UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

AUSDINIR DANILO BORTOLOZO

Estudo da supercondutividade em carbetos lamelares da família M_2AX .

Lorena – SP
2009

AUSDINIR DANILO BORTOLOZO

Estudo da supercondutividade em carbetos lamelares da família M_2AX

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Supercondutividade Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado

Co-Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos

Lorena – SP
2009

**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.**

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Bortolozo, Ausdinir Danilo

Estudo da Supercondutividade em carbetos lamelares da família M_2AX . /
Ausdinir Danilo Bortolozo; orientador Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado;
Co-orientador: Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos. --Lorena, 2009.
148 f.: il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de
Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Supercondutividade 2. Carbetos. 3. Nanolaminados.
4. Fases M_2AX I. Título

CDU 538.945

Esta Tese é dedicada aos meus pais,
Antonio Danilo Bortolozo e Benedita de
Lourdes R Bortolozo, pelo incansável
apoio ao longo do período de sua
realização e de toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

Sou grato aos meus pais, Antonio e Lourdes, por tudo que hoje sou.

À FAPESP pela concessão da Bolsa de Doutorado Direto e pelo apoio financeiro na realização do projeto.

Ao Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado pela orientação, pelas valiosas discussões e por todo companheirismo e amizade durante a realização dessa tese.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos pela orientação, pelas valiosas discussões e pelo companheirismo e amizade durante a realização dessa tese.

Ao Prof. Dr. Renato Figueiredo Jardim (IF - USP) pelas medidas de magnetização e pelas valiosas discussões.

Ao Prof. Dr. Zachary Fisk da Universidade da Califórnia – Irvine pela colaboração em relação às medidas de magnetização e calor específico.

Ao Prof^a. Dra. Adriana Serquis do Centro Atômico Bariloche pela colaboração em relação aos tratamentos térmicos sobre pressão e as medidas magnéticas.

Ao Prof. Dr. Flávio Guimarães Gandra da UNICAMP pela colaboração nas medidas de capacidade calorífica.

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Jr. pela colaboração em relação as análises de microestrutura e oportunidade oferecida para a realização de parte deste trabalho no Centro Atômico Bariloche.

Ao Dr. Robson Ricardo da Silva pela colaboração em relação às medidas de magnetização.

Ao Dr. Mario Sérgio da Luz pela amizade e apoio durante minha formação profissional.

Ao Mestre Bento Ferreira amizade e apoio durante minha formação profissional.

À Escola de Engenharia de Lorena – EEL/USP pela oportunidade de realização do Doutorado.

A todos os professores do curso de Doutorado pelos conhecimentos transmitidos.

Meus sinceros agradecimentos a todos os funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais (EEL-USP).

Aos colegas, amigos e familiares pela compreensão e apoio.

A todos que, mesmo não sendo citados, de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

“A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

BORTOLOZO, A. D. **Estudo da Supercondutividade em Carbetos Lamelares da Família M_2AX** . 2009. 148 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009.

Neste trabalho será apresentado um estudo sobre a investigação de supercondutividade em carbetos, que cristalizam numa estrutura hexagonal, pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, que são isomorfos com o composto Cr_2AlC , também chamadas de fases Nowotny. A representação estequiométrica mais comum destas fases é M_2AX , onde M são metais de transição, A são elementos do grupo IIIA e IVA da tabela periódica e X pode ser C ou N. Serão mostrados estudos referentes aos sistemas: Ti-In-C, Ti-In-N, Nb-Sn-C, Nb-In-C, Ti-Ge-C e Nb-Ge-C. Os resultados referentes a todos os sistemas analisados neste trabalho revelam que as fases do sistema M_2AX são supercondutoras, cuja temperatura crítica depende basicamente do elemento não metálico. Os resultados que serão apresentados neste trabalho, sugerem que a supercondutividade neste sistema ocorre na camada onde estão quimicamente ligados os átomos MX. Este fato também sugere que o sistema seja anisotrópico e quase bidimensional, tal como sugerido por cálculos de estrutura de bandas. Outro fato surpreendente é a existência de supercondutividade de uma nova fase de estequiometria Nb_2GeC , que cristaliza na mesma estrutura protótipo Cr_2AlC . A análise cuidadosa do sistema Nb-Ge-C, demonstra que outra fase intersticial também é supercondutora, com temperatura de transição relativamente alta ($T_c \sim 15,3$ K), cuja estequiometria é $Nb_5Ge_3C_x$. Entretanto, a estrutura protótipo é diferente das fases Nowotny Cr_2AlC e cristalizam no protótipo Mn_5Si_3 que também é considerada uma fase Nowotny. Não somente a introdução de carbono no sistema protótipo Mn_5Si_3 apresenta supercondutividade, como também à introdução de boro, como átomo intersticial, é capaz de gerar supercondutividade neste composto. Finalmente, os resultados apresentados neste trabalho demonstram claramente a existência de uma nova classe de materiais supercondutores de estrutura hexagonal, que cristalizam numa estrutura protótipo Cr_2AlC e uma possível nova família de intersticiais que cristalizam numa estrutura protótipo Mn_5Si_3 .

Palavras-chaves: Supercondutividade, carbetos, nanolaminados, fases M_2AX .

ABSTRACT

BORTOLOZO, A. D. **Superconductivity in the lamellar carbide of the M_2AX family**. 2009. 148 f. Thesis (Doctoral in Materials Engineering) – Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, 2009.

In this work a study about the investigation of carbide superconductors is shown. These compounds are reported to be hexagonal with space group $P6_3/mmc$ which are isomorphs to the Cr_2AlC compound so called Nowotny phases. These materials have common chemical formula M_2AX where M is a transition metal, A an A-group element, and X is C and/or N. In this work the Ti-In-C, Ti-In-N, Nb-Sn-C, Nb-In-C, Ti-Ge-C and Nb-Ge-C systems are investigated. The results concerning all systems show that M_2AX phase are superconductors and the superconducting critical temperature depends on the transition metal element. The results suggest that the superconductivity occurs in the layers where MX atoms are chemically bonded. This fact suggests anisotropy in these systems which are in agreement with band structure calculations. It will be also shown the discovery of a new phase belonging to the M_2AX family with Nb_2GeC composition which crystallizes in the Cr_2AlC prototype. Careful analyses of the Nb-Ge-C system also show the discovery of a new superconductor of $Nb_5Ge_3C_x$ composition as an interstitial carbide compound. The temperature dependence for both electrical resistivity and diamagnetism data demonstrated bulk type II superconductivity below 15.3 K. These phases crystallize in the Mn_5Si_3 prototype which are also called Nowotny phases. On the other hand the boron substitution is also able to induce superconducting behavior. Finally, the results reported in this work show clearly a new superconducting family with hexagonal structure, which crystallizes in the Cr_2AlC prototype and a possible new interstitial family which crystallizes in the Mn_5Si_3 prototype.

Keywords: Superconductivity, carbide, nanolaminated, M_2AX phases.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Representação esquemática da estrutura cristalina do composto Nb ₂ SnC, pertencente à família M ₂ AX, mostrando a estrutura lamelar destes compostos, onde as esferas pretas representam os átomos de carbono, as esferas verdes os átomos de nióbio e as esferas vermelhas os átomos de estanho. (b) Representação esquemática da estrutura cristalina do grafite, evidenciando os planos de grafeno.....	30
Figura 2. As fases MAX são constituídas de um metal de transição M, um elemento dos grupos A, geralmente dos subgrupos IIIA e IVA, e um terceiro elemento, X, que pode ser tanto o nitrogênio quanto o carbono [18].....	31
Figura 3. Acima: As estruturas cristalinas das fases MAX, conforme a Figura 2. Abaixo a esquerda, uma micrografia feita por microscopia eletrônica de transmissão mostra uma secção transversal da estrutura do Ti ₃ SiC ₂ (os átomos de carbono não são visíveis), diagramado na imagem da direita [19].....	32
Figura 4. Materiais já sintetizados das três classes M _{n+1} AX _n [19].....	33
Figura 5. a) Representação da rede cristalina do composto Ti ₂ AlC, b) representação da rede cristalina do composto Ti ₂ AlN e c) representação da Zona de Brillouin [23].....	34
Figura 6. Estrutura de Bandas do composto Ti ₂ AlC, mostrando que os elétrons estão no nível de Fermi similar a um metal. A estrutura também mostra anisotropia da condutividade elétrica, observada pela menor dispersão da energia ao longo das direções H-K e M-L, que são direções paralelas ao eixo c [21].....	35
Figura 7. Representação da estrutura do grafite intercalado com K (potássio), mostrando os átomos de K entre os planos de grafeno do grafite.....	38
Figura 8. Representação esquemática do método das 4 pontas.....	48
Figura 9. Difração de raios x da fase de composição Ti ₂ InC, revelando que todos os picos podem ser indexados como a fase ternária.....	52
Figura 10. Difratograma para uma amostra tratada a 900°C, revelando que para esta temperatura a fase Ti ₂ InC sofre decomposição peritética.....	53
Figura 11. Comportamento resistivo da amostra de composição Ti ₂ InC para campo magnético aplicado nulo, revelando transição supercondutora próxima de 3,1 K.....	54
Figura 12. Medida de magnetização dc no regime FC para o composto Ti ₂ InC, revelando sinal diamagnético a uma temperatura de aproximadamente 3,1 K, sendo consistente com a medida de resistência em função da temperatura. O inserto mostra a dependência da magnetização em função do campo aplicado, revelando uma assinatura de supercondutor tipo II.....	55
Figura 13. Microestrutura da amostra de estequiometria Ti ₂ InC, tratada a 800°C por 96 horas. A análise de EDS revela que a estequiometria foi preservada em toda a extensão	56

da amostra.....	
Figura 14. Medida de magnetização dc nos regimes ZFC e FC para o composto Ti_2InC sintetizado sob pressão isostática, revelando sinal diamagnético a uma temperatura de aproximadamente 3,4 K, mostrando um aumento da temperatura crítica de transição supercondutora quando comparado com o composto sintetizado à pressão ambiente.....	57
Figura 15. Magnetização em função do campo magnético aplicado para o composto Ti_2InC sintetizado sob pressão isostática, mostrando claramente um comportamento de um supercondutor tipo-II. O inserto mostra uma estimativa do campo crítico inferior (H_{C1}) de aproximadamente 8 Oe.....	58
Figura 16. Difração de raios x da fase de composição Ti_2InN simulado (topo) e experimental (parte inferior). Esta figura revela que além dos picos pertencentes à fase ternária, também podemos observar segregação de índio metálico.....	60
Figura 17. Medida de magnetização dc nos regimes ZFC e FC para o composto Ti_2InN , revelando sinal diamagnético a uma temperatura de aproximadamente 4,7K para o composto sintetizado a pressão ambiente.....	61
Figura 18. Susceptibilidade magnética para o composto Ti_2InN sintetizado sob pressão isostática, revelando sinal diamagnético a uma temperatura de aproximadamente 7,3 K, mostrando um aumento da temperatura crítica de transição supercondutora quando comparado com o composto sintetizado com carbono.....	62
Figura 19. Resistividade elétrica em função da temperatura com campo magnético aplicado entre $0 < \mu_0 H < 7$ T para o composto Ti_2InN sintetizado sob pressão isostática. Está claro que até 7 T esse material ainda exibe o comportamento supercondutor havendo um deslocamento na temperatura crítica de transição supercondutora com o aumento do campo magnético aplicado.....	63
Figura 20. Dependência de B em função da temperatura reduzida para o composto Ti_2InN sintetizado sob pressão isostática. Utilizando a aproximação de Ginzburg-Landau foi possível estimar o campo crítico superior ($H_{C2} \sim 10,8$ T).....	64
Figura 21. Magnetização em função do campo magnético aplicado para o composto Ti_2InC sintetizado sob pressão isostática, revelando um comportamento típico de material supercondutor tipo II. Através da extrapolação do regime linear foi possível estimar o campo crítico inferior ($H_{C1} \sim 70$ Oe) a 1,8K. Com o valor do H_{C1} estimou-se o comprimento de penetração de London cujo valor foi de aproximadamente 3086 Å.....	65
Figura 22. Seção isotérmica a 1300°C do diagrama de fases de equilíbrio termodinâmico para o sistema Nb-Sn-C [37].....	68
Figura 23. Difração de raios x da fase de composição extrema Nb_2SnC , revelando que o material obtido é praticamente monofásico com exceção de um pico não identificado.....	69
Figura 24. Comportamento resistivo da amostra de composição Nb_2SnC , revelando uma temperatura de transição supercondutora de 7,8 K.....	70

Figura 25. Medida de magnetização dc nos regimes ZFC e FC, revelando assinatura de supercondutividade próxima de 8,0 K.....	71
Figura 26. Difração de raios x da fase de composição Nb ₂ SnC, revelando que o material obtido é monofásico sob as novas condições termodinâmicas.....	71
Figura 27. Dependência da resistividade elétrica em função da temperatura e do campo magnético aplicado para o composto Nb ₂ SnC sob as novas condições termodinâmicas....	72
Figura 28. Medida de magnetização dc nos regimes ZFC e FC, revelando um aumento no volume supercondutor com temperatura de transição supercondutora próxima de 7,5 K.....	73
Figura 29. Difratoograma do composto Nb ₂ InC tratado a 1100°C mostrando que quase todos os picos podem ser indexados com o protótipo Cr ₂ AlC. Os picos indicados por * indica a segregação de In metálico.....	74
Figura 30. Micrografia da amostra de composição nominal Nb ₂ InC, revelando a formação de duas fases. A fase escura foi identificada como a fase estequiométrica em questão, e a fase clara como In.....	76
Figura 31. Comportamento resistivo da amostra de composição Nb ₂ InC, revelando transição supercondutora próxima de 7,5 K.....	77
Figura 32. Comportamento magnético em função da temperatura para o composto Nb ₂ InC nos regimes Zero Field Cooling (ZFC)e Field Cooling (FC). Mostrando transição supercondutora próxima de 7,5 K corroborando com a medida de resistividade elétrica.....	77
Figura 13. Comportamento magnético em função do campo magnético aplicado a 1,8 K para o composto Nb ₂ InC. É observado claramente um comportamento típico de um supercondutor tipo-II. No inserto é observado uma ampliação do regime linear onde se extraiu o H _{C1} ~ 90 Oe.....	78
Figura 34. Capacidade calorífica do Nb ₂ InC. Podemos observar uma descontinuidade na temperatura próxima de 7,5K sendo consistente com as medidas resistivas e magnéticas. O inserto mostra a extrapolação do estado normal o qual conduz a um $\gamma \sim 10,5 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$	79
Figura 35. Medida de magnetização dc nos regimes ZFC e FC para o composto Ti ₂ GeC, revelando assinatura de supercondutividade próxima de 9,4K.....	82
Figura 36. Comportamento resistivo da amostra de estequiometria Ti ₂ GeC tratada à 1200°C. O fato de não ocorrer sinal de transição indica que o volume supercondutor observado na magnetização esta abaixo do volume percolativo.....	82
Figura 37. Comportamento resistivo para amostra de composição Ti ₂ GeC, revelando que o aumento de temperatura no tratamento térmico resulta num aumento do volume supercondutor.....	83
Figura 38. Micrografia da amostra de composição nominal Ti ₃ GeC, revelando a formação de duas fases. A fase escura foi identificada como Ti ₂ C contaminada por Ge, e a fase clara obedecendo a estequiometria Ti _{2,8} GeC.....	84
Figura 39. Dependência de B em função da temperatura reduzida. Utilizando a	85

aproximação de Ginzburg-Landau foi possível estimar o campo crítico superior ($H_{C2} \sim 12,8$ T) para o composto Ti_2GeC	
Figura 40. Comportamento magnético da amostra com composição nominal Ti_3GeC , mostrando duas transições em 9,4K e 7K, nos regimes ZFC e FC.....	86
Figura 41. Difrátograma das amostras de Ti_2C dopadas com Ge mostrando a evolução para a fase de estrutura hexagonal.....	87
Figura 42. Comportamento resistivo da amostra de Ti_2C em função do campo magnético aplicado.....	88
Figura 43. Comportamento resistivo da amostra de Ti_2C para diferentes dopagens com Ge.....	88
Figura 44. Difrátograma das amostras de Ti_2GeC de estrutura hexagonal, mostrando que essa fase é majoritária com cerca de 9% volume de germânio estimado através do programa PowderCell [55].....	89
Figura 45. Medida de resistência versus temperatura para a amostra de composição nominal Ti_2GeC para a amostra tratada por 170 horas.....	90
Figura 46. Diagrama de fases ternário de equilíbrio para o sistema Nb-Ge-C. [56].....	92
Figura 47. Evolução cristalográfica da amostra de estequiometria Nb_2GeC em função do tempo de tratamento térmico, mostrando que 360 horas é um tempo suficiente para obtenção de um material praticamente monofásico.....	94
Figura 48. Micrografia da amostra de estequiometria Nb_2GeC , tratado a 1200°C por 360h. A figura “a” mostra uma micrografia no modo de elétrons retroespalhados indicando as fases presentes. A figura “b” mostra uma imagem no modo de elétrons secundários, assim, analisando a topografia da amostra.....	95
Figura 49. Comportamento resistivo da amostra de composição Nb_2GeC , revelando que a temperatura de transição supercondutora está próxima de 9,0K.....	95
Figura 50. Difrátograma do composto Nb_2C , tratado a 1200°C por 96h, após o material ter sido fundido a arco.....	97
Figura 51. Difrátograma do composto Nb_2GeC comparando duas rotas diferentes de síntese. Sendo o difratograma superior preparado através de reação do estado sólido a partir das misturas dos precursores Nb, Ge, C. O difratograma na parte inferior, também preparado por reação do estado sólido, porém partindo do Nb_2C e Ge.....	98
Figura 52. Difrátograma do composto Nb_2GeC tratado a 1500°C. Revelando uma decomposição em NbC e $Nb_5Ge_3C_x$ representada pelos índices de Muller.....	99
Figura 53. Comportamento resistivo da amostra tratada a 1500°C por 6 horas, mostrando uma temperatura de transição supercondutora próxima de 10,5 K.....	99
Figura 54. Difrátograma teórico (linha vermelha) e experimental (linha preta) do composto Nb_5Ge_3 hexagonal. Mostrando que este material é praticamente	102

monofásico.....	
Figura 55. Comportamento resistivo do composto Nb_5Ge_3 , com campo magnético nulo e com campo correspondente a $B = 7,0$ T. É possível observar um comportamento nítido de um metal.....	103
Figura 56. (a) Difratoograma do composto Nb_5Ge_3 hexagonal padrão. (b) Difratoograma do composto $Nb_5Ge_3C_{0,3}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados como pertencentes a fase Nb_5Ge_3 hexagonal.....	104
Figura 57. Resultados de difração de nêutron para a amostra de composição $Nb_5Ge_3C_{0,3}$ realizado à 5,0 K. A linha preta representa o resultado experimental e a linha vermelha o calculado. A linha azul representa a diferença no ajuste entre experimental e calculado.....	106
Figura 58. Difratoogramas de difração de Nêutrons para a amostra de composição $Nb_5Ge_3C_{0,3}$ realizados em duas temperaturas extremas. A linha vermelha indica a temperatura de 130 K e a linha preta indica 5,0 K.....	107
Figura 59. Difratoograma de difração de nêutrons para a amostra de composição $Nb_5Ge_3C_{0,9}$ realizado na temperatura de 5,0 K. Novamente, a linha preta refere-se ao resultado experimental, a linha vermelha ao difratograma simulado e a linha azul a diferença entre ambos.....	108
Figura 60. Resultados da difração de nêutrons para duas temperaturas extremas 5,0 e 130 K. Estes resultados indicam que não há nenhuma transição alotrópica neste intervalo de temperatura.....	108
Figura 61. Comparação entre os resultados coletados a 5,0 K para as duas composições extremas estudadas $x = 0,3$ e $x = 0,9$, mostrando uma sobreposição dos picos (112) e (300) para a amostra com $x = 0,9$	109
Figura 62. Cella unitária esquemática simulada dos resultados coletados por difração de nêutrons. As esferas vermelhas representam os átomos de Nb, as esferas pretas representam os átomos de Ge e as azuis representam os interstícios ocupados pelos átomos de carbono.....	110
Figura 63. Microestrutura do composto $Nb_5Ge_3C_{0,3}$ tratada a 1200°C. Pela análise de EDS é encontrado apenas a razão de 5:3 de Nb:Ge. Como o carbono é um elemento muito leve não é possível determiná-lo pela técnica de EDS.....	111
Figura 64. Comportamento resistivo do composto $Nb_5Ge_3C_{0,3}$, mostrando uma transição supercondutora estreita próximo de 15,4K.....	112
Figura 65. Medida de susceptibilidade, revelando uma alta qualidade do material com temperatura de transição supercondutora próxima de 15,5K. A fração supercondutora está próxima de 25%.....	115
Figura 66. Comportamento resistivo em função da temperatura com campo magnético aplicado.....	115
Figura 67. Dependência de B em função da temperatura reduzida mostrando que o	117

comportamento do diagrama de fases apresenta um comportamento parabólico.....	
Figura 68. Dependência do campo magnético aplicado em função da temperatura reduzida. Através deste gráfico é possível estimar o campo crítico superior ($H_{C2} \sim 10,6T$).....	118
Figura 69. Capacidade Calorífica do $Nb_5Ge_3C_{0.3}$. Podemos observar um descontinuidade na temperatura próxima de 15,3K.....	120
Figura 70. Capacidade calorífica do $Nb_5Ge_3C_{0.3}$ no estado normal o qual possui contribuição eletrônica e da rede. Através da extrapolação podemos extrair a contribuição eletrônica que é de aproximadamente 34,4mJ/mol.K.....	121
Figura 71. Difratoograma do composto $Nb_5Ge_3C_{0.9}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados com a fase hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/mcm$	122
Figura 72. Comportamento resistivo do composto $Nb_5Ge_3C_{0.9}$, revelando assinatura de supercondutividade a T_C onset $\sim 16,1$ K.....	123
Figura 73. Comportamento resistivo em função da temperatura com campo magnético aplicado para o composto $Nb_5Ge_3C_{0.9}$	124
Figura 74. Dependência de B em função da temperatura reduzida para o composto $Nb_5Ge_3C_{0.9}$, mostrando que o comportamento do diagrama de fase segue a relação de Ginzburg-Landau.....	125
Figura 75. Difratoograma teórico (acima) do composto Nb_5Ge_3B hexagonal e experimental (abaixo) para o composto $Nb_5Ge_3B_{0.3}$. Mostrando que este material é praticamente monofásico, com exceção de dois picos 26,3° e 35,3°, supostamente pertencentes a NbO_2	127
Figura 76. Comportamento resistivo do composto $Nb_5Ge_3B_{0.3}$. É possível observar um comportamento típico de um metal.....	128
Figura 77. Difratoograma do o composto $Nb_5Ge_3B_{0.5}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados com o protótipo Mn_5Si_3 . No inserto é evidente o deslocamento do parâmetro de rede observado principalmente pelas reflexões dos planos cristalinos (300) e (112), indicando fortemente que para essa quantidade de boro o limite de solubilidade é mantido.....	129
Figura 78. Comportamento resistivo do composto $Nb_5Ge_3B_{0.5}$. É possível observar um comportamento anômalo na curva de resistência em função da temperatura típico de uma transição metal-isolante.....	130
Figura 79. Difratoograma do o composto $Nb_5Ge_3B_{0.7}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados com o pertencentes à fase hexagonal de simetria $P6_3/mcm$	131
Figura 80. Comportamento resistivo do composto $Nb_5Ge_3B_{0.7}$. É possível observar um comportamento anômalo na curva de resistência em função da temperatura típico de uma transição metal-isolante.....	132

