

## CIRCUITO IMPRESSO SUPERCONDUCTOR DE BAIXO CUSTO USANDO IMPRESSORA DOMÉSTICA<sup>1</sup>

Gisele Aparecida de Souza<sup>2</sup>

Claudio Luiz Carvalho<sup>3</sup>

Vivian Delmude Rodrigues<sup>2</sup>

Regiane Godoy Lima<sup>2</sup>

Rafael Zadorosny<sup>3</sup>

### Resumo

Algumas das principais aplicações de materiais supercondutores estão nos sensores SQUID, aparelhos de ressonância magnética, além da fabricação de limitadores de corrente. Devido à aplicabilidade, de tais materiais, o presente trabalho descreve a preparação de um circuito impresso supercondutor utilizando um método alternativo, com o objetivo de otimizar a relação entre custos e benefícios. A metodologia consistiu na sintetização e deposição/impressão de uma solução precursora do sistema de BSCCO, focando na obtenção da fase de 2223, em um substrato de SiO<sub>2</sub> utilizando uma impressora do tipo de jato de tinta. Obteve-se trilha supercondutora com doze camadas impressas. Após a impressão amostra foi submetida a um tratamento térmico a 835°C/10 min. para obter a fase desejada. As caracterizações foram feitas utilizando MEV e DRX. O DRX evidenciou a presença de múltiplas fases supercondutoras inclusive as fases 2212 e 2223, o que indica que é necessário melhorar o tratamento térmico para se obter a fase desejada. Medições elétricas indicaram que a temperatura de transição ocorreu em 82 K, o que corresponde a fase 2212. A densidade de corrente crítica do material foi de 9,68 A/cm<sup>2</sup>, obtida a partir de uma curva V x I na temperatura de 78K.

**Palavras-chave:** Filme fino supercondutor; Trilha impressa; Impressão direta; Sistema BSCCO.

## LOW COST SUPERCONDUCTOR PRINTED CIRCUIT USING DOMESTIC PRINTER

### Abstract

The main applications of the superconducting materials are SQUIDs sensors, MRI, and the manufacture of fault current limiters. Due to the this applicability the present work describes the preparation of a superconducting printed circuit which was deposited by an alternative method, with the objective of optimize the relationship between benefits and costs. The methodology which was consists on synthesize and deposit/print the precursor solution in such a way to obtain the 2223 phase in a SiO<sub>2</sub> substrate using a printer of the inkjet type to obtain a superconducting track , with twelve layers printed. Then the sample was submitted to a heat treatment at 835°C/10 min. to obtain the superconducting phase. The characterizations were made using SEM and XRD. XRD shows the presence of multiple phases and at least two superconducting phases, 2212 and 2223. This indicates that we must improve the thermal treatment to obtain the desired phase. Electrical measurements indicated one transition temperature at 82 K, which corresponds to the 2212 phase. The calculated critical current density was J<sub>c</sub>=9.68 A/cm<sup>2</sup> obtained from a V x I curve at a temperature of 78K.

**Key words:** Superconducting thin films; Trail print; Direct printing; BSCCO system.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.

<sup>2</sup> Mestre, FEIS, Unesp, SP, Brasil.

<sup>3</sup> Doutor; FEIS, Unesp, SP, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Desde a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTS), uma variedade de estudos foi realizada com o objetivo de aumentar a temperatura crítica ( $T_c$ ) desses materiais e suas potenciais aplicações.<sup>(1)</sup> Os avanços tecnológicos têm indicado a possibilidade de se utilizar materiais supercondutores no desenvolvimento de novos dispositivos que possuam maior velocidade de processamento, capacidade de armazenamento e de pequenas dimensões. Tais avanços poderiam implicar em uma grande evolução da área de eletrônica.<sup>(1,2)</sup> Nesse ínterim, no presente trabalho, preparamos uma placa de circuito impresso (PCB), com um filme fino supercondutor usando um método simples em que o principal objetivo foi produzir um material otimizando a relação entre custos e benefícios.<sup>(3,4)</sup> Assim, o nosso trabalho foi desenvolvido em duas etapas: a síntese da solução precursora e da preparação do filme no formato de um circuito supercondutor impresso usando uma impressora de tinta comercial. A solução precursora foi preparada de forma a se obter a fase de 2223 do sistema de BSCCO, com fórmula estequiométrica genérica definida por  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  (com  $n = 1, 2, 3$  ou  $4$ ), cuja  $T_c$  é de cerca de 110 K.<sup>(5)</sup> Porém, para a estabilidade desta mesma fase torna-se necessário efetuar a adição de chumbo no composto, obtendo o composto BPSCCO.<sup>(6)</sup>

