UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUCAS BARBOZA SARNO DA SILVA

**Otimização das propriedades de transporte em supercondutores de MgB_2
com a adição de compostos de estrutura cristalina tipo AlB_2 e fontes
distintas de carbono**

Lorena - SP

2013

LUCAS BARBOZA SARNO DA SILVA

Otimização das propriedades de transporte em supercondutores de MgB_2 com a adição de compostos de estrutura cristalina tipo AlB_2 e fontes distintas de carbono

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Supercondutividade Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Durval Rodrigues Junior

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Abril, 2013

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Da Silva, Lucas Barboza Sarno

Otimização das propriedades de transporte em supercondutores de MgB_2 com a adição de compostos de estrutura cristalina tipo AlB_2 e fontes distintas de carbono/ Lucas Barboza Sarno da Silva.—ed. Reimp., corr.-- 2013.
222 f.: il.

Tese (Doutor em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Supercondutividade Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, 2013.

Orientador: Durval Rodrigues Júnior

1. Diboreto de magnésio 2. Dopagem 3. Diboretos metálicos 4. Fontes de carbono 5. Aprisionamento de fluxo
I. Título

CDU 538.945

AGRADECIMENTOS

A minha maior referência, Prof. Dr. Durval Rodrigues Júnior, que, nos anos de convivência e orientação, muito me ensinou, contribuindo para o meu crescimento científico, intelectual e, principalmente, pessoal. A grande amizade, carinho e cuidado para comigo.

A Prof^a. Dr^a. Adriana Cristina Serquis, que me recebeu de braços abertos em seu laboratório e, com muita paciência, carinho e amizade, me orientou durante esses anos de doutorado.

Ao Prof. Dr. Eric Hellstrom, que, com muita alegria, me recebeu em seu laboratório e muito me orientou, profissionalmente e pessoalmente.

A aluna de iniciação científica Vivian Cristina Velloso Metzner, com sua alegria contagiante, sempre animando os ambientes, muito me ajudou na caracterização das amostras.

À Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do curso de doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de doutorado, pelo apoio financeiro para realização da pesquisa e para a participação em eventos científicos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro para realização da pesquisa.

Ao *Centro Atômico de Bariloche, Instituto Balseiro*, a Prof^a. Dr^a. Adriana Cristina Serquis e ao MSc. Germán Dario Serrano, pelo acolhimento e a disponibilização de seus laboratórios para preparação das amostras utilizando o método *in-situ*.

Ao *Applied Superconductivity Center, Florida State University*, e ao Prof. Dr. Eric Hellstrom pelo acolhimento e a disponibilização de seus laboratórios para preparação das amostras utilizando o método *ex-situ*.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncroton, por colocar a disposição o laboratório de microscopia eletrônica para preparação metalográfica e pela utilização do microscópio eletrônico de transmissão.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais, ao Dr. João Paulo Barros Machado e ao Prof. Dr. Evaldo José Corat, por colocar a disposição o laboratório de espectroscopia Raman para a análise óptica.

Aos companheiros de pós-graduação, e grandes amigos, Henrique Varella Ribeiro, Cláudio Teodoro dos Santos, Luciano Braga Alkmin, Antônio Augusto Araújo Pinto da Silva, Leandro M. S. Alves, entre outros, que estiveram sempre ao meu lado.

A toda minha família, que me apoiaram incondicionalmente em toda minha jornada. Em especial à minha amada mãe Regina Barboza de Castro, minha maior inspiração. E aos meus “portos seguros”, meus queridos pais Saulo Luiz Sarno da Silva e Djalma Ribeiro Louzada.

*“Duas estradas se bifurcaram no meio da minha vida,
Ouvi um sábio dizer.
Peguei a estrada menos usada.
E isso fez toda a diferença cada noite e cada dia.”*

Larry Norman

RESUMO

DA SILVA, L. B. S. **Otimização das propriedades de transporte em supercondutores de MgB_2 com a adição de compostos de estrutura cristalina tipo AlB_2 e fontes distintas de carbono.** 2013. 222 f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

Em Janeiro de 2001, um supercondutor totalmente novo foi apresentado por Nagamatsu, o diboreto de magnésio (MgB_2), com uma temperatura crítica, T_c , surpreendentemente alta de 39 K. Atualmente, o MgB_2 é considerado o condutor de alto campo do futuro. É claramente aceito que os valores excepcionais de altos campos magnético crítico superior, H_{c2} , ($H_{c2} \perp (0) \approx 40$ T para $T_c \approx 35 - 40$ K) mostram que o MgB_2 é capaz de substituir o Nb_3Sn ($H_{c2}(0) \approx 30$ T para $T_c \approx 18$ K) como a escolha para aplicações de altos campos magnéticos. Neste trabalho foram preparadas pastilhas supercondutoras de MgB_2 utilizando adições de diboretos metálicos de ZrB_2 , TaB_2 , VB_2 e AlB_2 e adições simultâneas de diboretos metálicos e fontes diversas de carbono, como carvão de silício, grafite e nanotubos de carbono. O objetivo da adição desses novos elementos foi criar mecanismos para melhorar a capacidade de transporte do material, tanto pela dopagem substitucional como pela geração de defeitos na matriz supercondutora, atuando como eficientes centros de aprisionamento das linhas de fluxo magnético. Para isso foram utilizados dois diferentes métodos de preparação de amostras, *in-situ* e *ex-situ*. O método de preparação *in-situ* seguiu padrões convencionais, como mistura em moinho de bola e tratamento térmico em fluxo de argônio. Para a preparação das amostras utilizando-se o método *ex-situ* foram utilizadas técnicas mais sofisticadas, como moagem de alta energia e tratamento térmico em altas pressões (*Hot Isostatic Press*, HIP). Em geral, as adições dos diboretos metálicos melhoraram a capacidade de transporte do material em baixos campos, as fontes de carbono aumentaram os valores de densidade de corrente crítica em altos campos magnéticos, enquanto que as combinações das duas adições melhoram a capacidade de transporte, para algumas amostras, em toda a faixa de campo magnético medida.

Palavras-chave: Diboreto de magnésio. Dopagem. Diboretos metálicos. Fontes de carbono. Aprisionamento de fluxo.

ABSTRACT

DA SILVA, L. B. S. **Transport properties optimization of MgB₂ superconductors with the addition of compounds with AlB₂-type crystalline structure and different carbon sources.** 2013. 222 f. Thesis (Doctor in Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

In January 2001, a new superconductor was presented by Nagamatsu, the magnesium diboride (MgB₂), with a critical temperature, T_c , extremely high of 39 K. MgB₂ is considered the high field conductor of the future. The exceptional high values of upper critical magnetic field, H_{c2} , ($H_{c2}^{\perp}(0) \approx 40$ T for $T_c \approx 35 - 40$ K) show that the MgB₂ is able to replace the Nb₃Sn ($H_{c2}(0) \approx 30$ T for $T_c \approx 18$ K) as the choice for applications in high magnetic fields. In this work, superconducting pellets of MgB₂ were prepared with addition of other metal diborides of ZrB₂, TaB₂, VB₂, and AlB₂, and simultaneous additions of metal diborides and different carbon sources, such as silicon carbide, graphite and carbon nanotubes. The objective of these additions of new elements was to create mechanisms to improve the transport capacity of the material, by substitutional doping and by generation of defects in the superconducting matrix, acting as effective pinning centers of magnetic flux lines. Two different methods for sample preparation were used, the in-situ and the ex-situ method. The in-situ preparation method followed conventional standards, such as powder mixing in a ball mill and heat treatment in argon flow. The ex-situ preparation method used more sophisticated techniques, such as high energy ball milling and heat treatment under high pressures (Hot Isostatic Press, HIP). In general, the additions of metal diborides improved the transport capacity of the material at low fields, the carbon sources increased the critical current density at high magnetic fields, whereas the combination of these two additions improved the transport capacity, for some samples, in all range of applied magnetic field.

Keywords: Magnesium diboride, doping, metal diborides, carbon sources, flux pinning

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. Introdução (MgB_2 , diboretos e supercondutividade no TaB_2 e ZrB_2)	14
2.2. A estrutura eletrônica do MgB_2	17
2.3. Raman ativo no MgB_2	19
2.4. Dopagem do MgB_2	24
2.5. Aprisionamento das linhas de fluxo magnético no MgB_2	27
2.6. Processo de preparação <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i> para o MgB_2	31
2.7. Moagem de alta energia	33
2.8. <i>Hot Isostatic Press</i> (HIP)	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1. Preparação das amostras de MgB_2 pelo método <i>in-situ</i>	38
3.2. Preparação das amostras de MgB_2 pelo método <i>ex-situ</i>	44
3.3. Caracterizações da estrutura cristalográfica e microestrutural	49
3.3.1. <u>Análise por difratometria de raios X (DRX)</u>	50
3.3.2. <u>Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</u>	52
3.3.3. <u>Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)</u>	53
3.4. Análise óptica por espectroscopia Raman	56
3.5. Caracterização supercondutora	57
3.5.1. <u>Medidas de Magnetização DC</u>	58
3.5.2. <u>Medidas de temperatura crítica e resistividade elétrica</u>	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	66
4.1. Caracterização das amostras preparadas pelo método <i>in-situ</i>	66
4.1.1. <u>MgB_2 sem adição de novos elementos</u>	67
4.1.2. <u>Adição de SiC</u>	75
4.1.3. <u>Adição de ZrB_2</u>	82
4.1.4. <u>Adição de TaB_2</u>	97
4.1.5. <u>Adição de VB_2</u>	111
4.1.6. <u>Adição de AlB_2</u>	123

4.2. Caracterização das amostras preparadas pelo método <i>ex-situ</i>	135
<u>4.2.1. MgB₂ sem adição de novos elementos</u>	135
<u>4.2.2. Adição de fontes diversas de carbono</u>	143
<u>4.2.3. Adição de ZrB₂</u>	160
<u>4.2.4. Adição de TaB₂</u>	170
<u>4.2.5. Adição de VB₂</u>	178
<u>4.2.6. Adição de AlB₂</u>	188
4.3. Comparação entre os métodos de preparação <i>in-situ</i> e <i>ex-situ</i>	197
<u>4.3.1. MgB₂ sem adição de novos elementos</u>	198
<u>4.3.2. MgB₂ com adição de fontes de carbono</u>	198
<u>4.3.3. MgB₂ com adição de ZrB₂</u>	199
<u>4.3.4. MgB₂ com adição de TaB₂</u>	200
<u>4.3.5. MgB₂ com adição de VB₂</u>	201
<u>4.3.5. MgB₂ com adição de AlB₂</u>	202
5. CONCLUSÃO	204
5.1. Sugestões para trabalhos futuros	206
REFERÊNCIAS	207
APÊNDICE A - Lista de publicações relacionadas a este trabalho	218

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Dentre os supercondutores metálicos atuais, somente os de NbTi e os de Nb₃Sn estão sendo produzidos em escala comercial na forma de fios e cabos. O NbTi é basicamente utilizado em aplicações com campo magnético até 10 T, enquanto que o Nb₃Sn pode ser utilizado para se obter campos tão altos quanto 20 T. O Nb₃Sn foi definido como o supercondutor a ser utilizado no projeto *International Thermonuclear Experimental Reactor* (ITER) para fusão nuclear, que está sendo construído em Cadarache, França, e no *Large Hadron Collyder* (LHC) para aceleração de partículas, que iniciou suas atividades em maio de 2008, em Genebra, Suíça.

Atualmente, o MgB₂ é considerado o condutor de alto campo do futuro. Este material supercondutor possui significativo potencial e continua a atrair interesse. O valor excepcionalmente alto de $H_{c2} (H_{c2}^{\perp}(0) \approx 40 \text{ T para } T_c \approx 35\text{-}40 \text{ K})$ mostra que o MgB₂ é capaz de substituir o Nb₃Sn ($H_{c2}(0) \approx 30 \text{ T para } T_c \approx 18 \text{ K}$) como a escolha para aplicações de altos campos, inclusive devido ao baixo custo. Possíveis aplicações do MgB₂ em altos campos vêm de fontes necessitando tanto de supercondutores mais baratos, como o projeto ITER que usou cerca de US\$ 600 milhões em fios de Nb₃Sn, quanto de condutores para altos campos, como a comunidade de MRI (*Magnetic Resonance Imaging*), que concorda que magnetos acima de 1 GHz não serão possíveis com a tecnologia de Nb₃Sn.

Como o magnésio e o boro são ambos, baratos e abundantes, condutores multifilamentares práticos de MgB₂ de longos comprimentos podem, no futuro, ser mais baratos que os supercondutores de baixo T_c baseados em Nb ou que os de alto T_c que utilizam matriz de prata. Os condutores de MgB₂ podem ocupar um nicho de baixos a médios campos magnéticos, operando em refrigeradores criogênicos de ciclo fechado, que é mais vantajoso economicamente. Além disso, a densidade mássica do MgB₂ é comparável à do alumínio, implicando que este possa ser usado em novas aplicações que demandem um baixo peso.

O MgB₂, a princípio, obedece modelos convencionais de supercondutividade, e esta visão mais simples (quando comparada à complexidade de compreensão da supercondutividade em cerâmicas supercondutoras) abre um amplo leque de oportunidades práticas. Perspectivas industriais para o MgB₂ parecem mais claras e encorajadoras após a demonstração por (RODRIGUES JR et al., 2008), (SENKOWICZ et al., 2005) e (FENG et al., 2002), dentre outros, de que a introdução de defeitos estruturais no supercondutor pode efetivamente melhorar seu desempenho para aplicações práticas. A introdução de defeitos

na matriz supercondutora pode melhorar significativamente a capacidade de transporte de corrente do material, devido ao aprisionamento das linhas de fluxo magnético.

Outro artifício empregado para modificar as propriedades dos supercondutores, e que vêm sendo implementado também ao MgB_2 , é a dopagem química. Foi visto que o carbono melhora a capacidade de transporte do MgB_2 em altos campos magnéticos, devido a substituição de átomos de boro por átomos de carbono na estrutura cristalina do MgB_2 (DOU et al., 2002). O SiC é considerado, atualmente, o dopante mais eficiente para aumentar a densidade de corrente crítica do material.

Acredita-se que o mecanismo responsável pela supercondutividade no MgB_2 seja devido à forte interação elétron-fônon, criada pelos planos de boro e a rede de Mg. Com isso, também se utiliza dopagem com elementos como Al, Mn, Li, Zn, Fe, dentre outros, esperando-se que possa haver substituição em nível atômico nos sítios de Mg, modificando dessa forma a rede cristalina (fônons) do MgB_2 (XU et al., 2004). O resultado dessas adições é um aumento na capacidade de transporte de corrente em baixos campos magnéticos.

Porém, até o momento, não se encontrou uma metodologia eficiente para aumentar a capacidade de transporte do MgB_2 em toda a faixa de campo magnético, de modo que seja viável o uso desse supercondutor em escala comercial.

No presente trabalho foram preparadas pastilhas do material de MgB_2 utilizando adições de diboretos metálicos de ZrB_2 , TaB_2 , VB_2 e AlB_2 e adições simultâneas com estes e fontes diversas de carbono, como carvão de silício, grafite e nanotubos de carbono. O objetivo da adição desses novos elementos foi criar mecanismos para melhorar a capacidade de transporte do material, tanto pela dopagem como pela obtenção de centros de aprisionamento efetivos em toda a faixa de campo magnético. Para isso foram utilizados dois diferentes métodos de preparação, *in-situ* e *ex-situ*. O método de preparação *in-situ* seguiu padrões convencionais de preparação, como mistura em moinho de bola e tratamento térmico em fluxo de argônio. Devido à dificuldade em se obter o magnésio e o boro na forma pura (método *in-situ*) foi utilizado também o método *ex-situ* (MgB_2 pré-reagido) porém fazendo uso de técnicas mais sofisticadas de preparação, como moagem de alta energia e tratamento térmico em altas pressões (*Hot Isostatic Press*, HIP).

A escolha de diboretos metálicos como dopantes se deve ao fato dos mesmos apresentarem a mesma estrutura cristalina que o MgB_2 , com propriedades químicas semelhantes e raios atômicos próximos ao Mg, facilitando a substituição atômica de Mg por esses novos elementos na estrutura cristalina do MgB_2 , sem alterar a estrutura

hexagonal do MgB_2 . Além do efeito de dopagem, a adição dos diboretos metálicos, pode criar defeitos estruturais no material de modo que seja utilizado para o aprisionamento de fluxo magnético. Até o momento, apenas adições com o ZrB_2 foi apresentado pela literatura (MA et al., 2006a; ZHANG et al., 2006; BHATIA et al., 2005; MA et al., 2003), mostrando um aumento na capacidade de transporte e no campo magnético crítico superior. A escolha de fontes de carbono como co-dopagem se mostra adequada, pois a dopagem com carbono já vêm sendo investigada e se mostra a melhor escolha para aumentar a densidade de corrente crítica do MgB_2 em altos campos magnéticos (SOLTANIAN et al., 2005; DOU et al. 2002a).

O ineditismo desse trabalho está relacionado a adição de novos diboretos metálicos junto ao processo de preparação do MgB_2 e a adição combinada desses diboretos metálicos, com propriedades químicas favoráveis à substituição atômica do sítio de magnésio na estrutura cristalina do MgB_2 , e ao mesmo tempo a adição do carbono capaz de substituir o boro na estrutura cristalina do MgB_2 . Com isso espera-se criar condições necessárias para aumentar a densidade de corrente crítica do MgB_2 em toda a faixa de campo magnético aplicada, com dopagem e também pela formação de defeitos no material que possam agir como eficientes centros de aprisionamento de fluxo magnético.

As amostras deste trabalho foram analisadas com o intuito de se entender a influência das adições desses novos elementos nas propriedades supercondutoras e microestruturais desses novos materiais, e a correlação entre estas características.

O entendimento das propriedades e características físicas básicas desses novos materiais é fundamental para a utilização prática do material, que poderão ser usados para preparação de cabos, fios e fitas supercondutoras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir são apresentados alguns resultados da literatura sobre o supercondutor de MgB_2 , no que diz respeito a comportamentos e características básicas, assim como os mecanismos ditos como responsáveis pela supercondutividade, os métodos de fabricação e alguns artifícios experimentais capazes de modificar as propriedades e características supercondutoras deste composto.

2.1. Introdução (MgB_2 , diboretos e supercondutividade no TaB_2 e ZrB_2)

Em Janeiro de 2001, o grupo de pesquisa do Prof. Jun Akimitsu (NAGAMATSU et al., 2001) anunciou a descoberta de supercondutividade no composto diboreto de magnésio (MgB_2), com uma temperatura crítica (T_c) surpreendentemente alta de 39 K. Esta descoberta chamou a atenção da comunidade científica internacional, reestimulando o estudo da supercondutividade em materiais não óxidos, como é o caso das cerâmicas supercondutoras de alta temperatura crítica. Um grande número de trabalhos foi desenvolvido nos últimos anos, tanto no entendimento do fenômeno que rege a supercondutividade neste material quanto na procura de outros supercondutores a base de boro com características físicas, químicas e estruturais similares ao MgB_2 .

Este supercondutor tem estrutura cristalina hexagonal C32, do grupo espacial $P6/mmm (D_{6h}^1)$, o qual é um protótipo isoestrutural ao AlB_2 (Figura 2.1). Sua estrutura cristalina é constituída de planos hexagonais de B e Mg intercalados. Os átomos de B se arranjam em uma estrutura tipo favo de mel, semelhante à estrutura laminar do grafite. As camadas de B estão separadas por planos de átomos de Mg, com o Mg centralizado acima e abaixo dos hexágonos de B. Cada átomo de Mg tem 6 vizinhos de Mg, equidistantes no respectivo plano, 6 vizinhos de B na camada acima e 6 vizinhos de B na camada abaixo. Cada átomo de B possui 3 vizinhos de B no mesmo plano e forma 6 ligações com átomos de Mg situados em planos adjacentes. De modo similar ao que ocorre com as distâncias carbono-carbono na estrutura do grafite, a distância entre os planos de B é aproximadamente duas vezes à distância boro-boro intraplanar.

Figura 2.1. Forma de visualização da estrutura cristalina do MgB_2 .

Acredita-se que os planos de boro têm importante função nas propriedades supercondutoras deste material, assim como os planos de óxido de cobre nos supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica. A ideia é que a supercondutividade no MgB_2 ocorre nas bandas de condução que são formadas pelas camadas de boro. Cálculos de estruturas de banda (HIRSCH, 2001) mostram que, ao mesmo tempo que a forte ligação covalente é mantida entre os átomos de B, dois elétrons do átomo de Mg são doados para a banda de condução do B, devido à ionização do átomo de Mg. Desta forma, acredita-se que a supercondutividade neste composto seja essencialmente devida à natureza metálica dos planos de B, enquanto que as camadas de Mg fornecem apenas os portadores de carga.

O grande efeito isotópico detectado neste material (BUD'KO et al., 2001; MENG et al., 2002) demonstra que a interação elétron-fônon deve desempenhar um papel importante no aparecimento de supercondutividade nestes altos valores de T_c do MgB_2 e a teoria BCS convencional tem sido sugerida como adequada para explicar a supercondutividade neste material.

Os átomos de boro têm os tamanhos e a estrutura eletrônica adequados para formar ligações de boro-boro direcionais. Altas dimensionalidades da rede podem ser conseguidas com aumento da concentração de boro. Existem mais de 50 boretos, com diferentes estruturas, reportados na literatura como compostos que apresentam supercondutividade (BUZEA; YAMASHITA, 2001). Os boretos metálicos isoestruturais tipo AlB_2 que apresentam supercondutividade são listados na Tabela 2.1, que mostra que a não-estequiometria pode ser um importante fator da supercondutividade dessa família. Alguns desses compósitos precisam ser mais bem discutidos devido ao caráter contraditório em relação à estequiometria e à estrutura cristalina, como o TaB_2 e ZrB_2 .

Tabela 2.1. Temperatura de transição supercondutora dos diboretos supercondutores tipo AlB_2 .

Fórmula	Temperatura de transição	Referência
NbB_2	0,62 K	(LEYAROVSKA; LAYAROVSKI, 1979)
$NbB_{2,5}$	6,4 K	(COOPER , 1970)
$Nb_{0,76}B_2$	9,2 K	(YAMAMOTO, 2002)
$MoB_{2,5}$	8,1 K	(COOPER , 1970)
BeB_2	0,72-0,79 K	(YOUNG, 2002)
ZrB_2	5,5 K	(GASPAROV, 2001)
TaB_2	9,5 K	(KACZOROWSKI, 2001)

A supercondutividade no TaB_2 , abaixo de 9,5 K, foi inicialmente apresentada por Samsonov e Vinitsky (SAMSONOV; VINITSKY, 1976) e Leyarovska and Layarovski (LEYAROVSKA; LAYAROVSKI, 1979). Mais recentemente alguns grupos investigaram de forma mais detalhada, no sentido de descobrir os mecanismos pelos quais esses materiais (família AlB_2) apresentam este fenômeno, criando-se controvérsias em relação à supercondutividade nesse composto. Rosner (ROSNER; PICKETT, 2001) afirma a ausência da supercondutividade neste composto, que não poderia ocorrer, assim como ocorre no MgB_2 , devido a alguns fatores que os diferenciam: (i) a diferença do preenchimento das bandas de condução, devido aos 3 elétrons de valência adicionais do Ta em relação ao Mg, resultando na mudança da energia ao nível de Fermi; (ii) a ausência do plano de hibridização do B no estado 2p; (iii) fraco acoplamento elétron-fônon, especialmente no modo de vibração do fônon E_{2g} , que é extremamente forte no MgB_2 .

Em 2001 Gasparov (GASPAROV et al., 2001) estudou o transporte eletrônico de alguns diboretos metálicos, como o TaB_2 , ZrB_2 , NbB_2 e MgB_2 . Nesse trabalho foi apresentado pela primeira vez a curva de resistividade e susceptibilidade AC do ZrB_2 , o qual apresenta uma transição supercondutora a 5,5 K, com largura de transição de 0,14 K (Figura 2.2). O mesmo autor ainda apresenta em 2004 (GASPAROV et al., 2004) indícios de supercondutividade no composto ZrB_{12} , com $T_c = 5,97$ K e $\Delta T_c = 0,04$ K. Porém, neste mesmo ano Singh (SINGH, 2004) faz um estudo teórico da interação elétron-fônon do ZrB_2 e TaB_2 mostrando que não seria possível que esse material apresentasse supercondutividade devido ao acoplamento fraco elétron-fônon, que é ainda menor que no caso do TaB_2 . Isto indica que os diboretos de ZrB_2 , TaB_2 e MgB_2 apresentam supercondutividade, cujo mecanismo responsável pela supercondutividade nestes materiais são provenientes de fontes distintas.

Figura 2.2. (a) Curva de resistividade em função da temperatura do ZrB_2 e (b) Susceptibilidade AC em baixas temperaturas do ZrB_2 , onde o eixo à esquerda representa o deslocamento da frequência ($f_0 = f(6K) = 9\text{MHz}$) e a resistividade no eixo à direita. (GASPAROV et al., 2001)

2.2. A estrutura eletrônica do MgB_2

O diboreto de magnésio se diferencia dos outros supercondutores metálicos em muitos aspectos, inclusive na falha, quando se utiliza o modelo convencional da teoria BCS, ao prever com precisão a sua temperatura crítica e o calor específico (que apresenta um comportamento anômalo). Uma investigação detalhada da energia associada à formação dos pares portadores de carga, em relação ao *gap* de energia supercondutor, mostra o motivo pelo qual o MgB_2 é um supercondutor diferenciado (CHOI et al., 2002).

A estrutura de bandas de energia do MgB_2 foi reportada bem antes da descoberta da supercondutividade neste material e atualmente é conhecida em detalhes (AN; PICKETT, 2001; BELASHCHENKO; SCHILFGAARDE; ANTROPOV, 2001; KORTUS et al., 2001; MEDVEDEVA et al., 2001; SATTA et al., 2001; IVANOVSKII; MEDVEDEVA, 2000; ARMSTRONG; PERKINS, 1979; TUPITSYN, 1976). A Figura 2.3 é uma representação da superfície de Fermi, descrita por Mazin e Antropov (MAZIN; ANTROPOV, 2003), a qual é composta de quatro folhas e uma rede tubular. Perpendicularmente ao plano, no espaço recíproco, existem duas folhas cilíndricas bidimensionais, ao longo da direção Γ -A- Γ , que são formadas a partir dos orbitais híbridos sp^2 (plano de hibridização sp_xp_y) no plano dos átomos de B e são correspondentes à banda σ . Os estados ligantes σ são responsáveis pelas fortes ligações covalentes σ intraplanares entre os átomos de boro. No plano, existem duas folhas bidimensionais e uma rede tubular

tridimensional isotrópica que são formadas a partir dos orbitais p_z , deslocalizados, do boro (estados ligantes e antiligantes), que originam a banda π .

Figura 2.3. Superfície de Fermi do MgB_2 obtida por Mazin e Antropov (MAZIN; ANTROPOV, 2003). Os cilindros verde e azul vêm da ligação $p_x p_y$, a folha azul paralela ao plano é proveniente da banda de ligação p_z , e a rede tubular vermelha é a banda antiligante p_z .

O MgB_2 tem dois *gaps* de energia supercondutores, um para as bandas σ e outro para a banda π . O *gap* mais largo está relacionado à banda σ ($\Delta_\sigma(0) \sim 6,4 - 7,2$ meV), no qual a temperatura crítica é da ordem do T_c do MgB_2 . O *gap* menor relaciona-se à banda π ($\Delta_\pi(0) = 1,8 - 3,0$ meV) e corresponde à faixa de temperatura $T \sim 12 - 15$ K. Estes dois *gaps*, ao invés de somente um, são vistos como os responsáveis pela, relativamente, alta temperatura de transição supercondutora T_c observada neste material (SOUMA et al., 2003). O acoplamento entre as duas bandas é moderadamente forte, o que resulta numa única temperatura crítica. A supercondutividade provém, predominantemente, das camadas bidimensionais formadas pelos átomos de boro.

Os portadores de carga nas bandas σ ligantes e na banda π ligante são lacunas, enquanto que na banda π anti-ligante são elétrons (CHOI et al., 2002).

Uma vez que existam dois *gaps* de energia, Δ_σ e Δ_π , pode-se dizer que quando há um aumento da concentração de defeitos estruturais e/ou nível de substituição (dopagem) também há um crescimento no espalhamento entre as bandas σ e π , embora seja de pequena escala devido à ortogonalidade dessas bandas. Entretanto, isso implica em uma significativa redução da temperatura crítica. Porém, as duas bandas ainda continuam a existir, mesmo em amostras com alto grau de impurezas (YONAMINE, 2010).

A dopagem pode ser feita com a adição de elementos, como o carbono, que introduzem mais elétrons na banda σ ou com elementos, como o lítio, que introduzam mais buracos na banda π (KARPINSKI et al., 2007). O comportamento observado para T_c e para H_{c2} pode ser resultante de dois efeitos: o primeiro relaciona o tipo de dopagem (elétron ou buraco) com a concentração dos portadores de carga, e o segundo está relacionado com a substituição em alguns pontos da matriz do MgB_2 (centros espalhadores), levando a alterações do espalhamento intrabanda e/ou interbandas (σ e π), que levam às mudanças na estrutura de *gaps*, e à redução da temperatura crítica (YONAMINE, 2010).

2.3. Raman ativo no MgB_2

Uma vez que o mecanismo responsável pela supercondutividade nesse material é dita como sendo um forte acoplamento elétron-fônon das bandas σ com os fônons provenientes da rede de Mg, é interessante estudar os modos de vibração da rede cristalina (fônons) atuante neste material.

Como o MgB_2 pertence ao grupo espacial D_{6h} , pode-se então verificar que os possíveis modos de vibração fonônico (óticos e acústicos) nos pontos Γ e A, da zona de Brillouin do MgB_2 (KUNC et al., 2001), respectivamente, são representados por:

$$B_{1g} + E_{2g} + 2A_{2u} + 2E_{1u} \quad \text{em } \Gamma \quad (2.1)$$

e

$$A_{1g} + E_{1g} + A_{2u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u} \quad \text{em A} \quad (2.2)$$

As Figuras 2.4 e 2.5 são representações esquemáticas desses modos de vibração transpassados da rede recíproca à rede real, nos quais se podem observar possíveis vibrações opticamente e acusticamente excitadas, nos pontos Γ e A da rede recíproca, respectivamente.

Figura 2.4. Representação esquemática dos modos de vibração fonônicos possíveis no ponto Γ , para compostos pertencentes ao grupo espacial D_{6h} . (Adaptado de KUNC et al., 2001)

Figura 2.5. Representação esquemática dos modos de vibração fonônicos possíveis no ponto A, para compostos pertencentes ao grupo espacial D_{6h} . (Adaptado de KUNC et al., 2001)

Uma técnica altamente utilizada nos estudos referentes a fônons é através da utilização de espectroscopia óptica. Porém, somente os modos de vibração A_{1g} , E_{1g} e E_{2g} são Raman-ativos para o MgB_2 .

Como foi visto, o movimento dos átomos de boro no plano influenciam os orbitais σ 2D. Com isso, ocorre um forte acoplamento elétron-fônon, entre os elétrons das bandas σ e os modos de vibração fonônicos associados ao movimento dos átomos de boro no plano. Os elétrons das bandas σ estão fortemente acoplados aos modos de vibração dos fônons ópticos de elevada energia (~ 70 meV), mais especificamente o modo de vibração fonônico E_{2g} , associados com o movimento dos átomos de boro dentro do plano (Figura 2.6). O acoplamento elétron-fônon é particularmente muito intenso para este modo de vibração fonônico (HLINKA et al., 2001). Uma das causas da elevada temperatura crítica do MgB_2 (AN; PICKETT, 2001) é devido ao forte acoplamento das lacunas das bandas σ aos modos de vibração E_{2g} . Deste modo o acoplamento elétron-fônon é mais intenso nas bandas bidimensionais σ do que nas bandas tridimensionais π . A constante de acoplamento elétron-fônon nas bandas σ , λ_σ , é $\sim 1,0$ (KORTUS et al., 2001) enquanto que nas bandas π , λ_π é de 0,44 (IAVARONE et al., 2002).

Figura 2.6. Modos de vibração E_{2g} (indicados pelas setas) no plano dos átomos de boro e bandas σ (a verde) em MgB_2 . (PINHO, 2007)

A técnica de espectroscopia Raman também vem sendo bastante empregada para dar uma fundamentação experimental em relação aos *gaps* supercondutores (QUILTY, 2003; QUILTY et al., 2002) e para análises de dopagem do MgB_2 .

Uma vez que o forte acoplamento elétron-fônon é dito como responsável pelo comportamento supercondutor e pelo alto valor de temperatura crítica do MgB_2 , a espectroscopia Raman é uma ferramenta que também vem sendo usada na identificação de

dopagem através da influência da adição desses novos elementos nos modos de vibração ópticos Raman-ativos (PARISIADES et al., 2009; SIMONELLI et al., 2009; MASUI, 2007; SAKUNTALA et al., 2005).

