatura a 10% e 90% da magnetização máxima (pontos a e b, respectivamente). Foram definidas as interseções entre as paralelas e a curva característica (pontos c e d). A largura entre os pontos c e d foi determinada como ΔT_c , cujo valor corresponde a 4,5K (Figura 4.25).

As medidas de magnetização encontradas nas amostras monocristalinas antes do tratamento térmico em fluxo de O_2 (como crescidas), apresentam características supercondutoras para a maioria das amostras, como ilustrado na Figura 4.26. Para estas medidas, a melhor temperatura crítica (T_c) encontrada foi de 90,5K (amostra YM01), com largura de transição (ΔT_c) de 19,5K. Esta amostra foi reservada para análise futura. Por isto não foi oxigenada, como feito com as outras. Os valores medidos estão próximos aos consultados na literatura e são esperados antes do tratamento térmico em fluxo de O_2 .

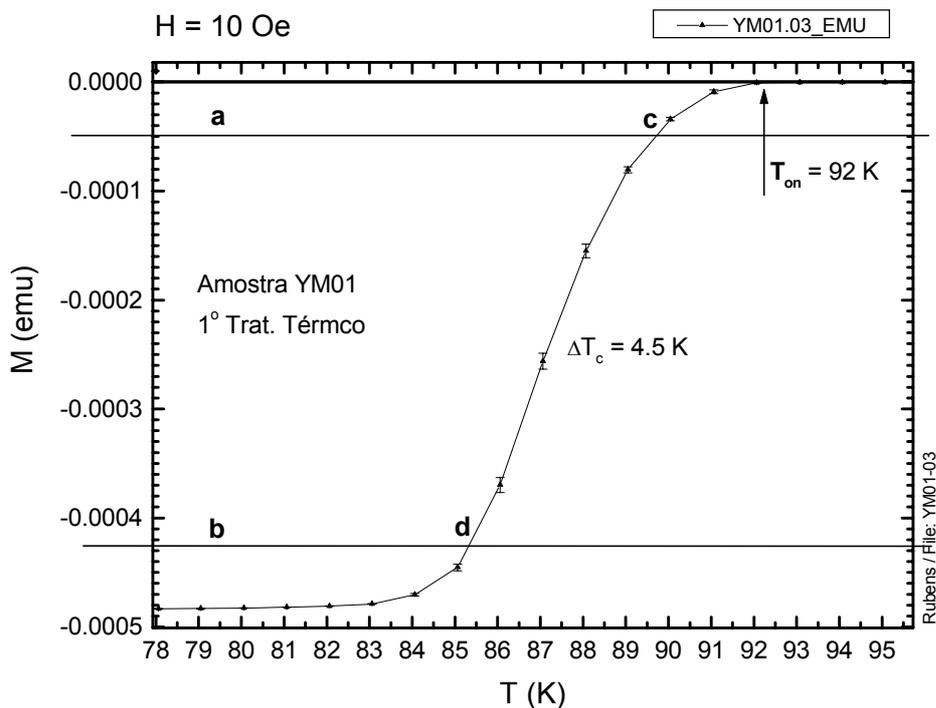


Figura 4.25 Curva de Magnetização vs. Temperatura de uma amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescida em cadinho de SnO_2 , após tratamento a 450°C durante 7 dias em fluxo de O_2 . Medida feita a zfc (zero field cooling) com campo constante $H = 10$ Oe. Pontos: a) paralelas ao eixo temperatura a 10% e b) 90% da magnetização máxima; c) começo da transição; d) fim da transição.

