

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Aprisionamento dos Vórtices de Abrikosov
no MgB_2 através da adição de
Nanopartículas de Ni**

Kleber Betini Vieira

Orientador: Prof. Dr. Edson Moschim

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima

Campinas, SP – Brasil
Março - 2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO
DEPARTAMENTO DE SEMICONDUTORES, INSTRUMENTOS E FOTÔNICA



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aprisionamento dos Vórtices de Abrikosov no MgB₂ através da adição de Nanopartículas de Ni

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Kleber Betini Vieira

Orientador: Prof. Dr. Edson Moschim

Co-orientador: Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima

Banca Examinadora (prevista):

Prof. Dr. Edson Moschim – (presidente)

Prof. Dr. Ernesto Ruppert Filho

Prof. Dr. Furio Damiani

Prof. Dr. Cláudio Antônio Cardoso

Campinas, SP – Brasil

Março - 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

V673a Vieira, Kleber Betini
 Aprisionamento dos Vórtices de Abrikosov no MgB_2
 através da adição de nanopartículas de Ni / Kleber Betini
 Vieira. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

 Orientadores: Edson Moschim, Oscar Ferreira de Lima
 Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

 1. Supercondutividade. 2. Supercondutores. 3. Níquel. I.
Moschim, Edson. II. Lima, Oscar Ferreira de. III.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Título em Inglês: Pinning of Abrikosov Vórtice in MgB_2 addition of Ni
nanoparticles

Palavras-chave em Inglês: Superconductivity, MgB_2 , Ni addition, Pinning center

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Ernesto Ruppert Filho, Furio Damiani, Cláudio Antônio
Cardoso

Data da defesa: 07/03/2008

Programa de Pós-Graduação: [Engenharia Elétrica](#)

COMISSÃO JULGADORA – TESE DE MESTRADO

Candidato: Kleber Betini Vieira

Data da Defesa: 07 de março de 2008

Título da Tese: “Aprisionamento dos Vórtices de Abrikosov no MgB_2 Através da Adição de Nanopartículas de Ni”

Prof. Dr. Oscar Ferreira de Lima (Presidente): Oscar Ferreira de Lima

Prof. Dr. Cláudio Antonio Cardoso: Cláudio Antonio Cardoso

Prof. Dr. Furio Damiani: _____

Prof. Dr. Ernesto Ruppert Filho: Ernesto Ruppert Filho

Resumo

Desde a descoberta do fenômeno da supercondutividade no diboreto de magnésio (MgB_2) no ano 2001, a dinâmica dos vórtices neste material tem sido muito estudada, pois este fenômeno pode causar a destruição do estado supercondutor. Este trabalho tem o objetivo de avaliar o impacto no aprisionamento dos vórtices e analisar o comportamento da densidade de corrente crítica (J_c) em amostras de MgB_2 misturadas com nanopartículas de níquel (Ni) em várias proporções. As amostras foram preparadas no National Physical Laboratory (Índia). Os pós de Mg e B foram misturados em proporções estequiométricas e mantidos em uma atmosfera de argônio (Ar) por 5h a 800 °C. Em seguida, foram misturadas as nanopartículas de Ni com 0,5%, 1%, 2%, 3% e 5% em relação à massa da amostra de MgB_2 . A seguir elas foram homogeneizadas, prensadas e sinterizadas. Foram realizadas medições, em um sistema PPMS (*Physical Property Measurement System*) da *Quantum Design*, do: a) momento magnético em função da temperatura, para a determinação da temperatura crítica T_c das amostras; e b) momento magnético DC em função do campo magnético aplicado, para determinar o laço de histerese magnética das amostras. Com auxílio do Modelo de Bean foi determinada a corrente crítica J_c . Através de técnicas de mapeamento por imagem foram analisados: a) os domínios magnéticos presentes na amostra, através das técnicas de Microscopia de Força Atômica e de Força Magnética (AFM/MFM); e b) a granulometria média e homogeneidade, pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura com detecção de Energias dos Raios-X Dispersos (MEV-EDX). Com o auxílio da Difração de Raios-X (DRX) foi analisada a formação da matriz de MgB_2 e sua alteração com as adições do Ni, a formação de novos compostos e a presença de contaminantes. Através do nosso estudo podemos observar que as nanopartículas de Ni causaram o aprisionamento dos vórtices de Abrikosov, gerando um aumento na densidade de corrente crítica do MgB_2 . Apesar de uma pequena fração de Ni ter sido dissolvido na estrutura cristalina do MgB_2 , a degradação da temperatura crítica causada não é relevante frente ao aumento de J_c .

Palavras-chave: Supercondutividade, MgB_2 , adição de Ni, Centros de Aprisionamento (*Pinning*).

Abstract

Since the discovery of the phenomenon of superconductivity in magnesium diboride (MgB_2) in the year 2001, the vortex dynamics in this material has been widely studied, because this phenomenon can cause the destruction of the superconducting state. This study intends to assess the impact on the pinning of vortex and the behavior of the critical current density (J_c) in samples of MgB_2 , mixed with nickel nanoparticles in many proportions. Samples were prepared at the National Physical Laboratory (India). The Mg and B powders were mixed in stoichiometric proportion and maintained in an atmosphere of argon (Ar) for 5h at 800 °C. Then, they were mixed with the Ni nanoparticles in fractions of 0.5%, 1%, 2%, 3% and 5% of the mass of the sample. After they were homogenized, pressed and sintered. The following measurements were performed in a PPMS (Physical Property Measurement System) of Quantum Design: a) magnetic moment as a function of temperature, for determining the critical temperature T_c of the samples, and b) DC magnetic moment as a function of applied magnetic field, to determine the magnetic hysteresis loop of the samples. Using the Bean Model the critical current (J_c) was determined. Through techniques of image mapping there were analyzed: a) the magnetic domains present in the sample, through the techniques of Atomic Force Microscopy, and Magnetic Force (AFM / MFM), and b) the average grain size and uniformity by the technique of Scanning Electron Microscopy with the detection of dispersive X-ray energies (SEM-EDX). With the aid of X-Rays Diffraction (DRX) there has been examined the formation of the matrix MgB_2 and the effects of Ni additions, the formation of new compounds and the presence of contaminants. Through our study we could observe that the Ni nanoparticles of lead to the pinning of Abrikosov vortices, generating an increase in the critical current density of the MgB_2 . Despite a small fraction of Ni that was dissolved in the crystal structure of MgB_2 , the degradation of the critical temperature is not relevant in face of the J_c increase.

Keywords: Superconductivity, MgB_2 , Ni addition, Pinning center

**"Nada na vida deve ser temido, somente compreendido...
Agora é a hora de compreendermos mais para temermos menos."**

Marie Curie

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais e minha irmã por terem me dado todo o apoio e suporte para chegar até aqui. Ao meu Orientador Edson Moschim, ao meu Co-orientador Oscar Ferreira de Lima pela oportunidade e a CAPES pelo patrocínio.