Figura 81. Comportamento anômalo na curva de resistência em função da temperatura do composto Nb_5Ge_3 estabilizado com boro. É evidente uma mudança de inclinação conforme se aumenta a quantidade de boro introduzida na rede cristalina do composto hexagonal, sugerindo uma transição metal-isolante induzida por desordem..... 133

Figura 82. Difrátograma do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.9}$ hexagonal, mostrando que este material é praticamente monofásico, com exceção de dois picos $26,3^\circ$ e $35,3^\circ$, supostamente pertencentes a NbO_2 134

Figura 83. Resistência elétrica em função da temperatura para o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.9}$. Nesta figura está claro um comportamento supercondutora com temperatura crítica de transição supercondutora próxima de $8,9\text{K}$ 135

Figura 84. Resistência elétrica em função da temperatura para o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{1.5}$. Nesta figura é observado um comportamento supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora próxima de 18 K , porém não atinge o estado de resistência nula, provavelmente devido a segregação de fase adicional..... 136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase Ti_2InC	52
Tabela 2 - Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase Ti_2InN	60
Tabela 3 - Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase Nb_2SnC	69
Tabela 4 - Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase Nb_2InC	75
Tabela 5 - Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}$	126
Tabela 6 – Resumo das propriedades dos materiais estudados pertencentes à família M_2AX e aos materiais intersticiais que cristalizam em uma estrutura protótipo Mn_5Si_3 .	140

SUMÁRIO

1. Introdução	27
2. Revisão Bibliográfica	29
3. Procedimento Experimental	41
3.1 Tratamentos Térmicos	41
3.1.1 Sistema Ti-In-C	41
3.1.2 Sistema Ti-In-N	42
3.1.3 Sistema Nb-Sn-C	43
3.1.4 Sistema Nb-In-C	44
3.1.5 Sistema Ti-Ge-C	44
3.1.6 Sistemas Nb-Ge-C e Nb-Ge-B	45
3.1.6.1 Síntese da fase Nb₂GeC	45
3.1.6.2 Síntese da fase Nb₅Ge₃C_x	45
3.1.6.3 Síntese da fase Nb₅Ge₃B_x	46
3.2 Difractometria de raios x	46
3.3 Análise microestrutural	47
3.4 Caracterização Elétrica	48
3.5 Magnetização	49
3.6 Medidas de calor específico	50
4 Resultados e Discussão	51
4.1 Ti₂InC	51
4.2 Ti₂InC sintetizado sobre pressão isostática	56

4.3 Ti_2InN	59
4.4 Nb_2SnC	67
4.5 Nb_2InC	73
4.6 Ti_2GeC	81
4.7 Nb_2GeC	91
4.8 $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$	101
4.9 $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_x$	126
5. Conclusão	137
Referências	141
Publicações	147
Propostas Trabalhos Futuros	148

1. Introdução

Esta tese de doutoramento tem por objetivo o estudo de supercondutividade numa nova família de materiais de estrutura protótipo Cr_2AlC . Essa classe de materiais pertence ao grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$ de estrutura hexagonal. Estas fases têm a fórmula química representada por M_2AX , onde M é um metal de transição como Nb, Ti, V, Cr, etc., A é um elemento do grupo A (IIIA e IVA) e X pode ser carbono ou nitrogênio. Essa estrutura apresenta uma característica lamelar, com planos de carbono ou nitrogênio (X) intercalados por planos do metal M (M = Metal de Transição) e elementos do grupo A, obedecendo à seqüência X-M-A-M-X, que são também chamados de materiais nanolaminados devido à característica mecânica de delaminação apresentada pelos membros desta família.

Essa nova família de carbetos e nitretos possui uma combinação incomum em suas propriedades. Devido a este fato, são de grande importância tecnológica. Esses compostos representam uma nova classe de sólidos denominados policristalinos nanolaminados e possuem alta condutividade elétrica, alta condutividade térmica, usabilidade e excelentes propriedades mecânicas a altas temperaturas. Também possuem alta anisotropia quanto às suas propriedades térmicas e mecânicas. Cálculos de estrutura de bandas destes materiais sugerem que sejam condutores quase-bidimensionais. Este fato nos leva a fazer comparações com outros sistemas supercondutores de alta temperatura crítica e os compostos de grafite intercalados. Sendo assim, é importante ressaltar que esses compostos têm uma íntima similaridade com os compostos supercondutores quase-bidimensionais. Dentre os materiais estudados apenas três artigos, até o momento, reportam o comportamento supercondutor para esta família, que são: Mo_2GaC , Nb_2SC e Nb_2AsC .

Este trabalho será apresentado da seguinte forma, primeiramente mostrar-se-á uma revisão bibliográfica sobre essa nova classe de materiais, relatando quais materiais já foram sintetizados, suas estruturas cristalográficas, suas propriedades não usuais e suas semelhanças com os materiais supercondutores já existentes. Em seguida serão apresentados os métodos de preparação e caracterização, por difratometria de raios x, medidas resistivas e magnéticas, medidas de capacidade calorífica e também caracterizações microestruturais. Dentro dos principais resultados estão à descoberta de supercondutividade em alguns compostos dessa classe de material de estrutura protótipo Cr_2AlC como: Ti_2InC , Ti_2InN , Nb_2SnC , Nb_2InC , e a descoberta de um novo material de estequiometria Nb_2GeC , pertencente a essa classe de material, bem como a descoberta de um novo supercondutor de estequiometria $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, protótipo Mn_5Si_3 . As conclusões resultantes deste trabalho serão apresentadas no último item, os quais estão relacionados com a descoberta de supercondutividade em uma nova família de estrutura hexagonal.

2. Revisão Bibliográfica

Na década de 1970, Nowotny e colaboradores publicaram um artigo de revisão (review) [1] resumindo alguns de seus trabalhos, abordando a síntese de um grande número de carbetos e nitretos [2-17]. Em uma década, o referido grupo descobriu mais de 100 novos carbetos e nitretos. Destes, mais de 50 cristalizam-se em uma fase hexagonal com o eixo cristalográfico “c” cerca de 3 a 4 vezes o valor do plano basal, comumente chamada de fase H ou Hägg phase. Esta fase (fase H) é pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, isomorfo com o composto Cr_2AlC (estrutura protótipo) [18]. Estes compostos têm a fórmula química representada de maneira geral por M_2AX , onde M é um metal de transição como Nb, Ti, V, Cr, etc., A é um elemento do grupo A (IIIA e IVA) e X é carbono ou nitrogênio. A figura 1 apresenta um exemplo destas estruturas. Nesta figura é apresentada, em particular, à estrutura cristalina da fase Nb_2SnC , onde as esferas verdes representam os átomos de Nb, as esferas vermelhas os átomos de Sn e as esferas pretas os átomos de carbono.

Figura 1. (a) Representação esquemática da estrutura cristalina do composto Nb₂SnC, pertencente à família M₂AX, mostrando a estrutura lamelar destes compostos, onde as esferas pretas representam os átomos de carbono, as esferas verdes os átomos de nióbio e as esferas vermelhas os átomos de estanho. (b) Representação esquemática da estrutura cristalina do grafite, evidenciando os planos de grafeno.

A característica lamelar desta estrutura é bem clara, com planos de carbono intercalados por planos de Nb e Sn, obedecendo à sequência C-Nb-Sn-Nb-C, ou mais genericamente X-M-A-M-X. É interessante observar que esses compostos guardam algumas semelhança entre os planos hexagonais de carbono nestes compostos com o plano basal do grafite conhecido como grafeno (figura 1 b). Outro fato importante é que o metal de transição está disposto em camadas que obedecem a seguinte estequiometria M₂X, intercalado com camadas do elemento A puro. No caso particular mostrado na figura 1 estas camadas são de Nb₂C intercalados com Sn puro. Em geral os elementos A da estrutura não têm afinidade com carbono, ou seja, não formam carbetos, como Sn, Ge, Pb, S, entre outros. As exceções a esta regra ocorrem quando o elemento A da fórmula geral M₂AX é o Si ou o Al.

Em 1967 foi descoberto o composto Ti_3SiC_2 [11], o qual foi identificado como um composto pertencente a uma imensa família de carbetos hexagonais semelhantes aos compostos mencionados acima. Esta nova família de carbetos é identificada pela fórmula genérica $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$, onde n varia de 1 a 3. Assim, podemos separar estes compostos em três famílias principais M_2AX (211), M_3AX_2 (312) e finalmente M_4AX_3 (413), cujas estruturas cristalinas são compostas de um carbeto de metal de transição e/ou camadas de nitretos intercalados com camadas do elemento A. A figura 2 representa um resumo da tabela periódica com os elementos M, A e X que podem cristalizar nas estruturas hexagonais acima mencionadas.

IA IIA IIIA IVA VA VIA VII VIIIA

H He

Li Be B C N O F Ne

Na Mg Al Si P S Cl Ar

K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr

Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd In Sn Sb Te I Xe

Cs Ba Lu Hf Ta W Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi Po At Rn

Fr Ra Lr Unq Unp Unh Uns Uno Une

M Metal de Transição

A Elemento do Grupo A

X C e/ou N

Figura 2. As fases MAX são constituídas de um metal de transição M, um elemento dos grupos A, geralmente dos subgrupos IIIA e IVA, e um terceiro elemento, X, que pode ser tanto o nitrogênio quanto o carbono [18].

As variações de estequiometria destas estruturas são mostradas na figura 3, no caso particular do sistema Ti_3SiC_2 também é mostrada uma imagem feita por microscopia eletrônica de transmissão de uma secção transversal do referido composto, comprovando a estrutura lamelar do mesmo.

Figura 3. Acima: As estruturas cristalinas das fases MAX, conforme a Figura 2. Abaixo a esquerda, uma micrografia feita por microscopia eletrônica de transmissão mostra uma secção transversal da estrutura do Ti_3SiC_2 (os átomos de carbono não são visíveis), diagramado na imagem da direita [19].

Na figura 4 são apresentados todos os compostos das três classes da família MAX. Mais recentemente dois novos compostos pertencentes a essa família foram descobertos. J. Z. Lin et al. que publicaram a síntese e caracterização do composto Ta_4AlC_3 e Chunfeng Hu et al. que reportam a síntese do composto Nb_4AlC_3 , através do annealing do composto Nb_2AlC [20-21].

211	Ti_2AlC^*	Ti_2AlN^*	Hf_2PbC^*	Cr_2GaC	V_2AsC	Ti_2InN
	Nb_2AlC^*	$(\text{Nb,Ti})_2\text{AlC}^*$	$\text{Ti}_2\text{AlN}_{0.5}\text{C}_{0.5}^*$	Nb_2GaC	Nb_2AsC	Zr_2InN
	Ti_2GeC^*	Cr_2AlC	Zr_2SC	Mo_2GaC	Ti_2CdC	Hf_2InN
	Zr_2SnC^*	Ta_2AlC	Ti_2SC	Ta_2GaC^*	Sc_2InC	Hf_2SnN
	Hf_2SnC^*	V_2AlC	Nb_2SC	Ti_2GaN	Ti_2InC	Ti_2TlC
	Ti_2SnC^*	V_2PC	Hf_2SC	Cr_2GaN	Zr_2InC	Zr_2TlC
	Nb_2SnC^*	Nb_2PC	Ti_2GaC	V_2GaN	Nb_2InC	Hf_2TlC
	Zr_2PbC^*	Ti_2PbC^*	V_2GaC	V_2GeC	Hf_2InC	Zr_2TlN

312	$\text{Ti}_3\text{AlC}_2^*$	$\text{Ti}_3\text{GeC}_2^*$
	$\text{Ti}_3\text{SiC}_2^*$	

413	$\text{Ti}_4\text{AlN}_3^*$
------------	-----------------------------

Figura 4. Materiais já sintetizados das três classes $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ [19].

A importância desta família deve-se ao fato que estes carbetos e nitretos possuem uma combinação não usual de propriedades [22], dentre as quais podemos destacar: alta condutividade elétrica compreendida no intervalo entre $0,5$ e 14×10^6 $(\Omega.\text{cm})^{-1}$, alta condutividade térmica no intervalo entre 10 e 40 W/mK , dureza Vickers variando de 2 à $5,0$ GPa , boa usinabilidade que apesar da rigidez no caso de Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 e Ti_4AlN_3 , apresentam excelentes propriedades mecânicas em altas temperaturas. Hoje há um consenso na literatura que estes compostos representam uma nova classe de sólidos que são denominados policristalinos nano-laminados, devido à facilidade com a qual os grãos individuais delaminam-se e o papel central que estas delaminações desempenham nas propriedades não usuais encontradas nestes sólidos [22].

Outra característica importante é a alta anisotropia que estes compostos apresentam quanto às suas propriedades térmicas e mecânicas. Resultados de estrutura de bandas têm sido publicados para alguns membros desta família [23-27]. Como exemplo, para os compostos Ti_2AlC e Ti_2AlN os autores fizeram os cálculos baseados

“*ab initio pseudopotential total-energy method*”, com os estados eletrônicos expandidos na base de uma onda plana e minimização de energia com respeito aos coeficientes das ondas planas. Para tanto foram considerados os parâmetros de rede como sendo $a = 3,04$ Å e $c = 13,6$ Å para o composto Ti_2AlC e $a = 2,99$ Å e $c = 13,61$ Å para o composto Ti_2AlN . Na figura 5 (a e b) são mostradas as redes dos materiais acima mencionados e em (c) a zona de Brillouin.

Figura 5. a) representação da rede cristalina do composto Ti_2AlC , b) representação da rede cristalina do composto Ti_2AlN e c) representação da Zona de Brillouin [23].

Para o Ti_2AlC os cálculos mostram que a densidade de estados (DOS) é de 0,17 estados/eV por cela unitária e todos os elétrons estão no nível de Fermi para os planos

paralelos ao plano basal. A simulação oriunda dos cálculos não apresenta nenhum gap da banda no nível de Fermi, em outras palavras, existe uma sobreposição das bandas de valência e condução no nível de Fermi, conforme mostra a figura 6. Para o $\text{Nb}_2\text{S}_2\text{C}$ o cálculo da densidade de estados por meio de emissão fotoelétrica de raios x e espectroscopia de emissão ressonante, está em excelente acordo com os resultados teóricos mostrados pela curva de dispersão $E(k)$.

Figura 6. Estrutura de Bandas do composto Ti_2AlC , mostrando que os elétrons estão no nível de Fermi similar a um metal. A estrutura também mostra anisotropia da condutividade elétrica, observada pela menor dispersão da energia ao longo das direções H-K e M-L, que são direções paralelas ao eixo c [21].

A estrutura de bandas também mostra forte característica anisotrópica com relação ao eixo c (na figura 6 isto é representado pela menor energia de dispersão ao longo das direções H-K e M-L), consequentemente a condutividade elétrica deve ser anisotrópica. Em outras palavras, a condutividade elétrica ao longo do eixo “c” é muito menor que a condutividade elétrica no plano basal. O mapeamento das distribuições de cargas nos diversos planos mostra que a ligação é metálica nas camadas de M-A (metal de transição – elementos dos grupos III e IV A) paralela ao plano basal da estrutura. As

ligações entre X-M ($X = C$ ou N) são covalentes e muito fortes, ao mesmo tempo a maior eletronegatividade do elemento X comparado ao elemento M confirmam também a presença de ligações iônicas entre estes dois elementos. Além disto, o fato do elemento A ser mais eletropositivo que o elemento M também confirma a ligação iônica entre estes dois elementos. Assim, é possível dizer que as ligações químicas nestes compostos são de natureza metálica-covalente-iônica. A ligação covalente é devido à hibridização dos estados (Ti, Al) d e C 2p, por exemplo, para o composto Ti_2AlC . Portanto, a anisotropia se deve às fortes ligações direcionais iônicas e covalentes. Estas características eletrônicas únicas apresentadas por estas diversidades de ligações conferem ao material, propriedades de metal e de cerâmica ao mesmo tempo. Altos pontos de fusão são esperados em materiais que apresentam ligações covalentes e iônicas, enquanto alta condutividade elétrica e plasticidade são esperadas para ligações metálicas.

As mesmas características podem ser observadas para o composto Ti_2AlN , a diferença fundamental é que neste material a densidade de estados no nível de Fermi é menor que o apresentado para o composto anterior, no plano basal. Neste caso a introdução de N no lugar de C revela uma densidade de estados de 0,07 estados/eV por cela unitária. Por este motivo, alguns resultados experimentais em amostras policristalinas, mostram que Ti_2AlN tem condutividade elétrica menor que o Ti_2AlC . O cálculo de estrutura de bandas para o composto Ti_3GeC_2 [24], revela rigorosamente as mesmas características apresentadas pelos últimos dois compostos discutidos anteriormente. A diferença, que pode ser digna de nota, é o fato de que a densidade de estados no nível de Fermi para este composto é muito maior, por volta de 2 estados/eV por cela unitária.

O fato destes materiais serem extremamente anisotrópicos quanto às suas propriedades eletrônicas, sugerem que estes sejam quase-bidimensionais do ponto de vista eletrônico. Isto leva-nos naturalmente a fazer comparações com outros sistemas praticamente bidimensionais tais como os supercondutores de alta temperatura crítica e os compostos supercondutores de grafite intercalados. A ocorrência de supercondutividade em compostos de grafite foi primeiramente observada por Hannay e colaboradores em 1965 [28]. A supercondutividade foi induzida em grafite com a intercalação de K, Rb e Cs. Esta intercalação é formada pela inserção de uma camada atômica ou molecular de diferentes espécies químicas entre as camadas de grafite. Esta intercalação ocorre em estruturas lamelares altamente anisotrópicas, onde a força de ligação intraplanar é maior que a força de ligação interplanar. A figura 7 mostra uma representação de grafite intercalada com K (potássio) que exibe temperatura de transição supercondutora menor que 1,0 K.

Figura 7. Representação da estrutura do grafite intercalado com K (potássio), mostrando os átomos de K entre os planos de grafeno do grafite [28].

Vários outros intercalantes podem ser encontrados na literatura, entretanto o de maior temperatura crítica de transição é o Ca no composto CaC_6 , ou seja, grafite intercalado com átomos de Ca, que apresenta T_c de aproximadamente 11,5 K [29]. Em 2003 foi descoberto que o composto $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$, que consiste basicamente de camadas de CoO_2 intercaladas com íons de Na, que quando intercalados com moléculas de água exibem comportamento supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora próxima de 5 K [30]. É importante destacar que o composto original $\text{Na}_{0,7}\text{CoO}_2$, cristaliza-se numa estrutura hexagonal, pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, similar aos compostos estudados nessa tese. Outros compostos lamelares que são bidimensionais e que exibem transição supercondutora são os chamados

supercondutores de alta temperatura crítica (HTS), os quais dispensam apresentação, tais como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$.

Portanto, é importante notar que os compostos das chamadas fases H têm uma íntima similaridade com os compostos supercondutores apresentados acima. Por exemplo, estes compostos M_2AX , com X=carbono, apresentam planos hexagonais de carbonos, similares aos grafenos do grafite, intercalados por átomos M (metal de transição) e A (grupo IV), sendo, portanto semelhantes ao grafite intercalado, e também são bastante similares ao composto de $\text{Na}_x\text{CoO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$. Apesar destas semelhanças marcantes, apenas três artigos, antes desta tese podem ser encontrados na literatura reportando o comportamento supercondutor dos compostos desta família, que são Mo_2GaC , Nb_2SC e Nb_2AsC [31-33]. O primeiro foi publicado em 1967 e apresenta temperatura crítica de transição supercondutora de 3,9 K, o segundo publicado em 1999 mostra supercondutividade próxima de 5,0 K e o terceiro publicado em 2007 apresenta supercondutividade próxima de 2,0 K. Os autores do artigo publicado em 1967 estudaram vários carbeto com diversas estruturas cristalográficas, inclusive os carbeto da chamada fase H. Outros compostos foram estudados como, por exemplo, Zr_2InC e Nb_2InC e nenhum deles exibiu comportamento supercondutor até a temperatura de 1,3 K. Assim, estes autores concluíram que a fase H não é favorável para que ocorra supercondutividade. É importante salientar que nesta época pouco ou quase nada se sabia sobre estes compostos, especialmente os processos de síntese para a obtenção de fase única.

Este trabalho apresenta uma investigação de vários membros da família M_2AX , tais como: Ti_2InC , Ti_2InN , Nb_2SnC , Ti_2GeC e a investigação da possibilidade de existência de uma nova fase de estequiometria Nb_2GeC ainda não reportada na literatura. Também será mostrada a existência supercondutividade em uma nova classe

de intermetálicos de estequiometria $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Assim, esta tese demonstra sem ambigüidade que os compostos da fase M_2AX estudados representam uma nova classe de materiais supercondutores. A seguir serão discutidos os procedimentos de síntese para todas as fases estudadas e a caracterização destes materiais em baixas temperaturas.

3. Procedimento Experimental

Neste capítulo serão discutidas todas as técnicas experimentais para sintetizar e caracterizar os materiais estudados neste trabalho. O capítulo terá início com a metodologia de síntese, respeitando a característica de cada sistema estudado neste trabalho. Então, serão discutidas as técnicas utilizadas para caracterização desses materiais, como medidas de difração de raios x, análise microestrutural, medidas de resistividade elétrica, medidas de magnetização e, por fim, medidas de capacidade calorífica.

3.1. Tratamentos Térmicos

Para todos os sistemas estudados neste trabalho, as amostras foram preparadas a partir de misturas de pós de C, Ti, Sn, Ge, Nb, In e B de altíssima pureza. Cada amostra foi prensada, em forma de paralelepípedo nas dimensões de 8 x 8 x 2 mm³. Como cada sistema tem uma relação de equilíbrio termodinâmico diferente devido às características particulares dos elementos que compõe cada fase, a seguir serão discutidos separadamente os tratamentos térmicos realizados respeitando as particularidades de cada sistema.