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

O método seguido neste trabalho consistiu na deposição de uma solução precursora polimérica, sobre um substrato usando uma impressora de jato de tinta modificada. O preparo da solução precursora consiste da dissolução dos reagentes químicos, tais como carbonatos em ácidos, sendo esse processo baseado no método empregado por M. P. Pechini.<sup>(2,3,7)</sup> Assim, foram utilizados os carbonatos de  $\text{Bi}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  (Vetec), além de  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  (Vetec). A trilha foi criada utilizando um programa gráfico de desenho vetorizado, com dimensões de 10,0 mm x 10,0 mm, com um espaçamento de 1,0 mm entre as partes impressas, ou seja, região que possuiria o material supercondutor. O layout da trilha foi impresso diretamente sobre um substrato de silício, para a qual foi utilizada uma impressora jato de tinta da Epson modelo C45, devidamente adaptada para utilizar a solução precursora do material BSCCO como tinta. A Figura 1 mostra no esquema descrito.

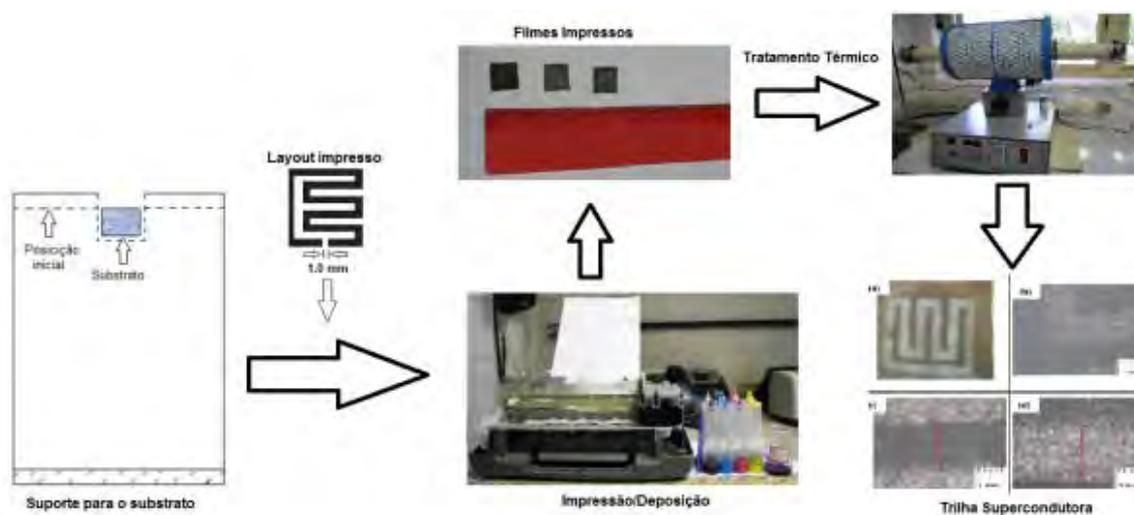
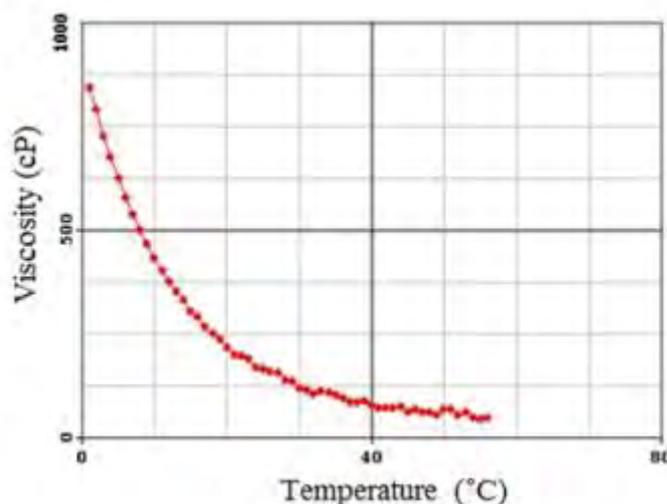


Figura 1. Esquema da deposição do filme utilizando uma impressora à jato de tinta modificada.