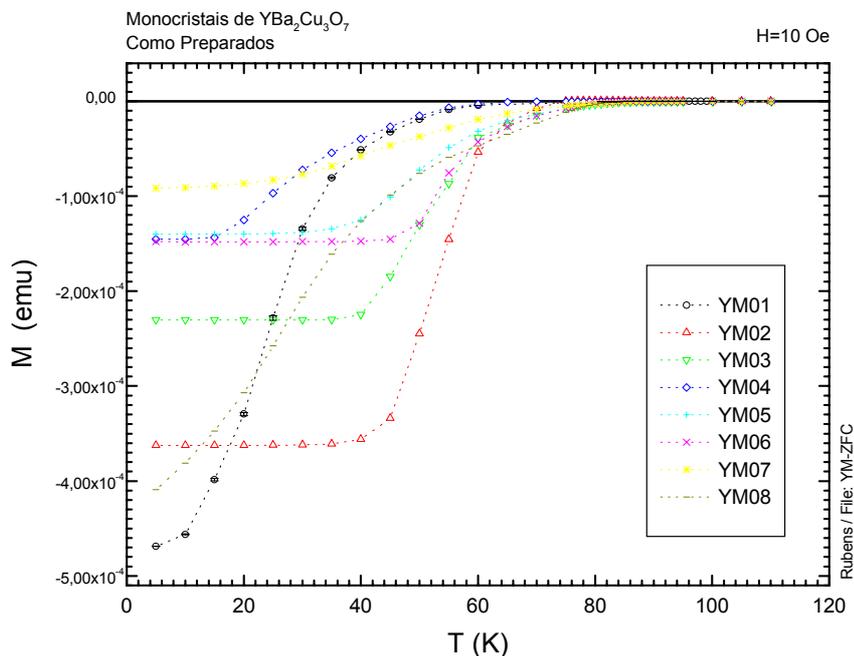


Figura 4.26 Curva de Magnetização vs. Temperatura de algumas das amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ como preparadas (sem oxigenação). Medidas feitas após zfc (zero field cooling) com campo constante $H = 10$ Oe.

Visando uma melhora nas características supercondutoras, isto é, uma largura de transição mais estreita, as amostras foram oxigenadas durante 7 dias a uma temperatura de 450°C . Resultados das amostras anteriores e das melhores medidas de monocristal, após esta oxigenação, apresentam-se a seguir nas Figuras 4.27 e 4.28.

Pode-se observar, pela Figura 4.27, que após oxigenação durante 7 dias a 450°C , a largura de transição tornou-se mais estreita, demonstrando uma melhoria nas propriedades supercondutoras (homogeneidade maior de oxigênio) para a maioria das amostras estudadas.

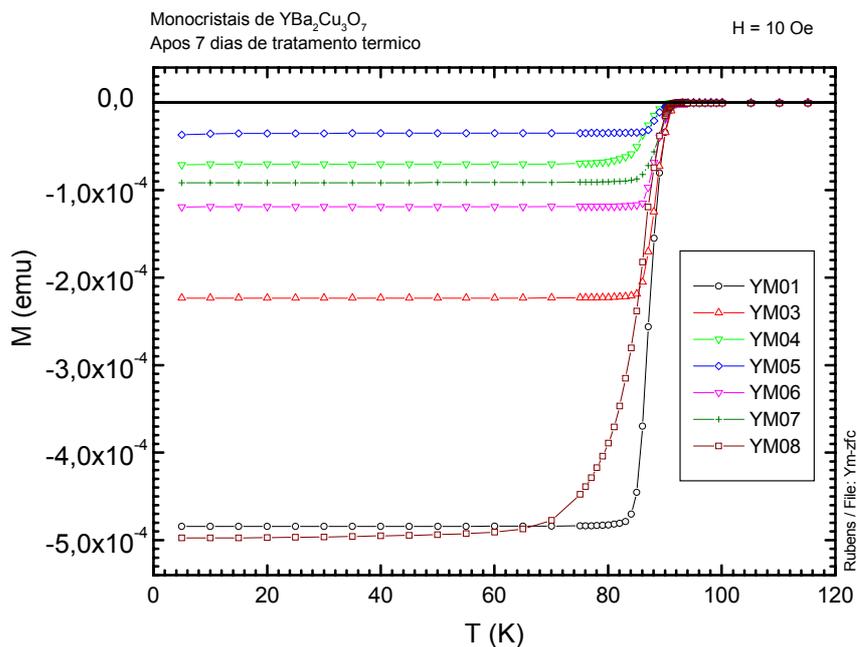


Figura 4.27 Curvas de Magnetização vs. Temperaturas das amostra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescidas em cadinho de SnO_2 , após tratamento a 450°C durante 7 dias em fluxo de O_2 . Medidas feitas a zfc (zero field cooling) com campo constante $H = 10 \text{ Oe}$.

Para poder comparar melhor os resultados apresentados, foi escolhida a melhor medida, amostra Ym01, exposta a seguir (Figura 4.28).