3.1.1. Sistema Ti-In-C

As amostras com estequiometria Ti_2InC foram misturadas na razão estequiométrica 2:1:1, e encapsuladas em tubo de quartzo sob pressão de argônio e tratadas na temperatura de $800^{\circ}C$. Após um tratamento prévio de 24 horas, as amostras desse composto foram moídas, homogeneizadas e repetiu-se o procedimento descrito acima tratando por mais 96 h à $800^{\circ}C$. Este procedimento tem como principal objetivo promover a cinética da reação, evitando barreiras de difusão que podem tornar o processo de síntese demorado e como consequência, prejudicando a síntese de materiais monofásicos de boa qualidade.

3.1.2. Sistema $Ti-In-N$

As amostras foram produzidas inicialmente através do método convencional de difusão do estado sólido. Pós de alta pureza de Ti, In e TiN foram misturados na razão estequiométrica Ti_2InN . As amostras foram prensadas em forma de barras $8 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$ e encapsuladas em tubo de quartzo sob pressão de argônio. Em seguida as amostras foram tratadas na temperatura de $900^{\circ}C$ por 96 horas. Parte desta amostra foi submetida a tratamento térmico sobre pressão. Neste procedimento de síntese foi utilizado um equipamento “Four HIP $1000^{\circ}C$ 200 bar” da marca “Vide Appareillages Scientifiques” sob uma atmosfera de argônio que gera uma pressão isostática da ordem de 130 bar. Durante a execução dos experimentos foram realizadas quatro purgas até a pressão de 12 bar, para retirar todo oxigênio existente no ambiente reacional. Em seguida elevou-se a pressão até o nível de 130 bar para então dar início ao aquecimento do forno. Esse procedimento foi realizado em parceria com a Prof^a. Dra. Adriana Serquis no Centro Atômico Bariloche, na Argentina.

3.1.3. Sistema Nb-Sn-C

Para a síntese desta fase fez-se o composto de duas formas distintas. Primeiramente, fez-se um pré-tratamento térmico na amostra devidamente prensada e encapsulada sob atmosfera inerte de Argônio, na temperatura de 1200°C por aproximadamente 96 horas, em um forno Lindberg/Blue modelo Tube Furnace, com resfriamento brusco em água. Após essa etapa a amostra foi moída e repetiu-se o procedimento a fim de se obter uma melhor cinética da reação. Com o objetivo de acelerar o processo difusional e com isto aumentar a cinética de reação para produção de um material monofásico, foi utilizada, na amostra pré-sinterizada, um tratamento térmico sob pressão. Para tal, uma amostra em forma de disco (6 mm de diâmetro e 1 mm de comprimento) foi preparada com a adição de uma pasta (cera de parafina – 2% em peso) por compactação sob uma pressão de 0,25 GPa. Nesse primeiro procedimento a parafina age como um ligante, cuja função é conferir ao corpo prensado adequada resistência para o manuseio. O efeito combinado do aditivo é permitir que as partículas dos pós deslizem para um novo arranjo mais empacotado, e promover pressão equivalente em todas as regiões. Este disco foi então aquecido a 270°C por 4 horas, com a finalidade de extrair a cera de parafina. A síntese a alta pressão foi realizada em um aparato tipo toróide. A amostra em forma de disco foi colocada em um recipiente de h-BN e colocada dentro de um cadinho de grafite, o qual age como um forno de aquecimento elétrico. Depois a pressão é elevada para 2,5 GPa, a temperatura é elevada para 523°C e mantida por 30 minutos. Logo após, o sistema de aquecimento elétrico é desligado e depois de 10 minutos a pressão é lentamente diminuída. Esse processo foi

realizado na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em colaboração com o professor Dr. Altair Soria. A necessidade deste procedimento será justificada no capítulo de resultados e discussões.

3.1.4. Sistema Nb-In-C

As amostras com a estequiometria Nb₂InC foram inicialmente tratadas na temperatura de 1100°C em ampolas de quartzo por 24 horas envolvidas em folhas de nióbio. Após esse primeiro tratamento, a amostra foi moída, homogeneizada e tratada novamente na temperatura de 1100 °C por 96 horas seguido de rápido resfriamento em água (quenching).

3.1.5. Sistema Ti-Ge-C

Para a síntese deste material, foram tentados tratamentos térmicos em condições diferentes. No primeiro a amostra foi encapsulada sob pressão de argônio de 0,2 atm e em seguida foi tratada na temperatura de 1000°C por cerca de 12 horas. Após este tratamento, a amostra foi moída, homogeneizada e prensada nas mesmas condições já descritas, e tratadas por mais 200 horas a 1200°C seguido de um rápido resfriamento. O segundo tratamento térmico foi realizado da seguinte forma, uma parte da amostra (tratada nas condições anteriores) foi tratada num forno bi-polar de fabricação própria na temperatura de 1500°C, com o objetivo de produzir um material mais denso e monofásico. As razões deste procedimento serão discutidas novamente no capítulo de resultados e discussões.

3.1.6. Sistemas Nb-Ge-C e Nb-Ge-B

3.1.6.1. Síntese da fase Nb₂GeC

Este tipo de carbetos, de estequiometria Nb₂GeC, não é reportado como uma fase da família descoberta por Nowotny. Assim, com o objetivo de verificar a existência desta fase como uma fase hexagonal, com o mesmo grupo espacial das outras, fez-se um acompanhamento da cinética de evolução da possível fase em função do tempo de tratamento térmico a 1200°C. Neste acompanhamento as amostras foram sintetizadas através do procedimento convencional de reação de difusão no estado sólido ou metalurgia do pó, utilizados para os outros sistemas apresentados anteriormente. Por este motivo, as amostras foram sintetizadas em ampolas de quartzo sob atmosfera inerte, com variações no tempo de tratamento térmico. As amostras sofreram tratamentos de 24, 48, 120, 240 e 360 horas a 1200°C. Em seguida a formação da fase em questão foi acompanhada por difratometria de raios x.

3.1.6.2. Síntese da fase Nb₅Ge₃C_x

As amostras foram produzidas nestes dois sistemas através do método convencional de difusão do estado sólido. Pós de alta pureza de Nb, Ge e C foram misturados na razão estequiométrica Nb₅Ge₃C_x com x = 0,3, 0,5, 0,7 e 0,9. As amostras foram prensadas em forma de barras 8 x 8 x 2 mm³ e encapsuladas em tubo de quartzo sob pressão de argônio. Em seguida as amostras foram tratadas na temperatura de 1200°C por 120 horas em um forno do tipo LINDBERG/BLUE M. Após este

tratamento, todas as amostras foram moídas, misturadas em almofariz de ágata e tratadas novamente na mesma temperatura por mais 100 horas. Ao final de cada tratamento, as amostras foram resfriadas rapidamente com o objetivo de reter a fase hexagonal.

3.1.6.3. Síntese da fase $Nb_5Ge_3B_x$

Usando o mesmo procedimento feito com o carbeto, estas amostras foram produzidas através do método convencional de difusão do estado sólido. Pós de alta pureza de Nb, Ge e B foram misturados na razão estequiométrica $Nb_5Ge_3B_x$ com $x = 0,3, 0,5, 0,7, 0,9$ e $1,5$. As amostras foram prensadas em forma de barras $8 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$ e encapsuladas em tubo de quartzo sob pressão de argônio. Em seguida as amostras foram tratadas na temperatura de 1200°C por 120 horas em um forno do tipo LINDBERG/BUE M. Após este tratamento, todas as amostras foram moídas misturadas em almofariz de ágata e tratadas novamente na mesma temperatura por mais 100 horas. Ao final de cada tratamento, as amostras foram resfriadas rapidamente com o objetivo de reter a fase hexagonal.

3.2. Difractometria de raios x

Após a síntese e sinterização das amostras mencionadas anteriormente, uma alíquota destas amostras foi retirada para caracterização por difratometria de raios x, usando um aparelho da marca Seifert modelo ISO-DEBYEFLEX 1001 e outro da marca XRD6000 marca Shimadzu. Nestes equipamentos foi utilizado o método de pó (geometria θ - 2θ). A caracterização foi feita à temperatura ambiente e utilizou-se filtro

de Ni e radiação Cu-K α . O intervalo angular medido foi entre 20 e 80°, o tempo de contagem foi 3s e o passo angular foi de 0,05°.

As amostras do sistema Nb₅Ge₃C_x (com x = 0,3, 0,5 e 0,9) foram caracterizadas por difração de nêutrons feitos nas temperaturas de 5, 20, 35, 95 e 130 K, no Institut Max von LAUE - Paul LANGEVIN ILL - França em parceria com o Prof. Dr. Martin Rotter do Instituto de Físico-Química da Universidade de Viena. O comprimento de onda utilizado foi de $\lambda = 1.98 \text{ \AA}$.

3.3. Análise microestrutural

Outra porção de cada uma das amostras sintetizadas foram cortadas e embutidas em resina fenólica (SERIFIX) a frio. Este procedimento foi adotado com a finalidade de verificar a morfologia dos grãos formados e a possibilidade de segregação de fases adicionais. Em seguida, as amostras embutidas foram lixadas e polidas. Para a etapa de lixamento foram utilizadas lixas de carbetto de silício seguindo a sequência de granas 220, 320, 400, 600, 800, 1200, 2400 e 4000. Para a etapa de polimento, utilizou-se um feltro OPCHEM e solução de polimento OP-S (Struers) diluído com etanol anidro na razão 1:1. As amostras foram observadas em um microscópio óptico Leica DM IRM e, posteriormente, também foram observadas em microscópio eletrônico de varredura com 20 kV, no modo de elétrons retro-espalhados em aparelho da marca ZEISS modelo 962. As análises químicas semi-quantitativas das amostras foram feitas por EDS (*Energy Dispersive Spectrometry*), no modo retro-espalhado. Algumas amostras foram analisadas por WDS (*Wavelength Dispersive Spectrometry*) usando padrões de metais puros e de grafite.

3.4. Caracterização Elétrica

Medidas de resistência elétrica em função da temperatura foram feitas pelo método convencional das quatro pontas. Quatro fios de cobre ($\phi = 0,5$ mm) foram fixados na amostra por intermédio de tinta prata da marca Provac. Este procedimento tem como objetivo melhorar a qualidade dos contatos elétricos, ou seja, diminuir a resistência elétrica, obter um contato ôhmico e uma boa rigidez mecânica, conforme mostra a figura 8. As medidas foram realizadas em um equipamento da Oxford Instruments MagLab modelo EXA – 9T. Cada medida feita pelo equipamento é realizada invertendo-se a polaridade da corrente aplicada com o objetivo de eliminar o efeito de força eletromotriz oriunda dos contatos elétricos. Neste equipamento também foram verificadas a dependência da magnetoresistência em função da temperatura e do campo magnético aplicado dentro do intervalo compreendido entre $0 \leq \mu_0 H \leq 9,0$ T.

Figura 8. Representação esquemática do método das 4 pontas.

3.5. Magnetização

A caracterização de materiais supercondutores quanto as suas propriedades de magnetização é uma ferramenta fundamental para o entendimento dos mecanismos de condução, também pode auxiliar na elucidação dos mecanismos de supercondutividade principalmente em classes de novos materiais supercondutores. O parâmetro mais importante no magnetismo é a chamada magnetização, M , a qual fornece a susceptibilidade magnética, χ , através da expressão $M = 4\pi\chi H$, H sendo o campo magnético. No estado diamagnético, abaixo de T_C , a magnetização assume valores negativos, e com isto, também a susceptibilidade magnética. Para um diamagnético perfeito $M = -H$, significando que a $\chi = -1/4\pi$ (por unidade de volume no sistema CGS). As medidas de magnetização foram realizadas em um magnetômetro 5T da Quantum Design SQUID sob os regimes *Zero Field Cooled* (ZFC), onde a amostra é resfriada em campo magnético nulo até uma determinada temperatura inferior a T_i (temperatura inicial), abaixo de sua temperatura de transição. Então, aplica-se o campo magnético de medida desejado (H) e mede-se a magnetização da amostra enquanto ela é aquecida até temperatura superior a T_C , acima da temperatura de transição da amostra para esse valor de campo magnético aplicado, e no regime *Field Cooled* (FC), onde a amostra é aquecida até temperatura superior ao T_C , acima da temperatura de transição da amostra e então, aplica-se o campo de medida desejado H . A magnetização é medida enquanto ela é resfriada até uma temperatura inferior a T_i , abaixo de sua temperatura de transição. Estas medidas foram feitas em colaborações com a Prof^a. Dra Adriana Serquis do Departamento de Materiais do Centro Atômico Bariloche na Argentina, com o Dr. Robson Ricardo da Silva do Instituto de Física da Unicamp, e com o Prof. Dr. Renato F. Jardim do Instituto de Física da USP. Também foram feitas medidas em colaborações

com o Prof. Dr. Zachary Fisk do instituto de Física e Astronomia da Universidade da Califórnia em Irvine, utilizando o magnetômetro VSM-SQUID 7T. Esse procedimento experimental teve a finalidade de confirmar a transição supercondutora, verificar o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado além de possibilitar a estimativa do volume supercondutor obtido.

3.6. Medidas de calor específico

Uma maneira de se extrair informações importantes sobre a natureza eletrônica do material é através de medida de capacidade calorífica. Em baixas temperaturas, o calor específico de um metal normal depende da temperatura seguindo a lei $AT + BT^3$, onde o termo linear está associado à natureza do gás de elétrons e o termo cúbico é devido à vibração da rede, ou ao quantum da rede chamado de fônons. Abaixo da temperatura crítica de transição supercondutora, este comportamento é substancialmente alterado. O salto no calor específico, no estado supercondutor, indica que há uma transição de fase de segunda ordem sem calor latente. Por essas razões medidas de calor específico foram realizadas em parceria com os Professores Dr. Zachary Fisk da Universidade da Califórnia – Irvine e o Dr. Flavio G. Gandra da Unicamp. As medidas foram realizadas nos equipamentos do Quantum Design, PPMS-12T e PPMS-9T, respectivamente, usando o método de tempo de relaxação térmica.

4. Resultados e Discussão

Nesse capítulo serão mostrados os resultados referentes ao estudo sistemático dos carbetos e nitretos ternários dos sistemas: Ti-In-C, Ti-In-N, Nb-Sn-C, Nb-In-C, Ti-Ge-C e Nb-Ge-C. Os resultados indicam que todos os compostos estudados exibem supercondutividade e pertencem à mesma família de estrutura hexagonal protótipo Cr_2AlC pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$. A seguir serão detalhados os resultados pertinentes a cada sistema estudado.

4.1. Ti_2InC

Neste item serão discutidos os resultados sobre os sistemas Ti-In-C e Ti-In-N. Os resultados referente ao composto Ti_2InC mostram que é possível induzir supercondutividade e que esse é sensível ao método de síntese. A síntese sobre pressão para a fase Ti_2InC mostrou-se eficiente, provocando um aumento na temperatura crítica de transição supercondutora. Também será mostrado que a substituição dos átomos de carbono por átomos de nitrogênio provoca, provavelmente, mudança na estrutura eletrônica, promovendo aumento significativo na temperatura crítica de transição supercondutora.

Para a fase Ti_2InC foi feita uma simulação da estrutura cristalográfica e do seu respectivo difratograma, usando as posições atômicas encontradas na literatura [34]. Esta simulação foi feita em um programa que utiliza p métodos dos mínimos quadrados, conhecido como Powder Cell [35]. Nesta simulação os átomos de Ti ocupam as posições de Wyckoff “ $4f$ ” enquanto os átomos de C e In ocupam as posições “ $2a$ ” e “ $2d$ ” respectivamente, na simetria hexagonal pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$, com parâmetros de rede $a = 3,132 \text{ \AA}$ e $c = 14,06 \text{ \AA}$. Os dados cristalográficos usados nesta simulação são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 - Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase Ti_2InC .

Posição					Fator
Elemento	Wyck.	X	Y	Z	de ocupação
C	2a	0	0	0	1,0
In	2d	0,333	0,667	0,75	1,0
Nb	4f	0	0	0,082	1,0

Na figura 9 é mostrado o difratograma experimental, e o difratograma simulado através dos dados apresentados na tabela 1, da amostra de estequiometria Ti_2InC tratada a 800°C por 96 horas, conforme discutido no capítulo de procedimento experimental. É possível observar que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase de estequiometria Ti_2InC , de estrutura protótipo Cr_2AlC . Este resultado indica que nesta temperatura é possível sintetizar a fase de interesse sem a existência de fases adicionais, sugerindo ainda, que esta é uma condição de equilíbrio termodinâmico.

Figura 9. Difração de raios x da fase de composição Ti_2InC , revelando que todos os picos podem ser indexados como a fase ternária.

Embora o difratograma da figura 9 sugira que esse material é monofásico, dentro do limite de detecção da técnica de difração de raios x, a amostra obtida nestas condições é extremamente porosa devido à baixa temperatura de tratamento térmico utilizada. Na tentativa de produzir um material mais denso, a amostra de estequiometria Ti_2InC foi tratada a 900°C por 96 horas. Na figura 10 é mostrado o difratograma experimental para esta nova condição de tratamento térmico. Podemos observar que para temperatura acima de 800°C a fase ternária começa a se decompor em Ti_2C e In. Isto sugere que esta fase sofre uma decomposição peritética, pois este tipo de decomposição é uma reação invariante envolvendo três fases em equilíbrio. Nessa reação, no aquecimento, uma fase sólida (Ti_2InC) se transforma em uma fase líquida (In) e numa outra fase sólida (Ti_2C). Esta transformação indesejada em baixa temperatura torna o aumento da densificação pretendida para o material, uma tarefa impossível de ser realizada nas condições normais à pressão ambiente ($\sim 1,0 \text{ atm}$).

Figura 10. Difratograma para uma amostra tratada a 900°C , revelando que para esta temperatura a fase Ti_2InC sofre decomposição peritética.

O comportamento resistivo da amostra tratada a 800°C por 96 horas em função da temperatura, é mostrado na figura 11. É bem claro o comportamento supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora próxima de 3,1 K, com largura de transição próxima de $\Delta T_C \sim 0,2$ K e comportamento metálico no estado normal. Este resultado revela de forma inequívoca que a supercondutividade é devida à fase ternária de estequiometria Ti_2InC .

Figura 11. Comportamento resistivo da amostra de composição Ti_2InC para campo magnético aplicado nulo, revelando transição supercondutora próxima de 3,1 K.

Na figura 12 é mostrada uma medida de magnetização dc no regime FC (*Field Cooled*) para a amostra Ti_2InC , no qual pode ser observado um sinal diamagnético bastante pronunciado. Sabe-se que quando um supercondutor é resfriado num campo magnético até uma temperatura abaixo de sua temperatura de transição, as linhas de indução são expulsas do interior do material, assim, pode ser verificada a blindagem real e o verdadeiro volume supercondutor. Esse resultado é consistente com a medida de transporte apresentada na figura 11, sugerindo um volume supercondutor que está dentro do limite percolativo, em outras palavras, podemos afirmar que a supercondutividade é volumétrica neste material.

Figura 12. Medida de magnetização dc no regime FC para o composto Ti_2InC , revelando sinal diamagnético a uma temperatura de aproximadamente 3,1 K, sendo consistente com a medida de resistência em função da temperatura. O inserto mostra a dependência da magnetização em função do campo aplicado, revelando uma assinatura de supercondutor tipo II.

O comportamento da magnetização versus o campo magnético aplicado é mostrado no inserto desta figura. Esta medida foi realizada na temperatura de 2,0 K, porque nesta temperatura o material é supercondutor. Neste inserto está bastante claro o comportamento típico de um material tipo II, com dois campos magnéticos críticos, eliminando qualquer especulação sobre o sinal supercondutor ser devido a um elemento puro.

Finalmente a microestrutura do composto Ti_2InC , analisada por microscopia eletrônica, é mostrada na figura 13. É possível observar uma granulometria relativamente uniforme, com poucos grãos desproporcionais aos demais. A diferença de tonalidade de cinza entre alguns grãos é justificada pela diferença de topografia oriunda do processo de preparação ceramográfica, pelo fato do material ser frágil e poroso. A análise de EDS neste material revela que a composição desejada é mantida em toda a extensão da amostra, não deixando dúvida que o material é monofásico, consistente com os resultados apresentados na figura 9.

Figura 13. Microestrutura da amostra de estequiometria Ti_2InC , tratada a 800°C por 96 horas. A análise de EDS revela que a estequiometria foi preservada em toda a extensão da amostra.

4.2. Ti_2InC sintetizado sob pressão isostática.

A figura 14 mostra uma medida de magnetização dc nos regimes FC e ZFC para o composto Ti_2InC sintetizado sob pressão, conforme discutido no item procedimento experimental. Nesta figura podemos observar um aumento na temperatura crítica de transição supercondutora de 3,1 K quando a amostra é sintetizada à pressão ambiente, para 3,4 K quando sintetizado sobre pressão de 130 bar à 500°C por 10 horas.

Figura 14. Medida de magnetização dc nos regimes ZFC e FC para o composto Ti_2InC sintetizado sob pressão isostática, revelando sinal diamagnético a uma temperatura de aproximadamente 3,4 K, mostrando um aumento da temperatura crítica de transição supercondutora quando comparado com o composto sintetizado à pressão ambiente.

Na figura 15 podemos observar uma medida da dependência da magnetização com campo magnético aplicado na temperatura de 2,0 K. Nesta figura é evidente o comportamento de um supercondutor tipo-II o qual revela a separação em dois regimes, o efeito Meissner e o estado misto. Através da extrapolação do regime linear foi possível fazer uma estimativa do campo crítico inferior H_{C1} da ordem de 40 Oe. O fator de desmagnetização está relacionado com a medida de distorção das linhas de fluxo do campo magnético devido à geometria de superfície do supercondutor. A medida apresentada na figura 15 não está levando em consideração o fator de desmagnetização para este composto. Então, com esses dados apresentados na figura 15, foi possível estimar o comprimento de penetração de London através da equação 1 cujo valor foi de $\lambda_L \sim 405,8$ nm. Esse parâmetro (λ_L) mede a extensão da penetração do campo magnético no interior do supercondutor.

$$H_{C1} = \frac{\Phi_0}{\pi\lambda^2} \dots (1)$$

onde Φ_0 é um quantum de fluxo supercondutor $\left(\Phi_0 = \frac{h}{2e}\right)$, cujo valor é dado por $2,07 \times 10^{-15} \text{ T.m}^2$.

Figura 15. Magnetização em função do campo magnético aplicado para o composto Ti_2InC sintetizado sob pressão isostática, mostrando claramente um comportamento de um supercondutor tipo-II. Também é mostrada uma estimativa do campo crítico inferior (H_{C1}) de aproximadamente 40 Oe.