Já que a solução é usada como “tinta”, a sua viscosidade é um parâmetro fundamental para a obtenção de um bom filme. Assim, o comportamento reológico da solução precursora foi obtido em um Viscosímetro DV-II + PRO da Brookfield Digital.<sup>(2)</sup> A partir desse estudo foi obtido o valor de viscosidade ideal que, para um pH  $\approx$  8, foi de  $(10,6 \pm 0,2)$  cP. A Figura 2 mostra a dependência da viscosidade em função da temperatura da solução precursora. Nota-se que a viscosidade diminui exponencialmente conforme a temperatura da solução aumenta.



**Figura 2.** Dependência da viscosidade da solução precursora em função da temperatura.

O controle da espessura da trilha foi realizado por impressões múltiplas que, neste caso, foram variadas de 1 a 12 deposições consecutivas.<sup>(8)</sup> Com este estudo pode-se observar as propriedades supercondutoras em função do número de deposições realizadas, as quais estão diretamente relacionadas com a espessura do filme.<sup>(8,9)</sup> Depois de cada deposição a amostra foi submetida a um processo de calcinação, para eliminar os compostos orgânicos. Em seguida, a amostra foi sinterizada a 835°C durante 10 minutos para se obter a fase supercondutora desejada e um melhor acoplamento e tamanho de grão. Após o tratamento térmico todas as trilhas foram retiradas do forno e em seguida catalogadas. Foram obtidas nove trilhas nomeadas de acordo com o número de camadas impressas (Tabela 1).

**Tabela 1.** Trilhas impressas obtidas e catalogadas<sup>(7)</sup>

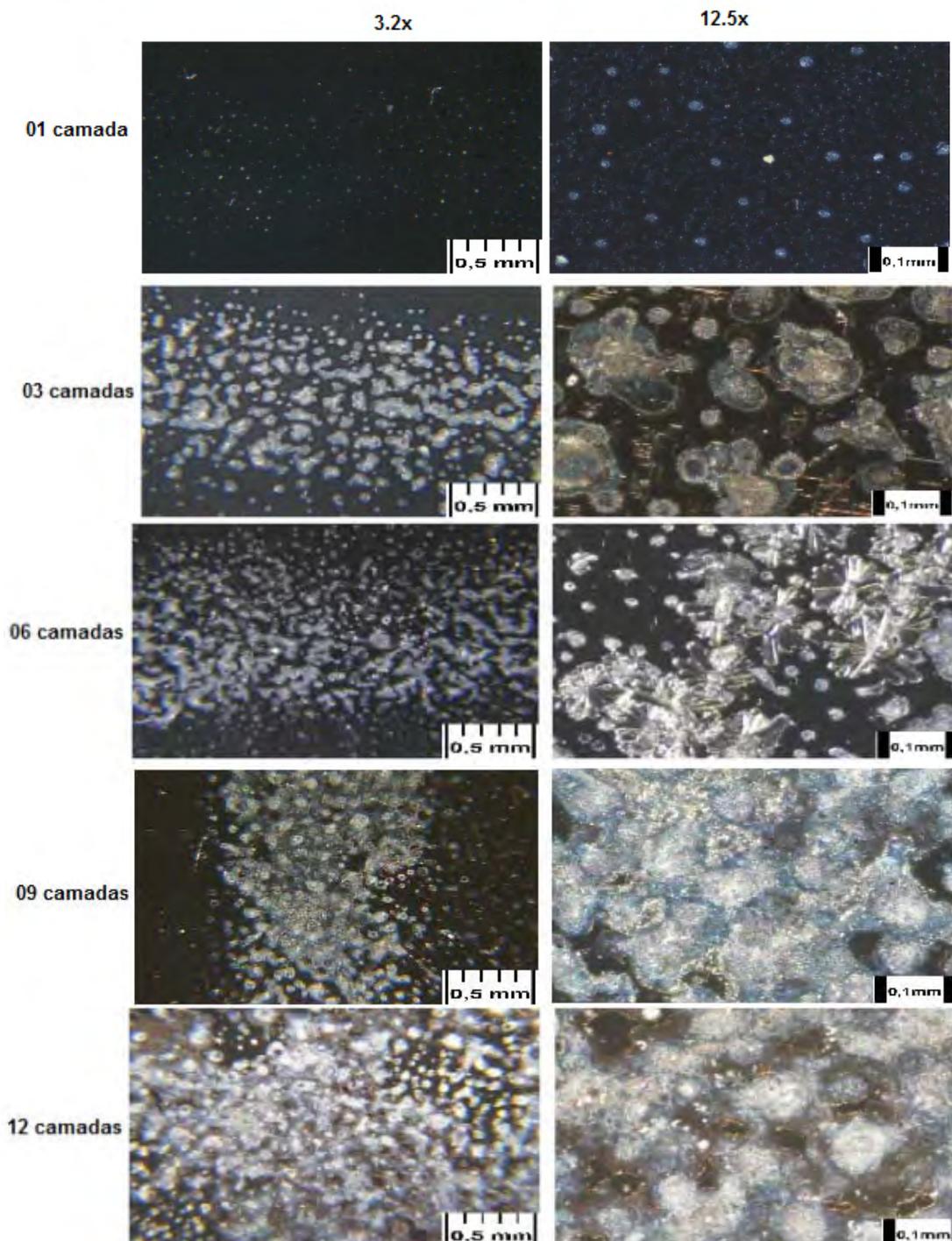
Trilhas Impressas	Tratamento térmico	Nº de camadas
GT-01	835°C/10min	01
GT-02	835°C/10min	03
GT-03	835°C/10min	06
GT-08	835°C/10min	09
GT-09	835°C/10min	12