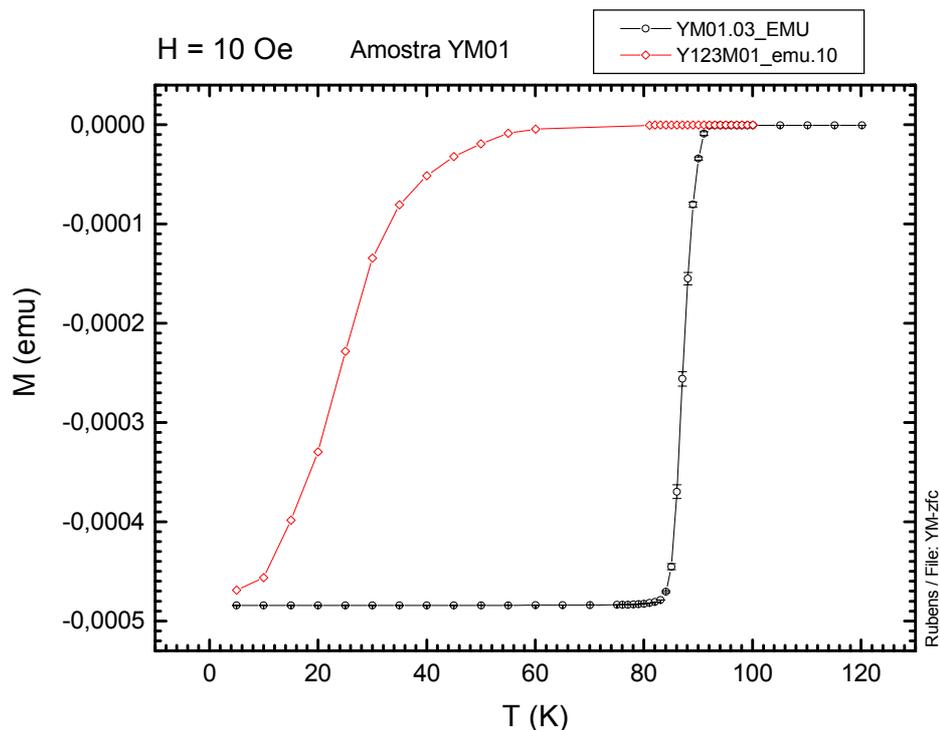


Figura 4.28 Curva de Magnetização vs. Temperatura do monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em cadinho de SnO_2 (YM01), (◇) antes e (○) após oxigenação durante 7 dias a 450°C .

Como pode-se observar pela Figura 4.28, a amostra monocristalina YM01 apresentou uma T_c de $60,0\text{K}$ e uma variação da temperatura de transição (largura de transição) de $22,0\text{K}$, antes da oxigenação (como crescida). Após um tratamento de todas as amostras a 450°C com fluxo constante de O_2 durante 7 dias, houve um estreitamento da largura de transição (ΔT_c) para 4K e um aumento da temperatura crítica para 92K . Estes valores foram considerados bons se comparados aos valores da T_c de 89K e da ΔT_c de 3K (aproximadamente), reportado por C. Thomsen e colaboradores⁽³⁶⁾.

Na tabela IV.2 apresentam-se os resultados comparativos da amostra anterior, antes e após oxigenação.

Tabela IV.2 Resultados de T_c e ΔT_c antes e depois do tratamento térmico a 450°C / 7 dias em fluxo constante de O_2 de uma amostra monocristalina de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YM01).

	T_c (K)	ΔT_c (K)
Antes Oxigenação	60,0	22,0
Após Oxigenação	92,0	4,0

Como pode-se perceber, existiu um aumento considerável na temperatura de transição crítica (T_c), na amostra como crescida (antes da oxigenação), e uma diminuição da largura de transição (ΔT_c) após 7 dias de oxigenação constante a 450°C (Tabela IV.2). Estes resultados demonstram que houve uma homogeneização do oxigênio dos monocristais e que as propriedades supercondutoras dos mesmos foram melhoradas.

Amostras com T_c de 92K, a ausência do Sn e os resultados de difração de raios-X (DRX), mostram que os monocristais produzidos no cadinho de SnO_2 são de boa qualidade, semelhantes aos produzidos nos de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ e BaZrO_3 , com a vantagem dos cadinhos de SnO_2 serem mais fáceis de processar que os anteriormente citados.