Assim, esses resultados demonstram que a síntese sob pressão provoca mudança na temperatura crítica de transição supercondutora a qual provavelmente está relacionada com a mudança na estrutura eletrônica do sistema. O fato de a temperatura crítica sofrer uma alteração sem que haja mudança em sua simetria cristalográfica pode estar diretamente vinculado com uma mudança na estrutura de defeitos, provocada por um agente externo que neste caso seria a pressão isostática aplicada, desta forma uma nova condição de equilíbrio termodinâmico está sendo estabelecida.

A pergunta que cabe neste momento é: se os cálculos de estrutura de bandas sugerem que este tipo de material seja um condutor quase-bidimensional, que plano seria responsável pela supercondutividade neste composto? Na tentativa de responder

esta pergunta, o carbono foi completamente substituído por nitrogênio e os resultados desta tentativa serão mostrados a seguir.

4.3. Ti_2InN

Cálculos de estrutura de bandas para os compostos da família M_2AX mostram que substituindo os átomos de carbono por átomos de nitrogênio na mesma estrutura cristalina, os compostos apresentam características semelhantes às propriedades observadas para os compostos com carbono [23-27]. Entretanto, a diferença que pode ser digna de nota é que a substituição do carbono pelo nitrogênio provoca uma diminuição da Densidade de Estados no nível de Fermi diminuindo, assim, a densidade de portadores de carga, proporcionando uma menor condutividade elétrica para os compostos com nitrogênio. Esta mudança na densidade de estados certamente causaria modificação na temperatura crítica de transição supercondutora. Além deste aspecto importante sobre a estrutura eletrônica, os átomos de nitrogênio são mais eletronegativos que os átomos de carbono, o que também pode afetar a transição supercondutora. Por essa razão, um estudo sobre as propriedades supercondutoras para substituição dos átomos de carbono por átomos de nitrogênio é de grande interesse científico.

Na figura 16 são mostrados os difratogramas experimental e simulado da amostra de estequiometria Ti_2InN , tratada a $900^{\circ}C$ por 96 horas. É possível observar que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase de estequiometria Ti_2InN , de estrutura protótipo Cr_2AlC e ao índio metálico pertencente ao grupo espacial $I4/mmm$. O difratograma teórico foi simulado com as posições cristalográficas encontradas na literatura, da mesma maneira que foi feita para o seu composto parente

com carbono [34]. Nesta simulação foram usados os seguintes parâmetros de rede $a = 3,074 \text{ \AA}$ e $c = 13,975 \text{ \AA}$. Os dados cristalográficos usados nesta simulação são mostrados na tabela 2.

Figura 16. Difração de raios x da fase de composição Ti_2InN simulado (topo) e experimental (parte inferior). Esta figura revela que além dos picos pertencentes à fase ternária, também podemos observar segregação de índio metálico.

Tabela 2 - Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase Ti_2InN .

Elemento	Posição Wyck.	X	Y	Z	Fator de ocupação
N	2a	0	0	0	1,0
In	2d	0,333	0,667	0,75	1,0
Ti	4f	0	0	0,082	1,0

Na figura 17 podemos observar a medida de magnetização dc feita para o composto Ti_2InN nos regimes “Zero Field Cooled” (ZFC) e “Field Cooled” (FC), tratado na temperatura de 800°C conforme discutido no procedimento experimental. Esta figura revela claramente o comportamento supercondutor, com temperatura crítica

de transição próxima de 4,7 K. Esse resultado sugere que a substituição do átomo de carbono pelo átomo de nitrogênio promove um aumento na temperatura crítica de transição supercondutora de aproximadamente 50% quando comparada com o composto de estequiometria Ti_2InC , para amostras tratadas nas mesmas condições. Também podemos observar um baixo volume supercondutor, esse fato pode estar relacionado com a estrutura de defeitos e com a segregação de índio metálico.

Figura 17. Medida de magnetização de nos regimes ZFC e FC para o composto Ti_2InN , revelando sinal diamagnético a uma temperatura de aproximadamente 4,7K para o composto sintetizado a pressão ambiente.

Para uma comparação mais completa essa amostra de estequiometria Ti_2InN , da mesma maneira que a fase Ti_2InC , também foi sintetizada sob pressão de 130 bar a 500°C por 10 horas. A figura 18 mostra a curva de magnetização para o composto Ti_2InN sintetizado sob pressão. Podemos observar que esta técnica de síntese promove um aumento significativo na temperatura crítica de transição supercondutora quando comparada com a amostra feita com carbono.

Figura 18. Susceptibilidade magnética para o composto Ti_2InN sintetizado sob pressão isostática revelando sinal diamagnético a uma temperatura de aproximadamente 7,3 K, mostrando um aumento da temperatura crítica de transição supercondutora quando comparado com o composto sintetizado com carbono.

Entretanto, independentemente da condição de síntese é bastante claro que a substituição dos átomos de carbono por átomos nitrogênio influencia significativamente as propriedades supercondutoras. Este aspecto, cientificamente importante, abre uma perspectiva ainda maior para os compostos M_2AX que podem exibir alta temperatura crítica de transição supercondutora.

A figura 19 apresenta o comportamento resistivo em função da temperatura para campos magnéticos aplicados no intervalo compreendido entre $0 \leq \mu_0 H \leq 7,0 \text{ T}$. Através da medida de magnetoresistência foi possível fazer uma estimativa de um parâmetro microscópico da fase supercondutora que é o comprimento de coerência. Este importante parâmetro é uma medida da interação dos pares de elétrons (pares de Cooper) da fase em questão.

Figura 19. Resistividade elétrica em função da temperatura com campo magnético aplicado entre $0 < \mu_0 H < 7$ T para o composto Ti_2InN sintetizado sob pressão isostática. Está claro que até 7 T esse material ainda exibe o comportamento supercondutor havendo um deslocamento na temperatura crítica de transição supercondutora com o aumento do campo magnético aplicado.

Para estimar este parâmetro (comprimento de coerência) é necessária a construção do diagrama de fases H ou B versus T. A temperatura crítica pode ser definida através da derivada $\frac{dR}{dT}$ na curva $\rho(B) \times T$ e essa dependência pode ser analisada através da

curva B versus T_r , onde T_r é a temperatura reduzida $\left(\frac{T}{T_c}\right)$. O valor do campo crítico

superior pode ser estimado tomando a derivada $\left(\frac{dB_{c2}}{dT}\right)_{T=T_c}$ nas proximidades de T_c ,

através da relação Ginzburg-Landau (GL) [36]. Na teoria de GL $\xi \propto \sqrt{\frac{1+t^2}{1-t^2}}$ com $t =$

T/T_c denominada temperatura reduzida, assim,

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left(\frac{1-t^2}{1+t^2} \right) \dots (2)$$

Com esta extrapolação preliminar é possível identificar o valor de B_{c2} no zero Kelvin, que está próximo de 10,7 T (figura 20). Embora a teoria de GL seja especialmente aplicada nas proximidades de T_c , tem sido bastante satisfatório em um

intervalo de temperatura amplo. Esse resultado, em nossa interpretação, é mais razoável na consideração do campo crítico superior. Então, com esse conjunto de dados, apresentados na figura 20, foi possível estimar o comprimento de coerência dos pares de Cooper usando a fórmula mostrada na equação 3.

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \dots (3)$$

onde Φ_0 é um quantum de fluxo supercondutor $\left(\Phi_0 = \frac{h}{2e}\right)$, cujo valor é dado por $2,07 \times 10^{-7}$ Gauss.cm². Com este valor e pelo uso da equação 3, estimamos o valor do comprimento de coerência de aproximadamente $\xi_o \sim 55,2$ Å. Entretanto, é importante destacar que as medidas feitas neste trabalho são referentes às amostras policristalinas. Desta forma o parâmetro de anisotropia não é levado em consideração, e obviamente a resposta obtida é uma média entre o comportamento do plano basal e do paralelo ao eixo c do material.

Figura 20. Dependência de B em função da temperatura reduzida para o composto Ti₂InN sintetizado sob pressão isostática. Utilizando a aproximação de Ginzburg-Landau foi possível estimar o campo crítico superior ($H_{c2} \sim 10,7$ T).

A figura 21 mostra a magnetização em função do campo magnético aplicado, através do “loop” de histerese. É evidente que esse material apresenta um comportamento típico de um supercondutor tipo II da mesma maneira como mostrado anteriormente para o carbono. Através da extrapolação do regime linear, do estado Meissner, foi possível extrair o campo crítico inferior (H_{c1}) a 1,8 K.

Figura 21. Magnetização em função do campo magnético aplicado para o composto Ti_2InN sintetizado sob pressão isostática, revelando um comportamento típico de material supercondutor tipo II. Através da extrapolação do regime linear foi possível estimar o campo crítico inferior ($H_{c1} \sim 70$ Oe) a 1,8K. Com o valor do H_{c1} estimou-se o comprimento de penetração de London cujo valor foi de aproximadamente $3086 \text{ \AA}$.

Através desse parâmetro termodinâmico é possível estimar o comprimento de penetração de London através da equação 1 cujo valor foi de $\lambda_L \sim 3086 \text{ \AA}$.

Calculando o quociente entre esse dois parâmetros (comprimento de coerência e comprimento de penetração) seremos capazes de estimar o parâmetro de Ginzburg-Landau (κ). Esse parâmetro é a chave para distinguir entre os supercondutores tipo I e os de tipo II, uma vez que, para:

$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$, a energia de superfície do supercondutor é positiva e se trata de um supercondutor tipo I, e;

$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$, a energia de superfície do supercondutor é negativa e se trata de um supercondutor tipo II.

Com os dados estimados através das equações 1 e 3 teremos:

$$\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi_0} \dots (4)$$

Assim, o valor obtido para κ é de aproximadamente 56. Esses resultados mostram que não apenas os compostos sintetizados com carbono apresentam supercondutividade como também os compostos sintetizados com nitrogênio podem ser supercondutores. O fato importante aqui é que a mudança de carbono por nitrogênio, provoca uma drástica mudança na temperatura crítica. Assim, considerando que o metal de transição é o mesmo (Ti) e que o elemento A da fórmula geral é o mesmo (In), a supercondutividade deve estar ocorrendo no plano do elemento não metálico. Por este motivo podemos especular que este material deve de fato ser um condutor quase bidimensional.

Esta composição foi a nossa primeira tentativa nesta tese, pois qualquer especulação a cerca da supercondutividade ser devida a uma fase A15 ou qualquer fase supercondutora conhecida é descartada, uma vez que não existe material supercondutor reportado na literatura que seja um composto entre Ti e In. Por este motivo, estes primeiros resultados apontam para a possibilidade de uma nova família de material supercondutores, de estequiometria M_2AX , que cristalizam em uma estrutura protótipo Cr_2AlC . Na sequência passaremos a discutir os resultados que diz respeito ao sistema Nb-Sn-C.

4.4. Nb_2SnC

Para o sistema Nb-Sn-C pouco se conhece a respeito do diagrama de fases de equilíbrio ternário. Jeitschko *et al.* foram os primeiros a reportarem sobre essa fase, os autores misturaram Nb_2C e Sn na razão molar 1:1, selaram em tudo de quartzo e realizaram um tratamento térmico a $850^\circ C$ por 900 horas [7]. Barsoum *et al.* propuseram uma seção isotérmica a $1300^\circ C$ para o sistema Nb-Sn-C (Figura 22) [37], os autores reportam que a fase Nb_2SnC não é um composto estequiométrico, mas existe em um intervalo de composição. A $1300^\circ C$ a fase Nb_3Sn é a única fase estável no diagrama binário do sistema Nb-Sn, com intervalo de estabilidade compreendido entre 18 a 25 % atômico de Sn. A solubilidade de Sn no Nb nessa temperatura é de 3% atômico de Sn. Ao longo do sistema binário Nb-C, existem as fases NbC e NbC_{1-x} , seus intervalos de homogeneidade a $1300^\circ C$ estende-se de aproximadamente 32,5 a 33 % atômico de C e 42 a 49,4 % atômico de C, respectivamente. A respeito das propriedades elétricas o composto Nb_3Sn apresenta comportamento supercondutor próximo de 18,0 K [38] enquanto para o composto NbC a temperatura crítica de transição supercondutora está em torno de 11,0 K [39]. Por outro lado para o sistema ternário nada tem sido reportado sobre as propriedades supercondutoras. Motivados pelos resultados obtidos nos compostos dos sistemas Ti-In-C e Ti-In-N, discutiremos a seguir os resultados obtidos para o composto da mesma família das fases M_2AX , do sistema Nb-Sn-C. Ao final desta parte mostraremos sem ambigüidade que esta fase também é um material supercondutor desta família.

Figura 22. Seção isotérmica a 1300°C do diagrama de fases de equilíbrio termodinâmico para o sistema Nb-Sn-C [37].

As amostras neste sistema foram sintetizadas de duas maneiras diferentes, a pressão ambiente e em alta pressão, conforme discutido no capítulo procedimento experimental. Na figura 23 é mostrado o difratograma da amostra de estequiometria Nb_2SnC , tratada a 1200°C por 96 horas à pressão ambiente.

Figura 23. Difração de raios x da fase de composição extrema Nb_2SnC , revelando que o material obtido é praticamente monofásico com exceção de um pico não identificado.

A indexação da fase foi baseada na simulação da estrutura do carbeto, com as posições cristalográficas encontradas na literatura [34]. Esta simulação foi feita usando o mesmo programa de mínimos quadrados apresentado para os compostos dos sistemas Ti-In-C e Ti-In-N [35]. O sistema em questão é de simetria hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, com parâmetros de rede $a = 3,245 \text{ \AA}$ e $c = 13,77 \text{ \AA}$. Os dados cristalográficos usados nesta simulação são mostrados na tabela 3.

No difratograma da figura 23 podemos observar que a amostra produzida é praticamente monofásica apresentando apenas um pico não identificado.

Tabela 3 - Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase Nb_2SnC .

<i>Elemento</i>	<i>Posição de Wyck</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	<i>Fator de Ocupação</i>
<i>Nb</i>	<i>4f</i>	<i>0,3330</i>	<i>0,667</i>	<i>0,414</i>	<i>1,0</i>
<i>Sn</i>	<i>2d</i>	<i>0,333</i>	<i>0,667</i>	<i>0,75</i>	<i>1,0</i>
<i>C</i>	<i>2a</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>0</i>	<i>1,0</i>

O comportamento resistivo desta amostra em função da temperatura é mostrado na figura 24. É evidente o comportamento supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora próxima de 7,8 K. É importante ressaltar que não foi encontrado nenhum sinal da fase A-15, de estequiometria Nb_3Sn , no difratograma apresentado na figura 23. Além disto, esta possibilidade é descartada, uma vez que a fase A-15 apresenta temperatura de transição próxima de 18,0 K.

Figura 24. Comportamento resistivo da amostra de composição Nb_2SnC , revelando uma temperatura de transição supercondutora de 7,8 K.

A figura 25 mostra uma medida de magnetização desta amostra sob as condições já citadas anteriormente. De acordo com esta figura, é bastante claro o comportamento típico de um material supercondutor, revelada basicamente pelos dois regimes *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC). Entretanto, o sinal diamagnético apresentado por esta amostra é muito pequeno, da ordem de 10^{-5} emu, sugerindo que o volume supercondutor é extremamente pequeno, o qual ocasiona a transição muito larga revelada pela figura 24. Por este motivo, esta amostra também foi sintetizada sob pressão de 2,5 GPa e temperatura de 523°C, com o objetivo principal de verificar se poderia ocorrer uma mudança de volume supercondutor.

Figura 25. Medida de magnetização de nos regimes ZFC e FC, revelando assinatura de supercondutividade próxima de 8,0 K.

Na figura 26 é apresentado o difratograma desta amostra tratada sob as novas condições termodinâmicas. Nota-se pelo difratograma, mostrado na figura 26, que a amostra sob as novas condições termodinâmicas tornou-se monofásica com todos os picos indexados como pertencentes à fase hexagonal já discutida anteriormente.

Figura 26. Difração de raios x da fase de composição Nb_2SnC , revelando que o material obtido é monofásico sob as novas condições termodinâmicas.

As medidas de transporte elétrico para esta amostra são mostradas na figura 27. É evidente que quando a amostra é submetida a altas pressões a transição supercondutora é bastante estreita, consistente com o fato de ser uma amostra monofásica e de boa

densificação quando comparado ao composto sintetizado à pressão ambiente. De fato, o tratamento sob alta pressão aumenta a difusividade na fase sólida, permitindo com isto que a fase espúria apresentada no difratograma da figura 23 difunda para a formação do carbeto hexagonal desejado, mesmo com temperatura baixa de tratamento térmico (523°C). Pode-se observar claramente que a amostra suporta altos campos magnéticos sem sofrer um alargamento muito significativo em sua transição supercondutora, com campos magnéticos aplicados no intervalo $0 \leq \mu_0 H \leq 2,0\text{T}$. Este resultado sugere que a supercondutividade é volumétrica, consistente, portanto, com os resultados apresentados no difratograma da figura 26.

Figura 27. Dependência da resistividade elétrica em função da temperatura e do campo magnético aplicado para o composto Nb_2SnC sob as novas condições termodinâmicas.

Baseado neste resultado de transporte, mostrado no inserto da figura 27, podemos estimar o campo crítico superior (em $T = \text{zero}$), utilizando o mesmo método que para os compostos anteriormente apresentados nesse trabalho. Essa extrapolação conduz a $\mu_0 H(0)$ de aproximadamente 3,8 T, com comprimento de coerência de aproximadamente $131,7 \text{ \AA}$, estimado a partir da expressão (3) do capítulo referente ao composto Ti_2InC . É importante destacar que este é um valor médio, uma vez que o

material estudado é um policristalino e, portanto, a anisotropia do sistema não está sendo considerada.

A figura 28 mostra uma medida de magnetização dc no regime FC, onde se pode observar um aumento significativo em seu sinal diamagnético, de duas ordens de grandeza quando comparado com a amostra sintetizada à pressão ambiente, sugerindo claramente um aumento significativo no volume supercondutor. Além do mais a temperatura crítica de transição supercondutora é consistente com a medida de transporte elétrico apresentada na figura 27.

Figura 28. Medida de magnetização dc nos regimes ZFC e FC, revelando um aumento no volume supercondutor com temperatura de transição supercondutora próxima de 7,5 K.

Está evidente, portanto, que a síntese com pressão aplicada promove o aumento do volume supercondutor, sem alterar a composição da fase ternária. Estes resultados também reforçam a idéia principal, tema desta tese, que as fases de estequiometria M_2AX são supercondutoras. A seguir apresentaremos resultados de outra fase que também cristaliza segundo o protótipo Cr_2AlC .

4.5. Nb_2InC

O sistema binário Nb-In apresenta duas fases intermediárias, a fase Nb_3In protótipo Cr_3Si e uma fase de alta temperatura que é estável acima de $390^{\circ}C$. Algumas investigações predizem que os líquidos Nb-In são imiscíveis, entretanto P. Villars et al., postularam que a liquidus é monotônica [40]. Baseado no diagrama pressão-temperatura Killpatrick considerou que a fase Nb_3In é metastável a temperatura ambiente [41]. Porém, a extrapolação é bastante arbitrária, e é possível que a fase Nb_3In esteja na região de estabilidade a temperatura ambiente. Essa fase também apresenta o comportamento supercondutor próximo de 9,2 K [42]. A respeito do diagrama de fase ternário pouco se conhece. O primeiro a estudar a fase ternária Nb_2InC foi Jeitschko et al. [7], mas poucos resultados têm sido encontrados para essa fase. Neste capítulo serão discutidos a seguir os resultados obtidos para o composto do sistema Nb-In-C também pertencente à família dos compostos M_2AX . Ao final desta parte mostraremos de maneira inequívoca que esse material também exibe o comportamento supercondutor, o qual vem reforçando a idéia da existência de uma nova família de materiais supercondutores.

Na figura 28 é mostrado o difratograma da amostra de estequiometria Nb_2InC tratada nas condições discutidas no capítulo de procedimento experimental.

Figura 29. Difratograma do composto Nb_2InC tratado a $1100^\circ C$ mostrando que quase todos os picos podem ser indexados com o protótipo Cr_2AlC . Os picos indicados por * estão relacionados com a segregação de In metálico.

A indexação da fase foi baseada na simulação da estrutura do carbeto, com as posições cristalográficas encontradas na literatura [34] realizadas pelo programa já discutido anteriormente [35]. Podemos verificar que todos os picos podem ser indexados como pertencentes ao grupo espacial $P6_3/mmc$ com exceção de pequenos picos pertencentes ao índio metálico. Os parâmetros de rede são $a = 3,172 \text{ \AA}$ e $c = 14,37 \text{ \AA}$. Estes resultados estão de acordo com W. Jeitschko et al [7].

Tabela 4 – Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase Nb_2InC .

Elemento	Posição	X	Y	Z	Fator
	Wyck.				de ocupação
C	2a	0	0	0	1,0
In	2d	0,333	0,667	0,75	1,0
Nb	4f	0,333	0,667	0,082	1,0

Esta segregação de In pode ser observada na microestrutura apresentada na figura 30. Essa figura mostra claramente que a fase majoritária corresponde ao composto Nb_2InC , por outro lado esses clusters de índio podem vir a prejudicar o caminho percolativo, provocando um provável alargamento na temperatura de transição supercondutora.

Figura 30. Micrografia da amostra de composição nominal Nb_2InC , revelando a formação de duas fases. A fase escura foi identificada como a fase estequiométrica em questão, e a fase clara como In.

Com o objetivo de determinar o comportamento elétrico foi realizada uma medida da resistividade elétrica em função da temperatura a qual é apresentada na figura 31. É bastante claro o comportamento supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora próxima de 7,3 K. É importante deixar claro que não foi encontrado nenhum sinal da fase A15 de estequiometria Nb_3In no difratograma apresentado na figura 29, bem como na microestrutura apresentada na figura 30. Além disto, esta possibilidade é descartada, uma vez que a fase A15 apresenta temperatura de transição próxima de 9,0 K. Uma análise cuidadosa da figura 31 indica um comportamento linear acima da transição supercondutora, ou seja, o estado normal tem um comportamento típico de um metal entre 8 K e 300 K.

Figura 31. Comportamento resistivo da amostra de composição Nb_2InC , revelando transição supercondutora próxima de 7,5 K.

A figura 32 apresenta a curva de magnetização em função da temperatura. Essa figura apresenta os regimes *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC) mostrando claramente o comportamento supercondutor, com temperatura crítica de transição próxima de 7,5 K, consistente com a medida de resistividade apresentada na figura 31.

Figura 32. Comportamento magnético em função da temperatura para o composto Nb_2InC nos regimes *Zero Field Cooling* (ZFC) e *Field Cooling* (FC). Mostrando transição supercondutora próxima de 7,5 K corroborando com a medida de resistividade elétrica.