No trabalho apresentado por Parisiades e seus colaboradores (PARISIADES et al., 2009) foi realizado um estudo no qual é investigado, através de espectroscopia em micro-Raman, o efeito da dopagem do MgB_2 com C, Li e Mn nos modos de vibração da rede cristalina do MgB_2 . A Figura 2.7 mostra como o deslocamento Raman do modo de vibração E_{2g} varia com a absorção de carbono pela rede cristalina do MgB_2 ao se comparar ao espectro do material puro. A dopagem com átomos de carbono é do tipo elétron, ou seja, uma substituição do átomo de boro por átomo de carbono o que introduz elétrons na rede, deslocando para maiores valores a energia de Fermi e enchendo as bandas eletrônicas σ e π . Pode-se observar claramente o aumento da frequência de vibração do fônon E_{2g} , de $\sim 610 \text{ cm}^{-1}$, para o MgB_2 puro, para $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$, para o MgB_2 com absorção de carbono pela rede cristalina do MgB_2 . Este comportamento conduz a uma transição eletrônica topológica das bandas σ de 2D para 3D, o que é responsável pela redução do acoplamento elétron-fônon. Por outro lado, a dopagem com átomos de Li e Mn proporcionam uma substituição dos átomos de Mg por átomos de Li ou Mn na rede cristalina. A dopagem com Li é do tipo buraco, enquanto que a dopagem com Mn é uma impureza magnética. A Figura 2.8 mostra o deslocamento Raman para o fônon E_{2g} , no qual pode ser visto que não há variação considerável na frequência de vibração para o modo E_{2g} . No caso da substituição atômica com Li a explicação na diminuição do T_c do material é feita com o aumento do número de buracos na rede, o que mantém a banda σ praticamente inalterada, e ao contrário da dopagem com C, há uma aceitação de elétrons da banda π (BERNARDINI; MASSIDDA, 2006). No caso do Mn a substituição e a diminuição do T_c são explicadas devido à origem magnética do Mn, e não pela alteração no acoplamento elétron-fônon (MASUI, 2007).

Figura 2.7. Variação do deslocamento Raman do modo de vibração E_{2g} com a absorção de carbono pela rede cristalina do MgB_2 . (Adaptado de PARISIADES et al., 2009)

Figura 2.8. Variação do deslocamento Raman do modo de vibração E_{2g} com a absorção de (a) Li e (b) Mn pela rede cristalina do MgB_2 . (Adaptado de PARISIADES et al., 2009)

2.4. Dopagem do MgB₂

Desde a descoberta de supercondutividade no MgB₂, muitos grupos de pesquisa (CAVA; ZANDBERGEN; INUMARUA, 2003; CANFIELD et al., 2001) têm realizado estudos (transporte, magnéticos, calor específico, etc.) do comportamento das propriedades supercondutoras, em função das substituições químicas realizadas no MgB₂. Estes trabalhos levam em conta que os estudos de substituições químicas (dopagens) nos supercondutores de alta temperatura crítica têm se mostrado como sendo muito produtivos para a otimização das propriedades físicas e para o entendimento dos mecanismos supercondutores.

Tem sido observado que pequenas adições de carbono ao MgB₂ aumentam J_c e o campo magnético crítico superior H_{c2} (AGATSUMA et al., 2006; YAMAMOTO et al., 2005; WILKE et al., 2004; DOU et al. 2003; DOU et al., 2002), devido a uma possível substituição nos sítios de boro pelos átomos de carbono na estrutura cristalina do MgB₂ (MAZIN et al., 2002). Com isso, alguns grupos de pesquisa têm analisado diversos materiais como fonte de carbono: carbono puro (MA, 2006; SOLTANIAN et al., 2003a), grafite (SENKOWICZ et al., 2005; XU et al., 2004a), nanotubos de carbono (SERRANO et al., 2008; SERQUIS et al., 2007; YEOH et al., 2004; SERQUIS et al., 2003, DOU et al., 2002a), diamante (ZHAO et al., 2003), carbono *nanohorns* (BAN et al., 2005), carbetos de silício (VINOD et al., 2009; SERRANO et al., 2008; AGATSUMA et al., 2006; SOLTANIAN et al., 2005; DOU et al., 2002) e mais recentemente os compostos orgânicos (ZHANG et al., 2009; KIM et al., 2006; YAMADA et al., 2006).

A forma como o carbono substitui o boro na rede do MgB₂ e a correlação com as propriedades supercondutoras do MgB₂ ainda é obscuro. Alguns estudos apontam que haveria uma faixa de solubilidade de carbono, que poderia variar entre 1,25% e 30%, quando os materiais precursores são o magnésio, boro e carbono (BHARATHI et al. 2002; PARANTHAMAN; THOMPSON; CHRISTEN, 2001). Outros trabalhos indicam que a adição desses materiais como fonte de carbono poderia afetar a granularidade dos cristais formados e/ou poderiam gerar a introdução de defeitos no material (UEDA et al., 2005; YAMAMOTO et al. 2005; YAMAMOTO et al. 2005a). Tem sido aceito que a substituição dos átomos de boro por átomos de carbono na estrutura cristalina do MgB₂ pode ser obtida e seria a responsável pelo aumento na capacidade de transporte de corrente desse material (AVDEEV et al., 2003). A magnitude da temperatura crítica do material, que tende a cair significativamente com a adição de carbono, e a variação no parâmetro de rede a da célula

unitária do MgB_2 seriam evidências claras dessa substituição atômica (AVDEEV et al., 2003).

O efeito da dopagem de carbono no aprisionamento das linhas de fluxo e na densidade de corrente crítica do MgB_2 tem sido investigado usando carbono amorfo, diamante, Na_2CO_3 , carbono *nanohorn* e grafite. Essa dopagem propicia um aumento elevado do J_c do material e uma melhora no aprisionamento das linhas de fluxo magnético, que é atribuída à formação de pequenas partículas de MgO e MgB_2C_2 na matriz.

A dopagem com carbono tem sido considerada a mais efetiva na melhoria das propriedades de transporte do MgB_2 , e com isso foi identificado que a dopagem com pó de SiC fino é o dopante mais eficiente (SOLTANIAN et al., 2005; DOU et al. 2002a). Existem algumas razões para que o nano-SiC seja considerado um bom dopante:

- O carbono é o único material, até o momento, para o qual a substituição no sítio de boro tenha sido confirmada, e que a melhora em J_c tenha sido efetivada em todas as formas e fontes.
- SiC é eficiente na substituição, independente da temperatura de tratamento térmico.
- Aumento de J_c em toda a faixa de temperatura, abaixo de T_c .
- A substituição parcial gera outras fases com partículas finas (< 10 nm) de Mg_2Si , BC, BO_x e SiBO_x com comprimento de coerência próximo ao MgB_2 , fazendo com que essas partículas atuem como centros de aprisionamento.
- A redução de T_c não é tão acentuada, como o que ocorre com outras fontes de carbono.
- A substituição parcial dos sítios de boro geram distorções na rede (espalhamentos atômicos), contribuindo com o aumento de H_{c2} .
- O SiC é capaz de efetivar dopagem no material inclusive em temperaturas abaixo do ponto de fusão do Mg.

Outra fonte de carbono que tem grande potencial para ser utilizada em aplicações tecnológicas é o nanotubo de carbono (*carbono nanotube*, CNT). Além de ser utilizado como dopante, os CNTs também agem no aprisionamento das linhas de fluxo, pois o material não reagido introduz defeitos colunares na matriz supercondutora (TREACY; EBBESEN; GIBSON, 1996). Por ser um condutor, a adição de CNT melhora a capacidade de transporte de corrente e a dissipação térmica quando utilizados na forma de fios

supercondutores (KIM, et al. 2001). Tem sido observado que a conectividade entre os grãos é melhorada, melhorando com isso a capacidade de transporte de corrente e a própria resistência mecânica do material (WEI; VAJTAI; AJAYAN, 2001).

Dopagens com átomos metálicas também têm sido investigadas. Tem-se buscado a substituição dos átomos de Mg pelos átomos metálicos dopantes, na estrutura cristalina do MgB_2 . Elementos puros são utilizados como dopantes como uma alternativa para melhorar o campo de irreversibilidade H_{irr} e os valores de J_c sob aplicação de campo magnético (VAJPAYEE et al., 2009; ZHANG et al., 2009a; MA et al., 2003a; DOU et al., 2002; FENG et al., 2002; WANG et al., 2002; ZHAO et al., 2001).

Foi visto que a dopagem com alguns elementos como Al e Fe têm efeitos negativos nas propriedades de transporte do material, causando uma diminuição significativa nos valores de J_c (DOU et al., 2005; BERENOV et al., 2004; TOULEMONDE; MUSOLINO; FLUKIGER, 2003; XIANG et al., 2003; CIMBERLE et al., 2002; JIN, et al., 2001;). Porém, uma adição de elementos distintos simultaneamente torna a dopagem um pouco mais eficiente, se comparados com o comportamento supercondutor do MgB_2 puro. Dopagem simultânea com Al e Zn ou Li, causa o aumento significativo nos valores de J_c em baixos campos magnéticos (XU et al., 2004).

Também foi apresentado que a mistura de novos elementos como Zn (MARTÍNEZ et al., 2003) e Cd (WANG et al., 2004) não afetam significativamente as propriedades supercondutoras do MgB_2 .

Por outro lado, a adição de elementos como Ti (HAIGH et al., 2005; PRIKHNA et al., 2004; ZHOU et al., 2003; ANDERSON JR et al., 2003; FINNEMORE et al., 2003; FU et al., 2003; GOTO et al., 2003; ZHAO et al., 2002; ZHAO et al., 2002a; ZHAO et al., 2002b; FU et al., 2002), La (SHEKHAR et al., 2005; KIMISHIMA et al., 2004), Zr (KOVAC et al., 2004; ZHAO et al., 2002; FENG et al., 2002; FENG et al., 2001), Ag, Cu, Ni (TACHIKAWA et al., 2003; TACHIKAWA et al., 2003a), Li (CIMBERLE et al., 2001), entre outros, na mistura com os pós-precusores de MgB_2 , melhora significativamente a capacidade de transporte desse material. Esses aumentos em J_c são explicados pela dopagem, pela melhora na conectividade entre os grãos de MgB_2 e pelo crescimento de partículas de tamanhos comparáveis ao comprimento de coerência do MgB_2 , que agem como centros de aprisionamento das linhas de fluxo magnético.

Também têm sido investigado a dopagem com o diboreto metálico ZrB_2 de estrutura cristalina tipo AlB_2 , de mesma estrutura do MgB_2 (MA et al., 2006a; ZHANG et al., 2006; BHATIA et al., 2005; MA et al., 2003). Amostras na forma de fios e fitas

supercondutoras foram desenvolvidas, no qual a adiço do ZrB_2 aumentou o valor de J_c significativamente, se comparado ao mesmo fio e/ou fita de MgB_2 puro. Por outro lado, o valor de T_c diminuiu pouco, o que esperado para dopagem do MgB_2 . Esse aumento em J_c foi atribuído a defeitos na matriz supercondutora e a nano-segregaes causados pela adiço de ZrB_2 , que estaria agindo como centros de aprisionamentos magnticos.

2.5. Aprisionamento das linhas de fluxo magntico no MgB_2

Em supercondutores tipo II, h penetrao quantizada de linhas de fluxo magntico no supercondutor, na forma de fluxides ou vrtices, formando a chamada rede de linhas de fluxo (RLF). Uma corrente no supercondutor sob a ao de um campo magntico, faz com que os fluxides sintam a ao da fora de Lorentz $\vec{F}_L = \vec{J}_c \times \vec{B}$, que causa a movimento deste sob a ao dessa fora (Figura 2.9). Esta movimento dos fluxides dissipativa, pois gera pontos locais com aumento de temperatura que podem fazer o material passar para o estado normal, agindo dessa forma como um condutor convencional (dissipativo). Se o movimento da RLF evitado, uma corrente de transporte no dissipativa pode ser obtida. Os defeitos e inomogeneidades do material agem como aprisionadores das linhas de fluxo e, assim, densidades de corrente apreciveis podem ser obtidas. Desta forma, diferenas nas densidades de corrente crtica entre duas amostras de um mesmo material supercondutor podem ser explicadas em termos das diferenas entre os centros de aprisionamento, principalmente quanto s suas densidades, distribuices e eficincias para aprisionar as linhas de fluxo magntico.

A densidade volumtrica de fora de aprisionamento F_p definida como a fora de Lorentz volumtrica da densidade de corrente crtica J_c no campo magntico $\mu_0 H = B$. Matematicamente, $\vec{F}_p = -\vec{J}_c \times \vec{B}$. Experimentalmente, F_p uma funo da temperatura T , da induo magntica B e da microestrutura do material, que pode ser definida pela dimenso d_p dos centros de aprisionamento, $F_p = F_p(B, T, d_p)$. A intensidade com que as linhas de fluxo magntico so aprisionadas no material define a densidade de corrente crtica J_c mxima que o material pode suportar sob certo campo magntico aplicado H .

Figura 2.9. Representação esquemática das linhas de fluxo que penetram no material supercondutor e as forças agindo sobre o mesmo, quando se encontra na presença de um campo magnético e abaixo de T_c .

O aprisionamento é realizado por defeitos no material supercondutor que podem ser precipitados de materiais normais ou com composição distinta da fase supercondutora, contornos de grãos, discordâncias ou outras heterogeneidades da matriz supercondutora (POOLE JR et al. 2007). A densidade de corrente crítica depende das dimensões dos centros de aprisionamento (comprimento, espessura e espaçamento entre os centros).

A dependência da indução magnética B na força de aprisionamento volumétrica F_p é a medida de aprisionamento de fluxo mais importante em um supercondutor de alto campo. A forma da curva de F_p vs. B é importante porque ela pode indicar qual é o mecanismo elementar de aprisionamento de fluxo e qual deve ser o tipo de defeito na microestrutura que causa esse aprisionamento (DEW-HUGHES, 1987; DEW-HUGHES, 1974).

A intensidade de aprisionamento tem fontes distintas se comparados os materiais supercondutores. Por exemplo, no NbTi o aprisionamento é feito basicamente pelas fases normais (Ti- α) criadas durante as sequências de tratamentos térmicos e deformação mecânica (BORMIO-NUNES et al., 2005). No Nb₃Sn o aprisionamento é feito basicamente pelos contornos dos grãos gerados durante os tratamentos térmicos de formação da fase supercondutora e pela variação composicional das fases próximas aos contornos dos grãos (RODRIGUES JR, 1997). Esses dois mecanismos de aprisionamento são distintos tanto estruturalmente quanto eletrodinamicamente, gerando formas das curvas de F_p vs. B distintas (RODRIGUES JR et al., 2011). Esta situação é similar ao que acontece no MgB₂ e em cerâmicas supercondutoras granulares (LARBALESTIER et al., 2001a).

O MgB_2 puro é altamente granular, sendo que o mecanismo prioritário de aprisionamento das linhas de fluxo é basicamente devido aos contornos de grãos, assim como no Nb_3Sn (DA SILVA et al., 2010). A intensidade da força de aprisionamento F_p é proporcional a $b^{1/2}(1-b)^2$, onde $b = B/B_{c2}$ é o campo magnético reduzido, sendo que $b = 0,2$ é o valor do campo reduzido para o qual ocorre o máximo de $F_p(b)$ na curva de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado.

Outro modo de aumentar o aprisionamento de fluxo magnético é a introdução, na matriz supercondutora, de fases normais ou com propriedades supercondutoras distintas, em adição à microestrutura e ao comportamento supercondutor já existente, numa tentativa de unir, ou misturar, os tipos de aprisionamento encontrados em vários materiais (DA SILVA et al., 2009; RODRIGUES JR et al., 2005; RODRIGUES; RODRIGUES JR, 2004). A introdução de fases normais intragranulares e intergranular ou com propriedades supercondutoras distintas na fase supercondutora, possibilita a geração de estruturas que, se tiverem dimensões próximas ao comprimento de coerência supercondutor ξ do material, poderão ser eficientes aprisionadores. Quando a espessura e/ou espaçamento das fases distintas forem da ordem de ξ , o efeito de proximidade induzirá supercondutividade nestas regiões e elas se transformarão em defeitos internos às fases supercondutoras. Isto gerará aprisionamentos de fluxo magnético altamente eficientes e aumento das densidades de corrente crítica.

O efeito de proximidade é um fenômeno que ocorre em certas condições, ele é a indução de supercondutividade em um material que não é supercondutor (KRESIN; WOLF, 1990). Esse fenômeno ocorre pelo tunelamento dos elétrons (pares de Cooper) através da barreira formada na interface do acoplamento supercondutor-normal (Mc MILLAN, 1968). A ocorrência desse efeito está ligada intimamente à qualidade dos contatos e do espaçamento entre os materiais normal e supercondutor.

No caso do Nb_3Sn , as estruturas com propriedades distintas devem ter dimensões comparáveis a $\xi_{\text{Nb}_3\text{Sn}} \approx 3,5$ nm (RODRIGUES JR et al., 2011; DA SILVA et al., 2010). No caso do MgB_2 deve ser levada em consideração a anisotropia intrínseca das propriedades supercondutoras devido à sua estrutura cristalina. Para amostras *bulk* (volumes sólidos) existe um comportamento médio do material que leva a $\xi_{\text{MgB}_2} \approx 4,0$ nm (HANDSTEIN et al., 2001). No caso de fios e fitas de MgB_2 , pode-se determinar que o campo crítico superior H_{c2}^{ab} e a densidade de corrente crítica J_c^{ab} paralelos aos planos *ab* são cerca de 1,7 vezes superiores aos valores na direção do eixo *c* (DE LIMA; CARDOSO, 2003),

explicando os valores de $\xi_{MgB_2}^{ab} \approx 6,5$ nm e $\xi_{MgB_2}^c \approx 4,0$ nm encontrados para amostras altamente texturizadas. Este valor de $\gamma = \xi^{ab} / \xi^c \cong 1,7$ é entendido como sendo o fator de anisotropia das propriedades supercondutores deste tipo de material.

A introdução de fases intragranulares ou intergranulares na matriz supercondutora deve alterar a eficiência de aprisionamento de fluxo magnético, além de contribuir para alteração da conectividade dos grãos supercondutores, sendo um ponto de extrema importância no desenvolvimento de materiais granulares para aplicações práticas (LARBALESTIER et al., 2001). No caso do MgB_2 , que também apresenta comportamento granular, o estudo das propriedades e características supercondutoras deste material, e principalmente de seu comportamento de aprisionamento de fluxo, tem utilizado principalmente a metodologia de dopagem da fase supercondutora com elementos ou compostos que alterem as propriedades físicas e supercondutoras da matriz de MgB_2 . Estas metodologias tentam melhorar capacidade de aprisionamento de fluxo intrínseca do MgB_2 , que é pobre, aumentando os valores de J_c sem influenciar negativamente no T_c do material e procurando influenciar positivamente a conectividade entre os grãos.

Artifícios utilizados para aumentar a densidade de corrente crítica do MgB_2 , através do melhoramento no aprisionamento das linhas de fluxo, têm sido obtidos a partir de várias técnicas: dopagem com elementos que possam substituir o magnésio ou o boro na estrutura cristalina do MgB_2 , processos termomecânicos e irradiação. Porém, as técnicas de processamentos termomecânicos e por irradiação são essencialmente laboratoriais e não são adequadas para aplicações práticas em fios e fitas supercondutoras. Entretanto, a dopagem química é considerada atualmente a melhor técnica para a melhoria do aprisionamento, além de ser uma técnica barata, diretamente aplicável a fios e fitas.

Soltanian tem mostrado que quanto menor são os grãos de SiC misturado ao MgB_2 melhor é a capacidade de transporte e maior é o valor de campo magnético crítico dos fios supercondutores de MgB_2 . Isso ocorre devido às dimensões dessas partículas serem comparadas ao comprimento de coerência do MgB_2 , aumentando a eficiência no aprisionamento (SOLTANIAN et al., 2003).

O valor máximo de F_p e a forma da curva de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado se modificam significativamente quando há inclusões de fases normais ou com propriedades supercondutoras distintas da matriz supercondutora. A Figura 2.10 mostra o deslocamento das curvas de F_p/F_{pmax} versus H/H_{irr} da amostra de MgB_2 dopada com Ag, comparada a amostra de MgB_2 pura (SHEKHAR et al., 2007). Com

este tipo de análise pode-se estimar, de forma empírica, o mecanismo responsável pelo aprisionamento agindo no material. Neste caso, foi detectado pelos autores a formação da fase MgAg com tamanho de partícula da ordem de 5 a 20 nm, comparável ao comprimento de coerência do MgB₂.

Figura 2.10. Força de aprisionamento normalizada versus campo magnético reduzido, para amostras de MgB₂ puro e misturada a 10%at. de Ag. (adaptado de SHEKHAR et al., 2007)

2.6. Processo de preparação *in-situ* e *ex-situ* para o MgB₂

A maneira como se processa o material precursor influencia diretamente nas propriedades supercondutoras obtidas após a sinterização. No caso do MgB₂ método *in-situ* significa iniciar o trabalho com o material precursor de Mg e B separadamente, enquanto que no método *ex-situ* utiliza-se do material já pre-reagido de MgB₂. Uma vez que o Mg reage facilmente com o oxigênio e forma uma fase extremamente estável de MgO, utilizar o método *in-situ* significa, inevitavelmente, começar o trabalho com uma certa quantidade de óxidos pré-reagidos. Por outro lado a qualidade da fase supercondutora formada é melhor devido à alta conectividade entre os grãos e à formação de maior volume de aprisionadores de fluxo magnético. Esses centros de aprisionamento se dão por dois motivos distintos: pela formação de grãos de MgB₂ menores (maior densidade de

contornos de grãos) e pelo próprio MgO decorrente do material precursor (ZHAO et al., 2004).

No trabalho apresentado por Zhao e seus colaboradores (ZHAO et al., 2004) é feito o crescimento de filmes finos de MgB_2 através de laser pulsados, no qual é comparado o efeito da preparação a partir de métodos *in-situ* e *ex-situ*. A Figura 2.11 mostra a comparação da microestrutura dos filmes preparados pelos dois métodos utilizando-se microscopia por força atômica. Observando as imagens fica claro que o crescimento utilizando-se o método *in-situ* promoveu uma maior conectividade entre os grãos e crescimentos de grãos muito menores. Por outro lado, foi encontrada através de análises em EDS uma concentração de impurezas de MgO consideravelmente maior, no método *in-situ*, que é explicada devido à contaminação do magnésio, do material precursor. As propriedades supercondutoras dos materiais de MgB_2 estão intimamente ligadas ao processo de preparação utilizado, e o reflexo dessas distintas formas de preparação podem ser vistos claramente na Figura 2.12. Os maiores valores de densidade de corrente crítica encontrados para a amostra preparada pelo método *in-situ* podem ser explicados pelo aumento da conectividade entre os grãos e pelo crescimento de centros de aprisionamento efetivos para as linhas de fluxo magnético.

Figura 2.11. Imagens feita em AFM (*Atomic Force Microscopy*) no modo de iluminação 3D para filmes finos de MgB_2 após tratamento térmico preparados de forma (a) *in-situ* e (b) *ex-situ*. (ZHAO et al., 2004)

Figura 2.12. Densidade de corrente crítica para filmes finos de MgB_2 medidas em várias temperaturas. Os símbolos sólidos são referentes a amostra *ex-situ* e os símbolos abertos para a amostra *in-situ*. (ZHAO et al., 2004)

2.7. Moagem de alta energia

Qualquer metodologia de dopagem e/ou de introdução de centros de aprisionamento que leve a alterações eficientes dos mecanismos de aprisionamento de fluxo e das propriedades e características supercondutoras dos materiais deve ser adequada para utilização na produção de longos comprimentos de fios, devido às necessidades das aplicações. A simples mistura de pós-precursores com pós-dopantes, seguida de algum tipo de homogeneização utilizando-se moinhos de atrito, como é normalmente feito para pós de MgB_2 e cerâmicas supercondutoras, não garante as propriedades necessárias e adequadas para levar os resultados laboratoriais a serem utilizados em aplicações reais, seja na forma de fios e fitas seja na forma de amostras sólidas tipo *bulk*.

Uma metodologia bastante adequada para a mistura homogênea de compostos que pode ser utilizada na análise de dopagem de materiais supercondutores é a moagem de alta energia (*high-energy ball milling*). O processamento de pós por moagem de alta energia tem sido utilizado para a obtenção de materiais nanocristalinos e estruturas metaestáveis, tais como soluções sólidas supersaturadas e fases amorfas (SURYANARAYANA, 2001; LAI; LU, 1998; MURTY; RANGANATHAN, 1998). Inicialmente usada para o desenvolvimento de superligas a base de Ni e Fe do tipo ODS, técnicas de moagem de alta

energia têm sido utilizadas para a preparação de diversos compostos intermetálicos e supercondutores (SURYANARAYANA, 2001; FLÜKIGER et al., 2003; SENKOWICZ et al., 2005). O interessante é que esta técnica permite a manutenção parcialmente inalterada das características físicas e químicas dos compostos misturados até a obtenção da mistura final. Uma reação final de sinterização e formação no estado sólido (ou sólido-líquido) faz com que as fases de interesse sejam obtidas. O ponto de interesse principal é que, desde que sejam escolhidas as condições adequadas de moagem e sejam escolhidos compostos a serem misturados que não reajam nestas condições e nas temperaturas geradas, podem-se obter compósitos que são formados pela mistura metaestável de compostos. De outra forma, por exemplo, pela mistura e tratamentos térmicos de homogeneização, seriam obtidas novas fases reagidas, não sendo possível obter as misturas simples dos pós. Estas misturas simples são interessantes para obtenção de novas estruturas, como é o caso de supercondutores.

Esta técnica tem se mostrado interessante para o caso do MgB_2 no qual se pretende obter misturas ultra puras, homogêneas, estruturas ultra-finas e tamanhos de partícula refinados, aumentando com isso o aprisionamento das linhas de fluxo pelos contornos de grãos (RODRIGUES JR et al. 2011).

Em um trabalho apresentado por Kulich (KULICH et al., 2009) foi feito um estudo comparativo do efeito da adição de C e SiC em supercondutores de MgB_2 preparados através do método *in-situ* e pela moagem de alta energia. Foi mostrado que essa técnica é eficiente na melhoria das propriedades de transporte em baixas temperaturas e baixos campos (abaixo de 10 T), assim como no aumento da densidade de corrente crítica J_c e do campo magnético crítico superior H_{c2} . Uma desvantagem, apresentada pelo autor, na utilização dessa técnica em compósitos de MgB_2 foi quanto à oxidação da amostra durante a mistura e a necessidade de utilização de atmosfera rigorosamente controlada, sem a presença de oxigênio, uma vez que o Mg e o B reagem facilmente com oxigênio formando fases estáveis de MgO e B_2O_3 (LEE et al., 2009).

Mais recentemente foi visto que a técnica de moagem de alta energia favorece a preparação de fitas e *bulks* de MgB_2 utilizando a técnica *in-situ*, onde os pós-precursores de Mg e B são utilizados puros (WANG et al., 2012). Neste trabalho foram preparadas amostras utilizando pó de boro com um certo percentual de impurezas de MgO. Os pós foram moídos por distintos tempos, de 0,5 a 120 horas. Foi encontrado que a moagem até tempos de 80 horas melhoram as propriedades supercondutoras dessas amostras, J_c e H_{c2} ,

como pode ser visto na Figura 2.13. Os autores atribuem essa melhora às impurezas e às deformações encontradas na rede após a moagem.

Figura 2.13. Comparação entre a capacidade de transporte do MgB_2 devido aos distintos tempos de moagem. (WANG et al., 2012)

Foi relatado por XU (XU et al., 2009) que o processo de moagem em alta energia causa redução na temperatura de transição e degradação da conectividade entre os grãos devido ao aumento do parâmetro de desordem. Entretanto, como consequência dessa desordem tem-se um aumento do campo magnético crítico superior H_{c2} e da densidade de corrente crítica J_c , principalmente na presença de altos campos magnéticos aplicados, devido à geração de defeitos, aumento da densidade de contornos de grãos e impurezas agindo como efetivos aprisionadores das linhas de fluxo magnético que penetram no material (YANMAZ et al., 2009). Por outro lado, uma forma eficiente de aumentar J_c também em baixos campos magnéticos aplicados é através da sinterização em altas temperaturas, devido ao aumento do fator de conectividade entre os grãos (XU et al., 2009).

2.8. Hot Isostatic Press (HIP)

As propriedades de transporte do supercondutor dependem intrinsecamente da manutenção de caminhos de condução de corrente em seu volume. O transporte de corrente

em diboretos de magnésio policristalinos é altamente não linear (percolativo) devido à presença de fases secundárias (formação de MgO durante o processamento, por exemplo) e à anisotropia intrínseca do material (EISTERER et al., 2009). A conectividade dos grãos através de seus contornos é de extrema importância no transporte de corrente, diminuindo as dimensões dos defeitos estruturais que espalharão os elétrons de condução (FENG et al., 2002). Uma forma de aumentar essa conectividade entre os grãos de MgB_2 é através de tratamentos térmicos adequados, que devem ser escolhidos para permitir a manutenção da conectividade entre os grãos (TERZIOGLU; VARILCI; BELENLI, 2009). A utilização de *Hot Isostatic Pressing* (HIP), que são fornos e sistemas de tratamentos térmicos que permitem a aplicação de altas pressões durante os perfis de tratamento, tem-se mostrado eficiente para a melhoria da conectividade granular em MgB_2 .

No caso do MgB_2 , além da necessidade de controle do tamanho médio de grãos através de perfis eficientes de tratamentos térmicos para permitir aprisionamento de fluxo otimizado pelos contornos, o processamento deve levar à densificação acentuada das amostras, aproximando-se da densidade teórica de $2,6 \text{ g/cm}^3$ (HANDSTEIN et al., 2001), e também permitir aumento da conectividade entre os grãos, auxiliando na obtenção de altas densidades de corrente de transporte. Estes fatores devem ser analisados em conjunto com os mecanismos de aprisionamento de fluxo presentes no material supercondutor. Como o MgB_2 pode ser formado pela mistura e compactação de pós precursores que serão deformados mecanicamente até as dimensões finais de amostras sólidas (*bulk*) ou de fios e fitas, o processamento deve incluir etapas que permitam que o pó atinja alto grau de compactação no material final a verde, antes da sinterização. A sinterização em altas temperaturas melhorará as propriedades do material, mas sempre estará limitada pela qualidade do compacto a verde.

O processamento de materiais supercondutores de MgB_2 utilizando HIP é extremamente promissor, uma vez que se espera que com esse método a amostra possa obter alta densidade, baixa porosidade, alta conectividade entre os grãos e que o material final esteja livre de trincas. Dessa forma, espera-se que as propriedades supercondutoras sejam melhoradas significativamente para materiais na forma de *bulks* e fios (RODRIGUES JR et al., 2008; SERQUIS et al., 2003; SERQUIS et al. 2002; FREDERICK et al., 2001; INDRAKANTI et al. 2001).

Valores de J_c tão altos quanto 10^6 A/cm^2 sem aplicação de campo magnético externo e a 4,2K foram obtidos em MgB_2 *ex-situ* processados por *HIPping* (KOVÁČ et al., 2009a; RODRIGUES JR. et al., 2008; SPRIO et al., 2008; SERQUIS et al., 2003). Em

particular, para amostras desenvolvidas na forma de pastilhas tem-se encontrado um aumento significativo nos valores de J_c em altos campos magnéticos, se comparados a amostras utilizando tratamentos térmicos convencionais, como pode ser visto na Figura 2.14 (SERQUIS et al., 2002). O aumento de J_c foi atribuído à redução da porosidade do material, resultando no aumento da conectividade entre grãos, como pode ser observado na Figura 2.15. E ainda, foi encontrado que o tratamento térmico utilizando HIP induz alta densidade de defeitos estruturais, como torção e inclinação dos contornos de grão, resultando na formação de sub-grãos dentro dos cristalitos de MgB_2 .

Figura 2.14. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para amostras de MgB_2 com e sem tratamento térmico feito em HIP, medido em temperaturas de 5 e 30 K. (SERQUIS et al., 2002)

Figura 2.15. Microestrutura da superfície de amostras MgB_2 (a) sem tratamento térmico em HIP e (b) com tratamento térmico em HIP. (SERQUIS et al., 2002)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as metodologias de preparo das amostras e os tratamentos térmicos empregados, para o estudo da otimização das propriedades supercondutoras do MgB_2 . Também são apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização da estrutura cristalográfica, microestrutural, ópticas e supercondutora dos materiais produzidos.

3.1. Preparação das amostras de MgB_2 pelo método *in-situ*

A Figura 3.1 mostra o fluxograma de atividades que apresenta as principais etapas experimentais realizadas na preparação das amostras de MgB_2 produzidas de forma *in-situ* e métodos convencionais de mistura e tratamento térmico. Todos os processos de preparação das amostras foram feitos no *Centro Atômico de Bariloche (CAB), Instituto Balseiro*, na Argentina.

Figura 3.1. Fluxograma de atividades realizadas na obtenção das pastilhas de MgB_2 *in-situ*.

A Tabela 3.1 detalha as especificações dos pós-precursores de Mg e B, diboretos metálicos de ZrB_2 , TaB_2 , VB_2 e AlB_2 e carbetos de silício (SiC), utilizados para o desenvolvimento das pastilhas supercondutoras *in-situ*.

Tabela 3.1. Informações técnicas referentes aos pós utilizados na preparação das pastilhas supercondutoras de MgB_2 .