Aos meus amigos de graduação Reginaldo da Silva e Rodrigo Panosso Macedo pela amizade que cultivamos até hoje.

Aos companheiros de sala LE-25 que me aturaram e ajudaram neste período das nossas vidas. À minha namorada Cássia Moretti pelos momentos vividos juntos. Às secretárias Giane Cristina e Jaqueline Bisson. Aos professores Felipe Rude e Helder Ceragioli pelas opiniões e conselhos durante este trabalho.

Ao Alexandre Lanfredi (Zé) da UFSCar que me ajudou nas análises dos raios-X, a Ronald Tararam da UNESP de Araraquara pelas imagens de AFM e MFM, aos técnicos Dailton e Rosane do Departamento de Geologia da UNICAMP pelas imagens de MEV, aos técnicos do LBTM, a todo o Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS) do IFGW/UNICAMP e a todos que de alguma forma contribuíram para esse trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO	V
ABSTRACT	VI
AGRADECIMENTOS	VIII
SUMÁRIO	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
GLOSSÁRIO	XIV
ACRÔNIMO	XIV
SÍMBOLOS	XIV
SÍMBOLOS GREGOS	XV
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. A DESCOBERTA DA SUPERCONDUTIVIDADE.....	2
1.2. SUPERCONDUTORES DO TIPO I	3
1.3. SUPERCONDUTORES DO TIPO II.....	5
1.4. A EVOLUÇÃO DA SUPERCONDUTIVIDADE	7
1.5. A DESCOBERTA DA SUPERCONDUTIVIDADE NO MgB_2	9
1.6. MOTIVAÇÃO E ORGANIZAÇÃO	10
1.7. REFERÊNCIAS.....	11
CAPÍTULO 2 - RESUMO TEÓRICO	12
2.1. O MODELO DE ABRIKOSOV	12
2.2. O MODELO DE ESTADO CRÍTICO DE BEAN.....	15
2.2.1 Placa infinita de espessura D ^[2.7]	16
2.2.2 Bastão infinito de secção transversal retangular.....	17
2.2.3 Bastão infinito de secção transversal circular	17
2.3. REFERÊNCIAS.....	19
CAPÍTULO 3 - TÉCNICAS DE MEDIÇÃO	20
3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	20
3.1.1 Lei de Bragg	21
3.1.2 Geração e Detecção de RX.....	23
3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA	25
3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
3.2.2 Microscopia Eletrônica de Tunelamento (STM).....	30
3.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)	32
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Força Magnética (MFM).....	33
3.3. MEDIÇÃO DO MOMENTO MAGNÉTICO DC	35
3.3.1 O Sistema PPMS.....	35
3.3.2 Plataforma Básica	36
3.3.3 Opção ACMS.....	37
3.4. REFERÊNCIAS	40
CAPÍTULO 4 - PREPARAÇÃO E MEDIÇÕES	41
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	41
4.2 FOTOS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA (AFM) E MICROSCOPIA DE FORÇA MAGNÉTICA (MFM)	41
4.3 FOTOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV-EDX)	43
4.4 MEDIÇÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	44
4.5 MEDIÇÕES NO SISTEMA PPMS.....	44

4.5.1	<i>Medições de Momento Magnético (M-DC) versus Campo Magnético aplicado</i>	45
4.5.2	<i>Medições de Momento Magnético (M-DC) em função da Temperatura</i>	46
CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS		48
5.1.	MEDIDAS POR DRX	48
5.2.	MEDIDAS DE MEV	52
5.3.	MEDIDAS DE AFM/MFM.....	54
5.4.	MEDIDAS DE MOMENTO MAGNÉTICO	58
5.5.	REFERÊNCIAS	78
CAPÍTULO 6 - CONCLUSÃO		79
6.1.	TRABALHOS FUTUROS	80
TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTAÇÕES		82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Marco na descoberta da supercondutividade, transição supercondutora do Mercúrio (Hg) observada pela primeira vez por Kamerlingh-Onnes em 1911. ^[1.8]	3
Figura 2 – Comparação entre um Condutor Perfeito e o Efeito Meissner Perfeito dos supercondutores do Tipo I. ^[1.7]	4
Figura 3 – Representação do estado misto.	6
Figura 4 – (a) Comparação entre condutor perfeito, (b) com um supercondutor do Tipo II, (c) supercondutor a baixa temperatura onde coexistem os dois estados, (d) supercondutor a uma temperatura mais elevada onde as regiões normais se sobrepõem. ^[1.7]	6
Figura 5 – Evolução da temperatura crítica com o passar dos anos, desde a descoberta de Kamerlingh-Onnes até o último recorde de temperatura. ^[1.8]	8
Figura 6 – Imagem de um defeito dentro de uma rede e como as linhas de campo magnético ficam aprisionadas pelo defeito.	14
Figura 7 – Representação esquemática de um vórtice, onde podemos observar que no centro do vórtice o material se encontra no estado normal.	14
Figura 8 – (a) Placa infinita de espessura D, onde é aplicado um campo magnético no sentido do seu comprimento. (b) Perfil de magnetização para diferentes campos aplicados 0, $H^*/2$, H^* , $2 H^*$	16
Figura 9 – Diagrama de todo o Espectro Eletromagnético conhecido. ^[3.9]	21
Figura 10 – Representação esquemática da Lei de Bragg.	22
Figura 11 – Representação de um difratograma de raios-X para o diboreto de magnésio.	23
Figura 12 – Representação da produção de raios-X através do choque entre um elétron com alta energia com um elétron da camada K do alvo (a). Em seguida, este é promovido para uma camada superior deixando uma lacuna (b), um elétron decai de uma camada para esta lacuna, liberando energia na forma de raio-X (c) deixando novamente o átomo estável (d).	24
Figura 13 – Comparações entre a Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM). ^[3.10]	26
Figura 14 – Representação ilustrativa da interação de um feixe de elétrons com um alvo. (a) Indicação de todos os produtos da interação elétrons-amostra. (b) Prováveis regiões onde cada tipo de interação acontece. ^[3.6]	27
Figura 15 – Representação de uma ponta de STM sobre uma superfície de uma amostra.	31
Figura 16 – Vista lateral de um detector óptico de deflexão em um sistema de AFM. ^[3.11]	32
Figura 17 – Vista lateral de um detector óptico de deflexão em um sistema de MFM. Pode-se observar as diferenças de potencial na amostra.	33
Figura 18 – Imagem de MFM para a interação magnética em uma amostra de MgB_2 que sofreu adição de 0,5% de Ni.	34