As caracterizações dos filmes foram feitas usando microscopia óptica, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e medições elétricas. Nestas últimas foi utilizado o método de quatro pontas DC, variando a temperatura de 77K a 300 K.

Para tais medidas foi utilizada uma fonte de corrente/tensão, modelo 236 e um nanovoltímetro, modelo 2182, ambos da Keithley.

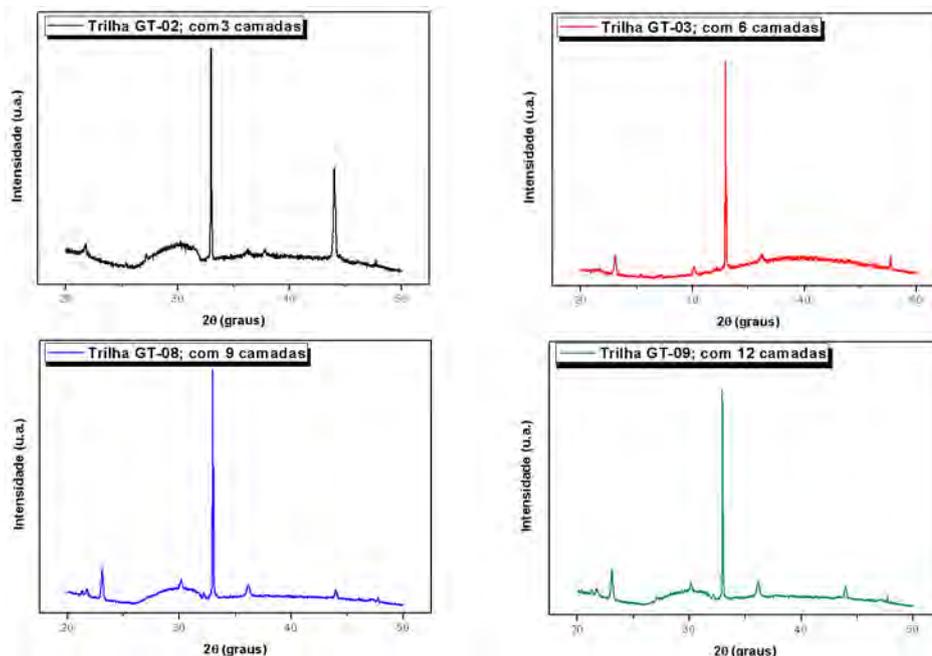
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 ilustra as configurações do material impresso sobre o substrato, conforme o número de camadas depositadas. Nota-se que a trilha com 12 camadas de impressão apresenta um melhor recobrimento do substrato.