Material	Fabricante	Granularidade	Pureza
Mg	Alfa-Aesar	-325 mesh	99,8%
B	Alfa-Aesar	-325 mesh	99%
ZrB_2	Alfa-Aesar	-325 mesh	99,5%
TaB_2	SIGMA-ALDRICH	-325 mesh	99,5%
VB_2	CERAC	-325 mesh	99,5%
AlB_2	CERAC	-200 mesh	99%
SiC	Alfa-Aesar	-325 mesh	-----

O pó estequiométrico reagido de MgB_2 foi misturado ao pó de diboretos metálicos MeB_2 (ZrB_2 , TaB_2 , VB_2 e AlB_2) seguindo-se as proporções para levar à composição $\text{Mg}_{1-x}\text{Me}_x\text{B}_2$, onde $x = 0, 0,02$ e $0,05$, em fração atômica. Estas concentrações foram definidas analisando-se a literatura e trabalhos recentes expostos anteriormente (RODRIGUES JR. et al., 2008). Na sequência foi acrescentado também o co-dopante de carbeto de silício SiC, como fonte de carbono. Todas as dopagens de SiC foram feitas utilizando-se a concentração de 10% em peso, seguindo as otimizações já definidas em trabalhos da literatura (DOU et al., 2002). A Tabela 3.2 detalha as distintas composições das amostras preparadas e as siglas de identificação das amostras neste trabalho.

A pesagem dos pós puros de Mg e B e dos pós dopantes foi seguida de alimentação direta no jarro de moagem. Todas as etapas de pesagem, preparação dos jarros, e a própria moagem foram realizadas dentro de uma caixa de luvas (*glove-box*) com atmosfera inerte de nitrogênio.

As misturas de pós de Mg+B mais dopantes de diboretos metálicos mais co-dopante de SiC foram realizadas em um moinho/misturador da Fritsch – Laborgerätebau, Industriest 8 utilizando um jarro e uma bola de moagem feitos de ágata. Os pós foram misturados por 1 hora com vários intervalos intermediários de poucos segundos. Todo este material foi preparado dentro de uma *glove-box*, em atmosfera inerte de nitrogênio, para que não houvesse impurezas e contaminações, mas principalmente para evitar contato direto com oxigênio, o que leva à formação de MgO durante o processo de mistura. A Figura 3.2 mostra imagens do moinho, do jarro e bola e da *glove-box* onde foram feitas as misturas dos pós precursores.

Tabela 3.2. Pós precursores na estequiometria para preparação das pastilhas supercondutoras e as siglas de identificação utilizadas neste trabalho.

Amostras preparadas	Siglas de identificação
MgB ₂	Mg
MgB ₂ + 10 %p. SiC	SiC
MgB ₂ + 2 %at. ZrB ₂	Zr2
MgB ₂ + 5 %at. ZrB ₂	Zr5
MgB ₂ + 2 %at. ZrB ₂ + 10 %p. SiC	Zr2SiC
MgB ₂ + 5 %at. ZrB ₂ + 10 %p. SiC	Zr5SiC
MgB ₂ + 2 %at. TaB ₂	Ta2
MgB ₂ + 5 %at. TaB ₂	Ta5
MgB ₂ + 2 %at. TaB ₂ + 10 %p. SiC	Ta2SiC
MgB ₂ + 5 %at. TaB ₂ + 10 %p. SiC	Ta5SiC
MgB ₂ + 2 %at. VB ₂	V2
MgB ₂ + 5 %at. VB ₂	V5
MgB ₂ + 2 %at. VB ₂ + 10 %p. SiC	V2SiC
MgB ₂ + 5 %at. VB ₂ + 10 %p. SiC	V5SiC
MgB ₂ + 2 %at. AlB ₂	Al2
MgB ₂ + 5 %at. AlB ₂	Al5
MgB ₂ + 2 %at. AlB ₂ + 10 %p. SiC	Al2SiC
MgB ₂ + 5 %at. AlB ₂ + 10 %p. SiC	Al5SiC

Figura 3.2. Imagem da *glove-box*, moinho de bola, jarro e bola utilizados no processamento dos pós.

Os pós moídos foram colocados em matrizes de prensagem e foram prensados uniaxialmente a frio para formar amostras cilíndricas, pastilhas (*pellets*). A prensagem a frio foi realizada com pressões de ~ 10 MPa. A prensa utilizada foi a Enerpac P-391, com capacidade máxima de 10.000 psi (700 bar ou 70 MPa). A Figura 3.3 mostra a prensa uniaxial a frio e as matrizes de prensagem utilizadas durante esta etapa.

Figura 3.3. Prensa uniaxial a frio e a matriz de prensagem utilizada durante a etapa de formação das pastilhas.

As pastilhas foram envolvidas em folhas de tântalo individualmente para evitar contaminação durante o processo de tratamento térmico (Figura 3.4). O tântalo é um metal

refratário que reage facilmente com oxigênio, evitando dessa forma que a pastilha de MgB_2 oxide e forme a fase indesejada de MgO . Também foi acrescentado Mg (*turning*) em excesso para repor a perda de Mg devido à evaporação durante os tratamentos térmicos. A quantidade de Mg em excesso foi calculada como sendo 20% em peso do total de magnésio das amostras, de acordo com a literatura (SERRANO et al., 2008; SERQUIS et al., 2007).

Figura 3.4. Pastilha de MgB_2 envolvida em folha de tântalo.

Foi utilizado um forno tubular de fabricação própria do grupo de *Caracterización de Materiales* do Centro Atômico de Bariloche (CAB), o qual utiliza um controlador da Eurotherm – *Controller/Programmes type 818*. Também foi utilizado um sensor termopar junto à amostra durante todo o processo de tratamento térmico, para que se obtenha maior precisão da temperatura na amostra. O forno utilizado foi desenvolvido de forma a acoplar uma entrada de gás, o que permitiu que todos os tratamentos térmicos fossem realizados com fluxo contínuo de argônio ultra puro (UHP Ar, da AGA S.A.). Foi utilizado um controlador de fluxo da Sierra Instruments Inc., com capacidade máxima de pressão em 500 psi. A Figura 3.5 mostra uma imagem do aparato utilizado para os tratamentos térmicos.

Figura 3.5. Forno tubular e controladores de temperatura e de fluxo de argônio.

Para cada estequiometria de composição da Tabela 3.2 foram realizados, de forma sistemática, dois perfis de tratamentos térmicos distintos em temperatura e tempo: 600°C por 2 horas e 800°C por 30 minutos. Totalizando 36 amostras. Esses perfis de tratamentos térmicos foram escolhidos a partir de análises de trabalhos relatados na literatura (RODRIGUES JR et al., 2008; SERQUIS et al., 2007; DOU et al., 2002).

Para a sinterização e formação da fase supercondutora de MgB_2 foram feitos tratamentos térmicos seguindo-se algumas etapas: rampa de aquecimento até as temperaturas desejadas com taxa de 5°C por minuto, patamar de tratamento térmico em 600°C/2h ou 800°C/30min, resfriamento até 600°C com taxa de 2°C por minuto e, por fim, seguido de resfriamento natural do forno até temperatura ambiente (Figura 3.6). Todos os processos de tratamento térmico, desde o aquecimento até o resfriamento até temperatura ambiente, foram feitos sob fluxo contínuo de argônio.

Para facilitar a identificação destes perfis de tratamento térmico, foram atribuídas siglas de identificação aos distintos perfis de tratamento térmico:

A = patamar de tratamento térmico a 600°C/2h;

B = patamar de tratamento térmico a 800°C/30min.

Figura 3.6. Perfis de tratamento térmico.

As amostras prensadas e tratadas termicamente (*pellets*) foram retiradas da folha de tântalo e preparadas para as caracterizações. A Figura 3.7 mostra os processos de preparação desses *pellets* para as caracterizações, os quais foram cortados de forma a

possibilitar a utilização em caracterizações supercondutora, microestrutural, cristalográfica e óptica. Dos *pellets* foram cortadas as amostras na forma de pequenos paralelepípedos para caracterização supercondutora (eletromagnética). As seções longitudinais de parte das amostras foram fraturadas para utilização nas caracterizações microestruturais, possibilitando a determinação da formação e distribuição de fases, com microscópio eletrônico de varredura mais análise com espectrômetro de energia dispersiva (MEV+EDS). Também foram utilizadas parte das amostras para utilização em difratometria de raios X, para qual foi feita a moagem para que não houvesse orientação cristalográfica preferencial. A análise óptica é não destrutiva e pontual. Dessa forma pode-se utilizar qualquer parte da pastilha que tenha uma secção transversal mínima, cuja estrutura não tenha sido comprometida pelos cortes. Para os cortes foi utilizada uma serra de baixa velocidade modelo *Isomet Low Speed Saw*, Buehler.

Figura 3.7. Representação esquemática dos cortes feitos nas pastilhas para as caracterizações

3.2. Preparação das amostras de MgB_2 pelo método *ex-situ*

A Figura 3.8 mostra o fluxograma de atividades que apresenta as principais etapas experimentais realizadas para produção das pastilhas de MgB_2 com adição de diboretos metálicos de mesma estrutura hexagonal C32 isoestrutural do tipo AlB_2 , e simultaneamente com adição de fontes distintas de carbono (SiC, grafite e nanotubos de carbono). Todo o processo de preparação das pastilhas e os tratamentos térmicos foram feitos no *Applied Superconductivity Center, Florida State University (ASC-FSU)*, nos Estados Unidos.

Figura 3.8. Fluxograma de atividades realizadas na obtenção das pastilhas de MgB_2 *ex-situ* preparadas por métodos avançados.

Foram utilizados pós precursores pré-reagidos de MgB_2 , ZrB_2 , TaB_2 , VB_2 , AlB_2 e fontes distintas de carbono como o SiC, grafite e nanotubos de carbono (CNT). A Tabela 3.3 detalha as especificações dos pós utilizados para o desenvolvimento das pastilhas supercondutoras.

Tabela 3.3. Informações técnicas dos pós utilizados na preparação de pastilhas supercondutoras.

Material	Fabricante	Granularidade	Pureza
MgB_2	Alfa-Aesar	-325 mesh	99,8%
ZrB_2	Alfa-Aesar	-325 mesh	99,5%
TaB_2	SIGMA-ALDRICH	-325 mesh	-----
VB_2	CERAC	-325mesh	-----
AlB_2	CERAC	-200 mesh	-----
SiC	Alfa-Aesar	20 – 30 nm	97,0%
Grafite	Alfa-Aesar	-325 mesh	99,9995%
CNT	SIGMA-ALDRICH	L 6-9 nm x 5 μm	95,0%

O pó estequiométrico pré-reagido de MgB_2 foi misturado ao pó dos diboretos metálicos (MeB_2) seguindo-se a proporção para levar à composição $\text{Mg}_{1-x}\text{Me}_x\text{B}_2$, onde $x = 0,05$, em porcentagem atômica. Esta concentração foi definida analisando-se a literatura e trabalhos recentes (RODRIGUES JR et al., 2008), que mostram o valor ótimo

de concentração do diboreto metálico de ZrB_2 para as propriedades supercondutoras do material. Na sequência foi acrescentado também os co-dopantes de SiC, grafite e nanotubos de carbono, como fontes de carbono. Assim como nas amostras preparadas pelo método *in-situ*, todas as dopagens de SiC foram feitas utilizando-se a concentração de 10% em peso, seguindo a otimização já definida em trabalhos da literatura (DOU et al., 2002). Com o intuito de manter a mesma proporção de carbono na mistura, utilizou-se 3% em peso de grafite e nanotubos de carbono. A Tabela 3.4 detalha as distintas composições das amostras preparadas e as siglas de identificação usadas neste trabalho.

Tabela 3.4. Pós precursores na estequiometria para preparação das pastilhas supercondutoras e as siglas de identificação utilizadas neste trabalho

Amostras preparadas	Siglas de identificação
MgB_2	Mg
$\text{MgB}_2 + 10\% \text{p. SiC}$	SiC
$\text{MgB}_2 + 3\% \text{p. grafite}$	Graf
$\text{MgB}_2 + 3\% \text{p. CNT}$	CNT
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. ZrB}_2$	Zr
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. ZrB}_2 + 10\% \text{p. SiC}$	ZrSiC
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. ZrB}_2 + 3\% \text{p. grafite}$	ZrGraf
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. ZrB}_2 + 3\% \text{p. CNT}$	ZrCNT
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. TaB}_2$	Ta
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. TaB}_2 + 10\% \text{p. SiC}$	TaSiC
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. TaB}_2 + 3\% \text{p. grafite}$	TaGraf
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. TaB}_2 + 3\% \text{p. CNT}$	TaCNT
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. VB}_2$	V
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. VB}_2 + 10\% \text{p. SiC}$	VSIC
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. VB}_2 + 3\% \text{p. grafite}$	VGraf
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. VB}_2 + 3\% \text{p. CNT}$	VCNT
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. AlB}_2$	Al
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. AlB}_2 + 10\% \text{p. SiC}$	AlSiC
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. AlB}_2 + 3\% \text{p. grafite}$	AlGraf
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{at. AlB}_2 + 3\% \text{p. CNT}$	AlCNT

A pesagem dos pós puros de MgB_2 e dos pós dopantes foi seguida de alimentação direta no jarro de moagem. Todas as etapas de pesagem, moagem e a preparação para a prensagem foram realizadas dentro de uma *glove-box*, com atmosfera inerte de argônio.

As misturas e a moagem de alta energia dos pós de MgB_2 mais dopantes de MeB_2 e fontes de carbono foram realizadas em um moinho de alta energia SPEX 8.000M, utilizando um jarro e bolas de moagem de carbeto de tungstênio (WC). A relação de massa de esferas para massa de pós foi de 3:1, obedecendo às melhores condições encontradas em trabalhos anteriores (RODRIGUES JR et al., 2008; SANTOS, 2008). Os pós foram moídos continuamente por 300 minutos (5 horas). Todo este material foi preparado dentro de uma *glove-box*, em atmosfera inerte de argônio, para que não houvesse contaminações por impurezas, mas principalmente para evitar contato direto com oxigênio, o que leva a formação de MgO durante o processo de moagem que é indesejável. A Figura 3.9 mostra imagens do moinho SPEX e da *glove-box*, onde foram feitas as misturas dos pós precursores.

Figura 3.9. Imagem da *glove-box* e do moinho de alta energia.

Os pós moídos foram colocados, ainda dentro da *glove-box*, em matrizes de prensagem de borracha e inseridos dentro de balões de borracha, para manter a atmosfera inerte durante o processo de prensagem. Posteriormente essas amostras foram prensadas isostaticamente a frio em uma *Cold Isostatic Press* (CIP), para formar amostras cilíndricas, pastilhas (*pellets*). A prensagem a frio foi realizada com pressões de ~ 207 MPa (30.000 psi). A prensa isostática a frio utilizada foi a AIP CP360 (Figura 3.10).

CIP

Balão e tubo de borracha

Figura 3.10. Prensa isostática a frio e conjunto (balão de borracha + tubo de borracha + pó moído) ainda dentro da *glove-box* sob atmosfera de argônio.

As pastilhas foram encapsuladas a vácuo em tubos de aço inox, sem solda, e fechadas em suas duas extremidades para evitar contaminação durante o processo de tratamento térmico.

Todo o processo de tratamento térmico foi realizado sob pressão isostática constante a quente, ou da sigla em inglês *Hot Isostatic Pressing* (HIP). A pressão utilizada durante o tratamento térmico foi ~ 207 MPa (30.000 psi). A Figura 3.11 mostra uma imagem do sistema de tratamento térmico a quente e sob pressão, utilizado para a sinterização do material e as amostras encapsuladas em tubos de aço inox sob vácuo. O equipamento utilizado para o HIP foi o AIP HP630, utilizando o gás argônio como meio.

HIP

Amostras em tubos de aço

Figura 3.11. *Hot Isostatic Press* (HIP) e amostras encapsuladas em tubos de aço inox.

Para cada estequiometria de composição da Tabela 3.4 foram realizados, de forma sistemática, três perfis de tratamentos térmicos distintos em temperatura e tempo: 650°C por 2 horas e 1.000°C por 24 horas. Totalizando 28 amostras. Esses perfis de tratamentos térmicos foram escolhidos a partir de análises de trabalhos relatados na literatura (RODRIGUES JR et al., 2008, SERQUIS et al., 2003) e para se ter um parâmetro de comparação com as amostras produzidas anteriormente pelo método *in-situ*.

Os tratamentos térmicos foram realizados seguindo-se algumas etapas:

- A pressão no sistema foi elevada a ~ 70 MPa (10.000 psi) durante um tempo de aproximadamente 2 horas;
- A temperatura do forno foi então calibrada para alcançar a temperatura de tratamento térmico desejada (650°C ou 1.000°C), enquanto que a pressão foi limitada a ~ 207 MPa (30.000 psi), uma vez que a mesma se eleva com o aumento da temperatura. Esse processo leva aproximadamente 3 horas para alcançar a temperatura desejada;
- Faz-se o tratamento térmico das amostras no patamar de temperatura e tempo desejado (650°C/2h e 1.000°C/24h);
- O resfriamento é seguido pela inércia natural do forno.

Esta metodologia completa foi desenvolvida e apresentada anteriormente por Rodrigues Jr. (RODRIGUES JR et al., 2008).

3.3. Caracterizações da estrutura cristalográfica e microestrutural

As caracterizações da estrutura cristalográfica e da microestrutura do material são de fundamental importância para a compreensão do comportamento das amostras após síntese e tratamentos térmicos. Foram realizadas as caracterizações da estrutura cristalográfica por difratometria de raios X (DRX) e microestrutural utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

A caracterização cristalográfica auxiliou na determinação das fases formadas entre o MgB₂, dopantes e co-dopantes após tratamentos térmicos e suas respectivas composições, parâmetros de rede, tamanhos de cristalitos e tensões residuais.

A caracterização microestrutural das amostras utilizando-se microscopia eletrônica auxiliou na determinação de: i) morfologia final do compósito após produção e tratamentos

térmicos; ii) homogeneidade do material; iii) composição e distribuição dos dopantes e co-dopantes após os tratamentos térmicos.

3.3.1. Análise por difratometria de raios X (DRX)

Através da difratometria de raios X (DRX) é possível analisar a transformação e formação de fases após as etapas de moagem, prensagem e de tratamentos térmicos.

As amostras supercondutoras finais tiveram seus difratogramas obtidos, utilizando raios X de radiação Cu-K α (1,5417 Å), tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, varredura entre 20° e 90°, e aplicando-se passo angular de medição em 2 θ de 0,02° com 1s de contagem por ponto. As medidas foram realizadas no laboratório de difratometria de raios X do Departamento de Engenharia de Materiais na Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, utilizando um difratômetro automático da Shimadzu XRD-6000 Lab X com monocromador de grafite. A Figura 3.12 ilustra o difratômetro de raios X utilizado.

Figura 3.12. Difratômetro de raios X.

A partir das análises obtidas por difratometria de raios X foi possível extrair os parâmetros de rede, tamanhos de cristalitos e os níveis de deformação (tensão residual) referentes aos pós das amostras após prensagem e tratamento térmico. Essas informações puderam ser determinadas utilizando o programa FullProf (RODRIGUEZ-CARVAJAL,

1993) usando as informações cristalográficas compiladas por Pearson e Calvert (PEARSON; CALVERT, 1991) presentes na Tabela 3.5, e pelo método de refinamento de estruturas cristalinas de Rietveld (RIETVELD, 1969).

Tabela 3.5 – Informações cristalográficas compiladas de Pearson e Calvert (1991)

Fase	Elemento	Grupo Espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Posição Atômica	x	y	z
MgB ₂	Mg	191	3,086	3,086	3,521	1a	0	0	0
	B					2d	1/3	2/3	1/2
MgO	Mg	225	4,211	4,211	4,211	4a	0	0	0
	O					4b	1/2	1/2	1/2
ZrB ₂	Zr	191	3,168	3,168	3,530	1a	0	0	0
	B					2d	1/3	2/3	1/2
TaB ₂	Ta	191	3,065	3,065	3,283	1a	0	0	0
	B					2d	1/3	2/3	1/2
VB ₂	V	191	2,998	2,998	3,055	1a	0	0	0
	B					2d	1/3	2/3	1/2
AlB ₂	Al	191	3,005	3,005	3,257	1a	0	0	0
	B					2d	1/3	2/3	1/2
SiC	C	216	4,358	4,358	4,358	4a	0	0	0
	Si					4c	1/4	1/4	1/4
MgB ₄	Mg	62	5,464	4,428	7,472	4c	0,551	1/4	0,636
	B1					4c	0,225	1/4	0,157
	B2					4c	0,059	1/4	0,354
	B3					8d	0,130	0,442	0,566
Mg ₂ Si	Si	225	6,350	6,350	6,350	4a	0	0	0
	Mg					8c	1/4	1/4	1/4

3.3.2. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) com EDS acoplado foi possível a determinação da morfologia e composição final de fases formadas nas amostras após tratamentos térmicos. Esta caracterização também possibilitou a análise de homogeneidade do material compósito.

As amostras depois de tratadas termicamente foram fraturadas e observadas quanto à morfologia das fases formadas, utilizando o Laboratório de Microscopia Eletrônica do DEMAR-EEL-USP, em um microscópio eletrônico de varredura LEO 1450 VP equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Oxford INCA Energy. Foram feitas as análises utilizando o modo de detecção de elétrons secundários, que permite verificar, por contraste topográfico, a homogeneidade e morfologia dos grãos formados após sinterização. Também foram feitas análises utilizando-se o modo de detecção de elétrons retro-espalhados, o que permite, por contraste composicional, fazer a diferenciação de elementos químicos ou fases de acordo com o seu número atômico. Através do EDS foi possível determinar a composição e a distribuição de cada fase na matriz supercondutora.

A Figura 3.13 é uma imagem do microscópio eletrônico de varredura utilizado nesse trabalho. O processo de análise em microscopia eletrônica auxiliou a análise e compreensão das medidas experimentais supercondutoras.

Figura 3.13. Microscópio Eletrônico de Varredura.

3.3.3. Análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Devido às dimensões das fases formadas após o tratamento, foi necessário fazer uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), a qual foi de fundamental importância na identificação de fases distribuídas na matriz supercondutora e ao mesmo tempo auxiliou na interpretação dos mecanismos responsáveis pelo aprisionamento das linhas de fluxo magnético.

Devido às amostras de MgB_2 deste trabalho resultarem em pastilhas policristalinas, foi necessário uma preparação prévia das amostras antes de levá-las ao microscópio eletrônico de transmissão MET. Foi utilizado o procedimento de preparação de amostras chamado de *cross-section*.

Para a preparação de amostras na geometria chamada de *cross-section* foi necessário seguir as seguintes etapas:

- 1) A primeira etapa do procedimento é o corte, através de disco de diamante para as amostras preparadas pelo método *in-situ* e através da serra de fio para as amostras preparadas pelo método *ex-situ* (devido à alta dureza do material e à dificuldade de corte). As amostras foram cortadas com as dimensões descritas na Figura 3.14.

Figura 3.14. Dimensões das amostras utilizadas na preparação metalográfica das amostras a serem levadas ao MET.

- 2) Essa amostra então foi colocada em suporte de amostra e posteriormente dentro de um tubo, ambos de latão, e colada com uma resina epóxi (G1) amorfa e invisível ao feixe de elétrons. Posteriormente foi cortada em fatias de aproximadamente 500 μm de espessura (Figura 3.15).

Figura 3.15. Representação esquemática para o método *cross-section* de embutimento e corte da secção transversal das pastilhas de MgB_2 .

- 3) Utilizando um suporte de lixamento de precisão chamado *Disc-Grinder* (Figura 3.16a), foi feito o lixamento e polimento nas duas faces da amostra, para manter as faces paralelas e atingir uma espessura da amostra entre 70 e 100 μm (Figura 3.16b).

Figura 3.16. (a) *Disc-Grinder* utilizado para o lixamento e polimento dos discos contendo a amostra a ser analisada no MET. (b) Representação esquemática do disco com a amostra e sua espessura.

- 4) Depois de polida, foi realizado o desbastamento da parte central da amostra (Figura 3.17b) com um disco de rotação e pasta de diamante de 1 μm , seguido de polimento com alumina. Esse procedimento é chamado de *dimpling* e utilizou-se o equipamento da Gatan, *Dimple Grinder* (Figura 3.17a).

Figura 3.17. (a) *Dimple Grinder*, equipamento utilizado para o *dimpling*. (b) Representação esquemática da amostra e sua dimensão, após o *dimpling*.

- 5) Finalmente, utilizando o equipamento PIPS (*Precision Ion Polishing System*, Figura 2.18a), foi feito um buraco central com um feixe de íons de argônio a baixo ângulo, com o objetivo de se ter uma espessura de amostra de aproximadamente 100 nm (Figura 2.18b).

Figura 3.18. (a) *Precision Ion Polishing System* (PIPS), equipamento utilizado no polimento final da amostra. (b) Representação esquemática do PIPS e a dimensão final esperada da amostra.

O microscópio utilizado nas análises das amostras foi o JEOL JEM 2100 (Figura 3.19), com canhão de elétrons de hexaboreto de lantânio LaB_6 . Também foi utilizado o modo de análise química com um espectrômetro de energia dispersiva EDS da Thermo-Noran acoplado ao MET. As imagens foram feitas utilizando-se um detector Gatan

ES500W para baixas ampliações e uma CCD (TVips– 16MP) para capturar imagens em alta resolução atômica.

Todos os processos de preparação metalográfica das amostras e de utilização do microscópio MET foram feitos no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME-LNLS), em Campinas – SP.

Figura 3.19. Microscópio eletrônico de Transmissão (LME-LNLS, Campinas, SP).

3.4. Análise óptica por espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia óptica em Raman são de fundamental importância para ajudar no entendimento do efeito causado pela adição dos novos elementos nas amostras de MgB_2 .

As medidas de espalhamento Raman foram realizadas num espectrômetro micro-Raman Renishaw 2000T 64000 (Figura 3.20) e com um microscópio utilizando-se uma ampliação de 50x. Foi utilizado um laser com comprimento de onda de 514,5 nm, gerado por íons de Ar^{3+} como fonte de excitação. Com o objetivo de separar os picos provenientes de modos de vibração distintos, foi utilizado o equipamento na configuração de polarização paralela (xx) e polarização perpendicular (xy).

Utilizando o Método de Porto (QUILTY, 2003) se pode estimar os modos de vibração que são Raman ativos, e consequentemente, separar os picos referentes a cada fônon. Com a polarização paralela se tem os modos de vibração fonônicos A_{1g} e E_{2g} ,

enquanto que a polarização perpendicular capta somente o modo de vibração E_{2g} (PARISIADES et al., 2009).

As medidas foram realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, LAS-INPE, em São José dos Campos – SP.

Para cada medida foram feitas 3 aquisições de 60 segundos cada. A câmera CCD (*charged coupled device*) foi centrada em 785 cm^{-1} e a aquisição da variação do deslocamento Raman foi feita entre 300 e 1246 cm^{-1} , que é o alcance do detector.

Figura 3.20. Equipamento de Micro-Raman (LAS-INPE, São José dos Campos, SP).

3.5. Caracterização supercondutora

A caracterização supercondutora é de grande importância para o presente trabalho, pois gera informações que são utilizadas no entendimento da formação e evolução de fases nas amostras e no entendimento dos mecanismos de aprisionamento de fluxo agindo nos compósitos.

A caracterização supercondutora envolveu:

- 1) Medidas de magnetização DC da resposta magnética do material em função da temperatura, em regimes de *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). Através destas medidas foi possível determinar a temperatura crítica T_c do material e estimar a qualidade da fase supercondutora formada através da largura de transição supercondutora e do volume supercondutor formado.
- 2) Medidas de magnetização DC da resposta magnética do material em função do campo magnético aplicado até 9 T em distintas temperaturas. Com essas curvas foi possível

estimar, indiretamente, o valor da densidade de corrente crítica $J_c(H, T)$ que o material pode transportar na presença de campo magnético externo e o valor aproximado de campo crítico H_{c2} . A partir de J_c também se pode calcular a intensidade da força de aprisionamento das linhas de fluxo magnético no material e consequentemente avaliar os mecanismos de aprisionamento que estariam agindo no mesmo. Também foi possível estimar os valores de campo magnético irreversível H_{irr} e comprimento de coerência ξ .

- 3) Medidas elétricas de resistividade residual, no qual se obtêm informações sobre a temperatura crítica T_c e resistividade elétrica ρ_0 , para caracterização das fases supercondutoras formadas e homogeneidade das mesmas.

3.5.1. Medidas de Magnetização DC

O objetivo das medidas de magnetização DC é obter o comportamento magnético das amostras mediante a aplicação de campo magnético externo a fim de calcular os parâmetros críticos supercondutores T_c , J_c e H_{c2} , em função da variação de campo magnético aplicado. Também é possível estimar a intensidade da força de aprisionamento e o mecanismo de aprisionamento das linhas de fluxo magnéticos.

As medidas de Magnetização DC foram feitas usando-se um *Physical Property Measurement System* PPMS *Evercool II* e com um *Vibrating Sample Magnetometer* VSM acoplado (Figura 3.21). O sistema está instalado no Laboratório de Supercondutividade do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo (EEL - USP).

Figura 3.21. PPMS utilizado nas medidas de magnetização DC.

Foram realizadas medidas de magnetização DC versus temperatura, que incluíram curvas nos modos *Field Cooled* (FC) e *Zero Field Cooled* (ZFC). Com campo magnético aplicado nulo, as amostras foram resfriadas da temperatura ambiente até 5,0 K. Nesta temperatura foi aplicado campo de excitação de 30 Oe e a temperatura foi variada até cerca de 45 K, após a temperatura crítica, extraíndo-se as medidas de momento magnético no intervalo de temperatura (ZFC). Após atingir a temperatura máxima de medição, a amostra começou a ser resfriada novamente mantendo-se o campo magnético de 30 Oe. O momento magnético continuou sendo extraído (FC) até a temperatura mínima de 5 K.

A temperatura crítica T_c foi extraída destas curvas de magnetização DC versus temperatura como sendo o ponto de divergência inicial entre as curvas ZFC e FC, conforme mostra o exemplo da Figura 3.22 para uma amostra medida neste trabalho.

Figura 3.22. Curva ZFC/FC para aquisição de T_{cMag} .

Ainda utilizando as curvas de histerese magnética nos regimes ZFC e FC, pode-se estimar a susceptibilidade magnética em função da temperatura, para cada amostra, através da seguinte equação:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.1)$$

Essas curvas de susceptibilidade magnética foram utilizadas para estimar a fração supercondutora de cada amostra. Porém, como as amostras utilizadas neste trabalho têm uma geometria muito bem definida, no formato de um paralelepípedo, há que levar em consideração o fator de desmagnetização que é proveniente da geometria da amostra. Para isso foi feita a correção nos valores de susceptibilidade magnética através da seguinte equação (POOLE, 1995):

$$\chi = \frac{\chi_{\text{exp}}}{1 + N_z \chi_{\text{exp}}} \quad (3.2)$$

onde: χ_{exp} é a susceptibilidade encontrada experimentalmente

N_z é um fator que depende da geometria da amostra

De acordo com (SATO; ISHII, 1989), o fator N_z para uma amostra com o formato de paralelepípedo, com campo magnético aplicado paralelo a altura da amostra é dada pela equação:

$$N_z = \frac{1}{(2n + 1)} \quad (3.3)$$

onde, n é a razão entre a largura pela altura da amostra.

Completando-se a caracterização magnética das amostras, foram feitas medidas de magnetização DC em função do campo magnético aplicado a temperaturas de 5 e 20 K. Essas temperaturas de medidas correspondem à utilização prática com hélio líquido (5 K) e refrigeradores criogênicos (20 K). A Figura 3.23 mostra a típica resposta magnética, do material de MgB_2 medida neste trabalho, à aplicação de campo magnético e as flechas em vermelho mostra o caminho de extração dos pontos experimentais.

Figura 3.23. Magnetização em função do campo magnético aplicado.

O ponto de intersecção entre os laços de magnetização positivo e negativo na Figura 3.23, foram adotados como sendo o valor de campo de irreversibilidade magnética H_{irr} de cada amostra (CANFIELD; BUD'KO; FINNEMORE, 2003).

Uma vez que se tenha o valor de H_{irr} , pode-se estimar o valor de comprimento de coerência ξ de cada amostra através da relação (POOLE JR, 2007):

$$\xi = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi H_{irr}}} \quad (3.4)$$

onde, $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,0679 \cdot 10^{-15} \text{ Tm}^2$ é o quantum de fluxo magnético (POOLE JR, 2007).

A intensidade de corrente que percorre o supercondutor foi determinada através desses laços de magnetização. Os laços de magnetização DC versus o campo magnético aplicado foram usados para extração de $J_c(H, T)$ vs $\mu_0 H$ através de modelo de Estado Crítico, conhecido como modelo de Bean (BEAN, 1962). Uma fórmula geral para determinar o valor da densidade de corrente crítica para esse modelo é dada pela expressão:

$$J_c = s \frac{\Delta M}{d} \quad (3.5)$$

onde, $\Delta M = M^+ - M^-$ é a diferença de magnetização do laço em um determinado campo aplicado (Figura 3.14), s é uma constante dependente da forma da amostra e d é a largura ou diâmetro da região supercondutora na amostra.

Para uma amostra na forma de um paralelepípedo com campo magnético aplicado paralelo ao eixo x das amostras o modelo de Bean nos dá:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{a_1 \left(1 - \frac{a_1}{3a_2}\right)}; \quad a_1 < a_2 \quad (3.6)$$

onde, a_1 é a espessura e a_2 é a largura da amostra. As unidades nesta equação seguem o sistema CGS de unidades.