Figura 19 – Imagem de MFM no domínio das frequências de ressonância em uma amostra de MgB ₂ .	35
Figura 20 – Corte lateral do <i>Dewar</i> de um sistema PPMS. ^[3.8]	37
Figura 21 – Esquema mostrando o <i>Probe</i> da opção ACMS. ^[3.8]	38
Figura 22 – Porta amostra.	39
Figura 23 – <i>Multimode Scanning Probe Microscope</i> utilizado nas imagens de AFM e MFM.	42
Figura 24 – Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado.	43
Figura 25 – Difratômetro de Raios -X. À esquerda, a câmara do sistema, à direita, o sistema de aquisição de dados.	44
Figura 26 – Máquina onde foram cortadas as amostras.	46
Figura 27 – Foto do sistema PPMS onde foram realizadas as medidas de M-DC.	46
Figura 28 – Difração de Raios-X θ -2 θ . Comparação entre o pó da amostra de MgB ₂ puro com a ficha catalográfica da base de dados da CAPES para o MgB ₂ .	49
Figura 29 – Difração de Raios-X θ -2 θ . A linha verde corresponde ao MgB ₂ puro, a linha vermelha ao MgB ₂ com adição de 0,5% de Ni, a linha azul ao MgB ₂ com adição de 1% de Ni, a linha rosa ao MgB ₂ com adição de 2% de Ni, a linha laranja ao MgB ₂ com adição de 3% de Ni e a linha cinza ao MgB ₂ com adição de 5% de Ni.	50
Figura 30 – Difração de Raios-X θ -2 θ . Ampliação entre os ângulos de 20 e 40 graus.	51
Figura 31 – Difração de Raios-X θ -2 θ . Ampliação entre os ângulos de 40 e 60 graus.	51
Figura 32 – Difração de Raios-X θ -2 θ . Ampliação entre os ângulos de 60 e 80 graus.	52
Figura 33 – Imagem de MEV para uma amostra de MgB ₂ com 0,5% de Ni.	53
Figura 34 – Imagem de MEV para uma amostra de MgB ₂ com 2% de Ni.	53
Figura 35 – Imagem de MEV para uma amostra de MgB ₂ com 5% de Ni.	54
Figura 36 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM. Ambas as imagens são para o MgB ₂ puro.	56
Figura 37 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM. Ambas são para o MgB ₂ com 0,5% de Ni.	56
Figura 38 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM. Ambas são para o MgB ₂ com 2% de Ni.	57
Figura 39 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM. Ambas são para o MgB ₂ com 5% de Ni.	57
Figura 40 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM com relação as frequências de ressonância. Ambas as imagens são para o MgB ₂ com 5% de Ni.	58
Figura 41 – Comportamento do Momento Magnético DC em relação ao Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 5 K.	59
Figura 42 – Comportamento do Momento Magnético DC em relação ao Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 10 K.	60
Figura 43 – Comportamento do Momento Magnético DC em relação ao Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 20 K.	61

Figura 44 – Comportamento do Momento Magnético DC em relação ao Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 30 K.....	61
Figura 45 – Δm versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 5 K.....	63
Figura 46 – Δm versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 10 K.....	63
Figura 47 – Δm versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 20 K.....	64
Figura 48 – Δm versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 30 K.....	64
Figura 49 – ΔM versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 5 K.....	65
Figura 50 – ΔM versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 10 K.....	66
Figura 51 – ΔM versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 20 K.....	66
Figura 52 – ΔM versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 30 K.....	67
Figura 53 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 5 K.	68
Figura 54 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 10 K.....	68
Figura 55 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 20 K.....	69
Figura 56 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 30 K.....	69
Figura 57 – Densidade de Corrente Crítica versus Porcentagem de Ni. Para uma temperatura de 5 K e um campo magnético aplicado de 20.000 Oe	70
Figura 58 – Densidade de Corrente Crítica versus Porcentagem de Ni. Para uma temperatura de 5 K e um campo magnético aplicado de 30.000 Oe	71
Figura 59 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para várias temperaturas na amostra de MgB_2 com adição de Ni de 0,5%.....	72
Figura 60 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para várias temperaturas na amostra de MgB_2 com adição de Ni de 5%.....	72
Figura 61 – Momento Magnético DC versus Temperatura para um campo magnético aplicado de 10 Oe.	75
Figura 62 – Ampliação da região de transição.	75
Figura 63 – Temperatura Crítica versus Porcentagem de Ni.	76
Figura 64 – Momento Magnético DC versus Temperatura para um campo magnético aplicado de 1.000 Oe.	77
Figura 65 – Momento Magnético DC versus Temperatura para um campo magnético aplicado de 10.000 Oe.	77

GLOSSÁRIO

ACRÔNIMO

AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
BSE	<i>Back Scattering Electron</i>
CL	<i>Cathode Luminescence</i>
DRX	Difração de Raios-X
EBIC	<i>Electron Beam Induced Current</i>
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
ME	Microscopia Eletrônica
M-DC	Momento Magnético DC
MB	Modelo de Bean
MEV-EDX	MEV com detecção da energia dos Raios-X dispersivos
MFM	<i>Magnetic Force Microscope</i>
MO	Microscopia Óptica
PPMS	<i>Physical Property Measurement System</i>
RX	Raio(s)-X
SC	<i>Sample Current</i>
SE	<i>Secondary Electron</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i>
TAW	<i>Thermal Acoustic Wave</i>
TE	<i>Transmission Electron</i>
TRIX	<i>Total Rate Imaging with X-Rays</i>

SÍMBOLOS

atm	atmosfera
Å	Angstrom
B	Valor médio de campo magnético
c	velocidade da luz no vácuo
°C	Graus Celsius, unidade de temperatura

d	Diâmetro médio do cilindro\ Diâmetro médio de grão
D	Espessura da placa
eV	Elétron Volt
H	Campo magnético Aplicado
H*	Campo magnético dentro da amostra
I_t	Corrente de tunelamento
J	Densidade de corrente
J_c	Densidade de corrente crítica
K	Kelvin
m	Massa
M	Momento magnético
Oe	Oersted, unidade de intensidade de campo magnético
R	Raio do cilindro
t	Espessura do grão
T	Tesla, unidade de intensidade de campo magnético 1 T =10.000 Oe
T_c	Temperatura crítica
V	Volume
w	Largura do grão

SÍMBOLOS GREGOS

λ	Profundidade de penetração de campo
ρ	Densidade de massa da amostra
Δ	Profundidade de penetração do campo magnético
Δm	Diferença entre o ramo crescente e o ramo decrescente da curva de histerese
ΔM	Diferença entre o ramo crescente e o ramo decrescente da curva de histerese dividido pelo volume
Φ_0	Quanta de fluxo magnético

Capítulo 1 - Introdução

No início do século XX, parte da comunidade científica pesquisava a respeito das propriedades dos materiais e seu comportamento a baixas temperaturas. Em meados de 1908, no Laboratório da Universidade de Leiden (Holanda), o físico Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1926) conseguiu pela primeira vez liquefazer o hélio. ^[1.1]

Foi com esta descoberta de Kamerlingh-Onnes que houve um avanço significativo das pesquisas envolvendo baixas temperaturas. Surgindo um novo ramo de estudos, a Criogenia, que vem do grego, Kryos = frio, e Gêneses = que gera, ou seja, aquilo que gera frio.