**Figura 3.** Micrografia óptica das trilhas com diferentes camadas impressas (Trilhas GT-01, GT-02, GT-03, GT-08 e GT-09).

Com relação às trilhas impressas, foi realizada a difratometria de raios-X para evidenciar os picos cristalográficos do composto BPSCCO, e também para verificar se estes eram deslocados com o aumento de camadas impressas.<sup>(9)</sup> Na Figura 4, são mostrados os DRX das trilhas GT-02, GT-03, GT-08 e GT-09, com 03, 06, 09 e 12 camadas de impressão, respectivamente.



**Figura 4.** Difratograma de raios-X das trilhas impressas.

Como não houve deslocamento dos picos cristalográficos com o aumento do número de camadas impressas os mesmos foram indexados, como ilustrado na Figura 5 para as trilhas GT-08 e GT-09.<sup>(9)</sup> Para a identificação dos picos cristalográficos e das fases formadas nas trilhas, foi utilizada a carta 81-1541 para a fase 2223 e a carta 80-2029 para a fase 2212.<sup>(10,11)</sup> Nota-se, então, a formação tanto da fase 2223 quanto da 2212, contudo, esta última se sobressai.

Embora a fase mais estudada seja a 2223, ela é a mais difícil de ser obtida, pois sua faixa de formação é muito estreita, ou seja, há uma faixa de temperaturas muito limitada para as quais tal fase é formada. Assim há a formação das demais fases do sistema BSCCO com a variação de poucos graus.<sup>(12)</sup> Estudos mostram que a formação da fase 2223 ocorre entre 790°C e 850°C.<sup>(12)</sup> Contudo como o filme produzido apresentou uma espessura relativamente pequena e no diagrama de fases proposto por MAJEWSKI à temperatura ideal para a formação da fase 2223 é de 835°C, assim foi escolhida tal temperatura.<sup>(12)</sup>

Outro dado importante para a formação da fase 2223 é o tempo de sinterização, que é o tempo em que há o crescimento dos grãos.<sup>(7)</sup> Estudos indicam que o tempo para a formação desta fase é de algumas horas, porém, Hakuraku et al, atenta que a cinética de aquecimento pode ser controlada, e que o tempo de sinterização pode ser diminuído para alguns minutos, ao manter uma taxa de resfriamento do forno lenta. Logo no presente trabalho, após estudos, optou-se por uma temperatura de 835°C, na qual a trilha foi mantida nesta temperatura por 10 min, para ter uma taxa de resfriamento lenta, esta foi realizada pela inércia do forno.<sup>(13)</sup> Entretanto, tal temperatura e tempo de sinterização não foram suficientes para a formação da fase 2223, pois a trilha têm suas dimensões reduzidas, não favorecendo à cinética de aquecimento do material.

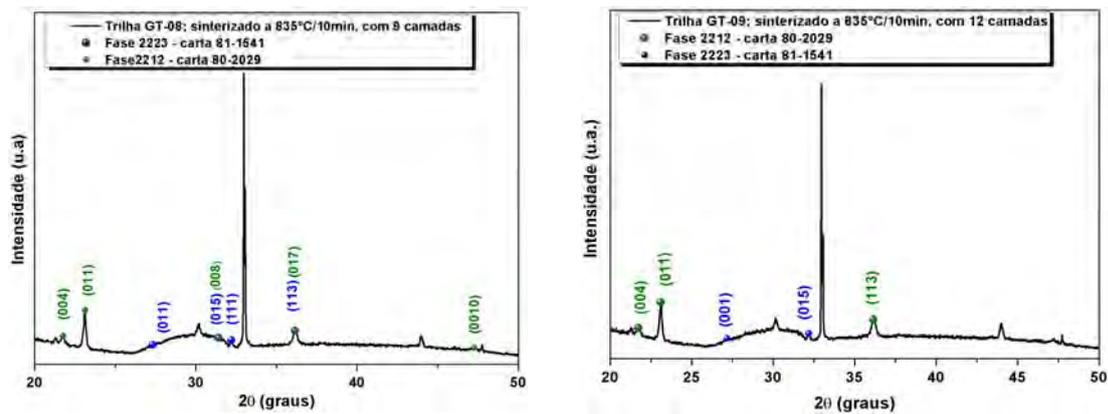


Figura 5. Difratoograma de raios-X das trilhas impressas GT-08 e GT-09.