A Figura 3.24 mostra um desenho esquemático com as dimensões das amostras e o eixo de aplicação do campo magnético.

Figura 3.24. Representação esquemática das amostras utilizadas nas medidas de magnetização DC.

Para uma análise mais detalhada em relação ao mecanismo de aprisionamento do fluxo magnético, foi utilizada os valores de densidade de corrente crítica para encontrar a força de aprisionamento e relaciona-la ao campo magnético aplicado. Dessa maneira se pode utilizar a teoria inicialmente desenvolvida por Dew-Hughes (DEW-HUGHES, 1987; DEW-HUGHES, 1974), como abordado na seção 2.5 deste trabalho. A força de aprisionamento foi calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\vec{F}_p = -\vec{J}_c \times \vec{B} \quad (3.7)$$

3.5.2. Medidas de temperatura crítica e resistividade elétrica

As medidas de temperatura crítica e resistividade elétrica trazem informações sobre a formação e homogeneidade da fase supercondutora de MgB_2 com adição de dopantes e co-dopantes.

Estas medidas foram realizadas utilizando o PPMS da *Quantum Design* no modo de resistividade. Este equipamento está instalado no Laboratório de Supercondutividade do DEMAR - EEL - USP. Foi utilizado o chamado “método das quatro pontas” no qual quatro fios são conectados na amostra, sendo dois nas extremidades da amostra, para transporte de corrente elétrica de teste, e os outros dois para leitura do sinal de tensão (diferença de potencial, ΔV) separados por uma distância L , gerado na amostra durante a aplicação de corrente (Figura 3.25). A transição do estado supercondutor-normal pode ser determinada através da curva tensão ou resistividade da amostra em função da temperatura da amostra. Foram utilizadas correntes de excitação nas amostras alternando-se entre +10 mA e -10 mA, para eliminar quaisquer efeitos de possível tensão residual existente devido aos contatos elétricos.

Figura 3.25. Representação esquemática de uma amostra entre os terminais do suporte de amostras sendo percorrida por uma corrente I (A) e estando os terminais de tensão medidos por ΔV (V) a uma distância L (mm) entre si.

Foi utilizada uma resina epóxi condutora da EPOTEK H₂O para se fazer os contatos das quatro pontas na amostra.

A largura da transição supercondutor-normal foi encontrada utilizando-se o método padronizado por normas internacionais britânicas para o supercondutor de Nb₃Sn, BSI (BRITISH STANDARD, 2006), devido à semelhança entre os suas características supercondutoras, mecanismos de aprisionamento majoritariamente por contornos de grãos e ambos obedecerem à teoria BCS convencional para explicação da supercondutividade. A largura da transição supercondutor-normal é definida como 10% e 90% da altura de transição, e a largura de transição supercondutor-normal ΔT_c tem o valor correspondente à meia largura da transição no eixo da temperatura. Estes dois pontos definem a região mais linear da transição e eliminam os problemas de curvatura do início e do final da curva. O ponto de inflexão da transição supercondutor-normal define o valor de T_c para a amostra.

A Figura 3.26 mostra uma curva exemplo de resistividade versus temperatura (BRITISH STANDARD, 2006), para fins de ilustração do *background* de resistividade zero e dos pontos para definição de T_c e ΔT_c .

Figura 3.26. Medida experimental de T_c para uma amostra padrão de Nb₃Sn. (BRITISH STANDARD, 2006)

Para determinação da resistividade elétrica no estado normal das amostras em baixas temperaturas, usou-se a tensão que aparece na amostra em 40 K, logo após a transição. Esta tensão e a corrente de 10 mA foram utilizadas na obtenção da resistividade através da expressão:

$$\rho_{40K} = \frac{V * A}{I * L} \quad (3.8)$$

onde: A é a área da secção transversal da amostra e L é a distância entre os terminais de tensão.

Quanto à resistividade à temperatura ambiente, novamente foi utilizada a mesma montagem descrita acima, passando-se nas amostras correntes de até 10 mA. A resistividade da amostra à temperatura ambiente é dada por:

$$\rho_{300K} = R_{300K} * \frac{A}{L} \quad (3.9)$$

A Razão de Resistividade Residual (RRR) de uma amostra de MgB₂ indica o nível de pureza da matriz supercondutora, a qual é definida como sendo sua resistividade à temperatura ambiente dividida pela sua resistividade em 40 K:

$$RRR = \frac{\rho_{300K}}{\rho_{40K}} \quad (3.10)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta etapa são mostrados e discutidos os resultados encontrados através de experimentos em difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, espectroscopia Raman e caracterizações supercondutoras.

Para melhor visualização e compreensão dos resultados, este capítulo foi dividido em três partes distintas: caracterização detalhada e sistemática dos materiais preparados pelo método *in-situ*, dos materiais preparados pelo método *ex-situ* e uma comparação entre os resultados pelos dois diferentes métodos de preparação.

4.1. Caracterização das amostras preparadas pelo método *in-situ*

Nesta sessão são mostradas as análises feitas das amostras preparadas pelo método *in-situ*, onde os pós de Mg e B são originalmente puros. Este processo permite uma melhor homogeneização da fase supercondutora de MgB_2 e maior conectividade entre os grãos supercondutores.

Utilizando difratometria de raios X e refinamento dos difratogramas através do método de Rietveld foi possível determinar as fases formadas após os diferentes perfis de tratamentos térmicos e distintas adições ao composto MgB_2 , a composição dessas fases e os parâmetros de rede para todas as amostras preparadas neste trabalho.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET) foram importantes na determinação da morfologia, homogeneização e distribuição das fases presentes na matriz supercondutora, além de permitir estimar o tamanho médio dos grãos dessas novas fases na matriz supercondutora e auxiliar na discussão dos mecanismos responsáveis pelo aprisionamento das linhas de fluxo magnético.

A caracterização por espectroscopia Raman foi um instrumento utilizado para auxiliar na discussão em relação à posição atômica na estrutura cristalina do MgB_2 , dos novos elementos adicionados à matriz, uma vez que o mecanismo dito como responsável pela supercondutividade no MgB_2 está relacionado ao forte acoplamento elétron-fônon. Essa caracterização foi feita com a análise do modo de vibração do fônon E_{2g} do MgB_2 .

Juntamente com as análises espectroscópicas e microestruturais, foram feitas análises magnéticas utilizando um VSM. Com essas análises foi possível encontrar alguns

parâmetros críticos supercondutores e a influência da adição desses novos elementos no comportamento supercondutor das amostras produzidas neste trabalho.

Uma análise sistemática foi desenvolvida na caracterização desses novos materiais, com o intuito de determinar a influência da adição dos novos elementos à matriz supercondutora e estudar o mecanismo responsável pelo aprisionamento das linhas de fluxo magnético nesse novo material.

4.1.1. MgB_2 sem adição de novos elementos

Amostras puras de MgB_2 foram preparadas, utilizando os mesmos processos de preparação e perfis de tratamento térmico, para efeito de comparação às amostras com adição de novos elementos. Essas amostras foram preparadas utilizando-se os procedimentos experimentais descritos na seção 3.1, deste trabalho.

A Figura 4.1 mostra um difratograma para a amostra de MgB_2 pura, tratada a $800^\circ\text{C}/30$ min. Nesta figura pode ser visto a indexação dos picos referentes aos planos cristalinos das fases de MgB_2 e MgO . Através dos resultados adquiridos com o refinamento dos dados relativos aos difratogramas extraídos com a difração de raios X foi possível determinar informações relativas às fases encontradas com suas respectivas composições e parâmetros de rede. A Tabela 4.1 mostra uma compilação dos resultados encontrados para as amostras puras de MgB_2 , com os respectivos valores de χ^2 para cada refinamento (parâmetro utilizado para definir a qualidade do refinamento alcançado, pelo método de Rietveld, onde valores mais próximos de 1 significam melhores refinamentos). Pode-se observar a formação de uma fração apreciável de óxido de magnésio (MgO) para todas as amostras, apesar do rigoroso cuidado tomado durante todo o processo de preparação das amostras para evitar a contaminação com oxigênio. A formação desse óxido é esperado devido à alta reatividade entre O e Mg. É esperado que o Mg em excesso adicionado na mistura e no tratamento térmico formem a fase MgO , que é uma fase extremamente estável, e mantenha a fase MgB_2 homogênea. De acordo com a literatura (SERQUIS et. al., 2004), dependendo das dimensões dessa fase de MgO formada, essas impurezas na matriz supercondutora podem aprisionar efetivamente as linhas de fluxos magnético, aumentando, com isso, a capacidade de transporte de corrente do material. Por

esse motivo pode-se dizer que a formação dessa fase não é maléfica à qualidade das amostras.

Pode-se verificar que os parâmetros de redes a e c do MgB_2 (estrutura hexagonal) e o parâmetro de rede a do MgO (estrutura cúbica) não são influenciados significativamente pela variação da temperatura de tratamento térmico. Os valores de parâmetro de rede do MgB_2 encontrados nestas amostras sem adição de outros elementos estão de acordo com a literatura, para amostras preparadas utilizando o mesmo processo de fabricação (DAI et al., 2011).

Figura 4.1. Difratograma da amostra de MgB_2 pura, tratada 800°C/30min (Mg-B).

Tabela 4.1. Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%)	a (Å)	c (Å)
Mg-A	1,57	MgB_2	83,03	3,0864	3,5228
		MgO	16,97	4,2203	-----
Mg-B	1,61	MgB_2	88,09	3,0843	3,5209
		MgO	11,91	4,2167	-----

A Figura 4.2 mostra a microestrutura de uma amostra de MgB_2 sem adição de novos elementos, tratada a 600°C/2h (Mg-A). Esta micrografia foi feita utilizando-se

microscopia eletrônica de varredura e detecção no modo de elétrons secundários. Pode ser observado que o tratamento térmico de sinterização foi suficiente para obter uma amostra aparentemente densa e com boa conectividade entre os grãos. Também pode ser observada a formação da fase de MgO, como sendo uma contaminação nos contornos de grãos, não afetando com isso a qualidade da fase supercondutora formada. A Figura 4.3 é uma micrografia feita para essa mesma amostra, porém utilizando o modo de detecção de elétrons retroespalhados, no qual pode ser visto uma formação bastante homogênea da matriz supercondutora. Também pode ser observado por diferença de tonalidades entre claros e escuros, a formação da fase MgO. Uma comparação entre as micrografias obtidas com diferentes detectores de elétrons (secundários e retroespalhados) mostra que a fase de MgO é formada como uma “pequena nuvem fina” ao redor de alguns grãos de MgB_2 .

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram a microestrutura da amostra de MgB_2 pura tratada termicamente a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Mg-B), utilizando-se microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente. Pode ser observada uma redução significativa de poros e maior tamanho médio de grãos supercondutores, se comparado à amostra com tratamento térmico de $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. Também é observada, novamente, a formação da fase MgO.

Figura 4.2. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 sem adição de novos elementos, tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ (Mg-A).

Figura 4.3. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB₂ sem adição de novos elementos, tratada a 600°C/2h (Mg-A).

Figura 4.4. Microestrutura obtidas em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ sem adição de novos elementos, tratada a 800°C/30min (Mg-B).

Figura 4.5. Microestrutura obtidas em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 sem adição de novos elementos, tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Mg-B).

A Figura 4.6 mostra as curvas de deslocamento Raman, para as amostras de MgB_2 puras tratadas com diferentes perfis de tratamentos térmicos, utilizando a configuração do equipamento com polarização perpendicular (xy), no qual somente o pico relacionado ao modo de vibração E_{2g} pode ser observado. Pode ser observado que não há variação significativa entre as amostras sinterizadas a distintas temperaturas, o que indica que a forte interação elétron-fônon da fase supercondutora de MgB_2 não é alterada por esses perfis de tratamentos térmicos.

Figura 4.6. Deslocamento Raman utilizando polarização perpendicular, para as amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos.

A Figura 4.7 mostra as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, as quais foram extraídas dos laços de magnetização DC utilizando-se o Modelo de Estado Crítico de Bean através da equação 3.2. Nestas curvas pode ser vista a comparação entre o comportamento supercondutor para as amostras preparadas pelo método *in-situ*, com os distintos perfis de tratamentos térmicos. O que pode ser observado é um comportamento supercondutor distinto para os diferentes perfis de tratamentos térmicos. Pode ser visto uma melhora significativa nos valores de densidade de corrente crítica em altos campos magnéticos para a amostra sinterizada a 600°C/2h (Mg-A), enquanto que a amostra sinterizada a 800°C/30min (Mg-B) propiciou um comportamento melhor (maior valor de densidade de corrente crítica) em baixos campos magnéticos.

A explicação para o comportamento observado na Figura 4.7 pode ser melhor entendido observando a Figura 4.8, que mostra a comparação entre as curvas de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado das amostras de MgB_2 tratadas com os distintos perfis de tratamentos térmicos. Esses valores de força de aprisionamento F_p foram calculados da densidade de corrente crítica, através da relação $\vec{F}_p = -\vec{J}_c \times \vec{B}$, como discutido anteriormente.

Nessas curvas pode ser observado que os mais altos valores de densidade de corrente crítica acontece quando há maior intensidade de força de aprisionamento nesta faixa de campo magnético, ou seja, a melhora no transporte de corrente está intimamente ligada à capacidade de aprisionamento das linhas de fluxo magnético que penetram no material.

Figura 4.7. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos.

Figura 4.8. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos.

A Figura 4.9 mostra as curvas da magnetização normalizadas em função da temperatura para as amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos, comparando os distintos perfis de tratamentos térmicos. Os gráficos estão descritos na faixa de temperatura entre 30 e 39 K, o que permite a visualização da transição supercondutora e a determinação do valor de temperatura crítica. Pode ser visto que as transições supercondutor-normal são abruptas, o que indica a boa homogeneização da fase supercondutora formada após sinterização, para todos os perfis de tratamentos térmicos.

Ainda, pode ser observado que o valor da temperatura crítica do material diminuiu com a diminuição da temperatura de tratamento térmico, o que indica uma maior homogeneização da fase supercondutora de MgB_2 para os perfis de tratamentos térmicos a temperaturas mais altas. Ou seja, com uma temperatura de sinterização mais alta forma-se uma fase supercondutora com maior qualidade, porém, isso não significa que esse material seja, necessariamente, melhor para aplicações tecnológicas. Essa análise tem que ser feita em conjunto com as medidas de transporte de corrente.

Figura 4.9. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos.

A Tabela 4.2 mostra uma compilação dos parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 puras. Como apresentado na Figura 4.9, o valor de T_c é maior para a amostra tratada a $800^\circ\text{C}/30$ min, e as meias larguras de transição supercondutora (ΔT_c) são pequenas para as duas amostras, mostrando a homogeneidade da fase supercondutora formada.

Ainda na Tabela 4.2, são apresentados os valores de campo magnético irreversível (H_{irr}) a 5 e 20 K, o comprimento de coerência (ξ) para essas mesmas temperaturas e a fração supercondutora formada após os distintos perfis de tratamento térmico. O campo irreversível é maior para a amostra com menor temperatura de tratamento térmico, e o comprimento de coerência é inversamente proporcional ao campo irreversível. Defeitos no material da ordem do comprimento de coerência levam a otimização do aprisionamento das linhas de fluxo magnético e aumento na densidade de corrente crítica que o material pode suportar, devido ao efeito de proximidade. Porém, pode ser visto que não há mudança significativa entre os valores de ξ para essas amostras. A diferença significativa está na fração supercondutora, que aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isso indica que o aumento de H_{irr} e J_c , para as amostras com menor temperatura de tratamento térmico, em altos campos só pode ser explicado pelo aumento excessivo no tamanho médio dos grãos formados, na amostra com maior temperatura de tratamento

térmico, e pela, conseqüente, diminuição do volume efetivo de contornos de grãos, que é o principal mecanismo de aprisionamento das linhas de fluxo em MgB_2 .

Tabela 4.2. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)	H_{irr} (5K) (T)	H_{irr} (20K) (T)	ξ (5K) (nm)	ξ (20K) (nm)	Fração superc.
Mg-A	36,3	0,5	10,2	6,3	5,7	7,2	53%
Mg-B	37,8	0,4	9,7	5,6	5,8	7,7	82%

Contudo, pode-se dizer que as diferenças encontradas nas propriedades supercondutoras das diferentes amostras são devido essencialmente ao tamanho médio e a homogeneização dos grãos de MgB_2 formados e à conectividade entre os mesmos, que tendem a crescer com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que por conseqüência diminui a densidade efetiva de centros aprisionadores das linhas de fluxo magnético (contornos de grãos). No geral, a fase supercondutora tende a ser mais homogênea com o aumento da temperatura de tratamento térmico, que explica o maior valor de T_c encontrado.

4.1.2. Adição de SiC

O objetivo da adição de SiC junto ao processo de preparação das amostras é adicionar uma fonte de carbono à matriz. Como visto na literatura (DOU et al., 2002) o carbono influencia de forma positiva a capacidade de transporte do material, aumentando com isso a densidade de corrente crítica em altos campos magnéticos. Esse aumento seria devido à substituição dos átomos de C nos sítios de B, na estrutura cristalina do MgB_2 . Além disso, as amostras de MgB_2 com adição de SiC foram produzidas como padrão de comparação às amostras com adição simultânea de diboretos metálicos e SiC apresentadas posteriormente.

A Figura 4.10 mostra o difratograma com a simulação computacional e a indexação dos planos cristalinos, referente a cada fase formada após tratamento térmico, para a amostra de MgB_2 com adição de SiC, tratado a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$. Pode ser visto que além da

fase MgO, que seria esperada para amostras de MgB_2 , houve também a formação da fase Mg_2Si . A Tabela 4.3 é uma compilação dos resultados obtidos com o refinamento da estrutura cristalina das fases formadas após tratamento térmico, mostrando os valores de parâmetros de rede e a concentração de cada fase formada, além do valor de χ^2 do ajuste das curvas.

Observando os valores dos parâmetros de rede a da estrutura cristalina do MgB_2 pode ser observado uma pequena diminuição deste com o aumento da temperatura de tratamento térmico. De acordo com a literatura (DOU et. al, 2005) essa diminuição em a seria explicada pela diluição da fase SiC na matriz supercondutora de MgB_2 , após o tratamento de sinterização, no qual os átomos de carbono substituiriam parcialmente os átomos de boro na estrutura cristalina de MgB_2 (SUMPTION et. al., 2005; MATSUMOTO et. al., 2003).

A formação da fase Mg_2Si corrobora com a suposição da substituição do B por C, e uma vez que não foi identificado o carbono como fase única e o Si livre do SiC estaria combinado com o Mg. Porém, somente utilizando a técnica de difratometria de raios X não se pode afirmar ao certo essa explicação. Por isso foi feita análise utilizando espectroscopia Raman.

Figura 4.10. Difratoograma da amostra de MgB_2 com adição de SiC, tratada 800°C/30min (SiC-B).

Tabela 4.3. Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de SiC

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	c (Å)
SiC-A	1,83	MgB_2	72,09	3,0844	3,5227
		SiC	10,08	4,3520	-----
		Mg_2Si	2,80	6,3519	-----
		MgO	15,04	4,2203	-----
SiC-B	1,83	MgB_2	75,36	3,0772	3,5227
		SiC	6,24	4,3511	-----
		Mg_2Si	5,02	6,3603	-----
		MgO	13,37	4,2194	-----

Podem ser vistos nas Figuras 4.11 e 4.12 as micrografias feitas por MEV/EDS, utilizando o modo de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente, da amostra de MgB_2 com adição de SiC, tratada termicamente a $800^\circ\text{C}/30$ min (SiC-B). Pequenos *clusters* de SiC podem ser vistos distribuídos aleatoriamente na matriz supercondutora de MgB_2 . Também pode ser visto, assim como nas amostras de MgB_2 puros, a formação da fase MgO.

Como pode ser visto nas micrografias feitas por MEV, a Figura 4.13 mostra um *cluster* de SiC e sua forma característica, obtida em MET, porém, com diferentes dimensões.

Figura 4.11. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de SiC, tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (SiC-B).

Figura 4.12. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de SiC, tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (SiC-B).

Figura 4.13. Micrografias obtidas em MET de grãos de SiC distribuídos na matriz supercondutora de MgB_2 .

Uma comparação entre as curvas de deslocamento Raman na configuração de polarização perpendicular, para as amostras de MgB_2 com adição de SiC, tratadas termicamente com os distintos perfis de tratamento térmico, pode ser vista na Figura 4.14. Observa-se que os picos relativos aos fônons E_{2g} tendem a se movimentar ligeiramente para frequências mais altas, em comparação ao pico da amostra de MgB_2 pura. Esse deslocamento indica uma pequena modificação na estrutura cristalina da fase MgB_2 , assim como relatado pela literatura (PARISIADES et al., 2009), porém em menor proporção. Com isso, pode-se dizer que esse deslocamento no pico E_{2g} é outra evidência de uma substituição atômica (em pequena proporção) dos átomos de B por átomos de C, na estrutura cristalina do MgB_2 .

Como o efeito da supercondutividade neste material está relacionada à forte interação elétron-fônon da banda σ com a rede cristalina, pode-se dizer que uma pequena alteração nos planos de boro significa uma alteração da banda σ e, conseqüentemente, mudança no modo de vibração do fônon E_{2g} . Essa mudança afeta diretamente as propriedades supercondutoras intrínsecas do material.

Figura 4.14. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de SiC, utilizando a polarização perpendicular (xy).

A Figura 4.15 mostra as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, comparando as amostras de MgB_2 puras às amostras de MgB_2 com adição de SiC. Pode ser visto que as densidades de corrente crítica para todas as amostras com adição de SiC tiveram uma melhoria quando medidos sob altos campos magnéticos aplicados, independentemente da temperatura nas quais os dados foram extraídos (5 e 20 K). Como pode ser visto no *inset* da Figura 4.15, as amostras com adição de SiC têm todas comportamentos muito similares, porém a amostra tratada termicamente a 800°C/30min tem um comportamento ligeiramente melhor que as outras quando medidas na temperatura de 5 K.

Na Figura 4.16 podem ser vistas as curvas de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado. Pode ser observado que a densidade de corrente crítica está intimamente ligada à capacidade do material em aprisionar as linhas de fluxo magnético, sendo que a força de aprisionamento mostra que no intervalo no qual o transporte de corrente é melhor, maior é a força de aprisionamento.

Figura 4.15. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de SiC.

Figura 4.16. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de SiC.

A Figura 4.17 mostra as curvas das magnetizações normalizadas em função da temperatura, que faz uma comparação entre as amostras de MgB_2 puras e as amostras com adição de SiC para os distintos perfis de tratamentos térmicos. A Tabela 4.4 mostra os valores de T_c e ΔT_c extraídos dessas curvas. Pode ser visto que ocorre uma redução

sistemática nos valores de temperatura crítica, se comparadas ao MgB_2 puro, para todas as amostras devido à adição de SiC. Esta redução é mais pronunciada para amostra tratada a 800°C , cujo valor de J_c também obteve a maior variação. Esse comportamento indica uma alteração da fase supercondutora e pode ser um indício de dopagem. Por outro lado, uma comparação somente entre as amostras de MgB_2 com adição de SiC, mostram que o valor de T_c aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, enquanto que o valor de ΔT_c se mantém baixo, o que indica uma boa homogeneização da fase supercondutora formada após a sinterização e um aumento na homegeidade da matriz supercondutora com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Figura 4.17. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição de SiC.

A Tabela 4.4 também apresenta os valores de campo magnético irreversível e comprimento de coerência, extraídos à temperatura de 5 e 20 K. O campo irreversível e o comprimento de coerência praticamente não se altera para as duas amostras medidas a 5 K. Por outro lado, o campo magnético irreversível aumenta significativamente em mais altos campos magnético aplicado para a amostra tratada a mais alta temperatura, o aumento desse H_{irr} pode ser explicado devido a maior homogeneização da fase supercondutora. O maior valor de comprimento de coerência para a amostra SiC-A está intimamente ligado ao aumento na densidade de corrente crítica em baixos campos magnéticos, medidos a 20 K,

pelo aprisionamento das linhas de fluxo magnético pelas fases distintas a matriz supercondutora.

Ainda na Tabela 4.4 é mostrada a fração supercondutora para essas amostras, o qual aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Tabela 4.4. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 com adição de SiC.

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)	H_{irr} (5K) (T)	H_{irr} (20K) (T)	ξ (5K) (nm)	ξ (20K) (nm)	Fração superc.
SiC-A	35,9	0,9	~11,6	~5,1	5,3	8,0	76%
SiC-B	36,8	0,7	~11,7	~6,4	5,3	7,2	88%

O aumento da densidade de corrente crítica em altos campos magnéticos, a diminuição do valor de temperatura crítica, a variação do parâmetro de rede a da estrutura cristalina do MgB_2 e o deslocamento do pico E_{2g} para mais altas frequências, são evidências claras, e estão de acordo com a literatura (PARISIADES et al., 2009, DOU et al., 2002), de que a adição de SiC no processo de preparação do MgB_2 induz uma substituição química nos planos de B da estrutura cristalina do MgB_2 . Pode-se dizer que, para efeitos práticos, essa adição de SiC se torna benéfica para aplicações tecnológicas em altos campos magnéticos, uma vez que verifica-se aumentos das densidades de corrente crítica em altos campos magnéticos.

4.1.3. Adição de ZrB_2

Espera-se que com a adição do ZrB_2 possa ocorrer a dopagem do MgB_2 , devido à substituição atômica no sítio de Mg por átomos de Zr, na estrutura cristalina do MgB_2 , e ao mesmo tempo, criar efetivos centros de aprisionamento artificiais das linhas de fluxo magnético através da inclusão de fases distintas à matriz supercondutora. Com a adição combinada de ZrB_2 e SiC espera-se melhorar alterar as propriedades supercondutoras do material, pela introdução simultânea de átomos de Zr no sítio de Mg e átomos de B no sítio de C, na estrutura cristalina do MgB_2 .

A Figura 4.18 mostra o difratograma de raios X e o refinamento simulado para a amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 , tratado a 800°C/30min. As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram a compilação dos dados encontrados para o refinamento dos difratogramas para

as amostras de MgB_2 com adição do diboreto metálico de ZrB_2 e adições simultâneas de ZrB_2 e SiC , respectivamente. Novamente, foi encontrada a formação da fase MgO para todas as amostras e da fase Mg_2Si para as amostras com adição de SiC .

Para uma melhor visualização dos valores encontrados para o refinamento Rietveld, foi transposto para a Figura 4.19 a comparação entre os parâmetros de rede a e c para todas as amostras com adição de ZrB_2 , amostras de MgB_2 puras e amostras com adição de SiC . Fazendo uma comparação entre as amostras com adição de 2 e 5 %at. de ZrB_2 com as amostras de MgB_2 puros, foi visto um aumento sistemático nos valores dos parâmetros de rede a e c para o tratamento térmico a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$. Uma vez que ambos os raios atômicos de Mg e Zr são de 1,60 e 1,58 Å, respectivamente, pode-se supor que houve uma decomposição do ZrB_2 seguida de uma possível substituição dos átomos de uma pequena parte de Mg por átomos de Zr, na rede cristalina do MgB_2 , assim como na dopagem com átomos de C nos sítios de B. Essa afirmação deve ser seguida de uma análise mais criteriosa com o auxílio de outras técnicas experimentais, o que será feito mais adiante.

Outra evidência dessa substituição atômica dos átomos de Mg por Zr pode ser constatada para as amostras com adição simultânea de ZrB_2 e SiC . Como visto anteriormente, há uma diminuição no parâmetro de rede a da estrutura cristalina do MgB_2 , pela adição de SiC . Porém, para as amostras com adição simultânea de ZrB_2 e SiC , há um aumento nos valores do parâmetro de rede a , se comparado às amostras de MgB_2 com adição de SiC , assim como ocorre com as amostras com adição apenas de ZrB_2 .

Outro ponto a ser levado em consideração é o fato da fração volumétrica de ZrB_2 diminuir com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que reafirma a ideia de decomposição da fase ZrB_2 e alteração da fase MgB_2 com átomos de Zr substituindo alguns átomos de Mg, na estrutura cristalina da matriz supercondutora.

Figura 4.18. Difratoograma da amostra de MgB_2 com adição de 5 %at. de ZrB_2 , tratada $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Zr5-B).

Tabela 4.5 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	c (Å)
Zr2-A	1.76	MgB_2	79,08	3,0858	3,5236
		ZrB_2	6,10	3,1672	3,5289
		MgO	14,82	4,2208	-----
Zr2-B	2.44	MgB_2	87,03	3,0874	3,5253
		ZrB_2	1,77	3,1702	3,5322
		MgO	11,21	4,2223	-----
Zr5-A	2.03	MgB_2	72,10	3,0859	3,5245
		ZrB_2	13,10	3,1678	3,5291
		MgO	14,80	4,2196	-----
Zr5-B	2.15	MgB_2	77,46	3,0901	3,5278
		ZrB_2	10,08	3,1727	3,5355
		MgO	12,46	4,2265	-----

Tabela 4.6 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$

Amostras	Chi ²	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	c (Å)
Zr2SiC-A	1,52	MgB ₂	70,37	3,0863	3,5244
		ZrB ₂	5,32	3,1682	3,5316
		SiC	10,88	4,3542	-----
		Mg ₂ Si	1,61	6,3557	-----
		MgO	11,82	4,2233	-----
Zr2SiC-B	1,53	MgB ₂	74,23	3,0820	3,5302
		ZrB ₂	3,50	3,1724	3,5350
		SiC	4,84	4,3590	----
		Mg ₂ Si	3,25	6,3732	----
		MgO	14,18	4,2313	----
Zr5SiC-A	1,66	MgB ₂	64,43	3,0897	3,5298
		ZrB ₂	9,67	3,1730	3,5353
		SiC	9,79	4,3599	-----
		Mg ₂ Si	1,68	6,3631	-----
		MgO	14,43	4,2290	-----
Zr5SiC-B	1,72	MgB ₂	71,19	3,0832	3,5308
		ZrB ₂	8,59	3,1732	3,5362
		SiC	2,27	4,3606	-----
		Mg ₂ Si	3,14	6,3711	-----
		MgO	14,82	4,2273	-----

Figura 4.19. Comparação entre os parâmetros de rede a e c das amostras com adição de ZrB_2 e SiC , tratados nos distintos perfis de tratamentos térmicos.

Uma comparação entre as micrografias das amostras de MgB_2 com adição de 5% at. de ZrB_2 tratadas a 600°C/2h e 800°C/30min pode ser feita analisando-se as Figuras 4.20 a 4.23. A maior temperatura de tratamento térmico leva a uma maior homogeneidade da matriz supercondutora e redução do volume efetivo de poros. Em todas as micrografias estão presentes algumas partículas de ZrB_2 distribuídas homogeneamente na matriz supercondutora e alguns aglomerados de partículas de ZrB_2 , que são observados em maior detalhe na Figura 4.24.

As micrografias obtidas em MET da Figura 4.25, mostram em maior detalhe uma partícula de ZrB_2 . Nestas micrografias são observadas partículas com tamanho médio de grãos que variam consideravelmente entre 200 nm e 1 μm , que podem ser pensados como defeitos na matriz supercondutora e podem ser eficientes aprisionadores de fluxo magnético. Isso implica que esse material de ZrB_2 não reagido pode estar servindo como uma eficiente região capaz de aprisionar as linhas de fluxo magnético, que explica a melhoria observada no campo de irreversibilidade magnético do material em altos campos magnéticos.

Figura 4.20. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 , tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ (Zr-A).

Figura 4.21. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 , tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ (Zr-A).

Figura 4.22. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 , tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Zr-B).

Figura 4.23. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 , tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Zr-B).

Figura 4.24. Aglomerado de partículas ZrB_2 de uma amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 , tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Zr-B).

Figura 4.25. Micrografias obtida em MET de grãos de ZrB_2 para uma amostra de MgB_2 com adição simultânea de ZrB_2 e SiC , tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Zr5SiC-B).

Através das análises por espectroscopia óptica Raman, feitas para as amostras com adição de ZrB_2 e para as amostras com adição simultânea de ZrB_2 e SiC , Figuras 4.26 e 4.27, respectivamente. Não se observa uma mudança apreciável do pico E_{2g} para as

amostras com adição de ZrB_2 . Isso indica que a adição do diboreto metálico ZrB_2 não afeta de modo significativo a forte interação elétron-fônon, dita a responsável pela supercondutividade neste material. Por outro lado, pode ser visto na Figura 4.27 um pequeno aumento no valor de E_{2g} para as amostras com adição simultânea de ZrB_2 e SiC , quando tratadas a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$. Este resultado está de acordo com a ideia de dopagem com C, na rede cristalina do MgB_2 , como discutido anteriormente.

Figura 4.26. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 , utilizando a polarização perpendicular (xy).

Figura 4.27. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de ZrB_2 e de SiC , utilizando a polarização perpendicular (xy).

As Figuras 4.28 e 4.29 mostram as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, medidas a 5 e 20 K, respectivamente, para as amostras com adição de ZrB_2 . Pode ser vista uma diminuição da densidade de corrente crítica para as amostras com adição de ZrB_2 , se comparado ao MgB_2 puro, para a faixa de campo magnético aplicado até 8 T. Por outro lado, as medidas em altos campos magnéticos mostram que a densidade de corrente crítica aumentou ligeiramente na temperatura de 5 K e mais pronunciadamente na temperatura de 20 K, em 5 K para a amostra com tratamento térmico em 600°C e em 20 K para a amostra com tratamento térmico em 800°C .