A Tabela 1 mostra os principais gases utilizados e as suas respectivas temperaturas de ebulição, na pressão atmosférica.

Tabela 1 – Gases criogênicos e respectivas temperaturas de ebulição. ^[1.2]

Nome	Temperatura de Ebulição	
	°C	K
Hélio	-268,94	4,22
Hidrogênio	-253,00	20,00
Neônio	-246,05	27,10
Nitrogênio	-195,80	77,40
Argônio	-185,86	87,29
Oxigênio	-182,96	90,19
Criptônio	-152,30	120,85
Xenônio	-107,00	166,10
Dióxido de Carbono – Sólido (sublima)	-78,50	194,60

Todos os gases da Tabela 1 podem ser obtidos a partir do ar atmosférico, mas por razões econômicas, o hélio é obtido em jazidas de gás natural, e o gás carbônico, pela queima de gás natural ou processos de fermentação.

1.1. A Descoberta da Supercondutividade

Em 1911, Kamerlingh-Onnes ao pesquisar o comportamento da resistividade de metais em baixas temperaturas^[1,3], verificou que a resistividade do mercúrio caía repentinamente a zero quando a temperatura ficava inferior a aproximadamente 4,2 K. A essa temperatura foi dado o nome de temperatura crítica (T_c). Este fenômeno, isto é, a perda total da resistência elétrica de um condutor, passou a ser conhecido como supercondutividade. A descoberta da supercondutividade do mercúrio foi seguida por outras descobertas feitas na Universidade de Leiden.

A partir de então, o termo supercondutor vem sendo utilizado para denominar todos os materiais que, abaixo de uma determinada temperatura, perdem sua resistência à passagem de corrente elétrica, além de apresentarem outras propriedades físicas, que serão apresentadas mais adiante.

Em 1913, verificou-se que o chumbo também se tornava supercondutor abaixo de 7,2 K. Posteriormente, constatou-se que quase todos os elementos apresentavam este comportamento, assim como alguns compostos e ligas. Um fato interessante e que não deve ser esquecido é que os melhores condutores à temperatura ambiente: o cobre (Cu), a prata (Ag) e o ouro (Au) não apresentam o estado supercondutor.

Em 1914, Kamerlingh-Onnes notou que o estado supercondutor podia ser destruído quando certos parâmetros eram superados, os quais ele designou de críticos. Os parâmetros descobertos por Onnes que destroem o estado supercondutor são:

- a Temperatura crítica (T_c);
- o Campo Magnético crítico (H_c);
- a Densidade de Corrente crítica (J_c).

Em 1930, foi descoberta uma nova classe de materiais supercondutores que apresentavam diferentes propriedades dos até então conhecidos. Eles permitiam que linhas de campo magnético penetrassem no material, o que não era observado anteriormente. Logo, os supercondutores foram divididos em duas classes: os do Tipo I e os do Tipo II.

1.2. Supercondutores do Tipo I

Os supercondutores do Tipo I foram os primeiros a serem descobertos e, em geral, são constituídos de elementos metálicos e algumas ligas. Estes apresentam uma característica fundamental: uma transição para o estado supercondutor bem abrupta, como pode ser visto na Figura 1.

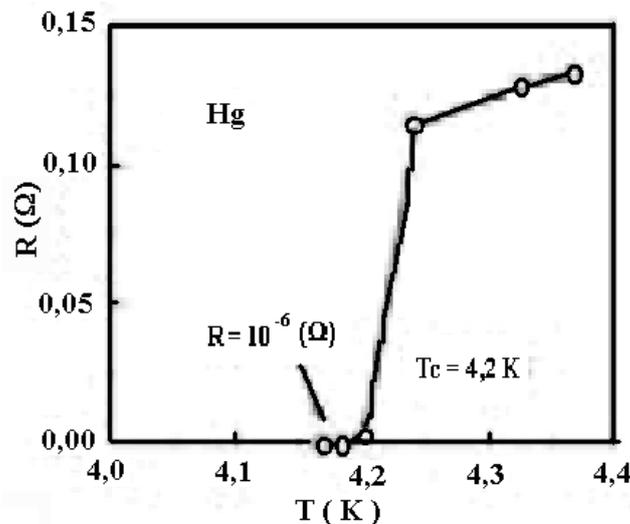


Figura 1 – Marco na descoberta da supercondutividade, transição supercondutora do Mercúrio (Hg) observada pela primeira vez por Kamerlingh-Onnes em 1911. ^[1.8]

A principal característica destes materiais é que, ao serem submetidos a um campo magnético e levados para o estado supercondutor, exercem uma expulsão de todo campo magnético presente em seu interior, como pode ser vista na Figura 2. Este efeito foi descoberto em 1933 pelos físicos Walther Meissner e Robert Ochsenfeld e foi denominado Efeito Meissner Perfeito.

O Efeito Meissner, talvez seja a característica mais famosa dos supercondutores, pois é a causa da levitação magnética quando um supercondutor é colocado sobre um ímã. A explicação para o fenômeno está na expulsão total dos campos magnéticos externos pelos supercondutores do Tipo I, o que faz com que o campo magnético interno seja nulo, desde que o campo externo aplicado não seja muito intenso.