O pico de maior intensidade nos difratogramas corresponde ao  $\text{SiO}_2$  (silício) que está presente no substrato utilizado para imprimir as trilhas. Esse pico é mais intenso, pois as trilhas impressas não são espessas, são estreitas e também apresentam muitos poros, quando o equipamento de DRX faz a varredura angular os raios-X incididos atingem diretamente regiões do substrato tanto que, com o aumento do número de camadas impressas, a intensidade desse pico é diminuída.<sup>(14)</sup>

As características morfológicas foram observadas utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo EVO LS15 da Carl Zeiss. Nas imagens observa-se a formação de grãos na forma de placas, que são características do sistema BSCCO, como mostrado na Figura 6. Ainda em tal figura, nota-se que o filme com maior número de camadas apresenta placas com maior homogeneidade.

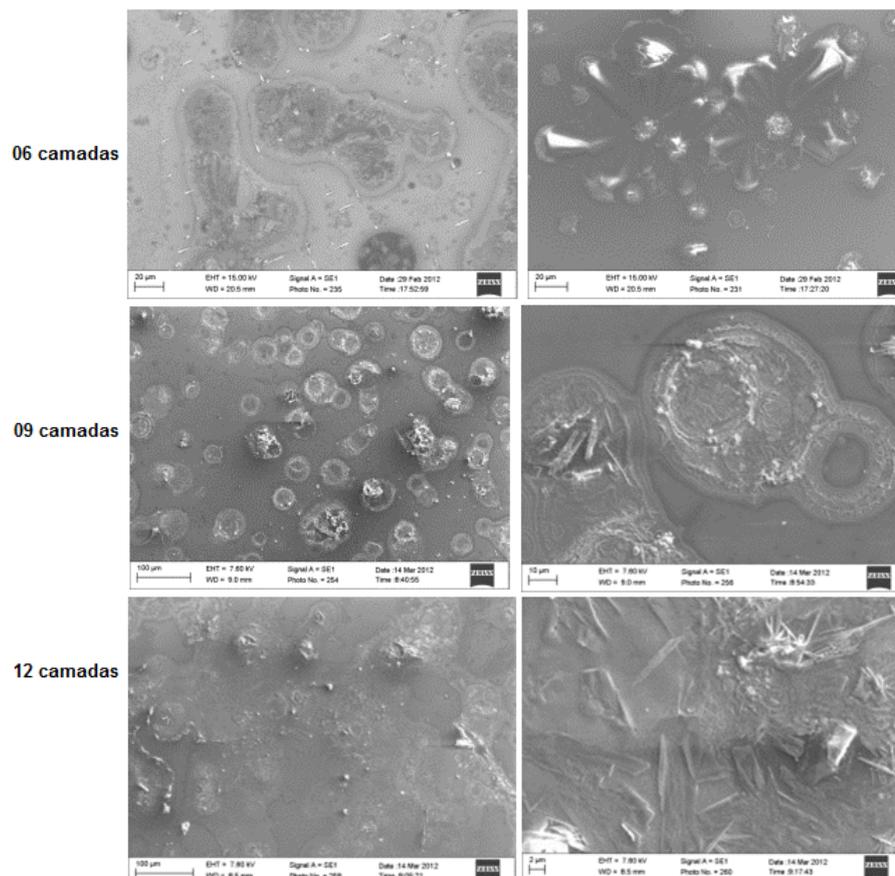
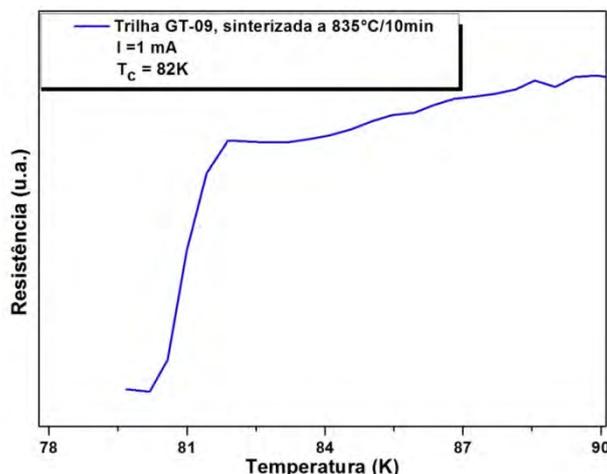