Nas Figuras 4.30 e 4.31 pode-se comparar as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras com adição simultânea de ZrB_2 e SiC , amostras com adição somente de SiC e as amostras de MgB_2 puro. Todas as amostras com adição de SiC tiveram um aumento nos valores de densidade de corrente crítica em altos campos magnéticos, se comparadas às amostras sem adição de novos elementos. Em especial, para a amostra com adição simultânea de ZrB_2 e SiC , tratadas a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$, a densidade de corrente crítica foi aumentada significativamente, conseguindo superar os valores alcançados pelas amostras com adição unicamente de SiC , como pode ser visto em maior detalhe no *inset* da Figura 4.30.

Figura 4.28. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 , medidas a 5 K.

Figura 4.29. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 , medidas a 20 K.

Figura 4.30. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de ZrB_2 e SiC , medidas a 5 K.

Figura 4.31. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de ZrB_2 e SiC , medidas a 20 K.

As Figuras 4.32 e 4.33 mostram a comparação entre as curvas de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 e adição simultânea de ZrB_2 e SiC , respectivamente. A adição de ZrB_2 diminuiu a força de aprisionamento, se comparado às amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos. A adição simultânea de ZrB_2 e SiC também influenciou na diminuição da força de aprisionamento agindo sobre o material. Por outro lado, pode ser visto que na faixa de campo magnético aplicado na qual a densidade de corrente crítica é maior que para o MgB_2 puro, os valores da força de aprisionamento são maiores.

Figura 4.32. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 .

Figura 4.33. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de ZrB_2 e SiC .

A Figura 4.34 mostra a curva de magnetização DC nos regimes ZFC e FC em função da temperatura, onde se tem a transição supercondutor-normal para as amostras de MgB_2 com adição de 2 e 5 %at. de ZrB_2 , para os distintos perfis de tratamento térmico. Pode ser visto que a adição de 5 %at. de ZrB_2 não alterou de forma significativa o valor da

temperatura de transição de fase supercondutor-normal, enquanto que a adição de 2 %at. aumentou a temperatura crítica do material (Tabela 4.7). Por outro lado, a Figura 4.34 mostra as curvas de magnetização DC nos regimes ZFC e FC para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de ZrB_2 e SiC , nas quais pode ser visto que a temperatura de transição supercondutora diminui consideravelmente, em relação às amostras puras. O mesmo efeito foi observado nas amostras com adição de SiC puros, que tiveram os valores de T_c reduzidos para todas as concentrações e perfis de tratamentos térmicos. Essa é provavelmente uma evidência do efeito de dopagem, quando o SiC é adicionado ao processo de preparação. A Tabela 4.7 traz os valores da meia largura de transição para as amostras com adição de ZrB_2 , onde pode ser observado que os ΔT_c são pequenos, indicando a formação de uma fase supercondutora bem homogênea.

Figura 4.34. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 .

Figura 4.35. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de ZrB_2 e SiC.

A Tabela 4.7 mostra a compilação dos valores extraídos das medidas supercondutoras, na qual podem ser vistos os valores de campo magnético irreversível, comprimento de coerência e fração supercondutora. Os valores de campo magnético irreversível aumentaram significativamente, em 5 e 20 K, com adição de SiC junto ao processo de preparação das amostras, mostrando novamente que a adição de carbono na rede cristalina do MgB_2 é um mecanismo importante na melhoria do material.

Ao contrário ao observado nas amostras de MgB_2 , o tratamento térmico a mais altas temperaturas, para as amostras com adição de ZrB_2 , diminuíram a fração supercondutora formada após o tratamento térmico. Como foi visto, o aumento da temperatura de tratamento térmico aumenta a absorção da rede cristalina de átomos de Zr, o que faz com que haja essa diminuição da fração supercondutora. Por outro lado, essa adição de ZrB_2 induz defeitos na rede cristalina. Como os valores de comprimento de coerência para esses materiais são da ordem de alguns nanômetros, esses defeitos internos na rede cristalina estariam agindo de forma eficiente como centros de aprisionamento artificial, aumentando o campo de irreversibilidade magnético e densidade de corrente crítica dessas amostras, como mostrado na Figura 4.30, para a amostra $\text{Zr}_2\text{SiC-B}$.

Tabela 4.7. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 e $\text{ZrB}_2 + \text{SiC}$.

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)	H_{irr} (5K) (T)	H_{irr} (20K) (T)	ξ (5K) (nm)	ξ (20K) (nm)	Fração superc.
Zr2-A	----	----	~10,9	~6,2	5,5	7,3	----
Zr2-B	38,3	0,3	~8,9	~5,2	6,1	7,9	61%
Zr5-A	36,4	0,6	~10,8	~5,8	5,5	7,5	71%
Zr5-B	38,1	0,5	~8,1	~5,5	6,4	7,7	57%
Zr2SiC-A	36,0	0,8	~11,8	~6,3	5,3	7,2	78%
Zr2SiC-B	37,0	0,6	~11,8	~6,0	5,3	7,4	69%
Zr5SiC-A	35,7	0,9	~11,9	~6,1	5,3	7,3	62%
Zr5SiC-B	37,1	1,0	~9,8	~5,0	5,8	8,1	55%

Em resumo, pode ser visto que a adição de ZrB_2 influenciou, porém pouco, nas propriedades supercondutoras do MgB_2 , aumentando os valores da temperatura crítica e das densidades de corrente crítica a altos campos. As partículas e os aglomerados de partículas de ZrB_2 formados apresentaram dimensões em uma faixa desde 200 nm até alguns microns, que não se tornaram eficientes centros de aprisionamento das linhas de fluxo magnético, devido às suas grandes dimensões. Contudo, apesar do pico E_{2g} do deslocamento Raman não ter sofrido mudança significativa, pode-se dizer que houve uma pequena concentração de Zr sendo absorvida pela fase MgB_2 , baseando-se no valor de T_c e na variação do parâmetro de rede a da estrutura cristalina do MgB_2 .

As amostras com adição simultânea de ZrB_2 e SiC tiveram uma melhora significativa do ponto de vista de aplicação tecnológica, uma vez que as densidades de corrente crítica aumentaram em altos campos magnéticos. Porém, essa melhora efetiva pode ser atribuída principalmente à adição de SiC. Pode-se dizer que houve um pequeno percentual de dopagem atômica, uma vez que foi visto uma pequena alteração nos valores de T_c , no parâmetro de rede a da estrutura cristalina do MgB_2 e na frequência do modo de vibração do fônon E_{2g} .

4.1.4. Adição de TaB₂

O raio atômico do Mg e Ta são 1,60 e 1,47 Å, respectivamente. Assim como na adição do diboreto metálico de ZrB₂, as amostras de MgB₂ preparadas com adição do diboreto de TaB₂, isoestrutural ao MgB₂, tem como objetivo proporcionar a análise de uma possível dopagem do supercondutor e mudanças nas propriedades supercondutoras do material.

A Figura 4.36 mostra o difratograma da amostra de MgB₂ com adição de 5 %at. de TaB₂, tratada 800°C/30min. As Tabelas 4.8 e 4.9 mostram os resultados do refinamento dos dados cristalográficos feitos para as amostras com adição de TaB₂ e adição simultânea de TaB₂ e SiC, respectivamente, na qual são vistas as composições e formações de cada fase, assim como os parâmetros de rede estimados através do método de Rietveld. Novamente, houve formação das fases MgO para todas as amostras e Mg₂Si para as amostras com adição de SiC. Para facilitar a visualização das tendências dos dados de parâmetros de rede, os valores foram expostos na forma de gráficos comparando as diversas amostras (Figura 4.37). Pode ser visto que as amostras com adição de TaB₂ apresentaram ligeiro aumento nos valores dos parâmetros de rede *a* e *c* para todos os perfis de tratamento térmico, se comparado às amostras sem adição de novos elementos. O mesmo ocorreu com as amostras com adição simultânea de TaB₂ e SiC, onde houve um aumento dos parâmetros de rede *a*, se comparados às amostras com adição unicamente de SiC. Esse comportamento é um indício de que pode ter havido uma pequena quantidade de átomos de Ta ocupando os sítios de Mg. Por outro lado, a adição de SiC ao processo de produção das pastilhas supercondutoras induz a uma pequena dopagem de C na rede cristalina do MgB₂.

Figura 4.36. Difratoograma da amostra de MgB_2 com adição de 5 %at. de TaB_2 , tratada $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (Ta5-B).

Tabela 4.8 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de TaB_2

Amostras	Chi ²	Fases	Composição (%p.)	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Ta2-A	1,83	MgB_2	80,61	3,0907	3,5285
		TaB_2	6,75	3,1010	3,2383
		MgO	12,64	4,2273	----
Ta2-B	1,62	MgB_2	85,70	3,0889	3,5281
		TaB_2	2,42	3,1003	3,2404
		MgO	11,88	4,2233	----
Ta5-A	1,84	MgB_2	83,52	3,0908	3,5278
		TaB_2	9,61	3,1010	3,2381
		MgO	6,87	4,2262	----
Ta5-B	1,78	MgB_2	79,28	3,0896	3,5259
		TaB_2	7,81	3,1006	3,2391
		MgO	12,91	4,2235	----

Tabela 4.9 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de $\text{TaB}_2 + \text{SiC}$

Amostras	Chi ²	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	c (Å)
Ta2SiC-A	2,08	MgB ₂	70,12	3,0865	3,5250
		TaB ₂	4,11	3,0975	3,2355
		SiC	9,73	4,3538	----
		Mg ₂ Si	1,31	6,3574	----
		MgO	14,73	4,2244	----
Ta2SiC-B	1,55	MgB ₂	78,87	3,0848	3,5289
		TaB ₂	1,97	3,1012	3,2404
		SiC	6,68	4,3590	----
		Mg ₂ Si	2,03	6,3688	----
		MgO	10,45	4,2272	----
Ta5SiC-A	1,33	MgB ₂	68,52	3,0855	3,5228
		TaB ₂	9,26	3,0962	3,2342
		SiC	8,67	4,3524	----
		Mg ₂ Si	1,83	6,3517	----
		MgO	11,73	4,2242	----
Ta5SiC-B	4,53	MgB ₂	75,92	3,0829	3,5300
		TaB ₂	6,59	3,1010	3,2410
		SiC	3,23	4,3585	----
		Mg ₂ Si	2,89	6,3676	----
		MgO	11,37	4,2259	----

Figura 4.37. Comparação entre os parâmetros de rede a e c das amostras com adição de TaB_2 e SiC , tratados nos distintos perfis de tratamentos térmicos.

As Figuras 4.38 e 4.39 mostram as micrografias da amostra de MgB_2 com adição de 5 %at. de TaB_2 , tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, feitas utilizando o modo de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente. Pode ser visto uma distribuição bem homogênea de *clusters* identificados pela análise com EDS como sendo a fase de TaB_2 .

As Figuras 4.40 e 4.41 são micrografias para a amostra de MgB_2 com adição de 5 %at. de TaB_2 , tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$, feitas utilizando o modo de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente. Pode ser visto uma diminuição do volume efetivo de poros e uma maior homogeneidade da matriz de MgB_2 , se comparada à amostra de MgB_2 com adição de 5 %at. de TaB_2 tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. Também pode ser vista uma diminuição na quantidade de aglomerados de TaB_2 , sendo que são vistos mais bem distribuídos na matriz supercondutora.

A Figura 4.42 mostra a micrografia feita por microscopia eletrônica de transmissão (MET), na qual podem ser vistos com maiores detalhes os *clusters* de TaB_2 distribuídos homogeneamente na matriz supercondutora de MgB_2 . Esses *clusters* têm dimensões que variam desde algumas centenas de nanômetros até cerca de 1 micrometro.

Figura 4.38. Microestrutura obtidas em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de TaB₂, tratada a 600°C/2h (Ta-A).

Figura 4.39. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB₂ com adição de TaB₂, tratado a 600°C/2h (Ta-A).

Figura 4.40. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de TaB₂, tratada a 800°C/30min (Ta-C).

Figura 4.41. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhado da amostra de MgB₂ com adição de TaB₂, tratada a 800°C/30min (Ta-C).

Figura 4.42. Micrografias obtidas em MET de grãos de ZrB₂ para uma amostra de MgB₂ com adição simultânea de ZrB₂ e SiC, tratada a 800°C/30min (TaSiC-C).

A análise utilizando espectroscopia óptica Raman pode ser vista nas Figuras 4.43 e 4.44, onde é feita a comparação entre as diversas amostras com adição de TaB₂ e adição simultânea de TaB₂ e SiC, respectivamente, e uma amostra sem adição de novos elementos. Pode ser visto que o pico do fônon E_{2g} se desloca ligeiramente para a esquerda para todas as amostras com adição de TaB₂. Esse pequeno deslocamento do pico do fônon E_{2g} pode significar uma pequena substituição atômica dos átomos de Ta na estrutura cristalina do MgB₂. Essa substituição atômica influencia diretamente nas propriedades supercondutoras do material, uma vez que o forte acoplamento elétron-fônon é afetado. Por outro lado, a adição de SiC a amostra de MgB₂ juntamente com TaB₂ provocou um alargamento no pico E_{2g}, que pode ser explicado pela dopagem múltipla dos planos de Mg e B, na estrutura cristalina do MgB₂.

Figura 4.43. Deslocamento Raman para as amostras de MgB₂ com adição de TaB₂, utilizando a polarização perpendicular (xy).

Figura 4.44. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de TaB_2 e SiC , utilizando a polarização perpendicular (xy).

As densidades de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, medidas nas temperaturas de 5 e 20 K, extraídas dos laços de magnetização DC, para as amostras de MgB_2 com adição do diboreto metálico de TaB_2 , são apresentadas nas Figuras 4.45 e 4.46, respectivamente. Pode ser visto que a adição de TaB_2 foi efetiva para altos campos magnéticos, quando medida na temperatura de 5 K, enquanto que na temperatura de 20 K a adição foi benéfica, aumentando significativamente as densidades de corrente crítica em toda a faixa de campo magnético medida. O perfil de tratamento térmico que se mostrou mais eficiente foi o de $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, para a temperatura medida de 20 K, enquanto que para medidas à temperatura de 5 K o perfil de tratamento térmico mais eficiente foi $800^\circ\text{C}/30\text{min}$.

As Figura 4.47 e 4.48 mostram as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, medidos a 5 e 20 K, respectivamente, para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de TaB_2 e SiC . Pode ser visto, para ambas as figuras, que as amostra com adição de 2% at. de TaB_2 e SiC tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ apresentou um aumento significativo nos valores de densidade de corrente crítica em altos campos magnéticos, superando os valores encontrados para a amostra de MgB_2 com adição apenas de SiC .

Figura 4.45. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição TaB_2 , medidas a 5 K.

Figura 4.46. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 , medidas a 20 K.

Figura 4.47. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de TaB_2 e SiC , medidas a 5 K.

Figura 4.48. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de TaB_2 e SiC , medidas a 20 K.

As Figuras 4.49 e 4.50 mostram as curvas de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras com adição de TaB_2 e adição simultânea de TaB_2 e SiC , respectivamente. Pode ser visto que os maiores valores de força de aprisionamento ocorrem para as amostras de MgB_2 puro, sugerindo que a melhora nas

propriedades supercondutoras do material não se deve a capacidade de aprisionamento das linhas de fluxo no material e sim pela dopagem com átomos de Ta na estrutura cristalina do MgB_2 . Observa-se que há um deslocamento dos máximos de força de aprisionamento das linhas de fluxo para mais altos campos magnéticos, para as amostras com menor temperatura de tratamento térmico, o que indica (segundo Dew-Hughes, 1979) um mecanismo de aprisionamento das linhas de fluxo sendo influenciado também por fases normais espalhadas na matriz supercondutora. Porém, o mecanismo majoritário de aprisionamento das linhas de fluxo continua, ainda, sendo devido aos contornos de grãos (DEW-HUGHES, 1979).

Figura 4.49. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 .

Figura 4.50. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de TaB_2 e SiC .

A Figura 4.51 mostra as transições supercondutor-normal para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 para os distintos perfis de tratamentos térmicos, onde pode ser visto que a temperatura crítica do material não é significativamente influenciada pela adição de TaB_2 , e as transições supercondutor-normal ocorrem com a mesma largura de transição (Tabela 4.10). Isso indica que a adição de TaB_2 parece não estar influenciando diretamente na formação da fase supercondutora de MgB_2 , porém não descarta a possibilidade de dopagem da matriz supercondutora com átomos de Ta. A Figura 4.52 também mostra as curvas de transição supercondutor-normal para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de TaB_2 e SiC , na qual pode ser observada a influência da adição do SiC no comportamento da transição supercondutora que, assim como para as amostras com adição apenas de SiC , apresenta uma redução significativa do valor da temperatura crítica. Isso mostra, mais uma vez que há uma possível substituição nos sítios de B por átomos de C, na estrutura cristalina do MgB_2 .

Figura 4.51. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 .

Figura 4.52. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de TaB_2 e SiC .

A Tabela 4.10 também mostra os valores de campo irreversível e comprimento de coerência, para 5 e 20 K, assim como a fração supercondutora. Os valores de H_{irr} diminuem com o aumento da temperatura de tratamento térmico para todas amostras com adição apenas de TaB_2 , porém se mantêm praticamente inalterados para as amostras com

adição simultânea de TaB₂ e SiC. Assim como nas amostras de MgB₂ puras, o aumento na temperatura de tratamento térmico aumenta a fração supercondutora formada após o tratamento térmico. Esse comportamento, mostra que a adição de TaB₂ junto ao processo de preparação não interfere na formação da fase supercondutora. Com isso, pode-se dizer que o aumento na densidade de corrente crítica seria devido às fases distintas da matriz supercondutora espalhada no material, como visto nas imagens em TEM (Figura 4.42).

Tabela 4.10. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB₂ com adição de TaB₂ e TaB₂ + SiC.

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)	H_{irr} (5K) (T)	H_{irr} (20K) (T)	ξ (5K) (nm)	ξ (20K) (nm)	Fração superc.
Ta2-A	36,6	0,6	~11,0	~5,8	5,5	7,5	64%
Ta2-B	37,8	0,6	~8,9	~5,4	6,1	7,8	74%
Ta5-A	36,5	0,4	~10,9	~5,7	5,5	7,6	71%
Ta5-B	37,9	0,4	~9,1	~5,4	6,0	7,8	72%
Ta2SiC-A	35,9	0,7	~11,6	~6,1	5,3	7,3	79%
Ta2SiC-B	37,1	0,7	~11,7	~6,0	5,3	7,4	68%
Ta5SiC-A	35,8	0,9	~12,0	~6,5	5,2	7,1	65%
Ta5SiC-B	37,1	0,5	~11,9	~6,4	5,2	7,2	64%

As caracterizações para as amostras com adição de TaB₂ apontam que o aumento das densidades de corrente crítica em altos campos magnéticos se deve pela substituição atômica dos átomos de Ta nos sítios de Mg, como aponta o espectro Raman. Porém, também pela criação de novos centros de aprisionamento das linhas de fluxo magnético agindo efetivamente no material. As dimensões e a distribuição desses centros de aprisionamento estariam agindo de forma mais efetiva em altos campos magnéticos. Esse material, distinto da matriz supercondutora (supercondutor ou não), contribui para o aumento da densidade de corrente crítica do material, devido à criação de centros de aprisionamento das linhas de fluxo magnético altamente eficientes.

4.1.5. Adição de VB_2

O difratograma da amostra de MgB_2 com adição de 5 %at. de VB_2 , tratada $800^\circ\text{C}/30\text{min}$, pode ser visto na Figura 4.53. A Tabela 4.11 mostra os dados compilados referentes ao refinamento Rietveld para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e SiC , na qual podem ser vistos os valores aproximados de composição de cada fase formada e seus respectivos parâmetros de rede. Novamente é observada a formação da fase MgO para todas as amostras e a formação da fase Mg_2Si para as amostras com adição de SiC . Diferentemente ao que ocorreu com as amostras com adição de ZrB_2 e TaB_2 , as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 não apresentaram diminuição significativa nas composições de MgB_2 , com alteração no perfil de tratamento térmico, o que indica, novamente a imiscibilidade do vanádio no MgB_2 .

Para melhor visualização, os dados dos parâmetros de rede estão apresentados nas Figuras 4.54. Os valores dos parâmetros de rede a e c não sofreram mudanças com a adição de VB_2 , se comparados aos valores para as amostras de MgB_2 puras, enquanto que as amostras com adição simultânea de VB_2 e SiC apresentaram diminuição no valor do parâmetro de rede a , assim como as amostras com adição unicamente de SiC . Novamente, esse comportamento é atribuído à adição de SiC e a uma possível substituição atômica dos átomos de B por átomos de C, provenientes do SiC .

Figura 4.53. Difratograma da amostra de MgB_2 com adição de 5 %at. de VB_2 , tratada $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (V5-B).

Tabela 4.11 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de VB_2

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	c (Å)
V2-A	2,44	MgB_2	83,73	3,0840	3,5211
		VB_2	1,42	2,9943	3,0557
		MgO	14,85	4,2181	-----
V2-B	1,98	MgB_2	83,33	3,0839	3,5208
		VB_2	1,30	2,9954	3,0555
		MgO	15,37	4,2160	-----
V5-A	1,52	MgB_2	79,11	3,0832	3,5211
		VB_2	3,63	2,9926	3,0510
		MgO	17,27	4,2148	-----
V5-B	1,81	MgB_2	80,04	3,0834	3,5205
		VB_2	3,06	2,9949	3,0547
		MgO	16,91	4,2147	-----

Imagens da microestrutura obtidas em MEV usando os modos de detecção de elétrons secundários e retroespalhados das amostras de MgB_2 com adição de VB_2 tratadas termicamente a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $800^\circ\text{C}/30\text{min}$, podem ser vistas nas Figuras 4.55 a 4.58, respectivamente. Pode ser observado uma maior homogeneização da fase MgB_2 e diminuição do volume efetivo de poros, para as amostras tratadas com o perfil de tratamento térmico de $800^\circ\text{C}/30\text{min}$.

Através das imagens utilizando o modo de detecção de elétrons retroespalhados, podem ser vistos, por contraste composicional, pequenos *clusters*, homogeneamente espalhados na matriz supercondutora, os quais foram identificados (pela técnica de EDS) como VB_2 .

Uma análise mais aprofundada desses *clusters* pode ser visto na Figura 4.59, obtida através da análise em alta resolução com MET, na qual o tamanho médio de algumas partículas pode chegar à ordem de 15 nm. As linhas observadas nessas imagens são os planos cristalinos de VB_2 . Não foi possível identificar a localização desses *clusters* na matriz supercondutora (intergrãos ou intragrãos), pois o processo de preparação das amostras amorfizou a matriz supercondutora.

Tabela 4.12 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de $\text{VB}_2 + \text{SiC}$

Amostras	Chi²	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	c (Å)
V2SiC-A	2,69	MgB ₂	77,07	3,0844	3,5216
		VB ₂	0,78	2,9936	3,0576
		SiC	2,66	6,3529	-----
		Mg ₂ Si	0,40	4,3516	-----
		MgO	19,10	4,2189	-----
V2SiC-B	1,79	MgB ₂	52,75	3,0805	3,5262
		VB ₂	0,77	2,9976	3,0581
		SiC	0,09	4,3553	-----
		Mg ₂ Si	3,03	6,3659	-----
		MgO	14,93	4,2216	-----
V5SiC-A	2,39	MgB ₂	64,67	3,0840	3,5222
		VB ₂	3,84	2,9951	3,0538
		SiC	13,04	4,3522	-----
		Mg ₂ Si	2,82	6,3523	-----
		MgO	15,63	4,2198	-----
V5SiC-B	1,94	MgB ₂	63,66	3,0754	3,5202
		VB ₂	2,63	2,9921	3,0528
		SiC	7,14	4,3471	-----
		Mg ₂ Si	4,24	6,3538	-----
		MgO	15,84	4,2148	-----

Figura 4.54. Comparação entre os parâmetros de rede a e c das amostras com adição de VB_2 e SiC , tratados nos distintos perfis de tratamentos térmicos.

Figura 4.55. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de VB_2 , tratada a 600°C/2h.

Figura 4.56. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhado da amostra de MgB_2 com adição de VB_2 , tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.57. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de VB_2 , tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$.

Figura 4.58. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhado da amostra de MgB_2 com adição de VB_2 , tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$.

Figura 4.59. Micrografias de alta resolução obtidas em MET de grãos de VB_2 para uma amostra de MgB_2 com adição simultânea de VB_2 e SiC , tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$.

A Figura 4.60 mostra uma comparação entre as curvas de deslocamento Raman para as amostras com adição de VB_2 , utilizando a polarização perpendicular (xy). Não há alteração significativa no valor do máximo dos picos E_{2g} para as amostras com adição de VB_2 , se comparadas as amostras de MgB_2 pura. Esse comportamento confirma, novamente, que a adição do VB_2 não influencia diretamente na fase MgB_2 . Por outro lado, a Figura 4.61 mostra a curva de deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de VB_2 e SiC , onde pode ser visto um pequeno deslocamento no máximo do pico E_{2g} para a amostra de MgB_2 com adição simultânea de VB_2 e SiC . Esse deslocamento, para mais altas energias, significa uma alteração nos planos de boro da estrutura cristalina do MgB_2 e, consequentemente, mudança no comportamento supercondutor do material, devido à forte interação elétron-fônon, dita como responsável pela supercondutividade do MgB_2 .

Figura 4.60. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 , utilizando a polarização perpendicular (xy).

Figura 4.61. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de VB_2 e SiC , utilizando a polarização perpendicular (xy).

As curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, medidas a 5 K, para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 podem ser vistas na Figura 4.62. O *inset* da figura mostra que para altos campos magnéticos as amostras com adição de VB_2 alcançaram altos valores de densidade de corrente crítica, muito maiores que para as amostras de MgB_2 puro, enquanto que para campos magnéticos abaixo de 8 T esses parâmetros permaneceram praticamente os mesmos que para as amostras de MgB_2 puro. Os maiores valores de densidade de corrente crítica foram alcançados pela amostra com adição de 5%at. de VB_2 e com perfil de tratamento térmico de $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. Por outro lado, a amostra com adição da mesma concentração de VB_2 tratada a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ mostrou uma redução significativa no campo de irreversibilidade magnética e densidade de corrente crítica.

As medidas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as mesmas amostras com adição de VB_2 , medidas na temperatura de 20 K (Figura 4.63), mostraram que houve uma redução dos valores de densidade de corrente crítica para as novas amostras.

Por outro lado, as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, medidas a 5 K (Figura 4.64), para as amostras com adição simultânea de VB_2 e SiC mostram uma melhora sutil nos valores de densidade de corrente crítica alcançados pela amostra de MgB_2 com adição de 2% at. de VB_2 e SiC , tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$,

como pode ser visto no *inset* dessa figura. Essa amostra apresentou um J_c superior aos valores encontrados com as amostras de MgB_2 com adição apenas de SiC. Porém, o mesmo comportamento não é encontrado para amostras medidas a 20 K (Figura 4.65), que obtiveram valores de densidade de corrente crítica inferiores aos das amostras de MgB_2 com adição apenas de SiC.

Figura 4.62. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição VB_2 , medidas a 5 K.

Figura 4.63. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e SiC, medidas a 20 K.

Figura 4.64. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de VB_2 e SiC , medidas a 5 K.

Figura 4.65. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de VB_2 e SiC , medidas a 20 K.

As curvas de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e SiC , podem ser vistas nas Figuras 4.66 e 4.67, respectivamente, em medidas a 5 e 20 K. Os valores

máximos de força de aprisionamento são deslocados para mais baixos campos magnéticos, para as amostras com adição de VB_2 , se comparados às amostras puras, o que indica (segundo o modelo de Dew-Hughes, 1979) que o mecanismo responsável pelo aprisionamento das linhas de fluxo é relacionado principalmente aos defeitos superficiais (essencialmente contornos de grãos). Isso poderia indicar que as fases de VB_2 estariam concentradas nos contornos de grãos do MgB_2 .

Figura 4.66. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 .

Figura 4.67. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de VB_2 e SiC .

Na Figura 4.68 podem ser vistas as curvas em regime de *Field Cooled* (FC) e *Zero Field Cooled* (ZFC) da magnetização DC normalizada em função da temperatura, para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 . Pode ser visto que não houve mudança significativa nos valores de temperatura crítica para as amostras com adição de VB_2 , se comparadas às amostras tratadas termicamente com os mesmos perfis. Por outro lado, a adição simultânea de VB_2 e SiC (Figura 4.69) diminuiu consideravelmente o valor da temperatura crítica do material, se comparado às amostras de MgB_2 puras e também às amostras com adição somente de SiC. Essa diminuição de T_c , mais uma vez, é atribuída à dopagem do material com carbono substitucional na rede cristalina do MgB_2 . Os valores de ΔT_c continuam pequenos para as amostras com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e SiC (Tabela 4.13).

Figura 4.68. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 .

Figura 4.69. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de VB_2 e SiC .

Assim como o aumento na densidade de corrente crítica em altos campos magnético, houve também um aumento nos valores de campo magnético irreversível para as amostras adição de VB_2 e VB_2 juntamente com SiC . Os maiores valores de H_{irr} são para as amostras com tratamento térmico a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. Isso indica que o motivo desse aumento se deve a fases distintas a matriz supercondutora espalhadas no material, devido a adição do VB_2 , que como visto nas imagens em TEM (Figura 4.59) apresentam dimensões nanométricas. Essas dimensões nanométricas de fases distintas à matriz supercondutora pode aumentar efetivamente a densidade de corrente crítica do material, uma vez que sejam comparadas ao valor de comprimento de coerência, devido ao efeito de proximidade que induz supercondutividade também nessas fases normais. Os valores de comprimento de coerência podem ser vistos na Tabela 4.13.

A fração supercondutora praticamente não sofre alteração para essas amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e SiC .

Tabela 4.13. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e $\text{VB}_2 + \text{SiC}$.

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)	H_{irr} (5K) (T)	H_{irr} (20K) (T)	ξ (5K) (nm)	ξ (20K) (nm)	Fração superc.
V2-A	36,5	0,8	~11,6	~5,9	5,3	7,5	63%
V2-B	38,0	0,4	~10,9	~5,4	5,5	7,8	67%
V5-A	36,5	0,9	~11,2	~5,1	5,4	8,0	67%
V5-B	38,0	0,5	~10,5	~5,3	5,6	7,9	62%
V2SiC-A	36,0	1,1	~12,4	~6,4	5,1	7,2	68%
V2SiC-B	36,5	0,7	~8,9	~5,2	6,1	7,9	79%
V5SiC-A	36,0	1,1	~12,5	~6,2	5,1	7,3	64%
V5SiC-B	36,5	1,1	~13,1	~6,2	5,0	7,3	61%

Com todas as análises apresentadas pode-se dizer que a adição do diboreto metálico de VB_2 não teve influência direta na fase supercondutora de MgB_2 , porém sua adição melhorou significativamente as densidades de corrente crítica. Essa melhoria é atribuída à formação de centros de aprisionamento das linhas de fluxo agindo efetivamente no material, devido às dimensões e à distribuição homogênea na matriz de MgB_2 .

Por outro lado, novamente, a adição de SiC junto ao processo de preparação das amostras supercondutoras também induz aumentos nas densidades de corrente crítica essencialmente em altos campos magnéticos, que são atribuídos a uma pequena fração de carbono sendo incorporado à rede cristalina de MgB_2 , na forma de dopagem do material.

4.1.6. Adição de AlB_2

O difratograma e sua simulação para a amostra de MgB_2 com adição de 5% at. de AlB_2 , tratado a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$, podem ser vistos na Figura 4.70. As Tabelas 4.14 e 4.15 mostram a compilação dos resultados encontrados com o refinamento do difratograma feito utilizando-se o método de Rietveld, para as amostras de MgB_2 com adição do diboreto metálico AlB_2 e com adição simultânea de AlB_2 e SiC, respectivamente. Podem ser vistos os valores das fases formadas após o tratamento térmico e suas respectivas composições e parâmetros de rede a e c de cada fase. A fase MgO foi formada em todas as

amostras, como proveniente do processo de preparação. Também pode ser observada a formação da fase Mg_2Si para todas as amostras com adição de SiC.

A Figura 4.71 mostra os valores encontrados para os parâmetros de rede a e c da estrutura cristalina do MgB_2 em função dos distintos perfis de tratamentos térmicos. Pode ser visto que não há alteração significativa nos valores de parâmetros de rede com a adição de AlB_2 , enquanto que nas amostras com adição de SiC o valor do parâmetro de rede c reduziu significativamente. Novamente, pode-se dizer que há uma evidência clara de substituição atômica nos sítios de boro, pelos átomos de carbono.

Figura 4.70. Difratoograma da amostra de MgB_2 com adição de 5 %at. de VB_2 , tratada $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ (V5-B).