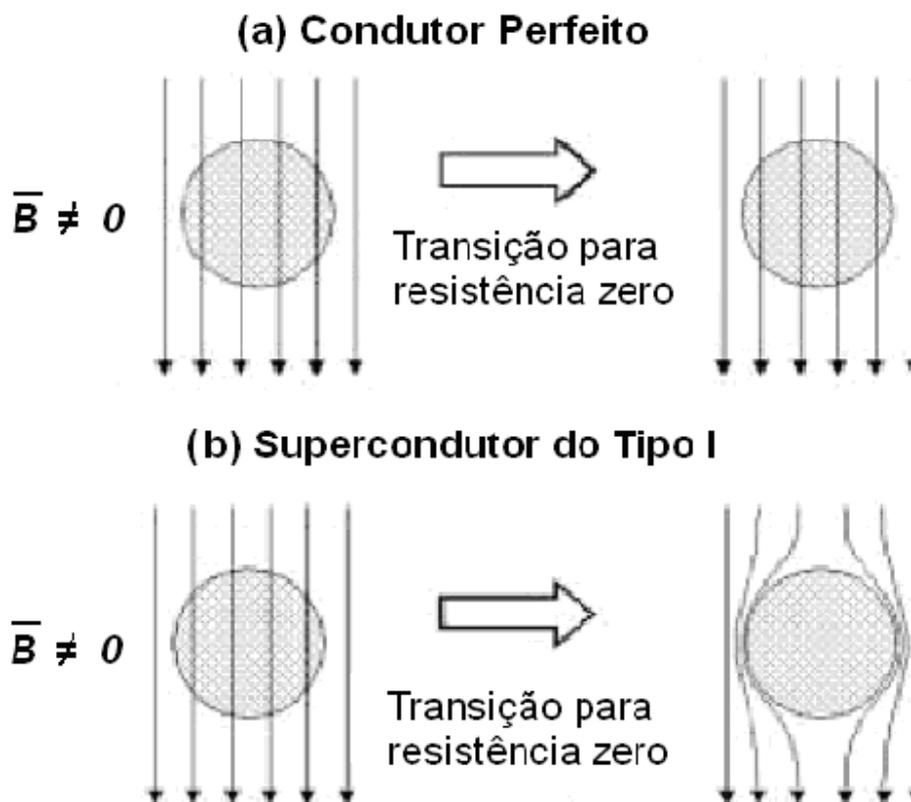


Figura 2 – Comparação entre um Condutor Perfeito e o Efeito Meissner Perfeito dos supercondutores do Tipo I. ^[1.7]

Materiais como vidro, madeira e água também repelem campos magnéticos externos. O que torna o campo em seu interior diferente do campo externo aplicado é o movimento orbital dos elétrons ao redor dos átomos, criando pequenos laços de correntes, que por sua vez geram campos magnéticos, onde segundo as leis do eletromagnetismo geram um campo magnético externo que tende a se alinhar de tal forma a se opor ao campo aplicado, efeito este conhecido como Diamagnetismo.

No caso dos condutores, além do alinhamento do movimento orbital dos elétrons, correntes de blindagem são induzidas no material e cancelam parte do campo magnético no seu interior. Considerando um condutor ideal, ou seja, que não apresenta resistência à corrente elétrica, o cancelamento do campo é total, caracterizando o chamado Diamagnetismo Perfeito.

Nos supercondutores do Tipo I, o cancelamento do campo magnético interno também é total, porém esse comportamento é distinto do diamagnetismo perfeito. Como

pode ser visto na Figura 2, os supercondutores do Tipo I, no estado supercondutor, possuem campo magnético nulo no seu interior, mesmo no caso do campo magnético externo ser diferente de zero antes da transição supercondutora, diferindo do comportamento de um condutor ideal que apresenta linhas de campo no seu interior.

1.3. Supercondutores do Tipo II

Os supercondutores do Tipo II foram descobertos em 1930. O primeiro composto produzido foi de chumbo bismuto (PbBi). Em geral, os supercondutores do Tipo II são formados de ligas metálicas e outros compostos.

Esta nova família de supercondutores apresenta características totalmente distintas do grupo anterior. Ao contrário dos supercondutores do Tipo I, estes não apresentam o Efeito Meissner Perfeito. Estes materiais permitem que o fluxo magnético quantizado penetre em seu interior. Dessa forma, suas transições não são abruptas, ou seja, são suaves e graduais.

Durante a transição, os materiais apresentam os dois estados coexistindo (normal e supercondutor). A essa coexistência de estados foi dado o nome de Estado Misto. Como pode ser visto na Figura 3, H_{c1} e H_{c2} são os campos magnéticos críticos inferior e superior, respectivamente.

Na Figura 4 tem-se uma comparação entre (a) Diamagnetismo Perfeito e um (b) Supercondutor do Tipo II, onde pode ser vista a repulsão parcial do campo magnético de dentro do supercondutor.

Uma representação do estado supercondutor misto (região central da Figura 3) pode ser vista na Figura 4 (c), onde estados normais coexistem com regiões supercondutoras. A mesma região, porém para temperatura maior, está representada na Figura 4 (d), onde o efeito térmico suprime o estado supercondutor, favorecendo o crescimento das regiões normais.

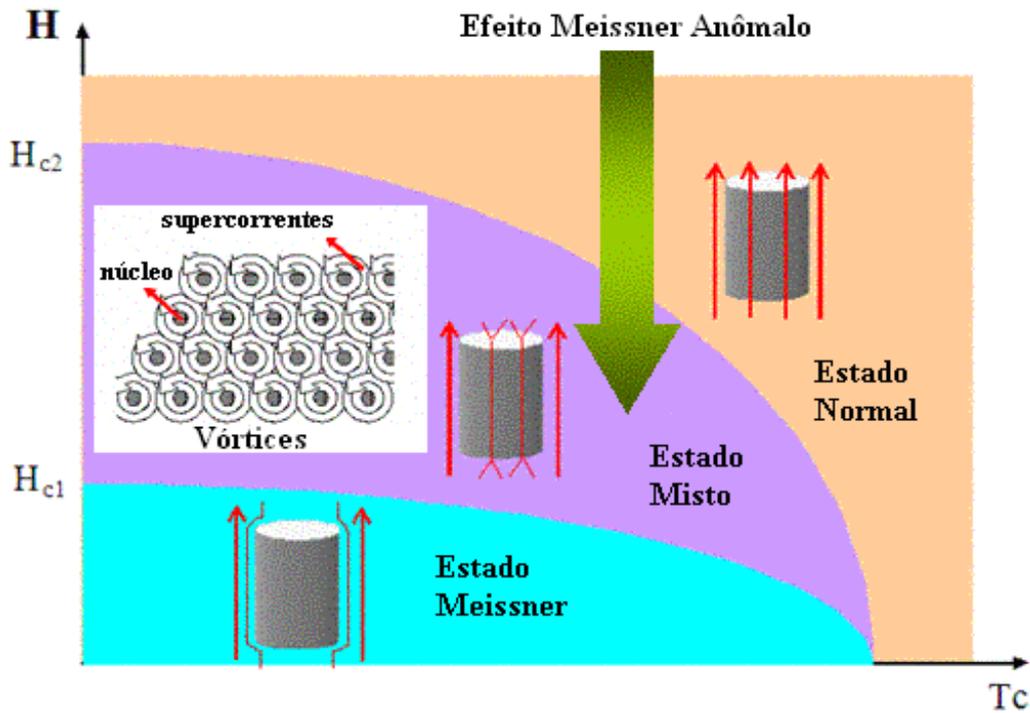


Figura 3 – Representação do estado misto.