5 CONCLUSÕES.

Por meio dos resultados da corrosão, pode-se verificar que os cadinhos de SnO_2 são resistentes ao fluxo rico em BaO-CuO .

Acredita-se que pela formação de uma interface entre o fluxo e o cadinho de SnO_2 (camada inerte de BaSnO_3), houve o impedimento do fluxo corroer o cadinho, possibilitando o crescimento de monocristais de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sem contaminação em ciclos de crescimento prolongados.

Para a obtenção de monocristais supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, foi necessária a escolha de um diagrama de equilíbrio determinado em cadinho de $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, os quais não contaminaram o fluxo de BaCuO_2 com Zr. Qualquer alteração na composição dos monocristais, além de dificultar o controle da estequiometria, fundamental no crescimento de monocristais, pode levar a deterioração das propriedades supercondutoras dos mesmos pela sua contaminação.

As técnicas de análise utilizadas, como a difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálises por EDS, possibilitaram a identificação das fases, à medida em que foi feita a parte experimental desta dissertação, demonstrando ser ferramentas importantes na caracterização de materiais.

Pelos resultados de MEV-EDS, pode-se notar que os monocristais obtidos apresentam uma homogeneidade na sua estrutura e não possuem nenhum tipo de impurezas.

Os resultados da temperatura crítica de 60K (antes da oxigenação) e o aumento da mesma para 92K (após oxigenação durante 7 dias), demonstraram que os monocristais obtidos são supercondutores e que houve uma melhora significativa nas suas propriedades com uma semana de tratamento térmico em fluxo de oxigênio a 450°C. Outra melhora das propriedades supercondutoras vista, foi a da variação da largura de transição de 22,0K (antes da oxigenação) para 4,0K (após a oxigenação).

Obteve-se, então, o crescimento de monocristais supercondutores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sem contaminação, cadinhos de SnO_2 resistentes a ciclos longos para este crescimento, e a possibilidade de utilizar os cadinhos em técnicas de

crescimento mais sofisticadas.

Vale a pena ressaltar que o processamento dos cadinhos de SnO_2 é mais viável pelos fatores anteriormente ditos e porque o Brasil possui grandes reservas de cassiterita (minério de SnO_2).

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. BERDNORZ, J.G., MÜLLER, K.A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system, **Z. Physica B**, vol.64, p.189-193, 1986.
2. POOLE JR., C.P., DATTA, T. FARACH, H.A. **Cooper oxide superconductors**, John Willey e Sons, 1988.
3. WU, W. K., et al. Superconductivity at 93K in a new mixed-phases Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, **Phys. Rev. Lett.**, vol.58, p.908-910, 1987.
4. CYROT, M., PAVUNA, D. **Introduction to superconductivity and high- T_c materials**, World Scientific Publishing, 1992.
5. MAEDA, H., et al. A new high T_c oxide superconductor without rare earth element . **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.27, p.L209-L210, 1988.
6. SHENG, Z. Z. E HERMANN, A. M. Bulk superconductivity at 120K in the TI-Ca/Ba-Cu-O system, **Nature**, v.332, p.138-139, 1988.
7. WOLF, TH., GOLDACKER, W., OBST, B. Growth of thick $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ single crystals from Al_2O_3 crucibles , **J. Cryst. Growth** , v.96, p.1010-1018, 1989.
8. ERB, A., WALKER, E., FLÜKIGER, R. $BaZrO_3$: the solution for the crucibles corrosion problem during the single crystal growth of high- T_c superconductors $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; RE=Y, Pr, **Physica C**, vol.245, p.245-251, 1995.
9. CERRI, J.A., LEITE, E.R., GOUVÊA, D., LONGO E. Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide, **J. Am. Ceram. Soc.** vol.79, n.3, p.799-804, 1996.
10. SCHEEL, H.J., SADOWSKI, W., SCHELLENBERG Crucible corrosion in crystal growth of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, **Superc. Sci. Technol.**, p.17-21, 1989.