Tabela 4.14 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de AlB_2

Amostras	Chi ²	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	c (Å)
Al2-A	2.97	MgB_2	85,14	3,0831	3,5183
		AlB_2	0,29	3,0814	3,1686
		MgO	14,57	4,2170	----
Al2-B	1.76	MgB_2	82,48	3,0839	3,5198
		AlB_2	6,01	3,0598	3,2556
		MgO	11,51	4,2169	----
Al5-A	3.72	MgB_2	79,54	3,0814	3,5139
		AlB_2	1,45	3,0775	3,1736
		MgO	19,01	4,2210	----
Al5-B	2.88	MgB_2	84,15	3,0849	3,5202
		AlB_2	1,09	3,0858	3,2216
		MgO	14,76	4,2189	----

Tabela 4.15 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 + SiC

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	c (Å)
Al2SiC-A	2.08	MgB_2	73,89	3,0849	3,5201
		AlB_2	0,21	3,0142	3,2867
		SiC	11,35	4,3516	----
		Mg_2Si	1,42	6,3507	----
		MgO	13,13	4,2204	----
Al2SiC-B	13.4	MgB_2	64.67	3.0749	3.5181
		AlB_2	0.72	3.0230	3.3023
		SiC	18.88	4.3476	----
		Mg_2Si	3.67	6.3541	----
		MgO	12.06	4.2159	----
Al5SiC-A	3.20	MgB_2	72.92	3.0844	3.5187
		AlB_2	1.24	3.0155	3.2836
		SiC	9.49	4.3525	----
		Mg_2Si	0.71	6.3490	----
		MgO	15.64	4.2169	----
Al5SiC-B	1.98	MgB_2	74,44	3,0806	3,5239
		AlB_2	1,88	3,0315	3,3127
		SiC	7,89	4,3550	----
		Mg_2Si	1,45	6,3642	----
		MgO	14,34	4,2221	----

Figura 4.71. Comparação entre os parâmetros de rede a e c das amostras com adição de AlB_2 e SiC , tratados nos distintos perfis de tratamentos térmicos.

As micrografias das Figuras 4.72 a 4.75 mostram a matriz supercondutora de MgB_2 para as amostras com adição do diboreto metálico de AlB_2 . Não é possível identificar regiões de AlB_2 puras espalhadas na matriz de MgB_2 , assim como foi visto nas amostras com adições de outros diboretos citadas anteriormente. Uma comparação entre as micrografias das amostras tratadas a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ mostra uma maior homogeneização da matriz supercondutora e redução significativa da porosidade do material para a amostra tratada em maior temperatura.

Figura 4.72. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de AlB_2 , tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.73. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de AlB_2 , tratada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.74. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de AlB₂, tratada a 800°C/30min.

Figura 4.75. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB₂ com adição de AlB₂, tratada a 800°C/30min.

As Figuras 4.76 e 4.77 mostram as curvas de deslocamento Raman utilizando a polarização perpendicular, para as amostras com adição de AlB₂ e adição simultânea de AlB₂ e SiC, respectivamente. Pode ser observado um suave deslocamento para baixas energias do pico do fônon E_{2g}, o que significa uma possível substituição dos átomos de Mg por átomos de Al, na estrutura cristalina do MgB₂. Também, nas amostras com adição de SiC, pode ser visto esse deslocamento do pico E_{2g}.

Figura 4.76. Deslocamento Raman para as amostras de MgB₂ com adição de AlB₂, utilizando a polarização perpendicular (xy).

Figura 4.77. Deslocamento Raman para as amostras de MgB₂ com adição simultânea de AlB₂ e SiC, utilizando a polarização perpendicular (xy).

As Figura 4.78 e 4.79 mostram as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB₂ com adição de AlB₂, medidas à temperatura de 5 e 20 K, respectivamente. Pode ser visto que a adição de AlB₂ junto ao processo de preparação das amostras prejudicou as propriedades de transporte do

material, se comparado às amostras de MgB_2 puras, diminuindo os valores de densidade de corrente crítica em toda a faixa de campo magnético medida e em ambas as temperaturas medidas. Também a adição simultânea de AlB_2 e SiC , reduziram significativamente os valores das densidades de corrente crítica, como pode ser visto nas Figuras 4.80 e 4.81.

As Figuras 4.82 e 4.83 mostram as curvas de força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado, para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e SiC , respectivamente. Pode ser visto que os valores das forças de aprisionamento também diminuiram e em toda a faixa de campo magnético medida, se comparadas às amostras de MgB_2 pura.

Figura 4.78. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e SiC , medidas a 5 K.

Figura 4.79. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de AlB_2 e SiC , medidas a 20 K.

Figura 4.80. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de AlB_2 e SiC , medidas a 5 K.

Figura 4.81. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de AlB_2 e SiC , medidas a 20 K.

Figura 4.82. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 .

Figura 4.83. Força de aprisionamento em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de AlB_2 e SiC .

A Figura 4.84 mostra as curvas de magnetização normalizada em função da temperatura, medidas com campo de 30 Oe, nos regimes de *Field Cooled* (FC) e *Zero Field Cooled* (ZFC) para as amostras com adição do diboreto metálico de AlB_2 . Pode ser visto que a adição de AlB_2 junto ao processo de preparação das amostras reduziu significativamente os valores de temperatura crítica para todos os perfis de tratamentos térmicos, se comparados aos valores das amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos. As amostras com adição 5%at. de AlB_2 tiveram seus valores de T_c ainda mais reduzidos. Entretanto, as transições ainda continuam estreitas mesmo com a adição do AlB_2 (Tabela 4.16), mostrando que a fase supercondutora formada é homogênea. Essa mudança de T_c pode significar uma dopagem atômica no MgB_2 , porém influenciando negativamente as propriedades supercondutoras do material.

A Figura 4.75 mostra a comparação entre as curvas de transição supercondutor-normal para as amostras com adição simultânea de AlB_2 e SiC . Novamente pode ser visto uma diminuição acentuada no valor de T_c do material, indicando dopagem com átomos de Al e C simultaneamente, na estrutura cristalina do MgB_2 .

Figura 4.84. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 .

Figura 4.85. Magnetização nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição simultânea de AlB_2 e SiC .

A Tabela 4.16 mostra que os valores de H_{irr} reduziram significativamente com o aumento na temperatura de tratamento térmico assim como a fração supercondutora aumentou. Esse comportamento indica que o Al realmente pode ter sido absorvido pela

cristalina de MgB_2 e, por consequência, suas propriedades supercondutoras foram reduzidas.

Tabela 4.16. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e $\text{AlB}_2 + \text{SiC}$.

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)	H_{irr} (5K) (T)	H_{irr} (20K) (T)	ξ (5K) (nm)	ξ (20K) (nm)	Fração superc.
Al2-A	36,5	0,7	~10,4	~5,4	5,6	7,8	72%
Al2-B	37,6	0,3	~8,5	~4,8	6,2	8,3	77%
Al5-A	35,6	0,9	~10,2	~5,1	5,7	8,0	68%
Al5-B	37,2	0,4	~8,4	~5,2	6,3	7,9	86%
Al2SiC-A	----	----	~10,5	~5,5	5,6	7,7	----
Al2SiC-B	36,7	0,7	~11,4	~5,0	5,4	8,1	70%
Al5SiC-A	35,8	1,0	~10,1	~5,3	5,7	7,8	84%
Al5SiC-B	36,3	0,7	~10,5	~5,4	5,6	7,8	74%

Uma vez apresentadas as caracterizações supercondutoras, cristalográficas, microestruturais e ópticas, pode-se extrair algumas informações relevantes. A adição de AlB_2 ao processo de preparação das amostras alterou significativamente as propriedades supercondutoras do MgB_2 , reduzindo a densidade de corrente crítica e diminuindo a temperatura crítica do material. Essa diferença nas propriedades supercondutoras do MgB_2 pode ser atribuída a uma possível absorção de átomos de Al pela matriz supercondutora, apesar de não ter sido identificadas alterações significativas por difratometria de raios X. O deslocamento Raman revelou uma mudança, ainda que suave, na posição do pico E_{2g} , o que corroboraria com a ideia de alteração na fase MgB_2 , uma vez que a literatura também mostra que a dopagem com átomos de Al no MgB_2 não altera drasticamente a posição do pico E_{2g} no espectro Raman.

4.2. Caracterização das amostras preparadas pelo método *ex-situ*

Também foram preparadas amostras utilizando o método *ex-situ*, porém todo o processo de preparação utilizado no preparo dessas amostras foi distinto das amostras preparadas pelo método *in-situ* (discutido anteriormente). Com essas técnicas espera-se conseguir dopagens ainda mais eficientes, através da adição dos diboretos metálicos e fontes de carbono diversas.

A mistura dos pós foi feita por moagem de alta energia para maior homogeneização dos pós dopantes na matriz supercondutora de MgB_2 . Também foi usado *Hot Isostatic Press* (HIP), para promover tratamentos térmicos em altas temperaturas e altas pressões simultaneamente. Todo o processo de caracterização desse novo material foi feito utilizando-se as mesmas técnicas descritas para as amostras preparadas pelo método *in-situ*.

4.2.1. MgB_2 sem adição de novos elementos

Foram preparadas amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos, que foram utilizadas como padrão de comparação para as novas amostras.

A Figura 4.86 mostra o difratograma e a indexação dos planos cristalinos referentes a cada fase formada após tratamento térmico, para a amostra de MgB_2 puro, tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (Mg-II). A Tabela 4.17 mostra os valores compilados para o refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras de MgB_2 puras, na qual se vê as fases formadas com suas respectivas composições e os parâmetros de rede das fases cristalinas encontradas após os tratamentos térmicos. Pode ser vista a formação da fase MgO para todas as amostras produzidas, enquanto que se observa a formação da fase MgB_4 para a amostra tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Observando os valores dos parâmetros de rede da estrutura cristalina do MgB_2 , pode-se dizer que não houve uma variação considerável e sua estrutura se mantém inalterada com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Figura 4.86. Difratoograma da amostra de MgB_2 puro, tratado a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Tabela 4.17 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 puras

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Mg-I	2,46	MgB_2	82,83	3,0836	3,0836	3,5212
		MgO	17,17	4,2384	4,2384	4,2384
Mg-II	2,04	MgB_2	63,77	3,0835	3,0835	3,5216
		MgB_4	7,49	5,4543	4,3997	7,4745
		MgO	28,74	4,2138	4,2138	4,2138

A Figura 4.87 mostra a microestrutura da amostra de MgB_2 , tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ (Mg-I). Esta imagem foi feita utilizando-se microscopia eletrônica de varredura e detecção no modo de elétrons secundários. Pode ser observado que o tratamento térmico foi suficiente para obter uma amostra aparentemente densa e com boa conectividade entre os grãos. Também pode ser observada a formação da fase de MgO, como sendo uma contaminação nos contornos de grãos, não afetando com isso a qualidade da fase supercondutora formada. A Figura 4.88 é uma micrografia feita para essa mesma amostra, porém utilizando o modo de detecção de elétrons retroespalhados, na qual também pode ser observado por diferença de tonalidades entre claros e escuros, a formação da fase MgO. Uma comparação entre as imagens detectadas por diferentes detectores de elétrons

(secundários e retroespalhados) mostra que a fase MgO é formada como uma pequena nuvem fina ao redor de alguns grãos de MgB_2 .

As Figuras 4.89 e 4.90 mostram a microestrutura da amostra de MgB_2 tratada termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$, utilizando-se microscopia eletrônica de varredura no modo de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente. Pode ser observada uma maior homogeneização da fase supercondutora e redução significativa de porosidade, se comparada à amostra com tratamento térmico de $650^\circ\text{C}/2\text{h}$. Novamente, pode ser observada a formação da fase MgO. A fase MgB_4 , identificada com difratometria de raios X, não pôde ser observada utilizando MEV/EDS.

Figura 4.87. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 sem adição de novos elementos, tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.88. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 sem adição de novos elementos, tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.89. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 sem adição de novos elementos, tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Figura 4.90. Microestrutura adquirida por MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 sem adição de novos elementos, tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

A Figura 4.91 mostra os espectros Raman para as amostras de MgB_2 puro, feitos utilizando-se o sistema de polarização perpendicular (xy). Pode ser visto que a amostra de MgB_2 tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ sofreu uma mudança significativa no formato da sua curva e na posição do pico mais intenso do fônon E_{2g} . Isso significa que o processo de tratamento térmico a temperatura tão alta quanto 1000°C modificou o modo de vibração da rede cristalina do MgB_2 , com alteração na superfície de Fermi deste composto. O forte acoplamento elétron-fônon, dito como responsável pela supercondutividade nesse material

sofre uma alteração que precisa ser melhor compreendida. Essa mudança na superfície de Fermi causaria mudanças significativas nas propriedades supercondutoras do material, que é analisado posteriormente.

Figura 4.91. Deslocamento Raman utilizando polarização perpendicular, para as amostras de MgB_2 puras.

A Figura 4.92 mostra as curvas de magnetização DC normalizada a 5K em função da temperatura, para as amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos, preparadas pelo método *ex-situ* e tratados termicamente a 650°C/2h e 1000°C/24h. A normalização a 5 K foi feita com o intuito de se comparar as larguras de transição supercondutor-normal, para os distintos perfis de tratamento térmico. Os valores da meia largura de transição supercondutor-normal ΔT_c e temperatura crítica pode ser visto na Tabela 4.18. A temperatura crítica de transição supercondutora foi tomada como sendo o ponto de intersecção entre as curvas no regime de *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). Pode ser visto que o T_c das distintas amostras é da ordem de 38,8 K, chegando muito próximo dos valores encontrados para monocristais e filmes finos, 39 K. As curvas de transição supercondutor-normal dessas amostras são largas, indicando que a formação da fase supercondutora não foi homogênea, porém se homogeneiza com o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico.

Figura 4.92. Magnetização DC nos regimes de ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 puras.

Tabela 4.18 – Temperatura crítica e meia largura de transição supercondutor-normal das amostras de MgB_2 puras

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_{cMag} (K)
Mg-I	38,9	12,4
Mg-II	38,7	6,5

A Figura 4.93 mostra as curvas de momento magnético em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 puras tratadas com distintos perfis de tratamentos térmicos. Pode ser visto que a amostra tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ apresentou um comportamento anômalo para um supercondutor, mostrando que o volume supercondutor formado não foi suficiente para criar correntes de blindagem suficientemente altas para superar o campo magnético externo e aprisionar as linhas de fluxo magnético. Ou seja, houve penetração total de campo no regime de descida do campo magnético aplicado, destruindo a supercondutividade do material, devido ao fraco aprisionamento de fluxo no material. Por outro lado, a curva de momento magnético em função do campo magnético aplicado para a amostra tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ apresentou um comportamento típico de um supercondutor, com uma simetria entre as curvas de momento magnético negativo e positivo (subida e descida do campo magnético aplicado, respectivamente). Dessa forma,

pode-se estimar os valores de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, para essas amostras (Figura 4.94).

A Figura 4.94 mostra a densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para a amostra de MgB_2 pura tratadas a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$, medida a 5 e 20 K. Pode ser visto que os valores encontrados para a densidade de corrente crítica são relativamente baixos, mostrando que o processo de preparação dessas amostras foi menos eficiente, se comparado ao método de preparação *in-situ*.

A curva de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para a amostra Mg-I não pôde ser estimada, devido à pequena diferença entre os valores de momento magnético na subida e na descida do campo magnético aplicado ΔM .

Figura 4.93. Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos a 5 e 20 K, para as amostras de MgB_2 puras tratadas a (a) $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ e (b) $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Figura 4.94. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para a amostras de MgB_2 pura, tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

A Tabela 4.19 mostra a compilação dos valores extraídos das medidas magnéticas, na qual podem ser vistos os valores campo magnético irreversível H_{irr} (5 e 20 K), comprimento de coerência ξ (5 e 20 K) e a fração supercondutora das amostras de MgB_2 formada após tratamento térmico. Apesar do alto valor de H_{irr} , pode ser visto que a fração supercondutora é muito pequena para a amostra tratada a 650°C/2h. Isso indica que o processo de moagem em alta energia necessita uma temperatura de tratamento mais elevada para formar a fase supercondutora de MgB_2 .

Tabela 4.19. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos.

Amostras	H_{irr} (5K)	H_{irr} (20K)	ξ (5K)	ξ (20K)	Fração
	(T)	(T)	(nm)	(nm)	supercondutora
Mg-I	7,9	2,5	6,5	11,5	32%
Mg-II	6,4	3,8	7,2	9,3	70%

Uma vez visto os resultados insatisfatórios das medidas magnéticas com relação às propriedades supercondutoras do material, também foram feitas medidas de transporte para avaliar as características supercondutoras desse material. A Figura 4.95 mostra as curvas de resistividade em função da temperatura, para as amostras de MgB_2 puras após os tratamentos térmicos. Através dessas curvas podem ser observadas as transições supercondutor-normal e extraídos os valores de temperatura crítica, largura da transição e os valores de razão de resistividade residual para cada material, como apresentado na Tabela 4.20.

Uma comparação entre os valores de temperatura crítica adquiridos pelas medidas magnéticas e por transporte mostra uma diferença bem grande entre eles. As medidas de transporte mostram que as temperaturas críticas dos materiais são muito menores que as apontadas pelas medidas magnéticas, uma vez que as medidas magnéticas fornecem informações relativas a todas as fases supercondutoras presentes no material (motivo pelo qual se observa uma larga transição supercondutor-normal para essas amostras), enquanto que as medidas de transporte nos fornecem informações sobre o caminho percolativo da corrente no supercondutor. Com isso, observando-se os valores de temperatura crítica e a largura de transição, pode-se dizer que o processo de preparação das amostras e os tratamentos térmicos empregados para as mesmas favoreceram a formação de fases não homogêneas e com baixa conectividade entre os grãos.

Dos valores de RRR pode-se estimar a homogeneidade ou quantidade de defeitos do material. Porém, como neste caso os valores de RRR estão muito próximos de 1 (um), não se pode tirar a informação comparativa desses valores. Então, a estimativa da homogeneidade (limpeza) do material pode ser encontrada dos valores de resistividade próximos às transições supercondutoras, ρ_{40K} . Pode ser visto que há maior concentração de defeitos nos materiais tratados em maiores temperaturas de tratamento térmico em HIP.

Figura 4.95. Resistividade em função da temperatura, para as amostras de MgB_2 puras após tratamentos térmicos.

Tabela 4.20 – Refinamento das amostras de MgB_2 puras

Amostras	$T_{cTransp}$ (K)	$\Delta T_{cTransp}$ (K)	ρ_{40K}	RRR
Mg-I	33,3	2,7	0,0020	1,02
Mg-II	33,2	2,8	0,0065	1,03

4.2.2. Adição de fontes diversas de carbono

Nas Figuras 4.96, 4.97 e 4.98 podem ser vistos os difratogramas para as amostras de MgB_2 com adição de SiC, grafite e nanotubos de carbono (CNT), respectivamente, tratados a 1000°C/24h. A Tabela 4.21 mostra os dados de refinamento Rietveld dos difratogramas das amostras de MgB_2 com adição de fontes de carbono, na qual são

apresentadas as fases formadas após tratamento térmico e suas respectivas composições e parâmetros de rede. Pode ser vista a formação da fase MgO em todas as amostras, devido à alta reatividade do Mg com O. Também pode ser vista a formação da fase MgB₄, para todas as amostras com tratamento térmico a 1000°C/24h e a formação da fase Mg₂Si para a amostra de MgB₂ com adição de SiC, tratada a 1000°C/24h.

Um comportamento que chama a atenção é referente ao parâmetro de rede a das amostras tratadas a 1000°C/24h, com adição de fontes de carbono, que apresentaram valores reduzidos drasticamente, como pode ser visto mais claramente na Figura 4.99. Isso pode ser atribuído à dopagem do material, com átomos de carbono substituindo átomos de boro, na estrutura cristalina do MgB₂, como será discutido posteriormente.

Figura 4.96. Difratoograma da amostra de MgB₂ com adição de 10 %p. de SiC, tratado a 1000°C/24h (SiC-II).

Figura 4.97. Difratoograma da amostra de MgB_2 com adição de 3 %p. de grafite, tratado a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (Graf-II).

Figura 4.98. Difratoograma da amostra de MgB_2 com adição de 3 %p. de CNT, tratado a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (CNT-II).

Tabela 4.21 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de fontes de carbono

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
SiC-I	2,79	MgB_2	77,27	3,0827	3,0827	3,5210
		SiC	10,21	4,3564	4,3564	4,3564
		MgO	12,52	4,3054	4,3054	4,3054
SiC-II	3,36	MgB_2	57,14	3,0687	3,0687	3,5240
		SiC	4,35	4,3536	4,3536	4,3536
		Mg_2Si	0,96	6,3671	6,3671	6,3671
		MgB_4	31,21	5,4643	4,4283	7,4723
		MgO	6,35	4,2165	4,2165	4,2165
Graf-I	3,33	MgB_2	87,06	3,0848	3,0848	3,5232
		MgO	12,94	4,3012	4,3012	4,3012
Graf-II	1,93	MgB_2	68,73	3,0574	3,0574	3,5209
		MgB_4	21,04	5,4476	4,3938	7,4664
		MgO	10,22	4,2115	4,2115	4,2115
CNT-I	2,14	MgB_2	96,05	3,0840	3,0840	3,5216
		MgO	3,95	4,2451	4,2451	4,2451
CNT-II	3,03	MgB_2	81,27	3,0591	3,0591	3,5236
		MgB_4	6,37	5,4299	4,3910	7,4893
		MgO	12,35	4,2157	4,2157	4,2157

As micrografias das Figuras 4.100 e 4.101 mostram uma comparação entre imagens obtidas em MEV, utilizando os modos de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente, para a amostra MgB_2 com adição de SiC tratada termicamente a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$. Uma matriz supercondutora homogênea, aparentemente bastante densa e apresentando pouca porosidade é observada. Também podem ser vistas pequenas partículas de SiC espalhadas aleatoriamente pela matriz de MgB_2 . Comportamento similar aparece nas micrografias feitas a partir da detecção de elétrons secundários e retroespalhados, da amostra de MgB_2 tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (Figuras 4.102 e 4.103, respectivamente). Nas quais são vistas a formação de uma matriz ainda mais densa, com redução significativa na porosidade do material.

Figura 4.99. Comparação entre os parâmetros de rede a e c das amostras com adição de fontes diversas de carbono, tratados nos distintos perfis de tratamentos térmicos.

As Figuras 4.104 a 4.107, mostram micrografias em MEV utilizando os modos de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, para as amostras de MgB_2 com adição de grafite, tratadas a 650°C/2h e 1000°C/24h. Pode ser observado que a maior temperatura de tratamento térmico reduz a porosidade aparente e aumenta a homogeneidade do material. São observadas trincas na matriz da amostra tratada a 1000°C/24h, devido ao aumento da dureza do material, que o deixa mais frágil.

Da mesma forma, as Figuras 4.108 a 4.110, mostram micrografias em MEV utilizando os modos de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, para as amostras de MgB_2 com adição de nanotubos de carbono, tratadas a 650°C/2h e 1000°C/24h. Novamente, observa-se a maior homogeneidade da matriz para a maior temperatura de tratamento térmico. Assim como na análise por difração de raios X, não é possível detectar resquícios de nanotubos de carbono espalhados no material.

Figura 4.100. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de SiC, tratada a 650°C/2h.

Figura 4.101. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB₂ com adição de SiC, tratada a 650°C/2h.

Figura 4.102. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de SiC, tratada a 1000°C/24h.

Figura 4.103. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB₂ com adição de SiC, tratada a 1000°C/24h.

Figura 4.104. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de grafite, tratada a 650°C/2h.

Figura 4.105. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB₂ com adição de grafite, tratada a 650°C/2h.

Figura 4.106. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de grafite, tratada a 1000°C/24h.

Figura 4.107. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB₂ com adição de grafite, tratada a 1000°C/24h.

Figura 4.108. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de nanotubos de carbono, tratada a 650°C/2h.

Figura 4.109. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de nanotubos de carbono, tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.110. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de nanotubos de carbono, tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

As Figuras 4.111, 4.112 e 4.113 mostram os espectros Raman para as amostras com adição de SiC, grafite e CNT, respectivamente, utilizando a configuração de polarização perpendicular.

As amostras com adição de SiC apresentam um deslocamento para maiores energias do pico Raman ativo E_{2g} , para ambos os perfis de tratamento térmico, porém mais acentuado para a amostra com tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$. Esse deslocamento é devido à substituição atômica dos átomos de B por átomos de C, na estrutura cristalina do MgB_2 . A amostra tratada $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ chama a atenção por alguns picos que o diferem das outras amostras. Pode-se dizer que há excitação de fônons da rede nestas frequências de

vibração, e possivelmente há uma alteração na superfície de Fermi, devida ao processo de tratamento térmico em alta pressão.

Por outro lado, a amostra com adição de nanotubos de carbono tratadas a 650°C/2h apresentou uma pequena alteração na forma da curva no pico do fônon E_{2g} . Porém o máximo se manteve próximo ao valor do máximo encontrado para a amostra de MgB_2 puro. Esse comportamento indica, assim como os valores encontrados no refinamento Rietveld, que o carbono proveniente da adição de CNT não alterou de forma significativa a rede cristalina de MgB_2 , para essa amostra. Porém, as amostras de MgB_2 com adição de grafite e CNT tratadas a 1000°C/24h mostraram um deslocamento para mais altas energias no pico do fônon E_{2g} , o que indica uma absorção efetiva dos átomos de carbono pela rede cristalina.

Figura 4.111. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de SiC, utilizando a polarização perpendicular (xy).

Figura 4.112. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de grafite, utilizando a polarização perpendicular (xy).

Figura 4.113. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de nanotubos de carbono, utilizando a polarização perpendicular (xy).

A Figura 4.114 mostra as curvas de magnetização DC normalizadas em função da temperatura, para as amostras com adição de SiC com distintos perfis de tratamento térmico, em comparação à amostra de MgB_2 pura tratada a $1000^\circ/24\text{h}$. Novamente pode ser visto que o perfil de tratamento térmico de $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ promoveu uma amostra cuja largura

de transição supercondutora foi extremamente grande (Tabela 4.22), resultando em um material com propriedades supercondutoras abaixo das encontradas nas amostras preparadas pelo método *in-situ*. Por outro lado, a amostra de MgB_2 com adição de SiC tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ apresentou a largura de transição supercondutor-normal estreita, porém, com temperatura crítica inferior à amostra de MgB_2 pura. Uma largura de transição estreita significa que a fase supercondutora formada é bastante homogênea.

Da mesma forma, a Figura 4.115 mostra as curvas de magnetização DC normalizadas em função da temperatura, para as amostras com adição de grafite. Todas as curvas mostraram larguras de transição supercondutor-normal largas, o que mostra que a adição de grafite ao processo de preparação dessas amostras foi maléfico para as propriedades supercondutoras do material. Pode ser visto também, que o tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ reduziu significativamente a temperatura crítica do material.

As curvas de magnetização DC normalizadas em função da temperatura, para as amostras de MgB_2 com adição de nanotubos de carbono, são apresentadas na Figura 4.116. Assim como nas outras adições, a amostra tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ apresentou grande largura de transição, resultando em um material com propriedades supercondutoras ruins. Porém, a largura de transição para a amostra tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ com adição de CNT é estreita. A temperatura crítica desse material foi reduzida, se comparado às amostras de MgB_2 pura, o que indica que a adição de CNT e o tratamento térmico promoveram, possivelmente, dopagem efetiva no material.

Figura 4.114. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição de SiC.

Figura 4.115. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB₂ com adição de grafite.

Figura 4.116. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB₂ com adição de nanotubos de carbono.

Tabela 4.22. Parâmetros supercondutores extraídos das curvas de magnetização DC versus temperatura das amostras de MgB_2 com adição de fontes de carbono.

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)
SiC-I	38,4	11,9
SiC-II	34,6	0,4
Graf-I	38,2	13
Graf-II	27,5	5,8
CNT-I	38,4	12,9
CNT-II	30,4	0,6

A Figura 4.117 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de SiC tratadas com os distintos perfis de tratamentos térmicos. Novamente, pode ser visto que a amostra tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ apresentou um comportamento anômalo para um supercondutor, mostrando que o volume supercondutor formado é muito pequeno.

Por outro lado, a curva para a amostra tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ mostra um comportamento típico de um supercondutor, com simetria entre as curvas de momento magnético positivo e negativo, com valores altos de magnetização (unidade dada em emu/g). Dessa forma, se pode estimar os valores de densidade de corrente crítica em função do campo magnético para essas amostras (Figura 4.120). Pode ser observado que os valores de magnetização para a amostra tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ estão uma ordem de grandeza maiores do que os valores de momento magnético da amostra tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$, mostrando que o volume supercondutor, para a amostra com temperatura de tratamento mais alta, é maior do que para a amostra tratada em temperatura mais baixa.

Da mesma forma, as Figuras 4.118 e 4.119 mostram as curvas de momento magnético em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de grafite e nanotubos de carbono, respectivamente, tratadas com os distintos perfis de tratamentos térmicos. O perfil de tratamento térmico de $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ apresentou um baixo valor da magnetização, o que indica que o volume supercondutor formado é muito pequeno e a ação de aprisionamento das linhas de fluxo é muito baixa. E novamente, se observa que o tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ foi mais efetivo para o processo de preparação dessas amostras.

Figura 4.117. Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos a 5 e 20 K, para as amostras de MgB_2 com adição de SiC tratadas termicamente a (a) $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ e (b) $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Figura 4.118. Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos a 5 e 20 K, para as amostras de MgB_2 com adição de grafite tratadas termicamente a (a) $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ e (b) $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Figura 4.119. Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos a 5 e 20 K, para as amostras de MgB_2 com adição de nanotubos de carbono tratadas termicamente a (a) $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ e (b) $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Em baixos campos magnéticos, no início da subida da curva de momento magnético em função do campo magnético aplicado, para a amostra com tratamento térmico a 1000°C/24h. Esse comportamento é encontrado em vários trabalhos da literatura, para o supercondutores de MgB_2 (RODRIGUES JR et al., 2008), e é relacionado a *flux jumping* agindo no material, ou seja, a movimentação em avalanche das linhas de fluxo magnético.

Através das curvas de histerese magnética pôde se estimar os valores de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para esses materiais que apresentaram curvas simétricas entre o momento magnético negativo e positivo (ΔM) e utilizando a Equação 3.2. Dessa forma, as Figuras 4.120 e 4.121 mostram as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras com adição de fontes de carbono, medidas a 5 e 20 K, respectivamente. Pode ser visto, nas curvas medidas a 5 K, que os valores de densidade de corrente crítica para as amostras de MgB_2 com adição de SiC e CNT são bem superiores em toda a faixa de campo magnético medida, aos obtidos para as amostras de MgB_2 puras, utilizando o mesmo perfil de tratamento térmico. Isso mostra que a adição de fontes de carbono como, SiC e nanotubos de carbono, foram efetivas na dopagem do material, promovendo amostras homogêneas e com altos valores de J_c e H_{irr} .

Figura 4.120. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de fontes diversas de carbono, medida a 5 K.

Figura 4.121. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de fontes diversas de carbono, medida a 20 K.

A Tabela 4.23 mostra a compilação dos valores extraídos das medidas supercondutoras. A fração supercondutora formada para todas as amostras com tratamento térmico a $650^\circ C/2h$ se mostrou muito baixa, isso indica que o processo de moagem em alta energia necessita temperaturas e tempos de tratamento térmico mais elevados para que se forme um percentual elevado da fase supercondutora no material. Os valores de campo magnético irreversível são altos apenas para as amostras de MgB_2 com adição de SiC e nanotubos de carbono, tratados a $1000^\circ C/24h$, mostrando que a dopagem do material foi efetiva para ambas as amostras.

Tabela 4.23. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 com adição de fontes de carbono.

Amostras	H_{irr} (5K) (T)	H_{irr} (20K) (T)	ξ (5K) (nm)	ξ (20K) (nm)	Fração superc.
SiC-I	8,1	2,8	6,4	10,8	31%
SiC-II	12,4	6,1	5,1	7,3	78%
Graf-I	8,6	3,2	6,2	10,1	14%
Graf-II	8,2	3,0	6,3	10,5	60%
CNT-I	8,6	3,1	6,2	10,3	16%
CNT-II	12,1	4,6	5,2	7,9	76%

4.2.3. Adição de ZrB_2

A Figura 4.122 é o difratograma para a amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 e tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$. A Tabela 4.24 é uma compilação dos dados de refinamento dos difratogramas de raios X, mostrando as fases formadas e suas respectivas composições, assim como os valores dos parâmetros de rede da estrutura cristalina de cada fase. Pode ser visto a formação da fase MgO em todas as amostras, devido a alta reatividade do Mg com O, e a formação da fase MgB_4 para as amostras com tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$. Também foi encontrada a fase Mg_2Si para a amostra com adição de SiC , assim como nas amostras preparadas pelo método *in-situ*.

A Figura 4.123 mostra os valores dos parâmetros de rede a e c da estrutura cristalina, para as amostras com adição de ZrB_2 tratadas com os diferentes perfis de tratamento térmicos. A adição de fontes de carbono e tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ reduz drasticamente o parâmetro de rede a da estrutura cristalina do MgB_2 , indicando uma dopagem do material pela substituição dos átomos de B por átomos de C, na estrutura cristalina do MgB_2 .

Figura 4.122. Difratograma da amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 , tratado a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (Zr-II).