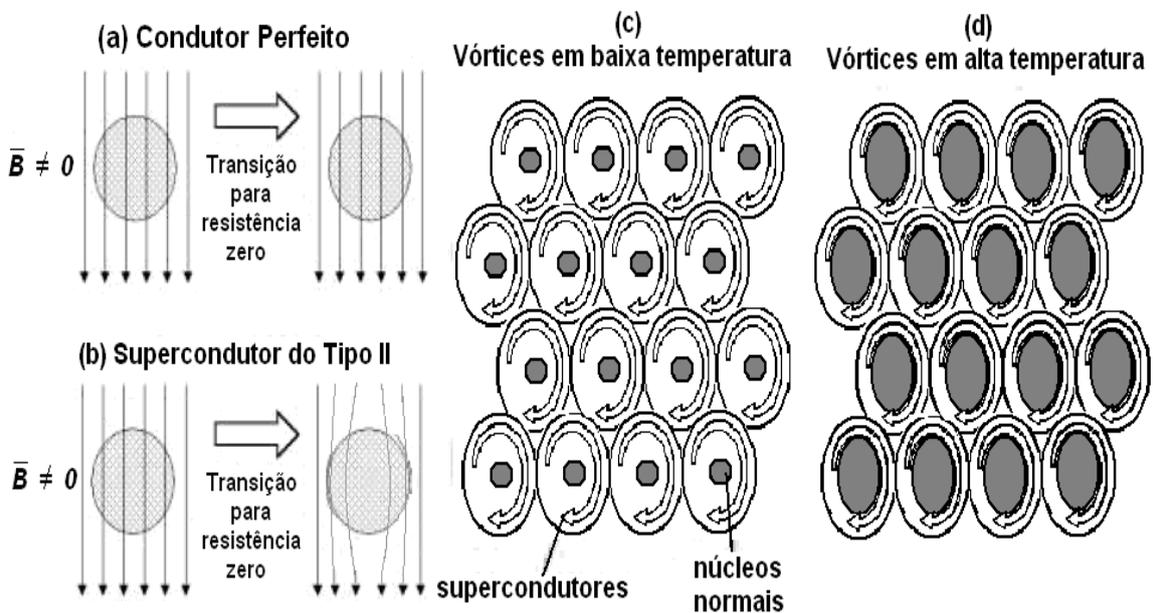


Figura 4 – (a) Comparação entre condutor perfeito, (b) com um supercondutor do Tipo II, (c) supercondutor a baixa temperatura onde coexistem os dois estados, (d) supercondutor a uma temperatura mais elevada onde as regiões normais se sobrepõem. ^[1,7]

1.4. A Evolução da Supercondutividade

O supercondutor do Tipo II com temperatura crítica mais elevada conhecido até 1930 era o nióbio, $T_c = 9,2$ K. Em 1954, verificou-se que o composto metálico Nb_3Sn apresentava o estado supercondutor do tipo II com uma temperatura crítica de 18,1 K. Em 1971, descobriu-se que o composto metálico Nb_3Ga se tornava um supercondutor do Tipo II a 20,3 K. Em 1973, descobriu-se que o composto metálico Nb_3Ge a 23,9 K se tornava um supercondutor do Tipo II.

Na década de 70, também foram descobertos novos supercondutores que podiam ser refrigerados com hidrogênio e que possuíam uma temperatura de liquefação aproximadamente igual a 20,3 K, para 1 atm. Evidentemente, devido às aplicações da supercondutividade, os pesquisadores do mundo inteiro buscavam e continuam buscando supercondutores que apresentem uma temperatura crítica próxima da temperatura ambiente.

O valor da temperatura crítica de aproximadamente 24 K para o Nb_3Ge permaneceu como recorde de 1973 até 1986, quando Bednorz e Muller descobriram que a cerâmica $LaBaCuO_4$ tornava-se supercondutora com uma temperatura crítica da ordem de 30 a 40 K. Com este evento, iniciou-se uma série de outras descobertas de supercondutores que podiam ser refrigerados com o neônio líquido, cuja temperatura de liquefação, para uma pressão de 1 atm, é de aproximadamente 27,2 K. Em 1987, Bednorz e Muller receberam o prêmio Nobel de Física por esta descoberta.

O passo seguinte foi a descoberta de supercondutores que pudessem ser refrigerados com o nitrogênio líquido, cuja temperatura de liquefação para 1 atm é de aproximadamente 77,4 K. Estes supercondutores são do tipo Y-Ba-Cu-O. Em 1987, verificou-se que o supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ possuía uma temperatura crítica de 93 K.

A partir de 1987, descobriram-se muitos outros supercondutores cerâmicos. As temperaturas críticas mais elevadas observadas até 1990 são da ordem de 120 a 130 K. Devido às elevadas temperaturas, a refrigeração com nitrogênio líquido passou a ser possível. A redução global dos custos de uso e manutenção de uma linha de refrigeração com o nitrogênio líquido pode ser da ordem de 100 vezes quando comparado ao hélio líquido.

Na Figura 5, mostra-se o aumento no valor da temperatura crítica da temperatura crítica com o passar dos anos e o avanço das pesquisas, na descoberta de novos materiais supercondutores.

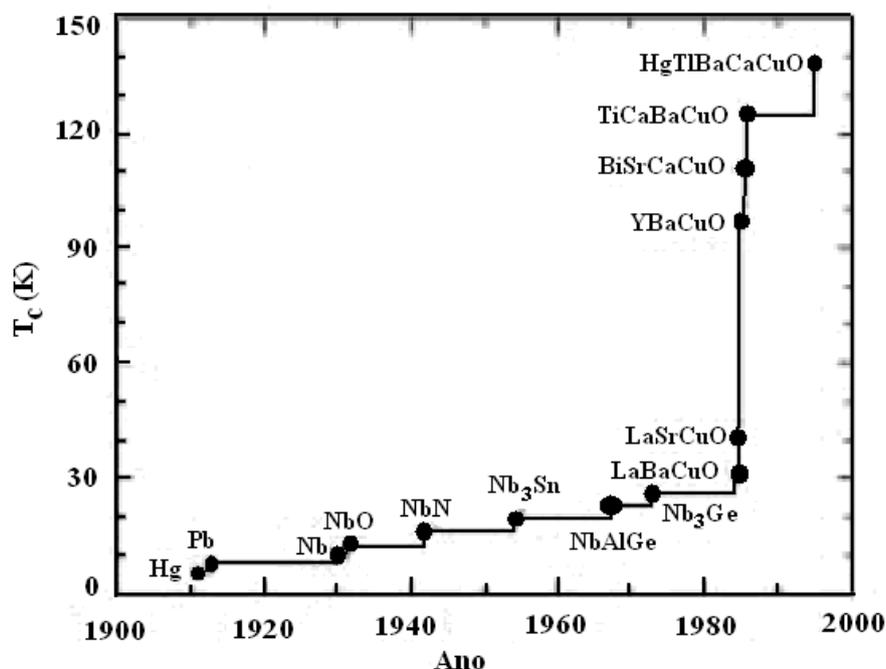


Figura 5 – Evolução da temperatura crítica com o passar dos anos, desde a descoberta de Kamerlingh-Onnes até o último recorde de temperatura. ^[1.8]

Os aspectos teóricos evoluíram juntamente com as descobertas experimentais dos mais variados tipos de supercondutores. Logo após a descoberta da supercondutividade em 1911, não existia nenhuma explicação teórica para este fenômeno. Acreditava-se que um supercondutor fosse apenas um condutor ideal com resistência nula. Em 1933, Meissner e Ochsenfeld descobriram que não existe indução magnética no interior da parte maciça de um supercondutor. Este fenômeno de expulsão do fluxo magnético do interior da parte maciça de um supercondutor passou a ser conhecido como efeito Meissner.