A figura 33 mostra a magnetização em função do campo magnético aplicado. Os dados de $M(H)$ mostram claramente um comportamento típico de um supercondutor tipo-II. Através da extrapolação do regime linear, foi possível extrair o campo crítico inferior (H_{C1}) a 1,8K. H_{C1} foi estimado ~ 90 Oe, o que implica em um comprimento de penetração de Ginzburg-Landau (λ_{GL}) de aproximadamente $2705 \text{ \AA}$.

Figura 33. Comportamento magnético em função do campo magnético aplicado a 1,8 K para o composto Nb_2InC . É observado claramente um comportamento típico de um supercondutor tipo-II. No inserto é observado uma ampliação do regime linear onde se extraiu o $H_{C1} \sim 90$ Oe.

O gráfico da medida de calor específico (C_p) é apresentado na figura 34. Como esperado os dados de calor específico a campo zero mostram uma anomalia próxima da temperatura de $7,5 \text{ K}$ o qual está próximo do T_c determinado através das medidas resistividade elétrica e magnetização. O estado normal do calor específico medido a $\mu_0 H = 0 \text{ T}$ é ajustado como $C_p = \gamma T + \beta T^3$, onde o primeiro e o segundo termo representam as contribuições eletrônicas e da rede, respectivamente. O ajuste linear desses dados conduz a $\gamma \sim 10,7 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ e $\beta \sim 0,54 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-4}$. Estes valores são os mais altos nos materiais isoestruturais como Nb_2SnC ($\gamma = 3,15 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$), Ti_4AlN_3 ($\gamma = 8,12 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$) e Ti_3SiC_2 ($\gamma = 5,21 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$) [43-45].

Figura 34. Capacidade calorífica do Nb₂InC. Podemos observar uma descontinuidade na temperatura próxima de 7,5K, sendo consistente com as medidas resistivas e magnéticas. O inserto mostra a extrapolação do estado normal o qual conduz a um $\gamma \sim 10,5 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$.

O modelo de Debye conecta o coeficiente β e a temperatura de Debye através da equação 5 [46].

$$\Theta_D = \left(\frac{12\pi^4}{5\beta_m} nR \right)^{\frac{1}{3}} \dots (5)$$

Onde $R = 8,314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$, $\beta_m = 4\beta$, e $n = 4$ para Nb₂InC. Com este valor foi possível estimar o acoplamento elétron-fônon (λ_{ep}) através da relação de McMillian's [47].

$$\lambda_{ep} = \frac{1,04 + \mu^* \ln \left(\frac{\Theta_D}{1,45T_c} \right)}{(1 - 0,62\mu^*) \ln \left(\frac{\Theta_D}{1,45T_c} \right) - 1,04} \dots (6)$$

Onde μ^* é a constante de repulsão de Coulomb. Um valor típico de μ^* é 0,10, porém μ^* foi calculado entre o intervalo de 0,05 – 0,2. Então foram encontrados valores típicos de $\lambda_{ep} \sim 0,8 - 1,2$, com isso concluímos que o composto Nb₂InC é um supercondutor de

moderado para fortemente acoplado. Este resultado mostra de maneira inequívoca um novo supercondutor pertencente à família M_2AX . Mais uma vez este resultado reforça a tese de que o sistema M_2AX é um sistema supercondutor ainda não estudado. A seguir mostraremos mais evidências de supercondutividade neste sistema, como dito anteriormente essa família possui mais de 50 compostos reportados na literatura que cristalizam no protótipo Cr_2AlC .

4.6. Ti_2GeC

No diagrama de fases de equilíbrio termodinâmico do sistema Ti-Ge-C somente dois compostos ternários são conhecidos: Ti_2GeC e Ti_3GeC_2 . O composto Ti_2GeC foi produzido pela primeira vez por Jeitschko et al. em 1963 os quais determinaram que esse composto possui uma estrutura cristalina hexagonal com parâmetros de redes $a = 3,079$ e $c = 12,93$ [8]. Os dois compostos apresentam uma estrutura cristalina hexagonal, em cada caso uma camada de germânio é alternada por camadas de octaedros de TiC. O grande interesse na fabricação dessas fases, em particular Ti_3GeC_2 , está relacionado com suas propriedades incomuns tais como alta condutividade elétrica e térmica, resistência à oxidação, boa resistência mecânica e usinabilidade. A estrutura eletrônica e as propriedades de ligação do carbeto ternário Ti_2GeC têm sido investigadas por meios de “*ab initial linear combination of atomic orbital*” [48]. Esses cálculos sugerem que o Ti_2GeC apresente uma condutividade elétrica tipo metálica e que seja anisotrópico [48]. No que diz respeito às propriedades elétricas e magnéticas desses compostos pouco se conhece. Na sequência do trabalho será mostrado que é possível induzir supercondutividade na fase Ti_2GeC , os resultados mostram de maneira inconfundível que esse composto exibe o comportamento supercondutor.

A amostra de composição Ti_2GeC foi tratada na temperatura de $1200^{\circ}C$ conforme discutido no capítulo de procedimento experimental para este sistema. O comportamento da magnetização (dc) em função da temperatura, nos regimes FC e ZFC, para esta amostra, sintetizada nas condições termodinâmicas já discutidas, é mostrado na figura 35. Nesta figura podemos observar claramente a assinatura do comportamento supercondutor, com temperatura crítica supercondutora próxima de 9,5 K. O sinal paramagnético é da mesma ordem de grandeza do sinal diamagnético, o

qual pode sugerir um volume supercondutor pequeno. De fato, a medida de transporte elétrico para este material (resistividade em função da temperatura) não mostra nenhuma evidência de transição supercondutora até a temperatura de 2,0 K, indicando que o volume supercondutor está abaixo do limite percolativo (figura 36).

Figura 35. Medida de magnetização dc nos regimes ZFC e FC para o composto Ti_2GeC , revelando assinatura de supercondutividade próxima de 9,4 K.

Figura 36. Comportamento resistivo da amostra de estequiometria Ti_2GeC tratada à 1200°C. O fato de não ocorrer sinal de transição indica que o volume supercondutor observado na magnetização está abaixo do volume percolativo.

Entretanto, Matthias e colaboradores mostraram que o volume supercondutor em carbetos é extremamente dependente da temperatura de tratamento térmico [49]. Baseado neste fato, a mesma amostra foi tratada em um forno a vácuo na temperatura de 1500°C por aproximadamente 1 minuto. Como resultado deste tratamento térmico, podemos observar um aumento significativo do volume supercondutor, verificada pela medida resistiva apresentada na figura 37.

Figura 37. Comportamento resistivo para amostra de composição Ti_2GeC , revelando que o aumento de temperatura no tratamento térmico resulta num aumento do volume supercondutor.

Um detalhe importante é que esta amostra foi preparada usando excesso de Ti, com o objetivo de prevenir a fuga de estequiometria relacionada com a eventual evaporação deste elemento, quando executados tratamentos térmicos em alto vácuo e em temperaturas elevadas (1500°C). Foi observado que ocorre uma fusão parcial do material segregando uma segunda fase, que pode ser interpretada como Ti_2C com pequena quantidade de Ge (cerca de 2% atômico). Esta interpretação foi feita a partir da análise de WDS da microestrutura mostrada na figura 38. Nesta micrografia observa-se uma fase clara identificada como $\text{Ti}_{2,8}\text{GeC}$ indicando precipitação primária, e com o prosseguimento da solidificação a composição do líquido remanescente caminha para o crescimento desta fase. Nesses materiais, supõe-se que a matriz seja formada por um

peritético, o que é caracterizado pela pequena fração volumétrica de um dos componentes que a formam. Com relação ao composto $\text{Ti}_{2,8}\text{GeC}$, pode ser notada a formação de um halo após a precipitação primária de Ti_2C contaminado com Ge, com características típicas de uma formação do tipo peritética.

É fácil ver que a fase clara ($\text{Ti}_{2,8}\text{GeC}$) permite que se estabeleça um caminho percolativo para a corrente elétrica, que provavelmente está associada à transição supercondutora apresentada na figura 37.

Figura 38. Micrografia da amostra de composição nominal Ti_3GeC , revelando a formação de duas fases. A fase escura foi identificada como Ti_2C contaminada por Ge, e a fase clara obedecendo a estequiometria $\text{Ti}_{2,8}\text{GeC}$.

No inserto da figura 37 é mostrado o comportamento resistivo com campo magnético nulo e com diferentes campos magnéticos aplicados. Pode-se observar claramente que a amostra suporta altos campos magnéticos sem sofrer um alargamento em sua transição supercondutora muito significativa. Este resultado sugere que a supercondutividade é volumétrica. Baseado neste resultado de transporte, mostrado no inserto da figura 37, podemos estimar o campo crítico superior (em $T = \text{zero Kelvin}$), utilizando o mesmo método que para os compostos anteriormente apresentados nesse trabalho. Essa extrapolação está sendo apresentada na figura 39, que para este material

conduz a $\mu_0 H(0)$ de aproximadamente 12,8 T, com comprimento de coerência de aproximadamente 71,7 Å, estimado a partir da expressão (3) do capítulo referente ao composto Ti_2InC . É importante destacar que este é um valor médio, uma vez que o material estudado é um material policristalino e, portanto, a anisotropia do sistema não está sendo considerada.

Figura 39. Dependência de B em função da temperatura reduzida. Utilizando a aproximação de Ginzburg-Landau foi possível estimar o campo crítico superior ($H_{c2} \sim 12,8$ T) para o composto Ti_2GeC .

A figura 40 mostra claramente a transição nas proximidades de 9,5 K, consistente com as medidas resistivas apresentadas na figura 37. Entretanto, pode também ser observada uma segunda transição próxima de 7,0 K, a qual está sendo atribuída ao Ti_2C contaminado com Ge. Isto indica que de fato o segundo tratamento térmico promoveu o aumento do volume supercondutor, corroborado pelas medidas de transporte (figura 37) e magnetização (figura 40). Outro fato importante é que a medida de WDS, na região apresentada pela micrografia da figura 38, sugere uma estequiometria ótima de $\text{Ti}_{2,8}\text{GeC}$, indicando que a estrutura cristalina admite no máximo esta proporção de Ti (2,8).

Figura 40. Comportamento magnético da amostra com composição nominal Ti_3GeC , mostrando duas transições em 9,5 K e 7 K, nos regimes ZFC e FC.

Sabe-se que o composto de estequiometria Ti_2C de estrutura cristalina cúbica pertencente ao grupo espacial Fd-3m , é supercondutor na temperatura próxima de $T_c = 3,4 \text{ K}$ [50]. Portanto, os resultados apresentados nas figuras 38 e 39, sugerem que o Ti_2C admite dopagem com Ge promovendo um aumento na temperatura crítica de transição supercondutora do composto Ti_2C . Assim, a segunda transição apresentada na figura 40 pode estar relacionada com a fase $\text{Ti}_2\text{Ge}_x\text{C}$. Nós estamos assumindo neste ponto, que os átomos de Ge ocupam as posições cristalográficas definidas por $16d$, mantendo a simetria cristalográfica do composto matriz Ti_2C .

Para verificar a veracidade desta especulação estudamos sistematicamente a introdução de Ge no composto Ti_2C , e a sua influência na temperatura crítica do composto matriz.

A figura 41 apresenta difratogramas com as diferentes dopagens de Ge na matriz Ti_2C .

Figura 41. Difratoograma das amostras de Ti_2C dopadas com Ge mostrando a evolução para a fase de estrutura hexagonal.

Estes difratogramas apresentam várias amostras de Ti_2C dopadas com Ge e tratadas na mesma temperatura ($1200^\circ C$) sobre as mesmas condições. É possível observar que para a composição $Ti_2Ge_{0,1}C$ já existe o equilíbrio entre a fase binária (Ti_2C) e a fase ternária (Ti_2GeC). Por este motivo, para a amostra Ti_2GeC fundida é observado o equilíbrio entre as duas fases.

Na figura 42 é observado o comportamento resistivo em função da temperatura para o composto Ti_2C . É bastante claro que a transição supercondutora (T_{con}) ocorre próximo de 3,7 K. Embora a transição não atinja o estado de resistência nula, a dependência de T_{con} com o campo magnético aplicado não deixa dúvida que este composto é supercondutor.

Figura 42. Comportamento resistivo da amostra de Ti_2C em função do campo magnético aplicado.

Uma vez confirmada a supercondutividade no composto de Ti_2C , fizemos a dopagem com Ge para verificar a influência deste elemento na temperatura de transição supercondutora. A figura 43 mostra a dependência desta temperatura (T_{con}) em função da quantidade de Ge.

Figura 43. Comportamento resistivo da amostra de Ti_2C para diferentes dopagens com Ge.

Na figura 43 fica claro o aumento da temperatura crítica de transição supercondutora em função do acréscimo da quantidade de Ge, até a composição $\text{Ti}_2\text{Ge}_{0,1}\text{C}$, variando de 3,7K (Ti_2C) até aproximadamente 5,1K para a composição

$\text{Ti}_2\text{Ge}_{0,1}\text{C}$. Estes resultados são consistentes com a dupla transição magnética observada para a amostra apresentada na figura 40, onde a dupla transição supercondutora é bem evidente.

A fim de verificar quem é responsável pela transição nas proximidades de 9,5 K, foi feita uma amostra de Ti_2C , adicionando a quantidade de germânio que permitisse obter a fase Nowotny (Ti_2GeC). Com o objetivo de atingir uma microestrutura de equilíbrio, esta amostra foi tratada por 170 horas na temperatura de 1100°C . O difratograma desta amostra, observado na figura 44, mostra que a fase Ti_2GeC é majoritária.

Figura 44. Difratograma da amostra de Ti_2GeC de estrutura hexagonal, mostrando que essa fase é majoritária com cerca de 9% volume de germânio, estimado através do programa PowderCell [35].

Após o tratamento de equilíbrio foi realizada a medida de $R(T)$ para o composto sintetizado. Está claro que a resistividade nula não pode ser atingida conforme mostra a figura 45. Isto ocorre, pois existe segregação de Ge, conforme demonstra o difratograma deste material mostrado na figura 44. Além do mais, esse material apresenta baixa densificação, talvez devido à baixa temperatura de tratamento térmico. Como se sabe a sinterização é regida por processos difusionais, cujos mecanismos físico-químicos são

responsáveis pelo transporte de material causador da densificação, em função dos parâmetros tempo e temperatura. Uma vez decrescida a energia livre total através do decréscimo da energia interfacial, via diminuição da superfície total do sistema, elimina-se a porosidade, como consequência maior densificação é esperada.

Figura 45. Medida de resistência versus temperatura para a amostra de composição nominal Ti_2GeC para a amostra tratada por 170 horas.

Estes resultados deixam claro que a transição observada a 9,5 K apresentada na figura 45 pode ser atribuída à fase ternária de estequiometria Ti_2GeC . É de extrema importância ressaltar que para o sistema binário Ti-Ge não existe fase A15, logo podemos afirmar, de maneira inequívoca, que está é uma nova fase supercondutora, também pertencente à família de compostos de estequiometria M_2AX .

4.7. Nb_2GeC

O sistema binário Nb-Ge contém 4 compostos intermediários, a fase supercondutora Nb_3Ge (A15), $\alpha-Nb_5Ge_3$, $\beta-Nb_5Ge_3$, e $NbGe_2$. A fase Nb_3Ge está compreendida num intervalo de 13 a 19% at. de Ge, e as fases $\alpha-Nb_5Ge_3$ e $\beta-Nb_5Ge_3$ estão compreendidas entre 35 e 40% at de Ge. O composto $NbGe_2$ tem sua estabilidade em aproximadamente 67% at. de Ge [40].

As propriedades supercondutoras do sistema Nb-Ge são de grande interesse tecnológico e científico. Sob condições especiais de preparação pode-se obter o material Nb_3Ge de estrutura A15. Até o presente momento o sistema Nb-Ge tem a mais alta temperatura de transição supercondutora quando comparado por técnicas de não-equilíbrio, para a estrutura A15. A fase $\alpha-Nb_5Ge_3$ possui cadeias lineares com distância mais próximas dos vizinhos Nb-Nb, quase a mesma do Nb_3Ge , e cristaliza-se em uma estrutura I_4/mcm com $a=b= 10,146 \text{ \AA}$ e $c = 5,136 \text{ \AA}$. Nenhum traço de supercondutividade tem sido detectado em amostras policristalinas de $\alpha-Nb_5Ge_3$ acima de 1,02K [51]. Também existe o composto binário $\beta-Nb_5Ge_3$ hexagonal pertencente ao grupo $P6_3/mmc$, que é metaestável. Há uma controvérsia na literatura a respeito da supercondutividade neste composto. Por outro lado K. W. Richter *et al.* mencionaram a possibilidade de estabilizar esta fase com adição de carbono ou nitrogênio [52]. Outra fase deste sistema é o composto $NbGe_2$ isoestrutural ao composto C-40. Este material exhibe comportamento supercondutor a 16,0 K quando produzido por “*sputtered films*,” sendo considerada propriedade intrínseca do composto, que é atribuída ao grau de ordem produzido durante ao processo de formação [53-54]. Por outro lado, monocristais de $NbGe_2$ produzidos Z. Fisk *et al.* não deixam dúvida que este material é supercondutor a aproximadamente 2 K [55].

K. E. Spear e D. F. Palino [56] têm apresentado um estudo sobre o equilíbrio de fase do sistema Nb-Ge-C (figura 46), mostrando a descoberta de uma nova fase no sistema ternário de estequiometria Nb_3GeC . Eles comentam que a composição ternária possui uma quantidade constante de C (10% at.), variando de 50 a 80 % at. de Nb, e quando se tem uma proporção de 70:20:10 (Nb:Ge:C) o composto ternário apresenta um padrão de raios x de boa qualidade, como o Nb, por exemplo. Por outro lado, os autores não relatam nenhuma amostra monofásica, também não apresentam nenhum dado cristalográfico, como grupo espacial, e a posição ocupada pelo átomo de carbono, bem como sua simetria espacial. Portanto, a veracidade desta nova fase fica comprometida, pois não existem relatos da solubilização da fase A15 quando adicionado carbono.

Figura 46. Diagrama de fases ternário de equilíbrio para o sistema Nb-Ge-C. [56]

Devido ao sucesso, apresentado nesta tese, da existência da supercondutividade no sistema Ti-Ge-C e sabendo-se da existência dos compostos Ti_3GeC_2 , Ti_2GeC e do V_2GeC ao se analisar a tabela dos compostos sintetizados por Nowotny, observou-se a falta do composto Nb_2GeC . Tendo em vista que as propriedades físico-químicas, raio

atômico e eletronegatividade do Nb são muito próximos à do Ti e do V, obedecendo assim, a regra de Hume-Rothery, e através do diagrama de fases ternário é possível observar que existe a possibilidade da existência da fase Nb₂GeC, portanto coube uma pergunta natural. *Por que não seria possível a existência da fase Nb₂GeC nessa nova família de materiais?*

Motivados por esta pergunta, a seguir mostraremos resultados que confirmam que não só é possível estabilizar a fase de estequiometria Nb₂GeC, como também ela pertence ao grupo de fases de Nowotny e não reportada por ele. Além do mais os resultados aqui obtidos sugerem que esta fase também é uma fase supercondutora da família M₂AX.

A ausência de dados na literatura sobre esta possível fase de composição Nb₂GeC, torna a tarefa de simulação da estrutura cristalográfica um tanto imprecisa. Por este motivo, foi usada como protótipo a estrutura do composto Ti₂GeC para que a simulação do difratograma desta nova fase fosse feita num programa Powder Cell [35]. Na figura 47 são mostrados os difratogramas experimentais da evolução da amostra de estequiometria Nb₂GeC, junto com a estrutura deste composto simulado e as outras possíveis fases em equilíbrio com este carbetos. O tratamento térmico é o mesmo descrito no capítulo de procedimento experimental.

É possível observar na figura 47 que o pico referente ao plano (103) sofre um deslocamento para baixo ângulo, conforme o tempo de tratamento térmico é aumentado, indicando um aumento no parâmetro de rede, aonde as fases NbC e Nb₅Ge₃ vão sendo consumidas para a formação do material Nb₂GeC, durante o tratamento térmico.

É fácil verificar que para tempos de tratamentos entre 240 e 360 horas, não ocorre uma mudança muito significativa nos difratogramas. Em outras palavras, após 240

horas os difratogramas indicam amostras praticamente monofásicas com traços de NbC e a fase tetragonal Nb₅Ge₃.

Figura 47. Evolução cristalográfica da amostra de estequiometria Nb₂GeC em função do tempo de tratamento térmico, mostrando que 360 horas é um tempo suficiente para obtenção de um material praticamente monofásico.

O resultado experimental apresentado revela que todos os picos pertencentes ao composto Nb₂GeC podem ser indexados como pertencentes a uma estrutura hexagonal do grupo espacial P6₃/mmc, com parâmetros de rede $a = 3,231 \text{ \AA}$ e $c = 12,580 \text{ \AA}$. Assim, estes resultados mostram que a fase em questão, ainda não reportada, pode ser formada com o mesmo grupo de simetria das outras fases desta família.

A figura 48(a) mostra uma micrografia da amostra Nb₂GeC, feita por microscopia eletrônica de varredura. É possível observar uma granulometria relativamente uniforme, com poucos grãos desproporcionais aos demais. Através da análise de EDS somente é verificada a fase de composição Nb₂GeC. Não sendo identificado NbC ou Nb₅Ge₃. A diferença de tonalidade entre alguns grãos é justificada pela diferença de topografia,

confirmada pela figura 48(b). Também fica claro que este material é bastante poroso, prejudicando, assim, o caminho de percolação da corrente elétrica.

Figura 48. Micrografia da amostra de estequiometria Nb_2GeC , tratado a 1200°C por 360h. A figura “a” mostra uma micrografia no modo de elétrons retroespalhados indicando as fases presentes. A figura “b” mostra uma imagem no modo de elétrons secundários, assim, analisando a topografia da amostra.

A figura 49 mostra o comportamento resistivo da amostra de estequiometria Nb_2GeC , tratada na temperatura de 1200°C por 360 horas, conforme discutido anteriormente.

Figura 49. Comportamento resistivo da amostra de composição Nb_2GeC , revelando que a temperatura de transição supercondutora está próxima de 9,0K.

Estes resultados revelam que a supercondutividade pode também ser apresentada neste composto com temperatura de transição supercondutora próxima de 9,0 K. Como podemos observar esse material não apresenta resistividade nula e a largura de transição desta amostra é relativamente ampla, isto pode estar ligado ao fato de este material apresentar baixa densificação. Devido a esta ocorrência, nós fomos motivados a buscar outras rotas para síntese deste composto.