Tabela 4.24 – Refinamento cristalino das amostras de MgB₂ com adição de ZrB₂ e adição simultânea de ZrB₂ e fontes de carbono

Amostras	Chi²	Fases	Composição (%p.)	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
Zr-I	1,32	MgB ₂	80,87	3,0847	3,0847	3,5225
		ZrB ₂	8,41	3,1677	3,1677	3,5294
		MgO	10,71	4,2508	4,2508	4,2508
Zr-II	3,83	MgB ₂	77,62	3,0817	3,0817	3,5259
		ZrB ₂	21,24	3,1690	3,1690	3,5303
		MgB ₄	0,57	5,6912	4,1949	7,5224
		MgO	0,56	4,2326	4,2326	4,2326
ZrSiC_I	4,94	MgB ₂	44,99	3,0683	3,0683	3,5236
		ZrB ₂	13,40	3,1649	3,1649	3,5260
		SiC	2,20	4,3508	4,3508	4,3508
		Mg ₂ Si	2,98	6,3551	6,3551	6,3551
		MgB ₄	29,50	5,4643	4,4283	7,4723
		MgO	6,92	4,2176	4,2176	4,2176
ZrGraf-II	2,01	MgB ₂	64,89	3,0639	3,0639	3,5254
		ZrB ₂	19,97	3,1674	3,1674	3,5299
		MgB ₄	6,45	5,6815	4,2039	7,5367
		MgO	8,69	4,2205	4,2205	4,2205
ZrCNT-II	2,82	MgB ₂	61,21	3,0599	3,0599	3,5228
		ZrB ₂	25,20	3,1669	3,1669	3,5285
		MgB ₄	4,20	5,6866	4,2137	7,5739
		MgO	9,38	4,2138	4,2138	4,2138

Figura 4.123. Comparação entre os parâmetros de rede *a* e *c* das amostras com adição de ZrB_2 e fontes distintas de carbono, tratados nos distintos perfis de tratamentos térmicos.

As Figuras 4.124 a 4.127 mostram micrografias de MEV utilizando os modos de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 tratadas termicamente a 650°C/2h e 1000°C/24h. É observado uma melhora da homogeneidade e diminuição significativa da porosidade da matriz de MgB_2 , com o aumento da temperatura de tratamento térmico. As micrografias obtidas por detecção de elétrons retroespalhados mostram, por contraste composicional, uma distribuição aleatória de pequenas partículas de ZrB_2 . Essas partículas parecem diminuir em tamanho e aumentar em número com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Essas partículas podem ser vistas em maior detalhe na micrografia da Figura 4.128, feita em MET. São vistas algumas partículas de ZrB_2 que se espalham no material aleatoriamente, cuja dimensão varia muito entre partículas, mas na média com tamanhos da ordem de 1,5 μm .

Figura 4.124. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de ZrB₂, tratada a 650°C/2h.

Figura 4.125. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhado da amostra de MgB₂ com adição de ZrB₂, tratada a 650°C/2h.

Figura 4.126. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de ZrB₂, tratada a 1000°C/24h.

Figura 4.127. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 , tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Figura 4.128. Micrografia obtida em MET de grãos de ZrB_2 para uma amostra de MgB_2 com adição de ZrB_2 , tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

A Figura 4.129 mostra os espectros Raman para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 e adição simultânea de ZrB_2 e fontes de carbono. Os máximos de intensidade do deslocamento Raman foram deslocados para mais altas energias para todas as amostras, se comparadas às amostras de MgB_2 puras. Esse deslocamento no pico do fônon E_{2g} mostra uma mudança na estrutura cristalina do MgB_2 , sendo explicadas pela substituição dos átomos de Mg por átomos de Zr, e substituição dos átomos de B por átomos de carbono, simultaneamente, em amostras com adição simultânea de ZrB_2 e fontes de carbono.

Esse deslocamento do pico E_{2g} pode significar uma alteração na estrutura de banda do MgB_2 . Porém, há necessidade de um estudo direcionado para se conhecer a forma da superfície de Fermi para essas amostras, que não será endereçado no presente trabalho.

Figura 4.129. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 e adição simultânea de ZrB_2 e fontes distintas de carbono, utilizando a polarização perpendicular (xy).

A Figura 4.130 mostra as curvas de magnetização DC normalizadas em função da temperatura, para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 e adição simultânea de ZrB_2 e fontes diversas de carbono. A adição desses novos elementos diminui a temperatura crítica de transição do supercondutor para todas as amostras, em especial para as amostras com adição de fontes de carbono, o que indica que a adição desses novos elementos estão influenciando as propriedades intrínsecas do supercondutor de MgB_2 .

A largura de transição indica, de forma qualitativa (Tabela 4.25), a homogeneidade da fase supercondutora formada. Pode ser visto que as larguras de transição supercondutor-normal para as amostras Zr-II e ZrGraf-II são estreitas, indicando uma boa homogeneidade da fase supercondutora formada.

Figura 4.130. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição ZrB_2 e adição simultânea de ZrB_2 e fontes carbono.

Tabela 4.25. Parâmetros supercondutores extraídos das curvas de magnetização DC versus temperatura das amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 .

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)
Zr-I	36,4	10,1
Zr-II	37,8	0,3
ZrSiC-II	35,1	7,5
ZrGraf-II	30,2	0,6
ZrCNT-II	27,2	6,0

A Figura 4.131 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para as amostras com adição de ZrB_2 e adição simultânea de ZrB_2 e fontes de carbono, tratadas com distintos perfis de tratamento térmico. Novamente, o perfil de tratamento térmico de $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ forma amostras com um pequeno volume supercondutor. Da mesma forma pode ser visto que as amostras ZrSiC-II e ZrCNT-II apresentam baixos valores de magnetização, o que indica novamente a formação de um volume supercondutor pequeno. Com isso, a diferença ΔM , entre a magnetização no regime de subida e descida de campo magnético aplicado, será pequena, indicando que os valores de densidades de corrente crítica também baixos (como indicado nas Figuras 4.119 e 4.120). Isso indica que o tratamento térmico de $800^\circ\text{C}/1\text{h}$, para a amostra Zr-II, não foi suficiente para formar um

grande volume da fase supercondutora de MgB_2 , enquanto que para as amostras ZrSiC-III e ZrCNT-III pode-se dizer que a adição de SiC e CNT foram maléficas para a formação da fase supercondutora.

Por outro lado, pode ser visto que as curvas de momento magnético em função do campo magnético aplicado para as amostras Zr-II e ZrGraf-II, tratadas a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$, apresentaram altos valores de momento magnético e, consequentemente, um valor de ΔM também alto. Isso indica que a densidade de corrente crítica dessas amostras é alta (como pode ser visto nas Figuras 4.132 e 4.133), que pode ser atribuída ao grande volume supercondutor formado.

As Figuras 4.132 e 4.133 mostram as curvas de densidade corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras com adição de ZrB_2 , medidas a 5 e 20 K, respectivamente. Como indicado pelas curvas da Figura 4.131, pode ser visto que os maiores valores de densidade de corrente crítica foram alcançados pelas amostras com formação do maior volume supercondutor, amostras Zr-II e ZrGraf-II. A adição de ZrB_2 mostra um aumento significativo nos valores de densidade de corrente crítica em baixos campos magnéticos, enquanto que a amostra com adição de grafite mostra um aumento na densidade de corrente crítica em altos campos, que seria atribuído à adição de carbono interferindo na estrutura cristalina do MgB_2 .

Figura 4.131. Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos a 5 e 20 K, para as amostras (a) Zr-I, (b) Zr-II, (c) ZrSiC-II, (d) ZrGraf-II e (e) ZrCNT-II.

Figura 4.132. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 e adição simultânea de ZrB_2 de fontes diversas de carbono, medidas a 5 K.

Figura 4.133. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 e adição simultânea de ZrB_2 de fontes diversas de carbono, medidas a 20 K.

A Tabela 4.26 mostra uma baixa fração supercondutora formada após os tratamentos térmicos para todas as amostras. Esse comportamento seria mais uma evidência da dopagem com Zr na rede cristalina do MgB_2 , porém essa fase formada entre o MgB_2 juntamente com átomos de Zr não seria uma fase supercondutora e estaria, então, sendo criados defeitos internos a fase supercondutora. Defeitos na estrutura cristalina têm dimensões da ordem das distâncias interatômicas, próxima aos valores do comprimento de coerência ξ do material, o que levaria a formação de centros de aprisionamento altamente eficiente, pois essas regiões podem se tornar supercondutoras por efeito de proximidade.

Tabela 4.26. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 com adição de fontes de carbono.

Amostras	H_{irr} (5K)	H_{irr} (20K)	ξ (5K)	ξ (20K)	Fração
	(T)	(T)	(nm)	(nm)	superc.
Zr-I	9,1	3,5	6,0	9,7	55%
Zr-II	10,9	6,1	5,5	7,3	61%
ZrSiC-II	10,1	6,1	5,7	7,3	60%
ZrGraf-II	12,0	4,9	5,2	8,2	61%
ZrCNT-II	9,6	2,6	5,8	11,2	66%

4.2.4. Adição de TaB_2

O difratograma da amostra de MgB_2 com adição de TaB_2 , tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ pode ser observado na Figura 4.134. A Tabela 4.27 mostra os dados do refinamento cristalino de raios X, para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 e adição simultânea de TaB_2 e fontes de carbono. Pode ser visto, novamente, a formação da MgO para todas as amostras e a formação de MgB_4 para as amostras com tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$. Os valores dos parâmetros de rede a e c do MgB_2 podem ser visto na Figura 4.135, comparando todas as amostras. É observado que as amostras com adição de fontes de carbono e tratadas termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ apresentaram uma redução significativa no valor do parâmetro de rede a , como consequência da dopagem química do material.

Figura 4.134. Difratoograma da amostra de MgB_2 com adição de TaB_2 , tratado a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (Ta-II).

Figura 4.135. Comparação entre os parâmetros de rede a e c das amostras com adição de TaB_2 e adição simultânea de TaB_2 e fontes distintas de carbono, tratadas nos distintos perfis de tratamentos térmicos.

Tabela 4.27 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 e adição simultânea de TaB_2 e fontes de carbono

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Ta-I	4,00	MgB_2	50,00	3,0835	3,0835	3,5236
		TaB_2	48,64	3,0953	3,0953	3,2310
		MgO	1,36	4,2287	4,2287	4,2287
Ta-II	5,19	MgB_2	36,57	3,0805	3,0805	3,5228
		TaB_2	30,78	3,0907	3,0907	3,2394
		MgB_4	32,65	5,4643	4,4283	7,4723
		MgO	0,00	4,2199	4,2199	4,2199
TaSiC-II	5,27	MgB_2	35,24	3,0700	3,0700	3,5260
		TaB_2	34,52	3,0894	3,0894	3,2455
		SiC	2,49	4,3525	4,3525	4,3525
		MgB_4	22,91	5,4643	4,4283	7,4723
		MgO	4,85	4,2159	4,2159	4,2159
TaGraf-II	4,14	MgB_2	33,14	3,0609	3,0609	3,5219
		TaB_2	41,60	3,0893	3,0893	3,2482
		MgB_4	20,65	5,4510	4,3970	7,4690
		MgO	4,61	4,2163	4,2163	4,2163
TaCNT-II	6,84	MgB_2	30,09	3,0706	3,0706	3,5329
		TaB_2	44,23	3,0953	3,0953	3,2633
		MgB_4	18,25	5,4649	4,4150	7,4979
		MgO	7,43	4,2257	4,2257	4,2257

As Figuras 4.136 e 4.137 mostram micrografias obtidas em MEV utilizando os modos de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, para a amostra de MgB_2 com adição de TaB_2 tratada termicamente a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$, respectivamente. É observada uma matriz bastante homogênea e sem porosidade. As micrografias obtidas por detecção de elétrons retroespalhados mostram, por contraste composicional, uma distribuição aleatória de pequenas partículas de TaB_2 . Essas partículas podem ser vistas em maior detalhe na micrografia da Figura 4.138(a), feita em MET. São vistas algumas partículas de TaB_2 que se espalham no material aleatoriamente, cuja dimensão varia muito entre partículas, mas

em média com tamanho da ordem de 50 nm. A micrografia da Figura 4.138(b) é uma imagem de MET em alta resolução de um aglomerado de partículas de TaB_2 , que podem ser identificados pelas diferenças de orientações cristalográficas. Pelas dimensões, estas partículas de TaB_2 podem ser bons centros de aprisionamento das linhas de fluxo magnético agindo no material.

Figura 4.136. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de TaB_2 , tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.137. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de TaB_2 , tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.138. Micrografias obtidas em MET de grãos de TaB₂ para uma amostra de MgB₂ com adição de TaB₂, tratada a 650°C/2h. (a) Imagem em MET e (b) imagem em MET de alta resolução.

A Figura 4.139 mostra a curva de deslocamento Raman, na qual pode ser visto o fônon E_{2g} do MgB₂, dito como responsável pela supercondutividade nesse material devido ao forte acoplamento elétron-fônon criado entre a banda σ e a rede de Mg. Pode ser visto que há um deslocamento do máximo do fônon E_{2g} para mais altas energias para todas as amostras. Esse deslocamento pode ser devido a uma substituição atômica, no sítio de Mg por átomos de Ta. E o deslocamento para mais altas frequências são devido a dopagem com átomos de C, na estrutura cristalina do MgB₂. Ainda é observado, nas amostras com adição de fontes de carbono, alguns picos na curva do fônon E_{2g} que modificam a superfície de Fermi do MgB₂.

A Figura 4.140 mostra as curvas de magnetização DC normalizadas em função da temperatura para as amostras de MgB₂ com adição de TaB₂ e adição simultânea de TaB₂ e fontes de carbono, tratadas em diferentes perfis de tratamento térmico. Somente a amostra com adição simultânea de TaB₂ e SiC apresentou uma transição supercondutora estreita (Tabela 4.28), o que mostra uma boa homogeneidade da fase supercondutora de MgB₂. As temperaturas críticas de transição supercondutor-normal reduziram significativamente, se comparadas às amostras de MgB₂ puras. Porém, a amostra com adição somente de TaB₂ manteve o valor de T_c próximo ao T_c da amostra de MgB₂ pura.

Figura 4.139. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 e adição simultânea de TaB_2 e fontes distintas de carbono, utilizando a polarização perpendicular (xy).

Figura 4.140. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição TaB_2 e adição simultânea de TaB_2 e fontes de carbono.

Tabela 4.28. Parâmetros supercondutores extraídos das curvas de magnetização DC versus temperatura das amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 .

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)
Ta-I	36,4	9,5
TaSiC-II	34,2	0,4
TaGraf-II	26,6	7,9
TaCNT-II	26,4	7,8

As curvas de histerese medidas a 5 e 20 K podem ser vistas na Figura 4.141, para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 e adição simultânea de TaB_2 e fontes de carbono. Novamente, os tratamentos térmicos em baixas temperaturas levam à formação de um pequeno volume supercondutor. Enquanto que a amostra TaSiC-II (1000°C/24h) mostra altos valores de magnetização e ΔM , o que aponta para um altos valores de densidade de corrente crítica (como pode ser visto na Figura 4.142). Os baixos valores de magnetização para as amostras TaGraf-II e TaCNT-II são atribuídos à formação de um baixo volume supercondutor e à baixa capacidade de aprisionamento das linhas de fluxo do material.

Figura 4.141. Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos a 5 e 20 K, para as amostras (a) Ta-I, (b) TaSiC-II, (c) TaGraf-II e (d) TaCNT-II.

A Figura 4.142 mostra as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 e adição simultânea de TaB_2 e fontes de carbono. Assim como observado nas curvas de histerese magnética, a amostra com maior volume supercondutor apresentou os maiores valores de densidade de corrente crítica. A curva para a amostra TaSiC-II é similar em comportamento e intensidade à da amostra SiC-II, o que mostra que a adição de TaB_2 não influencia na fase supercondutora e no transporte de corrente dessas amostras.

Figura 4.142. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 e adição simultânea de TaB_2 e fontes diversas de carbono, medidas a 5 K.

A Tabela 4.29 mostra a compilação dos valores extraídos das medidas supercondutoras, na qual podem ser vistos uma baixa fração supercondutora para essas amostras explicando os baixos valores de densidade de corrente crítica alcançados por essas amostras. Assim como um alto valor de densidade de corrente crítica, a amostra TaSiC-II apresentou alto valor de campo irreversível e uma grande fração supercondutora.

Tabela 4.29. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB_2 com adição de fontes de carbono.

Amostras	H_{irr} (5K)	H_{irr} (20K)	ξ (5K)	ξ (20K)	Fração
	(T)	(T)	(nm)	(nm)	superc.
Ta-I	7,9	2,9	6,4	10,6	59%
TaSiC-II	12,7	----	5,1	----	74%
TaGraf-II	7,9	1,6	6,5	14,3	47%
TaCNT-II	9,4	1,5	5,9	14,8	51%

4.2.5. Adição de VB_2

A Figura 4.143 mostra o difratograma da amostra V-II e a indexação de seus planos cristalográficos. A Tabela 4.30 mostra os dados do refinamento cristalino de raios X para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes de carbono. Pode ser visto, novamente, a formação da MgO em todas as amostras e formação de MgB_4 nas amostras com tratamento térmico a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$. Os valores dos parâmetros de rede a e c do MgB_2 podem ser vistos na Figura 4.144, comparando-se todas as amostras. É visto que as amostras com adição de fontes de carbono e tratadas termicamente a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ apresentaram redução significativa no valor do parâmetro de rede a , como consequência da dopagem do material. A adição de somente VB_2 não alterou os valores dos parâmetros de rede da fase MgB_2 .

Figura 4.143. Difratoograma da amostra de MgB_2 com adição de VB_2 , tratado a $1000^{\circ}\text{C}/24\text{h}$ (V-II).

Figura 4.144. Comparação entre os parâmetros de rede a e c das amostras com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes distintas de carbono, tratados nos distintos perfis de tratamentos térmicos.

Tabela 4.30 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes de carbono

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
V-I	2,19	MgB_2	77,56	3,0823	3,0823	3,5212
		VB_2	4,35	2,9936	2,9936	3,0543
		MgO	18,10	4,2400	4,2400	4,2400
V-II	1,64	MgB_2	66,30	3,0832	3,0832	3,5253
		VB_2	3,79	2,9982	2,9982	3,0579
		MgB_4	17,85	5,4473	4,3974	7,4897
		MgO	12,07	4,2199	4,2199	4,2199
VSic_II	4,82	MgB_2	65,01	3,0687	3,0687	3,5243
		VB_2	8,31	2,9916	2,9916	3,0522
		SiC	13,87	4,3508	4,3508	4,3508
		Mg_2Si	0,25	6,3551	6,3551	6,3551
		MgB_4	0,00	5,4643	4,4283	7,4723
		MgO	12,57	4,2176	4,2176	4,2176
VGraf-II	2,27	MgB_2	64,95	3,0572	3,0572	3,5244
		VB_2	4,18	2,9924	2,9924	3,0576
		MgB_4	13,37	5,4372	4,3925	7,4834
		MgO	17,50	4,2160	4,2160	4,2160
VCNT-II	2,71	MgB_2	66,49	3,0513	3,0513	3,5178
		VB_2	3,12	2,9866	2,9866	3,0508
		MgB_4	13,75	5,4290	4,3836	7,4667
		MgO	16,64	4,2065	4,2065	4,2065

As Figuras 4.145 a 4.148 mostram micrografias em MEV utilizando os modos de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 tratadas termicamente a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$, respectivamente. É observado que a matriz de MgB_2 é bastante homogênea e sem porosidade, para ambas as temperaturas de tratamento térmico. As micrografias foram obtidas por detecção de elétrons retroespalhados, as quais mostram uma distribuição aleatória de pequenas partículas de VB_2 , que tendem a se aglomerar com o aumento da temperatura e o tempo de tratamento

térmico. Essas partículas podem ser observadas com maiores detalhes na micrografia da Figura 4.149, feita em MET utilizando o modo de alta resolução, para a amostra de MgB_2 com adição de VB_2 e tratada termicamente a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$. São vistas algumas partículas de VB_2 que se espalham no material aleatoriamente, cujas dimensões são muito pequenas, da ordem de 5 nm. Essas dimensões das partículas de VB_2 podem ser bons centros de aprisionamento das linhas de fluxo magnético agindo no material, o que explicaria um aumento da capacidade de transporte do material, uma vez que essas partículas são da ordem do comprimento de coerência do material (como mostrado na Tabela 4.32).

Figura 4.145. Microestrutura obtidas em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de VB_2 , tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.146. Microestrutura obtidas em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de VB_2 , tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.147. Microestrutura obtidas em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB₂ com adição de VB₂, tratada a 1000°C/24h.

Figura 4.148. Microestrutura obtidas em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB₂ com adição de VB₂, tratada a 1000°C/24h.

Figura 4.149. Micrografia em alta resolução feita em MET de um grão de VB₂ para uma amostra de MgB₂ com adição de VB₂, tratada a 650°C/2h.

A Figura 4.150 mostra as curvas de deslocamento Raman, para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes de carbono. Pode ser visto que há um deslocamento do máximo do fônon E_{2g} para mais altas energias para todas as amostras com tratamento térmico de $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$. A amostra com tratamento térmico a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ teve seu máximo próximo ao valor encontrado para a amostra de MgB_2 pura. Isso significa que a excitação do fônon E_{2g} está intimamente ligada ao perfil de tratamento térmico. E, novamente, foi visto um deslocamento do máximo de intensidade para mais altas energias, atribuído à dopagem com carbono para as amostras com adição de carbono no processo de preparação.

Figura 4.150. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes distintas de carbono, utilizando a polarização perpendicular (xy).

A Figura 4.151 mostra as curvas de magnetização DC normalizadas em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes de carbono, tratadas em diferentes perfis de tratamento térmico. Pode ser visto que somente a amostra com tratamento térmico a baixa temperatura, $650^\circ\text{C}/2\text{h}$, apresentou uma largura de transição grande. Todas as outras amostras apresentaram larguras de transição supercondutor-normal estreitas (Tabela 4.31), o que mostra uma boa homogeneidade da fase supercondutora de MgB_2 . O motivo para essa redução de T_c pode ser atribuído, novamente, à dopagem do MgB_2 com átomos de carbono.

Pode ser visto que as temperaturas críticas de transição supercondutor-normal para as amostras com adição de fontes de carbono foram reduzidas significativamente, se comparadas às amostras de MgB_2 puras. Porém, a amostra com adição somente de VB_2 manteve o valor de T_c próximo ao T_c da amostra de MgB_2 pura.

Figura 4.151. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes carbono.

Tabela 4.31. Parâmetros supercondutores extraídos das curvas de magnetização DC versus temperatura das amostras de MgB_2 com adição de VB_2 .

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)
V-I	38,2	13,4
V-II	37,4	0,7
VSiC-II	33,5	1,2
VGraf-II	26,8	1,2
VCNT-II	26,8	1,4

As curvas de histerese magnéticas medidas a 5 e 20 K podem ser vistas na Figura 4.152, para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes de carbono. Novamente, pode ser visto que os tratamentos térmicos em baixas temperaturas levam à formação de um pequeno volume supercondutor, caracterizado pelo valor de magnetização. As amostras VGraf-II e VCNT-II também apresentaram valores de

magnetização baixos, o que indica que, apesar da simetria das curvas, o volume supercondutor formado é pequeno. Por outro lado, as amostras de V-II e VSiC-II mostraram altos valores de magnetização e ΔM , o que aponta para uma alta capacidade de transporte de corrente (como pode ser visto nas Figuras 4.153 e 4.154).

As Figuras 4.153 e 4.154 mostram as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes de carbono, medidas a 5 e 20 K, respectivamente. Pode ser visto que, assim como apontado nas curvas de histerese magnética, a amostra com maior volume supercondutor apresentou os maiores valores de densidade de corrente crítica. Os valores de densidade de corrente crítica aumentaram significativamente, se comparados aos valores de J_c das amostras de MgB_2 puro. Porém os valores de J_c para as amostras com adição de V não superaram os valores encontrados nas amostras de MgB_2 somente com adição de SiC e CNT, em altos campos magnéticos. Pode ser visto que a adição de diboreto vanádio melhoram os valores de densidade de corrente crítica do material em baixos campos magnéticos, medidos a 5 e 20 K.

Figura 4.152. Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos a 5 e 20 K, para as amostras (a) V-I, (b) V-II, (c) VSiC-II, (d) VGraf-II e (e) VCNT-II.

Figura 4.153. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes diversas de carbono, medidas a 5 K.

Figura 4.154. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 e adição simultânea de VB_2 e fontes diversas de carbono, medidas a 20 K.

Na Tabela 4.32 pode ser visto que a baixíssima fração supercondutora para a amostra V-I, o que explica a largura de transição supercondutor-normal ser extremamente grande. Porém, para as amostras tratadas a 1000°C/24h apresentaram uma fração supercondutora relativamente alta, se comparada a amostra de MgB₂ sem adição de novos elementos. Por outro lado, os valores de campo irreversível a 20 K são muito baixos. Isso significa que as dimensões dos centros de aprisionamento são mais efetivos para baixos campos magnéticos e 20 K, devido aos altos valores de comprimento de coerência a 20K.

Tabela 4.32. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB₂ com adição de fontes de carbono.

Amostras	H_{irr} (5K)	H_{irr} (20K)	ξ (5K)	ξ (20K)	Fração superc.
	(T)	(T)	(nm)	(nm)	
V-I	7,9	2,9	6,4	10,6	12%
V-II	7,8	4,2	6,5	8,8	75%
VSic-II	8,7	4,1	6,1	9,0	65%
VGraf-II	8,5	2,4	6,2	11,7	72%
VCNT-II	8,9	2,7	6,1	11,0	67%

4.2.6. Adição de AlB₂

O difratograma da amostra de MgB₂ com adição de AlB₂, tratada a 1000°C/24h pode ser visto na Figura 4.155. A Tabela 4.33 mostra os dados do refinamento de raios X, para as amostras de MgB₂ com adição de AlB₂ e adição simultânea de AlB₂ e fontes de carbono. Pode ser visto, novamente, a formação da MgO para todas as amostras e de MgB₄ para as amostras com tratamento térmico a 1000°C/24h. Os valores de parâmetros de rede a e c do MgB₂ podem ser visto na Figura 4.156, comparando-se todas as amostras. As amostras com adição de fontes de carbono e tratadas termicamente a 1000°C/24h apresentaram reduções significativas nos valores dos parâmetros de rede a , como consequência da dopagem do material. A adição de AlB₂ também reduziu os valores dos parâmetros de rede a e c da estrutura cristalina do MgB₂, o que indicaria uma dopagem do material com Al substituindo o Mg na rede cristalina. Esta explicação está coerente com a diminuição da concentração encontrada da fase AlB₂.

Figura 4.155. Difratoograma da amostra de MgB_2 com adição de AlB_2 , tratado a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ (Al-II).

Figura 4.156. Comparação entre os parâmetros de rede a e c das amostras com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes distintas de carbono, tratados nos distintos perfis de tratamentos térmicos.

Tabela 4.33 – Refinamento cristalino das amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes de carbono

Amostras	χ^2	Fases	Composição (%p.)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Al-I	1,26	MgB_2	87,78	3,0823	3,0823	3,5197
		AlB_2	2,08	3,0163	3,0163	3,2989
		MgO	10,14	4,2363	4,2363	4,2363
Al-III	3,94	MgB_2	85,75	3,0711	3,0711	3,5126
		AlB_2	1,13	3,0094	3,0094	3,1878
		MgB_4	2,25	5,6943	4,1990	7,5249
		MgO	10,87	4,2059	4,2059	4,2059
AlSiC_III	2,46	MgB_2	42,70	3,0704	3,0704	3,5236
		AlB_2	0,19	3,0050	3,0050	3,2570
		SiC	1,99	4,3602	4,3602	4,3602
		MgB_4	50,38	5,4643	4,4283	7,4723
		MgO	4,74	4,2175	4,2175	4,2175
AlGraf-III	2,36	MgB_2	63,78	3,0679	3,0679	3,5207
		AlB_2	0,38	3,0071	3,0071	3,2663
		MgB_4	9,90	5,6896	4,2380	7,5775
		MgO	25,94	4,2260	4,2260	4,2260
AlCNT-III	3,27	MgB_2	74,78	3,0571	3,0571	3,5099
		AlB_2	0,26	3,0029	3,0029	3,2577
		MgB_4	7,84	5,6709	4,1972	7,5740
		MgO	17,12	4,2088	4,2088	4,2088

As Figuras 4.157 a 4.160 mostram micrografias em MEV utilizando os modos de detecção de elétrons secundários e retroespalhados, para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 tratadas termicamente a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$, respectivamente. Novamente, é observado que a matriz de MgB_2 é bastante homogênea e sem porosidade, para ambas as temperaturas de tratamento térmico. Devido ao número atômico do Al (13) ser muito próximo ao do Mg (12), não é possível identificar a fase AlB_2 na matriz supercondutora, utilizando a técnica de microscopia eletrônica.

Figura 4.157. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de AlB_2 , tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.158. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de AlB_2 , tratada a $650^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.159. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons secundários da amostra de MgB_2 com adição de AlB_2 , tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Figura 4.160. Microestrutura obtida em MEV usando o modo de detecção de elétrons retroespalhados da amostra de MgB_2 com adição de AlB_2 , tratada a $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$.

A Figura 4.161 mostra as curvas de deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes de carbono. Há um deslocamento do máximo do fônon E_{2g} para mais altas energias para todas as amostras, inclusive para as amostras com adição apenas de AlB_2 , corroborando com a explicação de dopagem do material, no qual os átomos de Al estaria substituindo os átomos de Mg, na estrutura cristalina do MgB_2 .

Figura 4.161. Deslocamento Raman para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes distintas de carbono, utilizando a polarização perpendicular (xy).

A Figura 4.162 mostra as curvas de magnetização DC normalizadas em função da temperatura para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes de carbono, tratadas em diferentes perfis de tratamento térmico. As amostras Al-II e AlSiC-II apresentaram larguras de transição estreitas (Tabela 4.33), mostrando a boa homogeneidade da fase supercondutora no material. As outras amostras apresentaram larguras de transição supercondutor-normal largas, o que indica que o material formado não apresenta a fase MgB_2 homogênea ao longo de todo o material. As amostras com adição de fontes de carbono apresentaram uma redução significativa nos valores de T_c se comparados às amostras de MgB_2 puras. Novamente, esse comportamento pode ser atribuído à dopagem do MgB_2 com átomos de carbono.

Figura 4.162. Magnetização DC nos modos ZFC e FC, medidas a 30 Oe, para as amostras de MgB_2 com adição AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes de carbono.

Tabela 4.33. Parâmetros supercondutores extraídos das curvas de magnetização DC versus temperatura das amostras de MgB_2 com adição de VB_2 .

Amostras	T_{cMag} (K)	ΔT_c (K)
Al-I	38,7	11,5
Al-II	37,7	0,3
AlSiC-II	33,7	0,7
AlGraf-II	21,5	6,4
AlCNT-II	25,0	5,0

As curvas de histerese magnética medidas a 5 e 20 K podem ser vistas na Figura 4.163, para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes de carbono. O tratamento térmico em baixa temperatura e as amostras AlGraf-II e AlCNT-II levaram à formação de pequenos volumes supercondutores, apresentando baixos valores de magnetização. As amostras Al-II e AlSiC-II apresentaram altos valores de magnetização, mostrando a formação de grandes volumes supercondutores, o que aponta para uma alta capacidade no transporte de corrente (como pode ser visto nas Figuras 4.164 e 4.165), devido ao alto valor de ΔM .

As Figuras 4.164 e 4.165 mostram as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes de carbono, medidas nas temperaturas de 5 e 20 K, respectivamente. Assim como apontado nas curvas de histerese magnética, as amostras com os maiores volumes supercondutores apresentaram os maiores valores de densidade de corrente crítica. Os valores de densidade de corrente crítica aumentaram significativamente, se comparados aos valores de J_c das amostras de MgB_2 puro, em ambas as temperaturas de medidas. A amostra Al-II alcançou os maiores valores de densidade de corrente crítica em baixos campos magnéticos, devido a dopagem do MgB_2 .

Figura 4.163. Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos a 5 e 20 K, para as amostras (a) Al-I, (b) Al-II, (c) AlSiC-II, (d) AlGraf-II e (e) AlCNT-II.

Figura 4.164. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes diversas de carbono, medidas a 5 K.

Figura 4.165. Densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 e adição simultânea de AlB_2 e fontes diversas de carbono, medidas a 20 K.

A Tabela 4.34 mostra a compilação dos valores extraídos das medidas supercondutoras. Novamente, a amostra com tratamento térmico a 650°C/2h formou uma baixa fração supercondutora, mostrando que o processo de moagem em alta energia necessita maior temperatura e tempo de tratamento térmico, o que poderia ser explicado devido a energias remanescentes no processo. Outra amostra que apresentou baixa fração supercondutora foi a amostra AlGraf-II, sendo que a combinação de alumínio com grafite não gera grande o volume supercondutor. Os altos valores de densidade corrente crítica para amostra Al-II, em baixos campos magnéticos, não pode ser explicados por aprisionamento das linhas de fluxo, e sim por dopagem do MgB₂ com átomos de alumínio.

Tabela 4.34. Parâmetros supercondutores extraídos das amostras de MgB₂ com adição de fontes de carbono.

Amostras	H_{irr} (5K)	H_{irr} (20K)	ξ (5K)	ξ (20K)	Fração
	(T)	(T)	(nm)	(nm)	superc.
Al-I	6,9	2,8	6,9	10,8	22%
Al-II	10,7	5,9	5,5	7,5	73%
AlSiC-II	11,5	5,7	5,4	7,6	70%
AlGraf-II	5,0	0,8	8,1	20,3	23%
AlCNT-II	6,6	1,0	7,1	18,1	60%

4.3. Comparação entre os métodos de preparação *in-situ* e *ex-situ*

O método de preparação *ex-situ* apresenta maiores dificuldades ao preparar amostras de MgB₂ se comparado ao *in-situ*. Porém, a comparação entre os métodos de preparação se faz coerente ao averiguar as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado, que é a propriedade prática mais importante para esse material.