11. VANDARAJU, U.V. SUBBA, G.V. Rao. Synthesis of bulk sintered samples, Processing and Crystal Growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, **Stud. of temp. sup.**, vol.3, p.229, 1989.
12. SCHEEL, H.J., LICCI, F. Crystal growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, **J. Cryst. Growth**, vol.85, p.607-614, 1987.
13. BALESTRINO, G., BARBANERA, S., PAROLI, P. Growth of single crystals of high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, **J. Cryst. Growth**, vol.85, p.585-587, 1987.
14. DAS, B.N et al. Growth of single crystal of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, **J. Cryst. Growth**, vol.85, p.558-592, 1987.
15. KAISER, D.L. et al. Growth and microstructure superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal, **J. Cryst. Growth**, vol.85, p.593-598, 1987.
16. CIEPLAK, M. Z et al. Incorporation of gold into $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: estructure and enhancement, **Phys. Rev. B**, vol.42, p.6200-6208, 1990.
17. WELP, U. et al. effect of gold impurities on teh superconducting fluctuations and the upper critical field of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals, **Phys. Rev. B**, vol.47, p.12369-12372, 1993.
18. RIBEIRO, R.A., **Crescimento e Caracterização de Monocristais Supercondutores de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Campinas : UNICAMP, 1996, Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”.
19. LACAYO, G., KÄSTNER, G., HERRMANN, R. Twin to tweed transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ substitution of Al for Cu, **Physica C**, vol.192, p.207-214, 1992.
20. WIDDER, W. et al . Growth and characterization of (Y, Pr) – 123 single crystals: influence of contamination and post-annealing under oxygen pressure", **Physica C**, vol.256, p.168-176, 1996.

21. ERB, A., BIERNATH, T., MÜLLER-VOGT, G. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - BaCuO_2 - CuO : investigation on the phase diagram and growth single crystals. I. the system BaCuO_2 - CuO_x ", **J. Cryst. Growth**, vol.132, p.389-395,1993.
22. ERB, A., TRAUSLEN, T., MÜLLER-VOGT, G. -" $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - BaCuO_2 - CuO : investigations on the phase diagram and growth of single crystals. II", **J. Cryst. Growth**, vol.137, p.487-492, 1994.
23. LICCI, F., FRIGERI, C. AND SCHEEL, H. J. - "Effect of Flux Composition on Crucible Corrosion and Aluminium Distribution Coefficient in YBCO Single Crystal, **J. Cryst. Growth**, vol.112, p.606-610, 1991.
24. OS'KINA, T. E., WELHER, D., PIEL, H., RÖTH, R., TRETYAKOV, YU D. A new method of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystal growth in Al_2O_3 crucibles with layered protective covers , **Physica C**, vol.242, p.85-89, 1995.
25. LIANG, R. et al. Growth and properties of superconducting YBCO single crystals, **Physica C**, vol.195, p.51-58, 1992.
26. SCHEEL, H.J. Materials engineering problems in crystals growth and epitaxy of cuprates superconductors, **MRS Bull.**, p.26-32, Sept.1994.
27. HASHEMI, T., HALES, D.L., BRINKMAN, A.W. Preparation, sintering and eletrical behaviour of barium stannate, **Br. Ceram. Trans. J.**, vol. 91, p.150-153, 1992.
28. LICCI, F., SCHEEL, H. J., BESAGNI, T., **Physica C**, vol.413, p.153, 1988.
29. NEVRIVA, N. et al. On the melt equilibria in the Y-Ba-Cu-(O) system, **Physica C**, vol.157, p.334-340, 1989.
30. LIN, C.T. et al. Growth of large and untwinned syngle crystal of YBCO ", **Physica C**, vol.195, p.291-300, 1992.