Na tentativa de aumentar o volume supercondutor e a densificação da amostra, uma síntese em alta pressão poderia ser uma rota eficaz, conforme foi realizado para o composto Nb_2SnC . Devido à indisponibilidade de equipamento para esse tipo de síntese outra rota foi estudada. Uma alternativa seria partir do precursor $\gamma\text{-Nb}_2\text{C}$, pois este composto possui uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/\text{mmc}$, que é a mesma simetria da fase Nb_2GeC . Uma análise do diagrama de equilíbrio do sistema Nb-C mostra que a fase $\gamma\text{-Nb}_2\text{C}$ sofre uma transformação peritética próxima da temperatura de $3080 \pm 20^\circ\text{C}$ [40]. Este fato, por si só, justifica a produção desse composto através do processo de fusão a arco com uma pequena quantidade em excesso de Nb, que tem por finalidade evitar a formação do NbC. Após a fusão, o material foi encapsulado sob atmosfera de argônio e tratado termicamente a 1200°C por 96h, com o objetivo de difundir o Nb em excesso para que se obtenha uma amostra monofásica de $\gamma\text{-Nb}_2\text{C}$. A figura 50 mostra o difratograma do composto Nb_2C , tratado nas condições citadas acima, no qual pode ser observado que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase hexagonal de grupo espacial $P6_3/\text{mmc}$.

Figura 50. Difratoograma do composto Nb_2C , tratado a 1200°C por 96h, após o material ter sido fundido a arco.

Depois de obtido o $\gamma\text{-Nb}_2\text{C}$ como material precursor, foi adicionado Ge obedecendo à razão estequiométrica Nb_2GeC . Após esta etapa, o material foi tratado na mesma condição do processo anterior. Podemos observar na figura 51 que essa nova rota de síntese não é eficiente para o mesmo tempo de tratamento térmico, pois fica evidente maior fração volumétrica de fases adicionais, Nb_5Ge_3 indicado pelo símbolo “@” e NbC representado por “*”.

Figura 51. Difratoograma do composto Nb_2GeC comparando duas rotas diferentes de síntese. Sendo o difratoograma superior preparado através de reação do estado sólido a partir das misturas dos precursores Nb, Ge, C. O difratoograma na parte inferior, também preparado por reação do estado sólido, porém partindo do Nb_2C e Ge.

Na tentativa de aumentar a densificação do material, uma parte do composto Nb_2GeC , cuja medida de transporte é mostrada na figura 49, foi tratada a 1500°C por 6 horas. O resultado de difratometria de raios x, apresentado na figura 52, indica uma decomposição do composto Nb_2GeC nas fases $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ de simetria hexagonal e NbC. Isto sugere que o carbono pode estar entrando como intersticial na fase Nb_5Ge_3 , estabilizando a fase hexagonal como discutido por Nowotny e colaboradores [57-58].

Figura 52. Difrátograma do composto Nb_2GeC tratado a 1500°C . Revelando uma decomposição em NbC e $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ representada pelos índices de Muller.

O comportamento resistivo do material obtido após este tratamento é mostrado na figura 53. Nesta figura fica claro o comportamento supercondutor com temperatura crítica próxima de 10,5 K.

Figura 53. Comportamento resistivo da amostra tratada a 1500°C por 6 horas, mostrando uma temperatura de transição supercondutora próxima de 10,5 K.

Embora o link percolativo tenha sido melhorado significativamente, segregações de outras fases indicam que no sistema Nb-Ge-C possa existir pelo menos duas fases supercondutoras que são as fases de composição Nb_2GeC e $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Por este motivo se fez necessário um estudo mais minucioso deste sistema, com o objetivo de separar adequadamente a contribuição de cada fase para a supercondutividade. Esta discussão será feita a seguir, a qual objetiva explorar o possível comportamento supercondutor na fase hexagonal de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$. Entretanto, estes resultados mostram que o composto Nb_2GeC é uma fase da família M_2AX e a exemplo de outras exploradas neste trabalho, também apresenta o comportamento supercondutor. A real temperatura crítica deste composto será elucidada na discussão a seguir da fase $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$.

4.8. $Nb_5Ge_3C_x$

A fase binária Nb_5Ge_3 é conhecida por ser termodinamicamente estável e cristaliza em uma estrutura protótipo Cr_5B_3 de simetria tetragonal, grupo espacial I_4/mcm , com parâmetros de rede $a=b$ 10,146 Å e c = 5,136 Å [40]. O arranjo cristalino segue cadeias lineares de Nb com a distância entre os primeiros vizinhos Nb-Nb (3.163 Å) similar ao do composto Nb_3Ge (3.143 Å). A respeito de supercondutividade, a fase tetragonal apresenta o comportamento supercondutor em torno de 0,35 a 1,0K em monocristais [51]. Apesar da similaridade entre as cadeias da estrutura ao longo de ambos os compostos (Nb_5Ge_3 e Nb_3Ge) o valor encontrado para o composto Nb_5Ge_3 é dez vezes menor do que o encontrado para a fase Nb_3Ge .

Embora a fase tetragonal seja estável no equilíbrio termodinâmico, uma transição alotrópica pode ocorrer na mesma composição de tetragonal para hexagonal [56]. A fase Nb_5Ge_3 metaestável é produzida através de rápido resfriamento e cristaliza em uma estrutura protótipo Mn_5Si_3 com grupo espacial $P6_3/mcm$ com parâmetros de rede a = 7,62 Å e c = 5,334 Å. Alguns autores têm mostrado que esta fase pode ser estabilizada com a adição de átomos intersticiais tais como: carbono, boro, nitrogênio e oxigênio [58]. Por outro lado, ainda existe uma discussão em aberto no que diz respeito à posição que os átomos intersticiais estariam ocupando. Existem autores que discutem a possibilidade dos átomos de carbono, por exemplo, estarem ocupando sítios pertencentes ao Ge na estrutura cristalina [59]. Neste capítulo focaremos a atenção na adição de carbono na estrutura cristalina do composto hexagonal Nb_5Ge_3 . Será mostrado que o carbono pode estabilizar a fase hexagonal e que essa exibe o comportamento supercondutor em torno de 15,3 K, elucidando, assim, a questão deixada em aberto no capítulo anterior.

A amostra de composição Nb_5Ge_3 foi preparada através da reação do estado sólido, a qual foi tratada num forno tipo mufla modelo Lindberg/Blue M BF51433C a 1200°C por 120 horas, encapsulada em ampolas de quartzo com atmosfera de argônio. Na figura 54 é mostrado o difratograma experimental e teórico para a amostra de composição Nb_5Ge_3 , através desta figura é possível observar que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase hexagonal de protótipo Mn_5Si_3 de simetria $\text{P6}_3/\text{mcm}$. A indexação da fase foi baseada na simulação da estrutura do carbeto, com as posições cristalográficas encontradas na literatura [34] e realizadas pelo programa de mínimos quadrados [35]. Nesta simulação foi levado em conta que o Nb pode ocupar as posições de Wyckoff $4b$ e $6c$, as quais são permitidas na simetria hexagonal pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mcm}$ e os átomos de germânio ocupam a posição $6g$, os parâmetros de rede obtidos foram $a = 7,628 \text{ \AA}$ e $c = 5,343 \text{ \AA}$.

Figura 54. Difratograma teórico (linha vermelha) e experimental (linha preta) do composto Nb_5Ge_3 hexagonal. Mostrando que este material é praticamente monofásico.

O comportamento resistivo do composto tratado a 1200°C por 120h, com campo magnético nulo e campo aplicado de $\mu_0 H = 7,0$ T é apresentado na figura 55. Podemos observar um comportamento típico de metal, com sua magnetoresistência praticamente independente do campo magnético aplicado, até a temperatura de 4,2K. Assim, concluímos que a fase Nb_5Ge_3 sem dopagem não apresenta nenhum sinal de supercondutividade até essa temperatura, consistente com os dados reportados na literatura [51].

Figura 55. Comportamento resistivo do composto Nb_5Ge_3 , com campo magnético nulo e com campo correspondente a $B = 7,0$ T. É possível observar um comportamento nítido de um metal.

O difratograma da amostra de estequiometria $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$ é mostrado na figura 56. Podemos observar um ligeiro deslocamento dos parâmetros de rede, indicando a solubilização do carbono nessa estrutura. Fazendo uma análise dos picos referentes aos planos (300) e (002) fica claro que há uma diminuição do eixo “c” devido ao deslocamento para alto ângulo da reflexão referente ao plano (002) e um aumento do plano basal relacionado com o deslocamento para baixo ângulo da reflexão (300). Esta análise é sustentada pelo cálculo dos parâmetros de rede que são $a = 7,623$ Å e $c = 5,338$ Å para amostras não dopadas comparadas a $a = 7,650$ Å e $c = 5,307$ Å para amostra dopada com carbono. Estes resultados sugerem que o carbono ocupa sítios intersticiais

na estrutura cristalina. Esta mudança no parâmetro de rede também é observada para outras composições de carbono. Também é observado um pico não identificado próximo de 26° , esse pico pode estar relacionado com a origem de um novo plano com a adição de carbono.

Figura 56. (a) Difratoograma do composto Nb_5Ge_3 hexagonal padrão. (b) Difratoograma do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.3}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados como pertencentes a fase Nb_5Ge_3 hexagonal.

A informação sobre a organização dos átomos nos materiais é essencial para algumas tentativas do entendimento detalhado de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Em sólidos cristalinos a posição média dos átomos tem uma regularidade que persiste ao longo da distância em todas as direções, e a estrutura é especificada pela posição média dos átomos. Então, para determinar com precisão a posição dos átomos de carbono nos compostos $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ foram realizadas medidas de difração de nêutrons

no “Institut Max von LAUE - Paul LANGEVIN” em parceria com o Dr. Martin Rotter do Instituto de Físico-Química da universidade de Viena na Áustria. Para a análise dos dados foi utilizado o método padrão difração de nêutrons (“Nêutron powder diffraction”), conhecido como “Rietveld profile refinement”. O método de Rietveld é amplamente reconhecido na análise estrutural de quase todos os materiais cristalinos não disponíveis na forma de monocristais. A aplicação deste método permite fazer o refinamento (modelagem) de estruturas cristalinas e análise quantitativa de fases em materiais policristalinos. Esse método é baseado na comparação do padrão de difração de raios x observado, com um padrão calculado dos dados de estruturas (parâmetros cristalográficos) das fases existentes.

A figura 57 mostra os resultados de difração de nêutrons realizados na temperatura de 5,0 K para a amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$. Todos os picos podem ser indexados como pertencentes à estrutura de simetria hexagonal, isomorfa com Mn_5Si_3 pertencente ao grupo espacial $P6_3/mcm$. Em vermelho é indicado o difratograma calculado a partir do grupo de simetria mencionado, considerando que os átomos de carbono ocupem as posições intersticiais definidas pelas posições de Wyckoff $2b$. Os resultados de refinamento de parâmetros de rede indicam os seguintes parâmetros $a = 7,608 \text{ \AA}$ e $c = 5,283 \text{ \AA}$. Estes resultados estão em excelente acordo com os resultados reportados na literatura [56] e a diferença (linha azul) entre o resultado experimental (linha preta) e calculada (linha vermelha) revelam que esta interpretação está em excelente acordo com o resultado experimental.

Figura 57. Resultados de difração de nêutron para a amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.3}$ realizado à 5,0 K. A linha preta representa o resultado experimental e a linha vermelha o calculado. A linha azul representa a diferença no ajuste entre experimental e calculado.

Em linhas gerais podemos dizer que os átomos de Nb ocupam duas regiões definidas pelas posições de Wyckoff definidas por Nb1 $4d$ e Nb2 $6g$. Os átomos de germânio ocupam a posição definida por $6g$ na cela unitária. Os resultados coletados em outras temperaturas não indicam nenhuma variação na posição dos picos e na relação de intensidade entre eles. Isto sugere que dentro do intervalo de temperatura medido (de 5,0 K até 130 K) o material não sofre nenhuma mudança alotrópica que seja detectável. Como exemplo disto é mostrado na figura 58 uma comparação entre os resultados coletados a 5,0 K e 130 K, mostrando que os dois difratogramas sofrem uma perfeita sobreposição.

Figura 58. Difrátogramas de difração de nêutrons para a amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$ realizados em duas temperaturas extremas. A linha vermelha indica a temperatura de 130 K e a linha preta indica 5,0 K.

Estes resultados deixam bastante claro que uma possível transição supercondutora não está relacionada a uma transição alotrópica. Além disto, estes resultados também sugerem que não existe uma mudança significativa na cela unitária nas duas temperaturas, ou seja, a transição não parece estar relacionada com a expansão ou contração da cela unitária. Para a composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,5}$ não ocorre nenhuma mudança significativa em função da temperatura, similar ao que ocorre para os resultados mostrados pela amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$. Na verdade o que pode ser observado de diferente é um aumento da intensidade da reflexão definida pelo plano (112). De fato, isto é melhor observado para a composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$, onde este aumento é mais significativo conforme mostra a figura 59 realizado a 5,0 K. Nesta figura fica claro uma inversão de intensidades, pois para baixa composição de carbono ($\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$) o pico mais intenso refere-se a reflexão (211) (próxima de $2\theta = 50^\circ$), enquanto para alta composição ($x=0.9$) a reflexão (112) (próxima de $2\theta = 51.5^\circ$) é mais intensa que a (211) da amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$. O refinamento dos parâmetros de rede indicam os seguintes resultados $a = 7,67 \text{ \AA}$ e $c = 5,372 \text{ \AA}$.

Figura 59. Difratoograma de difração de nêutrons para a amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.9}$ realizado na temperatura de 5,0 K. Novamente, a linha preta refere-se ao resultado experimental, a linha vermelha ao difratograma simulado e a linha azul a diferença entre ambos.

A exemplo da amostra de composição $x = 0,3$, esta composição também não sofre nenhuma mudança significativa das intensidades e dos parâmetros de rede em função da temperatura, conforme indica a figura 60.

Figura 60. Resultados da difração de nêutrons para duas temperaturas extremas 5,0 e 130 K para o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.9}$. Estes resultados indicam que não há nenhuma transição alotrópica neste intervalo de temperatura.

Além disto, estes resultados também indicam que não existe transição alotrópica antes e nem depois da transição supercondutora, caso exista, para uma composição neste nível de carbono. Para detalhar um pouco mais desta discussão sobre a inversão de picos, a figura 61, mostra os dois difratogramas juntos e ampliados na região de interesse, para as composições de $x = 0,3$ e $x = 0,9$.

Figura 61. Comparação entre os resultados coletados a 5,0 K para as duas composições extremas estudadas $x = 0,3$ e $x = 0,9$, mostrando uma sobreposição dos picos (112) e (300) para a amostra com $x = 0,9$.

Na figura 61 fica claro que com o aumento da composição de carbono, existe uma expansão anisotrópica representada pelo deslocamento dos picos referentes às reflexões (112) e (300). Este deslocamento é consistente com a ocupação dos sítios representados pela posição $2b$. Esta interpretação é diferente da interpretação inicial onde admitíamos que os átomos de carbono ocupassem as posições definidas pela posição de Wyckoff $2a$. Além desta interpretação, estes resultados também indicam fortemente que o limite de solubilidade para este composto seria $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}$. Este composto, portanto, seria um binário que avança no sistema ternário Nb-Ge-C, pois a simetria cristalográfica é preservada.

Finalmente, com os resultados obtidos por difração de nêutrons, a estrutura representativa desta cela unitária é a esquematicamente mostrada na figura 62.

Figura 62. Cella unitária esquemática simulada dos resultados coletados por difração de nêutrons. As esferas vermelhas representam os átomos de Nb, as esferas pretas representam os átomos de Ge e as azuis representam os interstícios ocupados pelos átomos de carbono.

A figura 63 mostra uma micrografia da amostra $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$, feita por microscopia eletrônica de varredura. É possível observar uma granulometria relativamente uniforme, com poucos grãos desproporcionais aos demais. Através da análise de EDS somente é verificada a razão estequiométrica 5:3 (Nb:Ge), não sendo identificado NbC ou Nb_3Ge . Também fica claro que este material é bastante poroso.

Figura 63. Microestrutura do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$ tratada a 1200°C . Pela análise de EDS é encontrado apenas a razão de 5:3 de Nb:Ge. Como o carbono é um elemento muito leve não é possível determiná-lo pela técnica de EDS.

Com o objetivo de estudar as propriedades de transporte elétrico para a amostra de estequiometria $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$ medidas de resistência elétrica em função da temperatura foram realizadas. O comportamento supercondutor é evidente, conforme podemos observar na figura 64, com temperatura crítica de transição supercondutora (onset) próxima de 15,4 K. Nota-se claramente uma transição supercondutora bastante estreita com largura de transição próxima de 0,3 K. Esta largura de transição está associada com a alta qualidade da amostra, uma vez que a amostra medida é monofásica conforme mostram as figuras 56 e 63. Também é observado no estado normal um comportamento completamente diferente quando comparado com o composto sem a adição de carbono, indicando que o carbono muda drasticamente as propriedades de transporte deste composto.

Figura 64. Comportamento resistivo do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$, mostrando uma transição supercondutora estreita próximo de 15,4K.

Este comportamento anômalo na resistividade surge em muitos materiais de estrutura A15 tais como Nb_3Sn e Nb_3Sb [60-62]. Nestes compostos o acoplamento elétron-fônon é usualmente forte e embora às altas temperaturas o comportamento $\rho(T)$ pode ser ajustado com a equação $\rho(T) = \rho_0 + AT$, muitos materiais que exibem este comportamento incomum não são bem entendidos. Woodward and Codey chamaram a atenção para uma equação empírica para descrever esse fenômeno [61].

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 T + \rho_2 e^{\left(\frac{-T_0}{T}\right)} \dots (7)$$

Onde ρ_0 , ρ_1 , ρ_2 são constantes independentes da temperatura T e para uma $T_0 = 85 \text{ K}$ o melhor ajuste foi obtido. Muitos modelos teóricos foram considerados para explicar a equação 4 mas nenhum deles foi considerado satisfatório. Então, dois tratamentos de espalhamento elétron-fônon têm sido escolhidos para explicar a curvatura negativa [63-64]. O primeiro se baseia no modelo de densidade de estado contendo uma estrutura estreita próxima da energia de Fermi [63]. O segundo tratamento foca a atenção na dureza não harmônica dos modos de fônons [64]. Em

nossos resultados, a resistividade próxima de T_C varia aproximadamente com T^3 , sendo consistente com o modelo de espalhamento $s-d$ de Wilson [65]. Em altas temperaturas, ou mais aproximadamente acima de 220K nós assumimos que o comportamento de $\rho(T)$ é linear e esta relacionado com o espalhamento elétron-fônon. Então, a constante de acoplamento elétron-fônon pode ser estimada usando uma expressão aproximada: [66]

$$\lambda = \frac{\hbar \omega_p^2}{8\pi^2 k_B} A = 0.246 (\hbar \omega_p)^2 A \dots (8)$$

Onde A é a inclinação da curva $\rho(T)$ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{K}$); $\hbar$ é a constante de Planck dividido por 2π , ω_p é a frequência de plasma, e k_B é a constante de Boltzmann. Nós estamos utilizando alguns parâmetros do composto de estrutura A15 Nb_3Ge , como por exemplo, a energia de plasma (3,7 eV) [67] para estimarmos a constante de acoplamento elétron-fônon. Por outro lado, o parâmetro A foi extraído do ajuste da parte linear da curva apresentada na figura 64 para o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$ ($A \sim 0,23 \mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{K}$). Assim, com esse conjunto de dados a constante de acoplamento pode ser estimada, a qual conduziu ao valor de aproximadamente $\lambda \sim 0,77$. Este valor está de acordo quando comparado com o composto Nb_3Ge , ou seja, possui ordem de grandeza semelhante e sugere forte acoplamento eletrônico. A saturação de $\rho(T)$ a 300K indica que o livre caminho médio “ l ” dos portadores de carga é realmente muito maior do que a dimensão da cela unitária. Foi feita, então, uma estimativa do l em temperaturas na qual o comportamento é linear, podendo ser obtido através da relação: [67-68]

$$l = \frac{4.95 \times 10^{-4} v_F}{\rho (\hbar \omega_p)^2} \dots (9)$$

onde v_F é a velocidade de Fermi, e ω_p é a frequência de plasma. Com o objetivo de estimar l nos estamos usando uma aproximação, da mesma maneira a qual foi utilizada para estimar o λ . Então, v_F e $\hbar\omega_p$ utilizados foram extraídos do composto Nb_3Ge cujos valores são $0,21 \times 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$ e 3,7 eV respectivamente. O $\rho(T)$ foi extraído do comportamento linear da figura 64 o qual conduziu a uma valor de $\sim 188,9 \mu\Omega\text{cm}$. Com esse conjunto de dados nós fomos capazes de estimar o livre caminho médio. Este valor de l ($\sim 4,0 \text{ \AA}$) é menor do que a parâmetro da cela unitária obtida através dos dados de difração de raios x. Em nosso ponto de vista, a curvatura negativa deste supercondutor é resultado do livre caminho médio não dependendo linearmente da perturbação do espalhamento. Isto é uma consequência característica desta idéia de que a magnitude da contribuição da dependência com a temperatura (fônons) para a resistividade diminuirá se o livre caminho médio na ausência de fônons já é pequeno. Devido, por exemplo, à flutuação de spin ou desordem atômica produzida pelas ligas ou defeitos. No caso da desordem atômica $d\rho/dT$ para ligas de metais de transição concentradas diminui para zero nas vizinhanças de $150 \mu\Omega\text{cm}$ e conclui que o livre caminho médio é, então, da ordem do espaçamento atômico. Similarmente considerações podem ser aplicadas aos compostos com alta resistividade [60-70].

Em nossa opinião estes argumentos explicam o comportamento aparentemente diferenciado no estado normal deste material. A ocupação dos sítios intersticiais pelo carbono pode ser responsável por tal comportamento.

Medidas de suscetibilidade DC corroboram com as medidas de resistividade de acordo com a figura 65. Nesta figura está bastante clara a blindagem magnética revelada pelo comportamento da susceptibilidade, apresentando a mesma temperatura de transição. A amostra apresenta uma única transição, indicando um material homogêneo, sem sinal de fases secundárias. A fração volumétrica deste composto está em torno de

25% e este fato é consistente com a medida de transporte, uma vez que, para que haja percolação, deve haver em torno de 15% de fração supercondutora.

Figura 65. Medida de susceptibilidade, revelando uma alta qualidade do material com temperatura de transição supercondutora próxima de 15,5K. A fração supercondutora está próxima de 25%.

A figura 66 apresenta o comportamento resistivo em função da temperatura para campos magnéticos aplicados no intervalo compreendido entre $0 \leq \mu_0 H \leq 7,0$ T. Através da medida de magnetoresistência foi possível fazer uma estimativa de um parâmetro microscópico da fase supercondutora que é o comprimento de coerência. Este importante parâmetro é uma medida da interação dos pares de elétrons (pares de Cooper) da fase em questão.