Em 1935, London elaborou uma teoria macroscópica que explicava qualitativamente não só o efeito Meissner como também outras propriedades eletromagnéticas dos supercondutores. Em 1950, outra teoria macroscópica foi apresentada por Ginzburg e Landau, em que foi considerada uma abordagem termodinâmica.

Em 1957, Bardeen, Cooper e Schrieffer formularam a mais importante teoria microscópica, que permite explicar praticamente todos os efeitos associados à supercondutividade. Esta formulação teórica passou a ser conhecida na literatura como teoria BCS, devido as iniciais dos seus idealizadores. Os autores da teoria BCS foram laureados em 1972 com o Prêmio Nobel de Física.

Em 1957, Abrikosov previu teoricamente a existência de linhas de campo magnético quantizadas no interior de supercondutores do Tipo II. Em 2003, Abrikosov foi laureado com o prêmio Nobel por esta descoberta, juntamente com os pesquisadores V. L. Ginzburg e A. J. Leggett pelos seus trabalhos com a super fluidez do He líquido.

Em 1962, Josephson fez a previsão teórica do tunelamento dos pares de Cooper através de uma barreira de potencial formada por um isolante situado entre dois supercondutores. Este fenômeno passou a ser conhecido como efeito Josephson. Por esta contribuição, recebeu o Premio Nobel de Física em 1973.

Em 1964, Bean formulou sua teoria na qual, através da análise de curvas de histerese de um supercondutor, era possível determinar a densidade de corrente crítica do material.

No contexto deste trabalho, as principais teorias que descrevem os fenômenos envolvidos na supercondutividade do MgB_2 são: Modelo de Abrikosov e Modelo de Bean, e serão apresentados no Capítulo 2 - As outras teorias fogem do escopo deste trabalho.

1.5. A descoberta da Supercondutividade no MgB_2

A descoberta do estado supercondutor no Diboreto de Magnésio (MgB_2) ocorreu em 2001, pelo grupo chefiado por Nagamatsu e Nakagawa^[1.4]. Logo em seguida, a anisotropia das propriedades supercondutoras do MgB_2 foi observada pela primeira vez pelo grupo chefiado por O. F. de Lima^[1.5]. Estes fatos instigaram a comunidade científica, pois pela primeira vez era observado o estado supercondutor em um composto binário, cujo processo de sintetização é bem simples, além de apresentar uma temperatura crítica relativamente alta, de 39 K^[1.4], comparado a outros compostos binários semelhantes.

Têm-se observado que o MgB_2 apresenta anomalias em seu estado supercondutor. Segundo vários estudos, a anomalia no estado supercondutor no MgB_2 ocorre devido a existência de uma dupla banda na superfície de Fermi. Isto produz dois

gaps de energia, da ordem de 1,8 e 6,8 meV, que são provenientes das bandas eletrônicas σ e π respectivamente. ^[1.9]

1.6. Motivação e Organização

Visando uma melhora do MgB₂, para uso tecnológico, foi idealizado este trabalho. O objetivo foi, através da adição de nanopartículas de Ni na matriz do MgB₂, aumentar a densidade de corrente crítica. Foi escolhido o Ni devido as suas propriedades ferromagnéticas e ao fato deste não se agregar à matriz do MgB₂.

Visando um estudo aprofundado dos efeitos dessa adição, foram estudados os efeitos do Ni na estrutura do MgB₂, os possíveis compostos formados, a granulometria média, os domínios magnéticos, e por fim, foi feita a caracterização supercondutora do composto e comparada com o composto puro, a fim de determinar se houve ou não a melhoria esperada.

Existem outros trabalhos na literatura para o MgB₂ que através da adição de nanopartículas, obtém-se um aumento na densidade de corrente crítica. Neste trabalho são comparados os resultados obtidos com os do SiC ^[1.10] e TiO₂ ^[1.11], sendo que os melhores resultados encontrados são o carvão de silício.

A seguir, é apresentada a estrutura deste trabalho.

O Capítulo 1 se trata de um breve resumo histórico da supercondutividade, desde sua descoberta até as teorias formuladas.

No Capítulo 2, serão abordadas as principais teorias que descrevem os fenômenos envolvidos neste trabalho.

No Capítulo 3, serão apresentadas as técnicas utilizadas e explicados os motivos de sua utilização.

No Capítulo 4, serão apresentadas as técnicas utilizadas na produção das amostras, e as técnicas utilizadas na caracterização da amostra e do seu estado supercondutor.

No Capítulo 5, serão apresentados os resultados obtidos e discussões feitas sobre os mesmos.

E finalmente, no Capítulo 6, será feita uma conclusão geral de todo o trabalho e também sugestões de trabalhos futuros.

1.7. Referências

- [1.1] A. Troper, “A Supercondutividade”, Revista do CBPF, n°. 1, pp. 66-69.
- [1.2] G. A. L. Ferreira, G. S. Mói e R. R. Silva, “Criogenia e Supercondutividade”, Química nova na escola, n°. 3, pp. 8-9 (1996.)
- [1.3] P. S. Branício, “Introdução à Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini-Revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB_2 : Uma Abordagem Didática”, Rev. Bras. Ens. Fis., v.23 n°.4 (2001.)
- [1.4] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani e J. Akimitsu, “Superconductivity at 39 K in magnesium diboride”, *Nature* **410**, 63 (2001).
- [1.5] O. F. de Lima, R. A. Ribeiro, M. A. Ávila, C. A. Cardoso e A. A. Coelho, *Physical Review Letters* “Anisotropic Superconducting Properties of Aligned MgB_2 Crystallites” **86**, 5984 (2001).
- [1.6] Y. Bugoslavski, G. K. Perkins, X. Qi, L. F. Cohen e A. D. Caplin “Vortex dynamics in superconducting MgB_2 and prospects for applications”, *Nature* **410**, 563 (2001);
- [1.7] M. Tinkham “*Introduction to Superconductivity*”, 2ª edição, Ed. MCGRAW-HILL (1996).
- [1.8] P. F. Dahl, “*Superconductivity: its historical roots and development from mercury to the ceramic oxides*”, *American Institute of Physics* (1992).
- [1.9] H. J. Choi, D. Roundy, H. Sun, M. L. Cohen e S. G. Louie, “The origin of the anomalous superconducting properties of MgB_2 ”, *Nature* **418**, 758 (2002).
- [1.10] S. X. Dou, O. Shcherbakova, W. K. Yeoh, J. H. Kim, S. Soltanian, X. L. Wang, C. Senatore, R. Flukiger, M. Dhalle, O. Husnjak e E. Babic, “Mechanism of Enhancement in Electromagnetic Properties of MgB_2 by Nano SiC Doping” *Physical Review Letters*, **98**, 097002 (2007).
- [1.11] H. Kishan, V. P. S. Awana, T. M. de Oliveira, Sher Alam, M. Saito, O. F. de Lima “Superconductivity of nano- TiO_2 -added MgB_2 ”, *Physica C*, **458**, (2007).