Figura 6. Micrografias (MEV) dos filmes com diferentes números de deposições.

A Figura 7 mostra medidas de resistência elétrica em função da temperatura. Como se pode visualizar, a  $T_c$  da amostra GT-09 com 12 deposições está em torno de 82 K. Frisamos que tal amostra foi submetida a um tratamento térmico de 835°C/10min a uma taxa de aquecimento de 2°C/min. Este valor de  $T_c$  é um indicativo da predominância da fase de 2212.



**Figura 7.** Gráfico da resistência em função da temperatura da trilha GT-09.

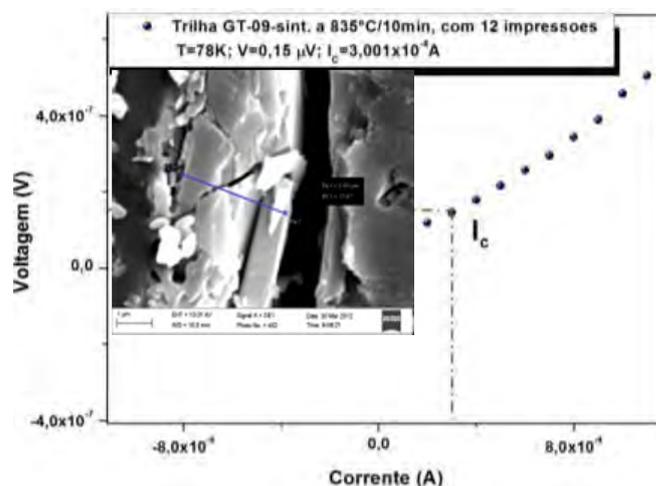
É possível obter a tensão (voltagem) máxima que o material suporta, sem que haja a perda do comportamento supercondutor. Este valor é definido com relação ao campo elétrico dado pelo critério de  $1 \mu V/cm$  utilizado no sistema BSCCO.<sup>(15)</sup> Esta relação é dada pela Equação 1.

$$V = E * D \quad (1)$$

Sendo  $V$  a tensão aplicada entre os eletrodos internos;  $E$  o campo elétrico e  $D$  a distância entre os eletrodos internos. Assim, realizando os cálculos tem-se que:

$$V = (1 \mu V/cm) * (0,15cm) \Rightarrow V = 0,15 \mu V$$

Com o valor obtido da tensão máxima que o material pode suportar para que não haja perda da supercondução do material, traçou-se uma linha a partir deste ponto. Essa linha é projetada sobre a abscissa, e, assim tem-se a corrente crítica ( $I_c$ ) da trilha, que de acordo com o gráfico de  $V \times I$  ilustrado na Figura 8, o valor de  $I_c$  é de  $3,001 \times 10^{-4} A$ .



**Figura 8.** Gráfico da voltagem em função da corrente elétrica a 77K; e micrografia (MEV) da seção transversal que indica a espessura da trilha GT-09.

Esse valor da corrente crítica é dividido pela área da seção transversal da trilha impressa. Para calcular a área da seção transversal foi medido o comprimento do eletrodo, sendo de 1,1 mm e a espessura da trilha, que foi de 3,101  $\mu\text{m}$ . Esta última medida foi obtida no MEV.

Com os dados da corrente crítica e da área da seção transversal foi obtida a densidade crítica da trilha ( $J_c$ ). Assim o valor estimado da  $J_c$  da trilha impressa por uma impressora jato de tinta comum, é de 9,68  $\text{A}/\text{cm}^2$  a uma temperatura de 78 K.