Figura 66. Comportamento resistivo em função da temperatura com campo magnético aplicado.

Para estimar este parâmetro (comprimento de coerência) é necessária a construção do diagrama de fases H ou B versus T. A temperatura crítica pode ser definida através da derivada $\frac{dR}{dT}$ na curva $\rho(B) \times T$ e essa dependência pode ser analisada através da

curva B versus T_r , onde T_r é a temperatura reduzida $\left(\frac{T}{T_c}\right)$. O valor do campo crítico

superior pode ser estimado tomando a derivada $\left(\frac{dB_{c2}}{dT}\right)_{T=T_c}$ nas proximidades de T_c ,

através da relação definida por WHH (Werhamer-Helfand-Hohenberg) [71], conforme mostra a equação 10.

$$B_{c2}(0) = 0,693 \left[- \left(\frac{dB_{c2}}{dT} \right)_{T=T_c} \right] T_c \dots (10)$$

Todos os dados obtidos na medida de magnetoresistência e na extrapolação da fórmula proposta por WHH foram ajustados segundo a equação 11. O resultado é mostrado na figura 67, onde é absolutamente clara a dependência parabólica do campo magnético aplicado com a temperatura reduzida (T_r). Com esta extrapolação preliminar é possível identificar o valor de B_{c2} no zero Kelvin, que está próximo de 8,2 T.

$$B_{c2}(T) = B_{c2}(0) \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2 \dots (11)$$

Figura 67. Dependência de B em função da temperatura reduzida mostrando que o comportamento do diagrama de fases apresenta um comportamento parabólico.

Nós também determinamos o H_{cx2} utilizando a fórmula baseada na equação de

Ginzburg-Landau (GL). Na teoria de GL $\xi \propto \sqrt{\frac{1+t^2}{1-t^2}}$ com $t = T/T_c$ denominada

temperatura reduzida, assim, $H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left(\frac{1-t^2}{1+t^2} \right)$. O campo crítico superior

($H_{c2}(0)$) a temperatura de zero Kelvin determinada por este caminho conduz ao valor de

aproximadamente 10,6 T. Este valor é maior do que o valor obtido pela fórmula de

WHH ($H_{c2}(0) \sim 8,2$ T). Embora a teoria de GL seja especialmente aplicada nas

proximidades de T_c , tem sido bastante satisfatório em um intervalo de temperatura

amplo. Esse resultado, em nossa interpretação, é mais razoável na consideração do

campo crítico superior. Então, com esse conjunto de dados, apresentados na figura 68,

foi possível estimar o comprimento de coerência dos pares de Cooper usando a fórmula

mostrado da equação 3 ($H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0\xi^2}$) onde Φ_0 é um quantum de fluxo supercondutor

$\left(\Phi_0 = \frac{h}{2e}\right)$, cujo valor é dado por $2,07 \times 10^{-15} \text{ T.m}^2$. Com este valor e pelo uso da equação 3, estimamos o valor do comprimento de coerência de aproximadamente $\xi_0 \sim 55,7 \text{ \AA}$. Entretanto, é importante destacar que as medidas feitas neste trabalho são referentes às amostras policristalinas, desta forma o parâmetro de anisotropia não é levado em consideração, e obviamente a resposta obtida é uma média entre o comportamento do plano basal e paralelo ao eixo c do material.

Figura 68. Dependência do campo magnético aplicado em função da temperatura reduzida. Através deste gráfico é possível estimar o campo crítico superior ($H_{C2} \sim 10,6 \text{ T}$).

Em todos os supercondutores, a entropia decresce acentuadamente à medida que a temperatura diminui, para valores abaixo da temperatura crítica T_c . O decréscimo da entropia do estado supercondutor em comparação com o estado normal indica que o estado supercondutor é mais ordenado que o estado normal, uma vez que a entropia

pode ser associada com a desordem de um sistema. Alguns, ou todos os elétrons excitados termicamente no estado normal passam a serem ordenados no estado supercondutor. Uma forma de se medir esse parâmetro termodinâmico importante é a medida de capacidade calorífica. Em baixas temperaturas, o calor específico de um metal normal tem a forma $AT + BT^3$, onde o termo linear está associado à natureza do gás de elétrons e o termo cúbico é devido à vibração da rede, ou ao quantum vibracional da rede chamado de fônons. Abaixo da temperatura crítica de transição supercondutora, este comportamento é substancialmente alterado. O salto no calor específico, no estado supercondutor, indica que há uma transição de fase de segunda ordem sem calor latente. A capacidade calorífica do $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$ é representada na figura 69. Podemos observar nesta figura uma sutil descontinuidade próxima de 15,3 K, sendo consistente com a medida de transporte elétrico e a medida magnética. Segundo a teoria microscópica chamada BCS, o “salto” no calor específico está associado à existência de um “gap” próximo do nível de Fermi, que é responsável pela “condensação” de pares de elétrons chamados de pares de Cooper. Assim, uma análise mais cuidadosa destes dados pode trazer informações a respeito da energia associada ao “gap”. No limite de baixas temperaturas é possível inferir sobre a natureza de interação entre os elétrons no gás de elétrons livres. Com o objetivo de retirar tal informação a curva apresentada na figura 70 mostra um ajuste do comportamento do calor específico no estado normal.

Figura 69. Capacidade Calorífica do $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.3}$. Podemos observar um descontinuidade na temperatura próxima de 15,3 K.

A extrapolação deste ajuste para o zero Kelvin permite estimar a constante relacionada com o termo linear conhecida como constante de Sommerfeld. O valor desta constante retirada desta curva é de aproximadamente $34,4 \text{ mJ/molK}^2$. Este é um valor consideravelmente alto, indicando uma forte correlação eletrônica, comprovando a suspeita apresentada no comportamento resistivo mostrado na figura 64. Este valor é o maior encontrado até o momento para um carbeto supercondutor apresentado na literatura.

Figura 70. Capacidade calorífica do $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.3}$ no estado normal o qual possui contribuição eletrônica e da rede. Através da extrapolação podemos extrair a contribuição eletrônica que é de aproximadamente $34,4 \text{ mJ/mol.K}^2$.

Na figura 71, é mostrado o difratograma experimental para uma amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.9}$. Essa amostra foi tratada nas mesmas condições citadas anteriormente. Através da figura 71, é possível observar que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase hexagonal de simetria $P6_3/\text{mcm}$. Os parâmetros de redes ajustados passaram para: $a = 7,63 \text{ \AA}$ e $c = 5,30 \text{ \AA}$. Indicando um aumento do plano basal e uma diminuição do eixo “c” consistente com os resultados da literatura [56].

Figura 71. Difratoograma do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0.9}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados com a fase hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/mcm$.

O comportamento resistivo para essa amostra é apresentado na figura 72. Nesta figura, podemos observar novamente um comportamento anômalo no estado normal. Abaixo de 15,9 K o estado de resistência nulo é revelado, mostrando claramente o comportamento supercondutor.

Figura 72. Comportamento resistivo do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$, revelando assinatura de supercondutividade a $T_{C\text{ onset}} \sim 16,1\text{ K}$.

Na figura 73 é mostrado o comportamento resistivo com campo magnético aplicado em função da temperatura. Com estes dados e usando a relação de Ginzburg-Landau é possível estimar o campo crítico superior, que nesta amostra é de aproximadamente 11,4 T. Utilizando esta aproximação para o campo crítico superior, é possível descrever a dependência do campo magnético com a temperatura. Esta dependência é mostrada na figura 74 que demonstra o excelente ajuste com os dados experimentais.

Figura 73. Comportamento resistivo em função da temperatura com campo magnético aplicado para o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$.

Com este valor de campo crítico superior é possível estimar novamente o comprimento de coerência através da equação 3, o qual apresenta o valor $59,2 \text{ \AA}$. Esse parâmetro supercondutor é o comprimento característico definido pelo par de Cooper, ou seja, quanto menor a magnitude do parâmetro maior será o campo necessário para destruir o par e, conseqüentemente, o estado supercondutor. Em outras palavras, a natureza do par de elétrons acoplados no estado supercondutor é dependente do teor de carbono na fase Nb_5Ge_3 , uma vez que os dois níveis de dopagem apresentam parâmetros críticos diferentes. Assim, parece razoável admitir que o carbono mude o estado eletrônico da fase matriz gerando estados supercondutores que ainda não foram reportados na literatura.

Figura 74. Dependência de B_{c2} em função da temperatura reduzida para o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$, mostrando que o comportamento do diagrama de fase segue a relação de Ginzburg-Landau.

Os resultados referentes ao sistema $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, de estrutura protótipo Mn_5Si_3 , demonstram que pode haver mais uma família promissora de materiais supercondutores, assim como a família de compostos cujo protótipo é Cr_2AlC apresentados nesta tese de doutoramento.

4.9. $Nb_5Ge_3B_x$

Nowotny e colaboradores mostraram que é possível obter a fase Nb_5Ge_3 de estrutura hexagonal (protótipo Mn_5Si_3) através da introdução de átomos intersticiais tais como: C, B, N, ou O [73], conforme discutido no capítulo anterior. Por essa razão, nós resolvemos estudar a influência de boro nas propriedades elétricas e magnéticas do composto Nb_5Ge_3 , podendo assim comparar os resultados com os compostos nos quais foram introduzidos carbonos em suas estruturas cristalinas.

A figura 75 mostra o difratograma do composto $Nb_5Ge_3B_{0.3}$ teórico e experimental. Podemos observar que quase todos os picos podem ser indexados com o protótipo Mn_5Si_3 . Esta simulação foi feita num programa de mínimos quadrados [35]. Nesta simulação o átomo de Nb ocupa a posição de Wyckoff “4d” e “6g” enquanto os átomos de Ge e B ocupam as posições “6g” e “2b”, respectivamente, na simetria hexagonal pertencente ao grupo espacial $P6_3/mcm$, com parâmetros de rede $a = 7,628 \text{ \AA}$ e $c = 5,343 \text{ \AA}$. Os dados cristalográficos usados nesta simulação são mostrados na tabela 5.

Tabela 5 – Dados cristalográficos usados na simulação da estrutura da fase Nb_5Ge_3B .

Elemento	Posição Wyck.	X	Y	Z	Fator de ocupação
B	2b	0.00	0	0,25	1,0
Ge	6g	0,615	0	0,25	1,0
Nb	4d	1/3	2/3	0,00	1,0
Nb	6g	0.25	0	0,25	1,0

Figura 75. Difratoograma teórico (acima) do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}$ hexagonal e experimental (abaixo) para o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.3}$. Mostrando que este material é praticamente monofásico, com exceção de dois picos $26,3^\circ$ e $35,3^\circ$, supostamente pertencentes a NbO_2 .

O comportamento resistivo do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.3}$ tratado a 1200°C por 120h é apresentado na figura 76. Podemos observar um comportamento típico de metal até a temperatura de 4,2 K. Assim, concluímos que a fase Nb_5Ge_3 , com esse nível de dopagem, não apresenta nenhum sinal de supercondutividade até essa temperatura, ou seja, essa dopagem não cria defeitos suficientes para que se observe o comportamento supercondutor.

Figura 76. Comportamento resistivo do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.3}$. É possível observar um comportamento típico de um metal.

Na figura 77 é mostrado o difratograma experimental para uma amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.5}$, através desta figura é possível observar que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase hexagonal de protótipo Mn_5Si_3 de simetria $P6_3/mcm$. O deslocamento do parâmetro de rede torna-se mais evidente quando aumentamos a concentração de boro na estrutura cristalina. No inserto da figura 77 podemos analisar as reflexões dos planos (112) e (300) sendo evidente a variação no parâmetro de rede. Este fato é uma forte evidência de que o boro está sendo solubilizado pela estrutura hexagonal.

Figura 77. Difratoograma do o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.5}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados com o protótipo Mn_5Si_3 . No inserto é evidente o deslocamento do parâmetro de rede observado principalmente pelas reflexões dos planos cristalinos (300) e (112), indicando fortemente que para essa quantidade de boro o limite de solubilidade é mantido.

A medida de transporte elétrico para a amostra de estequiometria $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.5}$ é mostrada na figura 78. Não há assinatura clara de supercondutividade, porém nota-se nitidamente uma mudança de inclinação da curva, típica de uma transição metal-isolante.

Figura 78. Comportamento resistivo do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0,5}$. É possível observar um comportamento anômalo na curva de resistência em função da temperatura típico de uma transição metal-isolante.

Aumentando a quantidade de boro para $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0,7}$ é possível observar, através da figura 79, que essa concentração está abaixo do limite de solubilidade, indicando que a rede cristalina admite essa quantidade de boro, preservando sua simetria cristalográfica.

Figura 79. Difratoograma do o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.7}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados com o pertencentes à fase hexagonal de simetria $P6_3/mcm$.

A figura 80 apresenta a resistência em função da temperatura para o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.7}$. Nesta figura podemos observar, novamente, um comportamento anômalo na curva de resistência em função da temperatura. Na figura 80 podemos observar que conforme se aumenta a quantidade de boro na simetria hexagonal, o comportamento anômalo se torna mais evidente.

O entendimento teórico de uma transição metal-isolante é basicamente elucidado por três classes de transição metal-isolante como discutido a seguir: [75-76]

- 1 Dopando um material pode-se alterar sua estrutura eletrônica, dando origem ou suprimindo o “gap” de uma determinada banda. Materiais que possuem uma banda proibida na condutividade eletrônica são chamados isolantes.

- 2 A interação elétron – elétron também pode conduzir a abertura de um gap induzido, então chamado de “gap” Mott-Hubbard.
- 3 Desordens na composição do material podem conduzir a localização de Anderson, o qual proíbe a condutividade. Esta é uma transição metal-isolante induzida por desordem sem que haja “gap” na banda.

O que podemos afirmar é que com o aumento da concentração de boro a periodicidade da rede pode ser perturbada sobre uma grande região, criando assim, estados localizados na rede induzidos por uma determinada desordem [75-76], que é mais compatível com a terceira hipótese. Assim, o comportamento desordenado fica mais claro pela transição metal-isolante em função da concentração de boro apresentada na figura 81.

Figura 80. Comportamento resistivo do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0,7}$. É possível observar um comportamento anômalo na curva de resistência em função da temperatura típico de uma transição metal-isolante.

Figura 81. Comportamento anômalo na curva de resistência em função da temperatura do composto Nb_5Ge_3 estabilizado com boro. É evidente uma mudança de inclinação conforme se aumenta a quantidade de boro introduzida na rede cristalina do composto hexagonal, sugerindo uma transição metal-isolante induzida por desordem.

A pergunta natural neste momento é o que acontecerá se a dopagem de boro for aumentada?

Na figura 82 é mostrado o difratograma experimental para uma amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.9}$. Através desta figura é possível observar que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase hexagonal de simetria $\text{P6}_3/\text{mcm}$, com exceção de dois picos, $26,3^\circ$ e $35,3^\circ$, supostamente pertencentes a NbO_2 . Para essa composição fica claro que ainda não atingimos o limite de solubilidade de boro na fase Nb_5Ge_3 .

Figura 82. Difratoograma do composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0.9}$ hexagonal, mostrando que este material é praticamente monofásico, com exceção de dois picos $26,3^\circ$ e $35,3^\circ$, supostamente pertencentes a NbO_2 .

O comportamento resistivo para essa amostra é apresentado na figura 83. Nesta figura, o estado de resistência nula é revelado, mostrando claramente o fenômeno da supercondutividade com temperatura crítica supercondutora próxima de $9,0\text{ K}$.

Figura 83. Resistência elétrica em função da temperatura para o composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0,9}$. Nesta figura está claro um comportamento supercondutora com temperatura crítica de transição supercondutora próxima de 8,9 K.

Este resultado sugere que a partir de uma determinada concentração de boro, a transição metal-isolante deixa de existir e surge uma transição supercondutora em temperaturas relativamente altas. Isto sugere que o mecanismo que gerencia a supercondutividade pode ser diferente do comportamento convencional elétron-fônon da teoria BCS. Entretanto, quando a quantidade de boro é aumentada para $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{1,5}$ as medidas de difração de raios x mostram que existem mais de uma fase em equilíbrio sugerindo que ultrapassamos o limite de solubilidade. Por outro lado, o comportamento resistivo desse material, surpreendentemente, apresenta uma clara assinatura de supercondutividade nas proximidades de 18,7 K (figura 84), ou seja, com o dobro da temperatura de transição da última composição ($\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0,9}$). Embora a transição supercondutora seja clara o verdadeiro estado de resistência nula ainda não foi atingido, seguramente porque o volume supercondutor está no limite de percolação devido à segregação de fases adicionais.

Figura 84. Resistência elétrica em função da temperatura para o composto $Nb_5Ge_3B_{1.5}$. Nesta figura é observado um comportamento supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora próxima de 18,7 K, porém não atinge o estado de resistência nula, provavelmente devido a segregação de fase adicional.

Está claro que um estudo mais aprofundado neste sistema se faz necessário, com o objetivo de determinar, por exemplo, o correto limite de solubilidade e assim determinar qual a máxima temperatura crítica de transição supercondutora bem como determinar seus parâmetros críticos.

Finalmente, pode dizer que esta tese de doutoramento mostra de maneira inequívoca a existência de uma nova família de materiais supercondutores pertencentes à família M_2AX . Bem como a possibilidade de uma nova família de materiais intersticiais de protótipo Mn_5Si_3 .

5. Conclusão

Esta tese de doutoramento mostra um estudo sistemático dos carbetos e nitretos ternários dos sistemas: Ti-In-C, Ti-In-N, Nb-Sn-C, Nb-In-C, Ti-Ge-C e Nb-Ge-C. Os resultados mostram que todos os compostos estudados exibem supercondutividade e pertencem à mesma família de estrutura hexagonal protótipo Cr_2AlC de grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$. A seguir serão detalhadas as conclusões pertinentes a cada sistema estudado.

- Ti_2InC

A fase Ti_2InC apresenta supercondutividade próxima de 3,1 K e se mostrou sensível à temperatura de tratamento térmico, que é limitada pela decomposição peritética observada para a fase Ti_2InC acima de 800°C. O Ti_2InC tem o volume supercondutor extremamente sensível ao método de síntese. A síntese sobre pressão para a fase Ti_2InC mostrou-se eficiente, provocando um aumento na temperatura crítica de transição supercondutora.

- Ti_2InN

Este trabalho mostrou que o composto Ti_2InN apresenta o comportamento supercondutor próximo de 5,0 K, para síntese realizada à pressão ambiente e $T_C \sim 7,3$ K para síntese sobre pressão. A magnetização em função da temperatura corrobora com a medida de resistividade mostrando o comportamento diamagnético em torno de 7,3 K. Os dados de $M(H)$ mostram que esse supercondutor apresenta um comportamento típico de um supercondutor tipo-II com $H_{C1} \sim 70$ Oe a 1,8 K e $H_{C2} \sim 10,8$ T em zero Kelvin. Este resultado sugere que a supercondutividade pode estar ocorrendo no plano ocupado pelos átomos não metálicos como C e N. Isto é consistente com os cálculos de estrutura de bandas que revelam que estes materiais são anisotrópicos e condutores quase bidimensionais.

- Nb_2SnC

O composto do sistema Nb_2SnC exibe resistência zero e diamagnetismo abaixo de 7,3 K. O comportamento supercondutor tem o volume supercondutor que também é sensível ao método de síntese. Em particular, o volume supercondutor aumenta sensivelmente quando sintetizado em altas pressões e temperaturas moderadas ($\sim 500^\circ\text{C}$) tornando possível transição mais estreita e “limpa”, quando comparada com a síntese realizada à pressão ambiente.

- Nb_2InC

O composto Nb_2InC tem sido caracterizado através de medidas de capacidade calorífica, resistividade e medidas magnéticas. Este trabalho revela que esse composto exibe o comportamento supercondutor em torno de 7,5 K. Os resultados de magnetização em função do campo magnético aplicado apresentam um comportamento típico de um supercondutor tipo-II com campo crítico inferior de aproximadamente 90 Oe a 1,8 K. A medida de capacidade calorífica revela que esse material apresenta supercondutividade volumétrica sendo consistente com as medidas de transporte e de magnetização.

- Ti_2GeC

Para o composto Ti_2GeC quando sintetizado a 1200°C é possível observar supercondutividade, porém volume abaixo do volume percolativo. Entretanto, para amostra sintetizada em temperaturas superiores a 1200°C o material exibe supercondutividade nas medidas de transporte ($\rho \times T$) e magnética. Embora o resultado confirme o aparecimento de supercondutividade para esta amostra, a temperatura de síntese utilizada provoca decomposição da fase ternária, gerando um equilíbrio entre Ti_2GeC e Ti_2C dopada com germânio, que explica a dupla transição observada na medida de magnetização. Esta transição, aparentemente peritetóide, limita o tratamento

térmico para obtenção de um material rigorosamente monofásico. Assim, podemos dizer que a rota que provavelmente trará melhores resultados seria uma síntese sobre pressão em temperaturas inferiores.

- Nb_2GeC

Este trabalho também mostrou a existência de uma nova fase de estequiometria Nb_2GeC , pertencente à mesma família de carbetos reportada por Nowotny e não prevista pelo mesmo. Além de existir o composto em questão, este também exhibe comportamento supercondutor com transição próxima de 9,0 K. Todos os carbetos aqui reportados exibem temperatura de transição supercondutora, adicionando-se aos membros desta família (Mo_2GaC , Nb_2SC e Nb_2AsC) já reportados na literatura.

- $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{X}$ (X = C ou B)

Outro fato importante a ressaltar é a descoberta de supercondutividade no composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mcm}$ de protótipo Mn_5Si_3 . Para a composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,3}$ o material exhibe o estado de resistência nula abaixo de 15,3 K, enquanto para uma composição com uma concentração de carbono maior ($\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_{0,9}$) exhibe estado supercondutor abaixo de 16 K. Os resultados de difração de nêutrons mostram claramente que não existem traços da fase A15 de estequiometria Nb_3Ge nos compostos $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$, sendo então, a fase $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{C}_x$ responsável pelo comportamento supercondutor observado nos mesmos. Outro fato importante a ressaltar é a descoberta de supercondutividade no composto $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_x$ pertencente ao grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mcm}$ de protótipo Mn_5Si_3 . Para a composição $\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{B}_{0,9}$ o material exhibe o comportamento supercondutor abaixo de 8,9 K, mas a maior temperatura crítica que tal sistema pode atingir dependerá de um estudo mais detalhado da fase em questão.

Finalmente, pode dizer que esta tese de doutoramento mostra de maneira inequívoca a existência de uma nova família de materiais supercondutores pertencentes à família M_2AX . Bem como a possibilidade de uma nova família de materiais intersticiais de protótipo Mn_5Si_3 .