31. CAVA, R.J., et al. Bulk superconducting at 91K in single-phase oxygen-deficient perovskite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$, **Phys. Rev. Lett.**, vol.58, p.1676-1679, 1987.
32. PADILHA, A .F.; AMBROSIO FILHO, F. **Técnica de análise, microestrutural**, São Paulo : Hemus, p.45-47, 1989.
33. KESTENBACH, H.J. **Microscopia eletrônica de varredura, Assoc. Brasileira de Metalurgia e Materiais**, São Paulo, p.59-75, 1994.
34. McElefresh, **Fundamentals of magnetism and magnetic measurements**, SanDiego: Quantum Design, p.34, 1994.
35. Ficha da JCPDS - ICDD nº 39-486. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$. Copyright (C), 1992.
36. THOMSEN, C. et al. Untwinned single crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: an optical investigation of the a-b anisotropy, **Phys. Rev. B**, vol.37, n.16, p.9860-9863, 1988.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 Cadinhos para Crescimento de Monocristais Supercondutores.....	5
2.1.1 Cadinhos de Platina (Pt).....	5
2.1.2 Cadinhos de Ouro (Au).....	5
2.1.3 Cadinhos de Alumina (Al ₂ O ₃)	6
2.1.4 Cadinhos de Zircônia (ZrO ₂) Estabilizada com Ítria (Y ₂ O ₃).....	7
2.1.5 Cadinhos de Zirconato de Bário (BaZrO ₃).....	8
2.1.6 Cadinhos de Óxido de Estanho (SnO ₂).....	8
2.2 Objetivos da Pesquisa.....	9
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	11
3.1 Preparação de Cadinhos de SnO ₂	11
3.2 Corrosão e Crescimento de Monocristais.....	12
3.2.1 Corrosão pelo Fluxo (Y:Ba:Cu = 1:52:54 / 1:6:18).....	13
3.2.2 Crescimento de Monocristais de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	15
3.3 Técnicas de Caracterização.....	16
3.3.1 Difração de Raios-X (DRX).....	16
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	17
3.3.3 Medidas Magnéticas.....	20
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	23
4.1 Discussão e Análise dos Resultados para o Teste de Corrosão do Cadinho de SnO ₂	23
4.1.1 Verificação da Corrosão do Cadinho de SnO ₂	23
4.1.2 Discussão Geral.....	41
4.2 Resultados e Discussão da Caracterização de Monocristais Supercondutores de YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	42

	Pág.
5 CONCLUSÕES.....	59
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

-
1. BERDNORZ, J.G., MÜLLER, K.A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system Z., **Physica B**, vol.64, p.189-193, 1986.
 2. POOLE JR., C.P., DATTA, T. FARACH, H.A. **Cooper oxide superconductors**, John Willey e Sons, 1988.
 3. 3. WU, W. K., et al. Superconductivity at 93K in a new mixed-phases Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, **Phys. Rev. Lett.**, vol.58, p.908-910, 1987.
 4. 4. CYROT, M., PAVUNA, D. **Introduction to superconductivity and high-T_c materials**, World Scientific Publishing, 1992.
 5. 5. MAEDA, H., et al. A new high T_c oxide superconductor without rare earth element . **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.27, p.L209-L210, 1988.
 6. 6. SHENG, Z. Z. E HERMANN, A. M. Bulk superconductivity at 120K in the Tl-Ca/Ba-Cu-O system, **Nature**, v.332, p.138-139, 1988.
 7. 7. WOLF, TH., GOLDACKER, W., OBST, B. Growth of thick YBa₂Cu₃O_{7-δ} single crystals from Al₂O₃ crucibles , **J. Cryst. Growth** , v.96, p.1010-1018, 1989.
 8. 8. ERB, A., WALKER, E., FLÜKIGER, R. BaZrO₃: the solution for the crucibles corrosion problem during the single crystal growth of high-T_c superconductors REBa₂Cu₃O_{7-δ} ; RE=Y, Pr, **Physica C**, vol.245, p.245-251, 1995.
 9. 9. CERRI, J.A., LEITE, E.R., GOUVÊA, D., LONGO E. Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide, **J. Am. Ceram. Soc.** vol.79, n.3, p.799-804, 1996.
 10. 10. SCHEEL, H.J., SADOWSKI, W., SCHELLENBERG Crucible corrosion in crystal growth of YBa₂Cu₃O_{7-δ}, **Superc. Sci. Technol.**, p.17-21, 1989.
 11. 11. VANDARAJU, U.V. SUBBA, G.V. Rao. Synthesis of bulk sintered samples, Processing and Crystal Growth of YBa₂Cu₃O_{7-δ}, **Stud. of temp. sup.**, vol.3, p.229, 1989.
 12. 12. SCHEEL, H.J., LICCI, F. Crystal growth of YBa₂Cu₃O_{7-δ}, **J. Cryst. Growth**, vol.85, p.607-614, 1987.