#### 4 CONCLUSÃO

Os picos indicados no difratograma de DRX mostraram a presença de fases supercondutoras 2212 e 2223. A medição elétrica indica que a  $T_c \approx 82\text{K}$  e a  $J_c \approx 10 \text{ A}/\text{cm}^2$  a  $T = 78 \text{ K}$ . O método de impressão utilizando uma impressora do tipo jato de tinta tem se mostrado eficiente até mesmo porque podemos obter trilhas supercondutoras com uma largura de até 2,5 mm a um custo reduzido, quando comparado com outras técnicas.

#### Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela Fapesp, Fundunesp, PROPe, CNPq e Capes. Estamos gratos ao Grupo de Polímeros do Departamento de Física e Química pelas medidas de DRX e ao Prof. Dr. J.C.S. Moraes pelas medidas de MEV.

#### REFERÊNCIAS

- 1 Fujita, S; Godoy, S. **Theory of high temperature superconductivity**. New York: e. Kluwer Academic, p. 367, 2001
- 2 Peruzzi, R. O. Preparação e caracterização de filmes supercondutores do sistema BSCCO. Dissertação de mestrado – Departamento de Física e Química – Unesp – 2012, Brasil.
- 3 MAGGIO P. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates, and niobates and coating method using the same to form capacitor. United States Patent Office 3330697, 26 ago.1963, 11 jul. 1967. US Patent.
- 4 Printed Circuit Boards - Available at: <http://www.qsl.net/py2rlm/PCI.html>. Access in 2009-04-15.
- 5 MAEDA, H.; TANAKA, Y.; FUKUTOMI, M.; and ASANO, T. A New High- $T_c$  Oxide Superconductor without a Rare Earth Element. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 27, n. 2, p. L209, 1988.
- 6 TAKANO, M., TANAKA, J., ODA, K., KITAGUCHI, H., MIURA, Y., IKEDA, Y., TOMMI, Y. and MAZAKI, H. High- $T_c$  Bi-Based Oxide Superconductors. **Japanese Journal of Applied Physics**, Tokyo, v. 27, n. 6, p. 1041, 1988.
- 7 Souza, G. A. - Preparação e caracterização de filmes finos supercondutores para aplicação em dispositivos eletrônicos – Dissertação de mestrado – Departamento de Física e Química – Unesp – 2012, Brasil.
- 8 ARIN, M. et al. Inkjet printing of photocatalytically active  $\text{TiO}_2$  thin films from water based precursor solutions. *Journal of the European Ceramic Society*. Bologna. v.31, n. 6, p. 1067-1074, 2011
- 9 Matsushima, T.; et Superconducting Properties Of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$  Multilayer Thin Films. *Solid State Communications*, v. 76, n. 10, p. 1201-1204,1990.
- 10 Sequeira, A.; et al - A neutron diffraction study of the structure of  $\text{Bi}_{1,6}\text{Pb}_{0,4}\text{Ca}_1\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_y$ . *Physica C*. North-Holland, v. 173, n. 3-4, p. 267-273, 1991.

- 11 YAKHMI, J.V.; et al - On the influence of ageing on the structural and superconducting characteristics of  $(\text{Bi, Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ . *Appl. Phys. Commun. New Jersey*, v. 12, n. 1, p. 75–91, 1993.
- 12 MAJEWSKI, P. Phase diagram studies in the system Bi–Pb–Sr–Ca–Cu–O–Ag. **Superconductor Science and Technology**, Durham, v.10, p 453–467,1997.
- 13 Hakuraku, V., Mori, Z. and Oku, S. Effect of Pb doping on 2223 BiSrCaCuO superconducting thin films using a rapid annealing process. **Supercond. Sci. Technol.** v. 6, 1993.
- 14 Leventouri. Th.; et al - X-Ray diffraction and electron paramagnetic resonance studies of  $\text{Bi}_4\text{Sr}_{2,5}\text{Ca}_{2,5}\text{Cu}_4\text{O}_x$  superconducting phase. *Modern Physics Letters B*, vol. 3, n 17, p. 1319-1325, 1989. Athens, 1989.
- 15 Horng, L. and CHEN, K. Voltage Criterion of Transport Critical Current Density for a Bi-based Superconducting Tape. *Chinese Journal of Physics. Taiwan*, vol. 36, n. 2-II. 1998.