Tabela 6 – Resumo das propriedades dos materiais estudos pertencentes à família M_2AX e aos materiais intersticiais que cristalizam em uma estrutura protótipo Mn_5Si_3 .

	T_c (K)	H_{c1} (Oe)	H_{c2} (T)	λ nm	ξ (Å)
Ti_2InC	3,1	40		405,8	
Ti_2InN	7,5	70	10,7	308,6	55,2
Nb_2SnC	7,8		3,8		93,1
Nb_2InC	7,5	90		207,5	
Ti_2GeC	9,5		12,8		50,7
$Nb_5Ge_3C_{0,3}$	15,3		10,6		55,7
$Nb_5Ge_3C_{0,9}$	16,1		11,4		53,7
$Nb_5Ge_3B_{0,9}$	8,9				

Referências

- [1] NOWOTNY, H.; Strukturchemie einiger Verbindungen der Übergangsmetalle mit den elementen C, Si, Ge, Sn. **Progress Solid State Chem.**, v. 5, p. 27, 1971.
- [2] JEITSCHKO, W.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY, F. Carbon-containing ternary compounds (H-phase). **Monatshefte fuer Chemie**, v. 94, p. 672, 1963.
- [3] JEITSCHKO, W.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY, F. Carbon-containing ternary compounds (V-Ge-C, Nb-Ga-C, Ta-Ga-C, Ta-Ge-C, Cr-Ga-C, and Cr-Ge-C). **Monatshefte fuer Chemie**, v. 94, p. 844, 1963.
- [4] JEITSCHKO, W.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY, F. Ti_2AlN , a nitrogen-containing H-phase. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 94, p. 1198, 1963.
- [5] JEITSCHKO, W.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY, F. The H-phases Ti_2CdC , Ti_2GaC , Ti_2GaN , Ti_2InN , and Nb_2GaC . **Monatshefte fuer Chemie**, v. 95, p. 178, 1964.
- [6] JEITSCHKO, W.; HOLLECK, H.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY F. Phases with filled-up Ti_2Ni -type. **Monatshefte fuer Chemie**, 95, 1004, 1964.
- [7] JEITSCHKO, W.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY, F. H-phases Ti_2TiC , Ti_2PbC , Nb_2InC , Nb_2SnC , and Ta_2GaC . **Monatshefte fuer Chemie**, v. 95, p. 431, 1964.
- [8] JEITSCHKO, W.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY, F. The H-phases Ti_2InC , Zr_2InC , Hf_2InC , and Ti_2GeC . **Monatshefte fuer Chemie**, v. 94, p. 1201, 1963.
- [9] BECKMANN, O.; BOLLER, H.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F. Complex carbides and nitrides in the systems Ti-(Zn, Cd, Hg)-C, N) and Cr-Ga-N. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 100, n. 5, p.1465, 1969.
- [10] REIFFENSTEIN, E.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY, F. New kappa phases. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 97, p. 499, 1966.
- [11] JEITSCHKO, W.; NOWOTNY, H.; Die Kristallstruktur von Ti_3SiC_2 —ein neuer Komplexcarbidge-Typ. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 98, n. 2, p. 329, 1967.
- [12] WOLFSGRUBER, H.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, F. Die Kristallstruktur von Ti_3GeC_2 . **Monatshefte fuer Chemie**, v. 98, n. 6, p. 2403, 1967.
- [13] BECKMANN, O.; BOLLER, H.; NOWOTNY, H. Neue H-Phasen. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 99, n.4, p. 1434, 1968.
- [14] BOLLER, H.; NOWOTNY, H. Die Kristallstruktur von V_2PC und V_5P_3N . **Monatshefte fuer Chemie**, v. 99, p. 672, 1968.

- [15] BECKMANN, O.; BOLLER, H.; NOWOTNY H.; BENESOVSKY, F. Einige Komplexcarbide und-nitride in den Systemen Ti-{Zn, Cd, Hg}-{C, N} und Cr-Ga-N. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 100, p. 1465, 1969.
- [16] DRULIS, M. K.; CZOPNIK, A.; DRULIS, H.; SPANIER, J. E.; GANGULY, A.; BARSOUM, M. W. On the heat capacity of Ti_3GeC_2 . **Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v.B119, n.2, p.159, 2005.
- [17] SCHUSTER, J. C.; NOWOTNY H.; VACCARO, C. The ternary systems: chromium-aluminum-carbon, vanadium-aluminum-carbon, and titanium-aluminum-carbon and the behavior of H-phases (M_2AlC). **Journal of Solid State Chemistry**. v. 32, p. 213, 1980.
- [18] BARSOUM, M. W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates. **Prog. Solid. State Chem.**, v. 28, p. 201, 2000.
- [19] BARSOUM, M. W.; EL-RAGHY, T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. **American Scientist**, v. 89, p. 334, 2001.
- [20] LIN, Z. J.; ZHUO, M. J.; ZHOU, Y. C.; LI, M. S.; WANG, J. Y. Structural characterization of a new layered-ternary Ta_4AlC_3 ceramic. **Journal of Materials Research**, v. 21, n. 10, p. 2587, 2006.
- [21] HU, C.; LI, F.; ZHANG, J.; WANG, J.; WANG, J.; ZHOU, Y. Nb_4AlC_3 : A new compound belonging to the MAX phases. **Scripta Materialia**, v. 57(10), p. 893, 2007.
- [22] BARSOUM, M. W.; EL-RAGHY T.; RADOVIC, M. Ti_3SiC_2 : a layered machinable ductile carbide. **Interceramics**, v. 49, p. 226, 2000.
- [23] ZHOU Y.; SUN, Z. Electronic structure and bonding properties of layered machinable Ti_2AlC and Ti_2AlN ceramics. **Physical Review B**, v. 61, p. 12570, 2000.
- [24] ZHOU Y.; SUN, Z. Electronic structure of the layered compound Ti_3GeC_2 . **Journal of Applied Physics**, v. 86, p. 1430, 1999.
- [25] KURMAEV, E. Z.; SKORIKOV, N. A.; GALAKHOV, A. V.; KARIMOV, P. F.; GALAKHOV, V. R.; TROFIMOVA, V. A.; YSRMOSHENKO, YU. M.; MOWES, A.; CHIUZBAIAN, S. G.; NEUMANN, M.; SAKAMAKI K. Electronic structure of carbosulfide superconductors. **Physical Review B**, v. 71, p. 024528, 2005.
- [26] SHEIN, I. R.; BAMBUROV, V. G.; IVANOVSKII, A. L. Ab initio calculations of the electronic properties of new superconducting nanolaminates. Nb_2SnC and Nb_2SC_{1-x} . **Doklady Physical Chemistry**, v. 411, n. 1, p. 317, 2006.
- [27] DAOUDI, B.; YAKOUBI, A.; BELDI, L.; BOUHAFS, B. Full-potential electronic structure of Hf_2AlC and Hf_2AlN . **Acta Materialia**, v. 55(12), p. 4161, 2007.

- [28] HANNAY, N. B.; GEBALLE, T. H.; MATHIAS, B. T.; ANDRES, K.; SCHMIDT P.; MACNAIR, D.; Superconductivity in Graphitic Compounds. **Phys. Review Letters**, v.14, p.225, 1965.
- [29] EMERY, N.; HEROLD, C.; D'ASTUTO, M.; GARCIA, V.; BELLIN, CH.; MARECHE, J. F.; LAGRANGE, P.; LOUPIAS, G. Superconductivity of bulk CaC_6 . **Physical Review Letters**, v. 95, n. 8, p.087003, 2005.
- [30] TAKADA, K.; SAKURAI, H.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.; IZUMI, F.; DIULANIAN, R. A.; SASAKI, T. Superconductivity in two-dimensional CoO_2 layers. **Nature**, v.422, p.53, 2003.
- [31] TOTH, L. E.; JEITSCHIKO, W.; YEN, M. The superconducting behavior of several complex carbides and nitrides. **J. Less-Common Metals**, v.10, p.29, 1966.
- [32] SAKAMAKI, K.; WADA, W.; NOZAKI, H.; ONUKI, Y.; KAWAI, M. Carbosulfide superconductor. **Solid State Communications**, v.112, p.323, 1999.
- [33] LOFLAND, S. E.; HETTINGER, J. D.; MEEHAN, T.; BRYAN, A.; FINKEL, P.; GUPTA, S.; BARSOUM, M. W.; HUG, G. Electron-phonon coupling in $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ - phase carbides. **Physical Review B**, v.74, p. 174501, 2006.
- [34] VILLARS, P.; CALVERT, L. D. **Person's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases**, Materials Park: ASM International, v.3, 1991.
- [35] KRAUSS, W.; NOLSE, G. **POWDER CELL** - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 29, p. 301, 1996.
- [36] FANG, L.; WANG, Y.; ZOU, P. Y.; TANG, L.; XU, Z.; CHEN, H.; DONG, C.; SHAN, L.; WEN.; H. H. Fabrication and superconductivity of Na_xTaS_2 crystals. **Phys. Rev. B.**, v.72, p. 014534, 2005.
- [37] BARSOUM, M. W.; GANGULY, A.; SEIFERT, H. J. F. ALDINGER. The 1300°C isothermal section in the Nb–Sn–C ternary phase diagram. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 337, p 202, 2002.
- [38] MATTHIAS, B. T.; GEBALLE, T. H.; GELLER, S.; CORENZWIT, E. Superconductivity of Nb_3Sn . **Physical Review**, v. 95, p.1435. 1954.
- [39] MATTHIAS, B. T. Transition temperatures of superconductors. **Physical Review** v. 92, p. 874, 1953.
- [40] MASSALSKI T.B. **Binary Alloy Phase Diagrams**, 2nd ed., Materials Park, OH: ASM International, 1990.
- [41] KILLPATRICK, D.H. **Pressure-temperature phase diagrams for Nb_3In and Nb_3Bi** . **Physics and Chemistry of Solids**, v. 25, p. 1213, 1964.

- [42] BANUS, M. D., REED, T. B., GATOS, H.C., LAVINE, M.C., KAFALAS, J.A., Nb₃In: a tungsten structure superconducting compound. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 23, p. 971, 1962.
- [43] BARSOUM, M. W.; EL-RAGHY, T.; PORTER, W. D.; WANG, H.; HO, J. C.; CHAKRABORTY, S. Thermal properties of Nb₂SnC. **J. Appl. Phys.**, v.88, p.6313, 2000.
- [44] HO, J. C.; HAMDEH, H. H.; BARSOUM, M. W.; EL-RAGHY, T. Low temperature heat capacities of Ti₃Al_{1.1}C_{1.8}, Ti₄AlN₃, and Ti₃SiC₂. **J. Appl. Phys**, v. 86, p. 3609, 1999.
- [45] DRULIS, M. K.; DRULIS, H.; HACKEMER A. E.; GANGUL, A.; EL-RAGHY, T.; BARSOUM, M. W. On the low temperature heat capacities of Ti₂AlN and Ti₂Al(N_{0.5}C_{0.5}). **J. Alloys and Compounds**, v. 433, p. 59, 2007.
- [46] KLIMCZUK, T.; MCQUEEN, T. M.; WILLIAMS, A. J.; HUANG, Q.; RONNING, F.; BAUER, E. D.; THOMPSON, J. D.; GREEN, M. A.; CAVA, R. J. Superconductivity at 2.2 K in the layered oxypnictide La₃Ni₄P₄O₂. **Physical Review B**, v. 79, n. 1, p. 012505, 2009.
- [47] MCMILLAN, W. L. Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors. **Phys. Rev.**, v. 167, p. 331, 1967.
- [48] Zhou, Y. C.; Dong, H. Y.; Wang, X. H.; Chen, S. Q. Electronic structure of the layered ternary carbides Ti₂SnC and Ti₂GeC. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 12, p. 9617, 2000.
- [49] MATTHIAS, B. T. Transition Temperatures of Superconductors. **Physical Review**, v.92, p.874, 1953.
- [50] UTKINA, T. G. Superconductivity and ordering in the transition metal carbides Ti₂C and Nb₆C₅. **High Temperatures - High Pressures**, v. 31, n. 3, p. 357, 1999.
- [51] CLAESON T.; IVARSSON, J.; Rasmussen, S. E. Superconductivity of niobium-germanium (Nb₅Ge₃). **J. Appl. Phys.**, v. 48, n.9, p. 3998, 1977.
- [52] RITCHER, K. W.; FLANDORFER, H.; FRANZEN, H. F. On the stability of hexagonal Ge₇Nb₁₀. **J. Alloy and Compounds**. v.320, p.87, 2001.
- [53] KNOEDLER, C. M.; DOUGLASS, D. H. Superconductivity in niobium-germanium (NbGe₂) and isostructural C-40 compounds. **J. Low Temp. Physics**, v.37, p.189, 1979.
- [54] GOSH, A. K.; DOUGLASS, D. H.; Unexplained Superconductivity in the Metallic-Semiconducting NbGe₂ - Ge System. **Physical Review Letters**, v.37, p. 32, 1976.
- [55] REMEIKA, J. P.; COOPER, A. S.; FISK, Z.; JOHNSTON, D. C. Superconductivity of single-crystal niobium-germanium (NbGe₂). **Journal of the Less-Common Metals**, v. 62, p. 211, 1978.

- [56] SPEAR, K. E.; PALINO, D. F. Phase equilibrium in the niobium-germanium-carbon system. **Mat. Res. Bull.**, v.18, p.549, 1983.
- [57] NOWOTNY, H.; SEARCY, A. W.; ORR, J. E.; Preparation and identification of the thorium germanides. **Journal of the Electrochemical Society**, v.105, p.473, 1958.
- [58] JEITSCKO, W.; NOWOTNY, H.; BENESOVSKY, D. Verbindungen vom Typ T_5M_3X **Monatshefte fuer Chemie**, v.95, p. 1242, 1964.
- [59] HORYN, R.; KUBIAK, R. Crystal structure of $Nb_{10}Ge_7$ (Nb_3Ge_2). **Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques**, v.19, n. 3, p. 185, 1971.
- [60] FISK, Z.; WEBB, G. W. Saturation of the High-Temperature Normal-State Electrical Resistivity of Superconductors. **Phys. Rev. Lett.**, v.36, p.1084, 1976.
- [61] WOODARD, D. W., CODEY, G. D. Anomalous Resistivity of Nb_3Sn . **Phys. Rev.** v.136, p.A166, 1964.
- [62] WEBB, G. W.; FISK, Z.; ENGELHARDT, J. J.; BADER, S. D. Apparent T^2 dependence of the normal-state resistivities and lattice heat capacities of high-Tc superconductors. **Physical Review B: Solid State**, v.15(5), p.2624, 1977.
- [63] COHEN, R. W.; COHEN, G. W.; HALLORAN, J. J. Effect of Fermi-Level Motion on Normal-State Properties of β -Tungsten Superconductors. **Phys. Rev. Lett.**, v.19, p. 840, 1967.
- [64] ALLEN, P. B. Electron-Phonon Effects in the Infrared Properties of Metals **Phys. Rev. B.**, v. 3, p. 305, 1971.
- [65] WILSON, A. H. The Theory of Metals, 2nd ed. (Cambridge U. P., Cambridge, England, 1956.
- [66] GURVITCH, M.; FIORY, A. T. Resistivity of $La_{1.825}Sr_{0.175}CuO_4$ and $YBa_2Cu_3O_7$ to 1100 K: Absence of saturation and its implications. **Phys. Rev. Lett.**, v.59, p.1337, 1987.
- [67] ALLEN, P. B.; PICKETT, W. E.; HO, K. M.; COHEN, MARVIN L. Anomalous resistivities of A15 metals - insights from band theory. **Physical Review Letters**. v.40, p.1532, 1978.
- [68] STEWART, G. R.; NEWKIRK, L. R.; VALENCIA, F. A. Specific heat of single phase niobium compound with germanium (Nb_3Ge). **Solid State Communications**. v.26, p.417, 1978.
- [69] BRUHWILER, M.; KAZAKOV, S. M.; ZHIGADLO, N. D.; KARPINSKI, J.; BATLOGG, B. Superconductivity in the geometrically frustrated pyrochlore $RbOs_2O_6$. **Phys. Rev. B.**, v.70, p. 020503, 2004.

- [70] KUNEŠ, J.; JEONG, T.; PICKETT, W. E. Correlation effects and structural dynamics in the β -pyrochlore superconductor KOs_2O_6 . **Phys. Rev. B.**, v. 70, p.174510, 2004.
- [71] WERTHAMER, N. R.; HELFAND, E.; HOHENBERG, P. C. Temperature and Purity Dependence of the Superconducting Critical Field, H_{c2} . III. Electron Spin and Spin-Orbit Effects. **Phys. Rev.**, v.147, p.295, 1966.
- [72] FANG, L.; WANG, Y.; ZOU, P. Y.; TANG, L.; XU, Z.; CHEN, H.; DONG, C.; SHAN, L.; WEN, H. H. Fabrication and superconductivity of Na_xTaS_2 crystals. **Phys. Rev. B.**, v.72, p.014534, 2005.
- [73] NOWOTNY, H.; LUX, B.; KUDIELKA, H. Das Verhalten metallreicher, hochschmelzender Silizide gegenüber Bor, Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. **Monatshefte fuer Chemie**, v. 87, p. 447, 1956.
- [74] THOM, A. J.; YOUNG, V. G.; AKINC, M. J. Lattice trends in $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{Z}_x$ ($\text{Z}=\text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{O}$ and $0 < x < 1$) **Journal of Alloys and Comp.**, v. 296, p.59, 2000.
- [75] MOTT, N. F. Metal-Insulator Transition. **Rev. Mod. Phys.**, v.40, p.677, 1968.
- [76] IMADA, M.; FUJIMORI, A.; TOKURA, Y. Metal-insulator transitions. **Rev. Mod. Phys.**, v. 70, p. 1039, 1998.

Publicações

BORTOLOZO, A. D.; FISK, Z.; SANT'ANNA, O. H.; DOS SANTOS C. A. M.; MACHADO A. J. S. Superconductivity in Nb₂InC. **Physica C: Superconductivity and its applications**. PHYSC_1250202, 2009.

BRAUNER, A. NUNES C. A., **BORTOLOZO, A. D.**, RODRIGUES, G., MACHADO, A. J. S., Superconductivity in the new Nb₅Si_{3-x}B_x phase, **Solid State Communications**, ssc2008.12.037, 2009.

DOS SANTOS, C. A. M.; OLIVEIRA, C. J. V. ; DA LUZ, M. S. ; **BORTOLOZO A. D** ; SANDIM, M. J. R ; MACHADO, A. J. S . The temperature dependence of the characteristic supercurrent predicted by the two-fluid model for granular superconductors. **Physica. C, Superconductivity**, v. 460, p. 837, 2007.

BORTOLOZO, A. D. ; SANTANNA, O. H. ; DOS SANTOS, C. A. M.; MACHADO, A. J. S. Superconductivity in the hexagonal-layered nanolaminates Ti₂InC compound. **Solid State Communications**, v. 144, p. 419, 2007.

BORTOLOZO, A. D.; DA LUZ, M. S.; DA SILVA, R. R.; DOS SANTOS, C. A. M.; MACHADO, A. J. S. Superconductivity in a new quaternary phase with HgSm_{0.5}In_{0.5}Pb₂ composition. **Materials Letters**, v. 61, p. 263, 2007.

BORTOLOZO, A. D.; SANTANNA, O. H. ; DA LUZ, M. S.; DOS SANTOS, C. A. M.; MACHADO, A. J. S.; PEREIRA, A. S.; TRENTIN, K. S. Superconductivity in the Nb₂SnC compound. **Solid State Communications**, v. 139, p. 57, 2006.

DOS SANTOS, C. A. M.; OLIVEIRA, C. J. V.; DA LUZ, M. S.; **BORTOLOZO, A. D.**; SANDIM, M. J. R. ; MACHADO, A. J. S. Two-fluid model for transport properties of granular superconductors. **Physical Review. B**, Condensed Matter and Materials Physics, v. 74, p. 184526-1, 2006.

BORTOLOZO, A. D.; MACHADO, MACHADO, A. J. S.; DOS SANTOS, C. A. M; OLIVEIRA, C. J. V. Effect of Ta₂O₅ addition on the texture of the Y123 superconductor. **Physica. C, Superconductivity**, v. 422, p. 83, 2005.

BORTOLOZO, A. D.; FERREIRA, B.; DOS SANTOS, C. A. M.; NEVES, M. A; MACHADO, A. J. S. Influence of the Ta doping in the peritectic transformation of YBaCuO superconductor. **Physica. C, Superconductivity**, v. 408, p. 876, 2004.

BORTOLOZO, A. D.; DA SILVA R. R.; FERREIRA, B.; DOS SANTOS, C. A. M.; NEVES, M. A; DA LUZ, M. S.; MACHADO, A. J. S. Superconductivity in the HgPb₂ with type AuCu structure. **Materials Letters**, v. 58, n. 30, p. 3847, 2004.

Propostas de trabalhos Futuros

Essa classe de materiais possui mais de 50 compostos que cristalizam no protótipo Cr_2AlC como mostrado nessa tese de doutoramento. Porém, o maior foco de estudo nesse trabalho se baseou nos carbetos, sendo realizado apenas um estudo com um único nitreto de composição Ti_2InN . A grande diferença observada em relação ao composto homólogo de carbono, indica que o elemento não metálico é fundamental para o comportamento supercondutor observado. A maior eletronegatividade do nitrogênio pressupõe uma ligação mais polarizada entre os elementos MX, com X sendo N. Além do mais, é possível especular que este material deve de fato ser um condutor quase bidimensional, sendo consistente com os cálculos de estrutura de bandas. Em função desse fato trabalhos futuros no que diz respeito ao estudo de nitretos pertencentes a essa classe de material apresentam um futuro promissor. Outro ponto digno de nota é que recentemente W. Lou et al. tem sugerido que através de teorias de “*ab initial*” é possível sintetizar composto com Fe_2AC , onde $\text{A} = \text{Al}, \text{Si} \text{ e } \text{Ge}$. Esses compostos são interessantes, pois além de cristalizarem no protótipo Cr_2AlC existe uma possível especulação que esses materiais poderiam exibir coexistência entre magnetismo e supercondutividade, o qual proporcionaria um mecanismo certamente não convencional para o fenômeno da supercondutividade. Também nessa tese, foi mostrado que pode existir uma nova família de materiais que cristalizam no protótipo Mn_5Si_3 , porém somente dois estudos foram realizados baseados nesse protótipo, por essa razão Um estudo mais sistemático, sobre outros compostos que cristalizam nesse protótipo é certamente promissor no que diz respeito à possibilidade de existência de outros materiais supercondutores.