-
- 13.13. BALESTRINO, G., BARBANERA, S., PAROLI, P. Growth of single crystals of high-temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, **J. Cryst. Growth**, vol.85, p.585-587, 1987.
 - 14.14. DAS, B.N et al. Growth of single crystal of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, **J. Cryst. Growth**, vol.85, p.558-592, 1987.
 - 15.15. KAISER, D.L. et al. Growth and microstructure superconducting $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystal, **J. Cryst. Growth**, vol.85, p.593-598, 1987.
 - 16.16. CIEPLAK, M. Z et al. Incorporation of gold into $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: structure and enhancement, **Phys. Rev. B**, vol.42, p.6200-6208, 1990.
 - 17.17. WELP, U. et al. effect of gold impurities on the superconducting fluctuations and the upper critical field of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single crystals, **Phys. Rev. B**, vol.47, p.12369-12372, 1993.
 - 18.18. RIBEIRO, R.A., **Crescimento e Caracterização de Monocristais Supercondutores de $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$** . Campinas : UNICAMP, 1996, Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”.
 - 19.19. LACAYO, G., KÄSTNER, G., HERRMANN, R. Twin to tweed transition in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ substitution of Al for Cu, **Physica C**, vol.192, p.207-214, 1992.
 - 20.20. WIDDER, W. et al. Growth and characterization of (Y, Pr) – 123 single crystals: influence of contamination and post-annealing under oxygen pressure", **Physica C**, vol.256, p.168-176, 1996.
 - 21.21. ERB, A., BIERNATH, T., MÜLLER-VOGT, G. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - BaCuO_2 – CuO : investigation on the phase diagram and growth single crystals. I. the system BaCuO_2 - CuO_x ", **J. Cryst. Growth**, vol.132, p.389-395, 1993.
 - 22.22. ERB, A., TRAUSLEN, T., MÜLLER-VOGT, G. – " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - BaCuO_2 – CuO : investigations on the phase diagram and growth of single crystals. II", **J. Cryst. Growth**, vol.137, p.487-492, 1994.
 - 23.23. LICCI, F., FRIGERI, C. AND SCHEEL, H. J. – "Effect of Flux Composition on Crucible Corrosion and Aluminium Distribution Coefficient in YBCO Single Crystal, **J. Cryst. Growth**, vol.112, p.606-610, 1991.
 - 24.24. OS'KINA, T. E., WELHER, D., PIEL, H., RÖTH, R., TRETYAKOV, YU D. A new method of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ single-crystal growth in Al_2O_3 crucibles with layered protective covers, **Physica C**, vol.242, p.85-89, 1995.
 - 25.25. LIANG, R. et al. Growth and properties of superconducting YBCO

-
- single crystals, *Physica C*, vol.195, p.51-58, 1992.
- 26.26. SCHEEL, H.J. Materials engineering problems in crystals growth and epitaxy of cuprates superconductors", *MRS Bull.*, p.26-32, Sept.1994.
- 27.27. HASHEMI, T., HALES, D.L., BRINKMAN, A.W. Preparation, sintering and eletrical behaviour of barium stannate, *Br. Ceram. Trans. J.*, vol. 91, p.150-153, 1992.
- 28.28. LICCI, F., SCHEEL, H. J., BESAGNI, T., *Physica C*, vol.413, p.153, 1988.
- 29.29. NEVRIVA, N. et al. On the melt equilibria in the Y-Ba-Cu-(O) system, *Physica C*, vol.157, p.334-340, 1989.
- 30.30 LIN, C.T. et al. Growth of large and untwinned syngle crystal of YBCO ", *Physica C*, vol.195, p.291-300, 1992.
- 31.31. CAVA, R.J., et al. Bulk superconducting at 91K in single-phase oxygen-deficient perovskite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-\delta}$, *Phys. Rev. Lett.*, vol.58, p.1676-1679, 1987.
32. PADILHA, A .F.; AMBROSIO FILHO, F. Técnica de análise, microestrutural, São Paulo : Hemus, p.45-47, 1989.
33. KESTENBACH, H.J. Microscopia eletrônica de varredura, Assoc. Brasileira de Metalurgia e Materiais, São Paulo, p.59-75, 1994.
34. McElefresh, Fundamentals of magnetism and magnetic measurements, SanDiego : Quantum Design, p.34, 1994.
35. Ficha da JCPDS - ICDD nº 39-486. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.8}$. Copyright (C), 1992.
- 36.36. THOMSEN, C. et al. Untwinned single crystals of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: an optical investigation of the a-b anisotropy, *Phys. Rev. B*, vol.37, n.16, p.9860-9863, 1988.