Nesta etapa é feita a comparação entre as melhores amostras de MgB₂, para cada adição de novos elementos em separado. Esse procedimento se faz necessário para efeito de comparação e justificativa de se preparar tantas amostras seguindo dois diferentes procedimentos de preparação de amostras.

4.3.1. MgB_2 sem adição de novos elementos

A Figura 4.166 é uma comparação entre as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 puro, preparados pelo método *in-situ* e *ex-situ*. Ambas as amostras preparadas pelo método *in-situ* apresentam densidade de corrente crítica muito superior a amostra preparada pelo método *ex-situ*, da ordem de 100 kA/cm^2 . Esta diferença bem pronunciada se deve a formação de uma fração supercondutora muito inferior para a amostra preparada de forma *ex-situ* (como discutido anteriormente).

Figura 4.166. Comparação entre a densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 sem adição de novos elementos, preparados pelo método *in-situ* e *ex-situ*.

4.3.2. MgB_2 com adição de fontes de carbono

A comparação entre as melhores amostras de MgB_2 com adição de fontes de carbono, preparados pelo método *in-situ* e *ex-situ*, pode ser vista na Figura 4.167. Ao contrário à amostra de MgB_2 puro, ambas as amostras preparadas pelo método *ex-situ*

obtiveram densidade de corrente crítica muito superior as amostras preparadas pelo método *in-situ*, da ordem de 60 kA/cm², o que é muito significativo do ponto de vista de aplicação.

Figura 4.167. Comparação entre a densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB₂ com adição de fontes de carbono, preparados pelo método *in-situ* e *ex-situ*.

4.3.3. MgB₂ com adição de ZrB₂

A Figura 4.168 mostra a comparação entre as curvas de densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB₂ com adição de ZrB₂, preparadas pelo método *in-situ* e *ex-situ*. As amostras com adições unicamente de ZrB₂ e as amostras com adição simultânea de ZrB₂ e fontes de carbono, medidas a 5 K, seguem a mesma tendência se comparados os processos de preparação *in-situ* e *ex-situ*, porém com diferença da ordem de 50 kA/cm² entre elas, mostrando que as amostras preparadas pelo método *ex-situ* seria mais recomendável para aplicações utilizando hélio líquido. Por outro lado, pode ser observado que a amostra ZrGraf-II, medida a 20 K, tende a reduzir drasticamente sua capacidade de transporte em mais altos campos magnéticos, tendo seu J_c abaixo das amostras produzidas pelo método *in-situ*. Essa diferença entre a capacidade de transporte entre as amostras preparadas pelos diferentes métodos podem ser explicados pela absorção tanto do zircônio como do carbono, para as amostras com adição

de carbono, pela rede cristalina de MgB_2 , (como discutido na seção 4.2) que é feita de forma mais eficiente utilizando moagem de alta energia e tratamento térmico em alta pressão.

Figura 4.168. Comparação entre a densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de ZrB_2 , preparados pelo método *in-situ* e *ex-situ*.

4.3.4. MgB_2 com adição de TaB_2

A Figura 4.169 é uma comparação entre as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 , preparadas pelo método *in-situ* e *ex-situ*. Novamente, a capacidade de transporte da amostra TaSiC-II (produzida pelo método *ex-situ*) se mostra mais eficiente que as amostras produzidas pelo método *in-situ*. A diferença entre o J_c das amostras aumenta de forma mais expressiva em mais altos campos magnéticos. Esse comportamento pode ser explicado devido a maior absorção da rede cristalina dos átomos de carbono da amostra preparada pelo método *ex-situ* (como discutido na seção 4.2).

Figura 4.169. Comparação entre a densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de TaB_2 , preparados pelo método *in-situ* e *ex-situ*.

4.3.5. MgB_2 com adição de VB_2

A Figura 4.170 trás uma comparação entre a densidade de corrente crítica para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 , preparadas pelo método *in-situ* e *ex-situ*. Ao contrário ao que ocorreu com as outras amostras, o método *ex-situ* para as amostras com adição de VB_2 formou amostras com capacidade de transporte inferior as amostras produzidas pelo método *in-situ*, principalmente em mais altos campos magnéticos.

Figura 4.170. Comparação entre a densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de VB_2 , preparados pelo método *in-situ* e *ex-situ*.

4.3.5. MgB_2 com adição de AlB_2

A comparação entre as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 preparadas pelo método *in-situ* e *ex-situ*, pode ser vista na Figura 4.171. A capacidade de transporte das amostras preparadas pelo método *ex-situ* é, novamente, muito superior às amostras produzidas pelo método *in-situ*, mostrando que a moagem de alta energia e o tratamento térmico em altas pressões são técnicas importantes para o aumento da densidade de corrente crítica do material.

Figura 4.171. Comparação entre a densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado para as amostras de MgB_2 com adição de AlB_2 , preparados pelo método *in-situ* e *ex-situ*.

5. CONCLUSÃO

No presente trabalho foram preparadas amostras *bulks* de MgB_2 utilizando dois diferentes métodos de preparação, *in-situ* e *ex-situ*, e adições de diboretos metálicos de ZrB_2 , TaB_2 , VB_2 e AlB_2 e adições simultâneas de diboretos metálicos e fontes diversas de carbono, como carvão de silício, grafite e nanotubos de carbono. O método de preparação *in-situ* seguiu padrões convencionais de preparação, como mistura em moinho de bola e tratamento térmico em fluxo de argônio. Para a preparação das amostras utilizando-se o método *ex-situ* foram utilizadas técnicas mais sofisticadas de preparação, como moagem de alta energia e tratamento térmico em altas pressões (HIP). As amostras foram analisadas com o intuito de se entender a influência das adições desses novos elementos nas propriedades supercondutoras e na microestrutura desses novos materiais.

Contudo, é possível dizer que, em geral, as adições dos diboretos metálicos melhoraram a capacidade de transporte do material em baixos campos magnético, as fontes de carbono aumentaram os valores de densidade de corrente crítica em altos campos magnéticos, enquanto que as combinações das duas adições melhoram a capacidade de transporte, para algumas amostras, em toda a faixa de campo magnético medida. A melhora das propriedades supercondutoras em altos ou baixos campos magnético é importante para aplicações tecnológicas, dependendo das características da aplicação que se pretende alcançar. A geração de altos campos magnéticos com bobinas supercondutoras utilizam materiais supercondutores capazes de suportar altos campos magnéticos, enquanto que equipamentos de imageamento por ressonância magnética utilizam baixos campos magnéticos, porém, homogêneos, na faixa de 0,5 a 2,0 Teslas.

A dopagem do material degradou os valores de temperatura crítica porém, do ponto de vista de aplicação, essa degradação de T_c não é limitante devido às temperaturas de operação das aplicações estarem na faixa de 20 K (sistemas criogênicos fechados) ou em banho de hélio líquido (4,2 K).

O processo de preparação de amostras utilizando o método *in-situ* gera um material com boas propriedades supercondutoras e a formação de um grande volume supercondutor. Entretanto, o efeito da adição de novos elementos ao processo de preparação influencia, de forma sutil, as propriedades supercondutoras do material. Tanto a capacidade de transporte como a forte interação elétron-fônon são modificados levemente com a adição dos novos elementos. Em geral, foi visto que a alteração na capacidade de transporte desses materiais está mais fortemente ligada aos perfis de tratamento térmico e à capacidade de

aprisionamento das linhas fluxo magnético, devido às adições desses novos elementos. Isso mostra que o perfil de tratamento térmico se torna importante dependendo do tipo de aplicação à qual se destina o material. Também foi observado que a concentração do diboreto metálico influencia nas propriedades supercondutora desse material, podendo então, ser adequada dependendo do tipo de aplicação de interesse.

Foi visto que a adição de fontes de carbono ao processo de preparação pelo método *ex-situ* gera efetivamente uma dopagem substitucional, quando o material é tratado termicamente a 1000°C/24h. Esse material com formação de um grande volume supercondutor apresentou capacidade de transporte extremamente alta. Entretanto, nem todas as amostras preparadas pelo método *ex-situ* tiveram a formação de um volume supercondutor suficientemente grande.

A comparação entre os diferentes métodos de preparação de amostras evidencia que a capacidade de transporte do material preparado pelo método *ex-situ* é significativamente maior às preparadas pelo método *in-situ*, podendo ser uma ótima opção para aplicações práticas.

As amostras que tiveram o melhor comportamento, do ponto de vista do objetivo do trabalho em aumentar a densidade de corrente crítica, foram as amostras com adição simultânea de diboretos metálicos com SiC ou CNT.

Este trabalho foi de fundamental importância no entendimento da influência da adição de novos elementos aos processos de preparação do MgB₂, além de fazer uma comparação sistemática entre os processos de preparação utilizando moagem convencional e moagem de alta energia, e tratamento térmico em fluxo de argônio e por *Hot Isostatic Press* (HIP).

Com esse estudo se abre um grande leque de novas possibilidades para a fabricação de fios e fitas supercondutoras de MgB₂ com boas propriedades supercondutoras para aplicações tecnológicas. Podem-se projetar fios e fitas com a introdução de centros de aprisionamento artificiais constituídos de diboretos metálicos e, ao mesmo tempo, dopar o material com fontes de carbono, o que geraria materiais altamente eficientes.

5. 1. Sugestões para trabalhos futuros

De acordo com os resultados e conclusões apresentados, é possível sugerir novas etapas para proceder em sequência deste trabalho, como a preparação de fios, fitas e cabos supercondutores de MgB_2 utilizando o processo de preparação dos pós de MgB_2 com adição dos diboretos metálicos e fontes de carbono, como apresentado nesta tese. Com isso espera-se que além da dopagem do material, também se crie centros de aprisionamento artificiais, que atuariam de forma efetiva como aprisionadores das linhas de fluxo magnético, aumentando a capacidade de transporte do supercondutor.

Outro ponto importante, com relação ao entendimento dos mecanismos responsáveis pelo fenômeno da supercondutividade nesse material, seria o estudo mais detalhado dos espectros Raman, assim como o entendimento dos picos adicionais formados junto ao pico do fônon E_{2g} do MgB_2 preparado neste trabalho.

O estudo da adição de outros diboretos metálicos junto ao processo de preparação do MgB_2 , como o NbB_2 , seria interessante. A escolha do diboreto de nióbio se deve ao fato de o nióbio apresentar supercondutividade ao redor de 9 K, com isso, caso haja dopagem e tenhamos frações de Nb metálico na fase supercondutora, tornaria o processo ainda mais interessante, pois o material poderia apresentar capacidade de transporte mais elevada devido a mistura de outro material supercondutor ao MgB_2 . O Nb ainda poderia agir como um centro de aprisionamento das linhas de fluxo magnético, uma vez que seria um material supercondutor distinto à matriz supercondutora de MgB_2 .

REFERÊNCIAS

- AGATSUMA, K., et al. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 16, n. 2, p. 1407-1410, 2006.
- AN, J.M.; PICKETT, W.E. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, p. 4366-4369, 2001.
- ANDERSON JR, N.E. et al. **Physica C**, v. 390, p. 11, 2003.
- ARMSTRONG, D.R.; PERKINS, P.G. **J. of Chem. Soc., Faraday Transactions 2**, v. 75, p.12, 1979.
- AVDEEV, M. et al. **Physica C**, v. 387, p. 301-306, 2003.
- BAN, E. et al. **Physica C**, v. 426-431, pp. 1249-1253, 2005.
- BEAN, C.P. **Phys. Rev. Lett.**, v. 8, p. 250, 1962.
- BELASHCHENKO, K.D.; SCHILFGAARDE, M.V.; ANTROPOV, V.P. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 092503, 2001.
- BERENOV, A. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 17, p. 1093, 2004.
- BERNARDINI, F.; MASSIDDA, S. **Phys. Rev. B**, v. 74, p.014513, 2006.
- BHARATHI, A. et al. **Physica C**, v. 370, p. 211, 2002.
- BHATIA, M. et al. **Appl. Phys. Letters**, v. 87, p. 042505, 2005.
- BORMIO-NUNES, C. et al. Diffusion studies and critical current in superconducting Nb–Ti–Ta artificial pinning center wire. **Appl. Phys.** **98**, 043907, 2005.
- British Standard, Superconductivity - Part 2: Critical current measurement - DC critical current of Nb₃Sn composite superconductors **BS EN 61788-2**, 2007.

BUD'KO, S.L. et al. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, p. 1877, 2001.

BUZEA, C.; YAMASHITA T. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 14, P. R115, 2001.

CANFIELD, P. C.; BUD'KO, S. L.; FINNEMORE, D. K. **Physica C**, v. 385, p. 1-7, 2003.

CANFIELD, P. C. et al. **Phys. Rev. B**, v. 86, p. 2423, 2001.

CAVA, R. J.; ZANDBERGEN, H. W.; INUMARUA, K. **Physica C**, v. 385, p. 8, 2003.

CHOI, H.J. et al. **Nature**, v. 418, p. 758-760, 2002.

CIMBERLE, M.R. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 15, p. 43, 2002.

COOPER, A.S. et al. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, v. 17, p. 313, 1970.

DAI, W. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 24, p. 125014, 2011.

DA SILVA, L. B. S. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 23, p. 115012, 2010.

DA SILVA, L. B. S. et al. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 167, p. 012012, 2009.

DE LIMA, O.F.; CARDOSO, C.A. **Physica C**, v. 386, p. 575-577, 2003.

DEW-HUGHES, D. **Phil. Mag. B**, v. 55, n. 4, p. 459, 1987.

DEW-HUGHES, D. **Phil. Mag. B**, v. 30, n. 1, p. 293, 1974.

DOU, X. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 18, p. 710, 2005.

DOU, S. X. et al. **Appl. Phys.**, v. 94, pp. 1850-1856, 2003.

DOU, S. X. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 15, p. 1587, 2002.

DOU, S.X. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 81, p. 3419, 2002a.

EISTERER, M., et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 22, p. 034016, 2009.

FENG, Y. et al. **J. Appl. Phys.**, v. 92, p. 2614, 2002.

FENG, Y. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 79, p. 3983, 2001.

FINNEMORE, D.K. et al. **Physica C**, v. 385, p. 278, 2003.

FLÜKIGER, R. et al. **Physica C**, v. 385, p. 286-305, 2003.

FREDERICK, N.A. et al. **Physica C**, v. 363, p. 1, 2001.

FU, B.Q. et al. **Physica C**, v. 386, p. 659, 2003.

FU, B.Q. et al. **J. Appl. Phys.**, v. 92, p. 7341, 2002.

GASPAROV, V.A. et al. On electron transport in ZrB_{12} , ZrB_2 and MgB_2 in normal state. **Pis'ma v ZhETF**, v. 80, p. 376-380, 2004.

GASPAROV, V.A. et al. Electron transport in diborides: observation of superconductivity in ZrB_2 . **Pis'ma v ZhETF**, v. 73, p. 601-604, 2001.

GOTO, D. et al. **Physica C**, v. 392-396, p. 272, 2003.

HAIGH, S. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 18, p. 1190, 2005.

HANDSTEIN, A., et al. **J. Alloys and Compounds**, v. 329, p. 285-289, 2001.

HIRSCH, J. E. Hole superconductivity in MgB_2 : a high T_c cuprate without Cu. **Physics Letters A**, v. 282, p. 392-398, 2001.

HLINKA, J. et al. **Phys.Rev.B**, v. 64, p. 140503, 2001.

IAVARONE, M. et al. **Phys. Rev.Letters**, v. 89, n.18, 2002.

INDRAKANTI, S.S., et al. **Philos. Mag. Lett.**, v. 81, p. 849-857, 2001.

IVANOVSKII, A.I.; MEDVEDEVA, N.I. **Russ. J. Inorg. Chem.**, v. 45, p. 1234, 2000.

JIN, S. et al. **Nature**, v. 411, p. 563, 2001.

KACZOROWSKI, D. et al. **cond-mat/010357**, 2001.

KARPINSKI, J. et al. **Physica C**, v. 456, p. 3-13, 2007.

KIM, J. H. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 89, p. 142505, 2006.

KIM, P. et al. **Phys. Rev. Lett.**, v. 87, p. 215502, 2001.

KIMISHIMA, Y. et al. **Physica C**, v. 412-414, p. 402, 2004.

KORTUS, J. et al. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, p. 4656-4659, 2001.

KOVÁČ, P., et al. **Physica C**, v. 469, p. 713-716, 2009.

KOVÁČ, P. et al. **J. Appl. Phys.**, v. 106, p. 013910, 2009a.

KOVÁČ, P. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 17, p. 11225, 2004.

KRESIN, V.Z.; WOLF, S.A. Major normal and superconducting parameters of high- T_c oxides. **Phys. Rev. B**, v. 41, n.7, p. 4278-4285, mar. 1990.

KULICH, M. et al. **Physica C**, v. 469, pp. 827-831, 2009.

KUNC, K. et al. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 13, p. 9945-9962, 2001.

LAI, M.O.; LU, L. Mechanical alloying. Boston, MA: **Kluwer Academic Publishing**, 1998.

LARBALESTIER, D. et al. **Nature**, v. 414, p. 368-377, 2001.

LARBALESTIER, D. et al. **Nature**, v. 410, p. 186-189, 2001a.

LEE, J. H. et al. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 476, pp. 919-924, 2009.

LEYAROVSKA, L.; LAYAROVSKI, E. **J. Less Common Met.** v. 67, p. 249, 1979.

MA, Y. **Chinese Science Bulletin**, v. 51, n. 21, pp. 2669-2672, 2006.

MA, Y.; ZHANG, X. **Appl. Phys. Lett.**, v. 88, p. 072502, 2006a.

MA, Y. et al. **App. Phys. Lett.**, v. 83, p. 1181, 2003.

MA, Y. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 16, pp. 852-856, 2003a.

MARTÍNEZ, E. et al. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 13, p. 3210, 2003.

MASUI, T. **Physica C**, v. 456, p. 102-107, 2007.

MATSUMOTO, A. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 16, p. 8, 2003.

MAZIN, I.I.; ANTROPOV, V.P. **Physica C**, v. 385, p. 49, 2003.

MAZIN, I. I. et al. **Phys. Rev. Lett.**, v. 89, 107002, 2002.

McMILLAN, W.L. Tunneling Model of the Superconducting Proximity Effect. **Phys. Rev.**, v. 175, n. 2, p. 537-542, nov. 1968.

MEDVEDEVA, N.I. et al. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 020502, 2001.

MENG, R.L. et al. **Physica C**, v. 382, p. 113-116, 2002.

MURTY, B.S.; RANGANATHAN, S. **Materials Review**, v. 43, p. 101-141, 1998.

NAGAMATSU, J. et al. **Nature**, v. 410, p. 63, 2001.

PARANTHAMAN, M.; THOMPSON, J. F.; CHRISTEN, D.K. **Physica C**, v. 355, p.1, 2001.

PARISIADES, P. et al. **J. Supercond. Nov. Magn.**, v. 22, p. 169-172, 2009.

PEARSON, P.; CALVERT, L.D. **Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases**. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1991.

PINHO, R.J.C.A. **Propriedades do supercondutor cerâmico diboreto de magnésio-MgB₂**. 2007. 177f. Dissertação (Mestre em Física Aplicada) - Departamento de Física da Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2007.

POOLE JR, C, et al. **Superconductivity**. 2nd ed. Academic Press, 2007.

PRIKHNA, T.A. et al. **Physica C**, v. 402, p. 223, 2004.

QUILTY, J.W. **Physica C**, v. 385, p. 264-272, 2003.

QUILTY, J.W. **Physica C**, v. 378-381, p. 38-42, 2002.

RIETVELD, H.M. **J. Appli. Cryst.**, v. 2, p. 65-71, 1969.

RODRIGUES, C. A.; RODRIGUES JR., D. **Physica C**, v. 408-410C, p. 921-922, 2004.

RODRIGUEZ-CARVAJAL, J. **Physica B**, v. 192, p. 55-69, 1993.

RODRIGUES JR., D. et al. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 21, p. 3150-3153, 2011.

RODRIGUES JR., D. et al. **Adv. Cryog. Eng.**, v. 54, p. 359-366, 2008.

RODRIGUES JR., D. et al. **IEEE Trans. Appl. Superc.**, v. 15, n. 2, p. 3389-3392, 2005.

RODRIGUES JR., D. **Estudo da composição de fases nos contornos de grãos supercondutores A-15 e sua influência nas propriedades de transporte**. 1997. Tese (Doutorado em Física Aplicada) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, Campinas, 1997.

ROSNER, H.; PICKETT, W.E. Electronic structure and weak electron-phonon coupling in TaB₂, **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 144516, 2001.

SAKUNTALA, T. et al. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 17, p. 3285-3292, 2005.

SAMSONOV, G.V.; VINITSKY, I.M. Refractory Compounds, **Metallurgia**, Moskva, 1976.

SANTOS, F.A. **Verificação da eficiência de moagem de alta energia na incorporação do dopante ZrB₂ na fase MgB₂**. 2008. 122f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) - Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

SATO, M.; ISHII, Y. 1989 **J. Appl. Phys.**, v. 66, p. 983, 1989.

SATTA, G. et al. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 104507, 2001.

SCHERRER, P. **Nachr. Ges. Wiss. Gottingen**, p. 98-100, 1918.

SENKOWICZ, B.J. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 86, 202502, 2005.

SERQUIS, A. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 20, pp. L12-L15, 2007.

SERQUIS, A. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 82, 2847, 2003.

SERQUIS, A., et al. **J. Appl. Phys.**, v. 92, p. 351, 2002.

SERRANO, G. et al. **J. Appl. Phys.**, v. 103, p. 023907, 2008.

SHEKHAR, C. et al. High critical current density and improved flux pinning in bulk MgB_2 synthesized by Ag addition. **J. Appl. Phys.**, v. 101, p. 043906, 2007.

SHEKHAR, C. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 18, p. 1210, 2005.

SIMONELLI, L. et al. **Phys. Rev. B**, v. 80, p. 014520, 2009.

SINGH, P.P. Theoretical study of electron-phonon interaction in ZrB_2 and TaB_2 . **Phys. Rev. B**, v. 69, p. 094519, 2004.

SOLTANIAN, S. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 18, p. 658, 2005.

SOLTANIAN, S. et al. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 13, p. 3273, 2003.

SOLTANIAN, S., et al. **Physica C**, v. 390, pp. 185-190, 2003a.

SOUMA, S. et al. **Nature**, v. 423, p. 65-67, 2003.

SPRIO, S. et al. **Mater. Sci.: Mater Electron**, v. 19, p. 1012–1022, 2008.

SUMPTION, M.D. et. al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 86, p. 092507, 2005.

SURYANARAYANA, C. **Progress in Materials Science**, v. 46, p. 1-184, 2001.

TACHIKAWA, K. et al. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 13, p. 3269, 2003.

TACHIKAWA, K. et al. **Physica C**, v. 392-396, p. 1030, 2003a.

TERZIOGLU, C.; VARILCI, A.; BELENLI, I. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 478, p. 836–841, 2009.

TOULEMONDE, P.; MUSOLINO, N.; FLUKIGER, R. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 16, p. 231, 2003.

TREACY, M.M.J.; EBBESEN, T.W.; GIBSON, J.M. **Nature**, v. 381, p. 678, 1996.

UEDA, S. et al. **Physica C**, v. 426-431, p. 1225, 2005.

TUPITSYN, I.I. **Sov. Phys. Solid State**, v. 18, p. 1688, 1976.

VAJPAYEE, A. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 22, p. 015016, 2009.

VINOD, K. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 22, p. 055009, 2009.

WANG, C. et al. Effect of high-energy ball milling time on superconducting properties of MgB_2 with low purity boron powder. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 25, p. 035018, 2012.

WANG, S.F. et al. **J. Supercond.**, v. 17, p. 397, 2004.

WANG, J. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 81, p. 2026, 2002.

WEI, B.Q.; VAJTAI, R.; AJAYAN, P.M. **Appl. Phys. Lett.**, v. 79, p. 1172, 2001.

WILKE, R.H.T. et al. **Phys. Rev. Lett.**, v. 92, 217003, 2004.

XIANG, J.Y. et al. **Physica C**, v. 386, p. 611, 2003.

XU, X. et al. **J. Appl. Phys.**, v. 105, p. 103913, 2009.

XU, G.J. et al. **Physica C**, v. 403, p. 113, 2004.

XU, H. L. et al. **Chin. Phys. Lett.**, v. 21, pp. 2511-2513, 2004a.

YAMADA, H. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 19, pp. 175-177, 2006.

YAMAMOTO, A. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 18, pp. 1323–1328, 2005.

YAMAMOTO, A. et al. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 15, p. 3292, 2005a.

YAMAMOTO, K.A. et al., **Physica C**, v. 383, p. 197, 2002.

YANMAZ, E. et al. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 480, pp. 203-207, 2009.

YEOH, W. K. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 17, p. 235, 2004.

YONAMINE, A.H. **Estudo das propriedades supercondutoras e da microestrutura do supercondutor MgB_2 puro e dopado com compostos de carbono.** 2010. 146f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2010.

YOUNG, D.P. et al. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 180518(R), 2002.

ZHANG, X. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 22, p. 045019, 2009.

ZHANG, Y. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 22, p. 015025, 2009a.

ZHANG, X. et al. **Appl. Phys. Letters**, v. 89, p. 132510, 2006.

ZHAO, Y. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 83, pp. 2916-2918, 2003.

ZHAO, Y. et al. **Physica C**, v. 378, p. 122, 2002.

ZHAO, Y. et al. **Europhys. Lett.**, v. 57, p. 437, 2002a.

ZHAO, Y. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 80, p. 1640, 2002b.

ZHAO, Y. et al. **Appl. Phys. Lett.**, v. 79, p. 1154, 2001.

ZHAO, Y. et al. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 17, p. S482-S485, 2004.

ZHOU, S.H. et al. **J. Low Temp. Phys.**, v. 131, p. 687, 2003.

APÊNDICE A - Lista de publicações relacionadas a este trabalho

Artigos completos publicados em periódicos indexados:

RODRIGUES JR, D.; DA SILVA, L.B.S.; METZNER, V.C.V.; HELLSTROM, E.E. Superconducting properties of MgB_2 with addition of other AlB_2 -type diborides and carbon sources, prepared using high energy ball milling and HIP. **Physics Procedia**, v. 36, p. 468-474, 2012.

DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR, D.; SERRANO, G.; METZNER, V.C.V. ; MALACHEVSKY, M. T.; SERQUIS, A. MgB_2 superconductors with addition of other diborides and SiC. **IEEE Trans. Appl. Supercond.**, v. 21, p. 2639-2642, 2011.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos:

DA SILVA, L.B.S.; METZNER, V.C.V.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; RODRIGUES JR., D.; HELLSTROM, E.E. Preparação e análise do supercondutor de MgB_2 , com adição de VB_2 e SiC. In: **XXXII Congresso Brasileiro sobre Aplicação do Vácuo na Indústria e Ciência e LatinDisplay 2011**, Itajubá, MG. 2011.

METZNER, V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR., D. Microstructural characterization of MgB_2 samples with addition of VB_2 , SiC, graphite, and carbon nanotube. In: **XXXII Congresso Brasileiro sobre Aplicação do Vácuo na Indústria e Ciência e LatinDisplay 2011**, Itajubá, MG. 2011.

DA SILVA, L.B.S.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.C.; METZNER, V.C.V.; HELLSTROM, E.E.; RODRIGUES JR, D. TaB_2 and VB_2 addition in the MgB_2 superconductor, and co-doping with SiC. In: **X Brazilian MRS Meeting**, Gramado, RS. 2011.

METZNER, V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR, D. MgB_2 samples with addition of VB_2 , SiC, graphite, and carbon nanotubes: microstructural characterization. In: **X Brazilian MRS Meeting**, Gramado, RS. 2011.

DA SILVA, L.B.S.; SERRANO, G.; METZNER, V.C.V.; MALACHEVSKY, M.T.; SERQUIS, A.; RODRIGUES JR, D. MgB_2 superconductors with addition of TaB_2 and SiC. In: **XXXI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**, Campos do Jordão, SP. 2010.

METZNER, V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR, D. Microstructural characterization of MgB_2 samples with addition of AlB_2 crystalline structure compounds and SiC. In: **XXXI Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**, Campos do Jordão, SP. 2010.

DA SILVA, L.B.S.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; RODRIGUES JR., D. Development of bulk MgB_2 superconductors via powder technology. In: **IX Brazilian MRS Meeting**, Ouro Preto, MG. 2010.

DA SILVA, L.B.S.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; MALACHEVSKY, M.T.; RODRIGUES JR, D. MgB_2 superconductor doped with TaB_2 and SiC: Synthesis and characterization. In: **XXX Congresso Brasileiro de Aplicações de Vácuo na Indústria e na Ciência**, Campos do Jordão, SP. 2009.

DA SILVA, L.B.S.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; MALACHEVSKY, M.T.; RODRIGUES JR, D. Contribution of simultaneous SiC and TaB_2 additions on the MgB_2 superconducting properties. In: **11th International Conference on Advanced Materials**, Rio de Janeiro, RJ. 2009.

Resumos publicados em anais de congressos:

DA SILVA, L.B.S.; METZNER, V.C.V.; RODRIGUES JR, D.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; HELLSTROM, E.E. The influence of VB_2 and SiC additions on the

superconducting and the pinning mechanisms of MgB_2 superconductors. In: **Encontro de Física 2011**, Foz do Iguaçu, PR. 2011.

METZNER, V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR., D. MgB_2 samples with addition of AlB_2 -type crystalline structure compounds and SiC. In: **Encontro de Física 2011**, Foz do Iguaçu. 2011.

DA SILVA, L.B.S.; METZNER, V.C.V.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; RODRIGUES JR., D. The influence of other diborides and simultaneous SiC additions on the superconducting properties of the MgB_2 superconductors. In: **São Paulo Advanced School on Anisotropic Conductors and Superconductivity**, Lorena, SP. 2011.

METZNER, V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR., D. MgB_2 samples with addition of VB_2 : microstructural characterization. In: **São Paulo Advanced School on Anisotropic Conductors and Superconductivity**, Lorena, SP. 2011.

METZNER, V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR., D. Caracterização Microestrutural de amostras de MgB_2 dopadas com VB_2 , SiC, carbono e nanotubos. In: **19º Simpósio Internacional de Iniciação Científica**, São Carlos, SP. 2011.

DA SILVA, L.B.S.; METZNER, V.C.V.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; HELLSTROM, E.E.; RODRIGUES JR, D. Superconducting properties of MgB_2 with addition of other AlB_2 type diborides and carbon sources, prepared using high energy ball milling and HIP. In: **Superconductivity Centennial Conference**, The Hague, Holanda. 2011.

DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR, D.; METZNER, V.C.V.; SERRANO, G.; MALACHEVSKY, M.T.; SERQUIS, A.; CHITTA, V.A. MgB_2 superconductors with addition of TaB_2 and SiC. In: **XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia, SP. 2010.

METZNER, V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR, D. Microstructural and superconducting characterization of magnesium diboride (MgB_2) samples doped with compounds of AlB_2 crystalline structure and SiC. In: **XXXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia, SP. 2010.

DA SILVA, L.B.S.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; METZNER, V.C.V.; RODRIGUES JR, D. MgB_2 superconductors with addition of other diborides and SiC. In: **Applied Superconductivity Conference**, Washington, DC, EUA. 2010.

DA SILVA, L.B.S.; SERRANO, G.; METZNER, V.C.V.; SERQUIS, A.; RODRIGUES JR, D. Otimização das propriedades de transporte em supercondutores de MgB_2 através de dopagem com TaB_2 e SiC. In: **1ª Semana de Engenharia de Materiais**, Lorena, SP. 2010.

METZNER V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR, D. Caracterização cristalográfica e microestrutural de amostras de diboreto de magnésio (MgB_2) dopadas com compostos de estrutura cristalina tipo AlB_2 e SiC. In: **1ª Semana de Engenharia de Materiais**, Lorena, SP. 2010.

METZNER, V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR, D. “Caracterização microestrutural e supercondutora de amostras de MgB_2 com adição de SiC e compostos de estrutura cristalina tipo AlB_2 . In: **18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica**, São Paulo, SP. 2010.

DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR, D.; METZNER, V.C.V.; SERRANO, G.; SERQUIS, A. Otimização das propriedades supercondutoras do MgB_2 através da adição de TaB_2 e SiC. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, Campos do Jordão, SP. 2010.

DA SILVA, L.B.S.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; METZNER V.C.V.; HELLSTROM, E.E.; RODRIGUES JR, D. Otimização das propriedades supercondutoras do MgB_2 através da adição de VB_2 e SiC. In: **VIII Brazilian School of Superconductivity & Workshop on Frontiers of Superconductivity and Magnetism**, Porto de Galinhas, PE. 2010.

METZNER V.C.V.; DA SILVA, L.B.S.; RODRIGUES JR, D. Microstructural characterization of MgB_2 samples with addition of AlB_2 crystalline structure compounds and SiC. In: **VIII Brazilian School of Superconductivity & Workshop on Frontiers of Superconductivity and Magnetism**, Porto de Galinhas, PE. 2010.

DA SILVA, L.B.S.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; RODRIGUES JR, D. Improvement of current transport properties in low fields of MgB_2 superconductor via addition of TaB_2 . In: **XXXII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada**, Águas de Lindóia, SP. 2009.