Capítulo 2 - Resumo Teórico

Desde a descoberta da supercondutividade em 1911, por Kamerlingh-Onnes^[2.1], inúmeras teorias a respeito da origem da supercondutividade foram desenvolvidas. As principais e que realmente lograram êxito em suas argumentações foram:^[2.2]

- 1935 – London (explicação qualitativa do Efeito Meissner e outras propriedades eletromagnéticas dos supercondutores);
- 1950 – Ginzburg e Landau (abordagem termodinâmica para explicar o fenômeno da supercondutividade);
- 1957 – Teoria BCS (teoria microscópica que explica o fenômeno da supercondutividade para quase todos os supercondutores existentes);
- 1957 – Abrikosov (previsão teórica dos Vórtices magnéticos);
- 1962 – Josephson (previsão do tunelamento dos pares de Cooper).
- 1964 – Bean (Modelo de estado Crítico);

Dentre estas teorias, as duas abordadas no escopo desse trabalho são: O Modelo apresentado por Bean e os Vórtices de Abrikosov.

2.1. O Modelo de Abrikosov

Na década de 50, Alexei Alexeevich Abrikosov era aluno do físico teórico L. D. Landau. Durante seus trabalhos teóricos, Abrikosov notou a presença de singularidades que chamaram a sua atenção. Ao revisar suas notas e ter certeza de que não havia cometido um engano, foi reportar sua descoberta ao seu orientador. Landau, ao ver os resultados, não deu importância ao fato e disse que se tratava de um resultado que não possuía sentido físico, eram somente soluções matemáticas. Esta discussão foi tão calorosa que Landau chegou a proibir a publicação de tal resultado. Devido a esta atitude de Landau, Abrikosov rompeu seus trabalhos e suas atividades em conjunto com Landau.

Contudo, por não concordar com seu orientador e para o bem da ciência, Abrikosov publicou sozinho o seu achado em 1957 ^[2.3]. Posteriormente em 1967, foi constatado experimentalmente que as singularidades eram constituídas de pontos no estado normal. ^[2.4]

A descoberta de Abrikosov demonstrava que em supercondutores do Tipo II havia a penetração de linhas de fluxo magnético e que no centro destas linhas o material se encontrava no estado normal. Quando esta linha encontrasse uma região defeituosa na rede que estivesse no estado normal, a linha tenderia a permanecer nesta região, pois não precisaria gastar energia para deixá-la no estado normal. ^[2.5] O quantum de fluxo magnético que penetra no material tem seu valor definido pela equação (1): ^[2.6]

$$\Phi_n = \oiint_S B \cdot ds = n \left(\frac{hc}{2e} \right) = n \cdot \Phi_0; \quad (1)$$

$$\Phi_0 = \frac{hc}{2e} \approx 2.07 \times 10^{-7} G \cdot cm^2$$

onde: B é o valor médio de campo magnético na superfície S; “n” é um inteiro; “h” é a constante de Planck; “c” é a velocidade da luz no vácuo; “e” é a carga do elétron; J é a densidade de corrente que circula em um caminho C; e Φ_0 é o quanta de fluxo que penetra no material.

A Figura 6, é uma representação tridimensional de um defeito dentro de uma amostra e como as linhas de fluxo magnético ficam aprisionadas pelo defeito. Tal fenômeno é chamado de *pinning*.

Na Figura 7, é mostrado um modelo de vórtice com relação ao comportamento do campo magnético, que atinge seu máximo no centro. Pode-se notar também que no centro do vórtice o material deixa o estado supercondutor e passa para o estado normal.

O parâmetro ξ é o comprimento de coerência do estado supercondutor; o parâmetro λ é a profundidade de penetração do campo magnético dentro do material e o parâmetro Ψ^2/Ψ_∞^2 é a densidade de probabilidade de estar no estado normal.

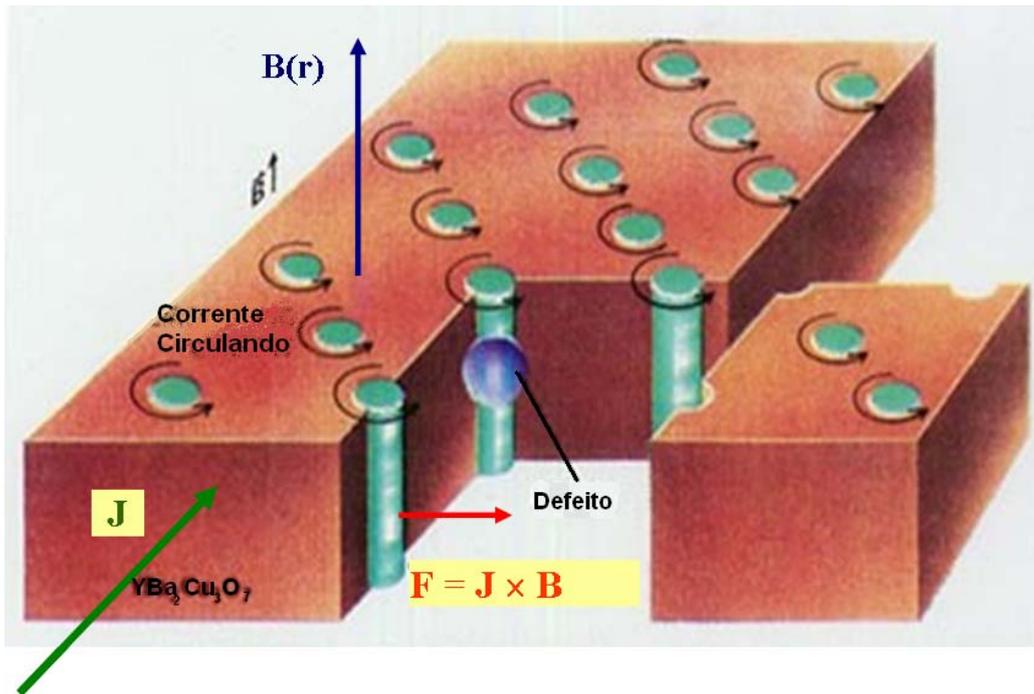


Figura 6 – Imagem de um defeito dentro de uma rede e como as linhas de campo magnético ficam aprisionadas pelo defeito.

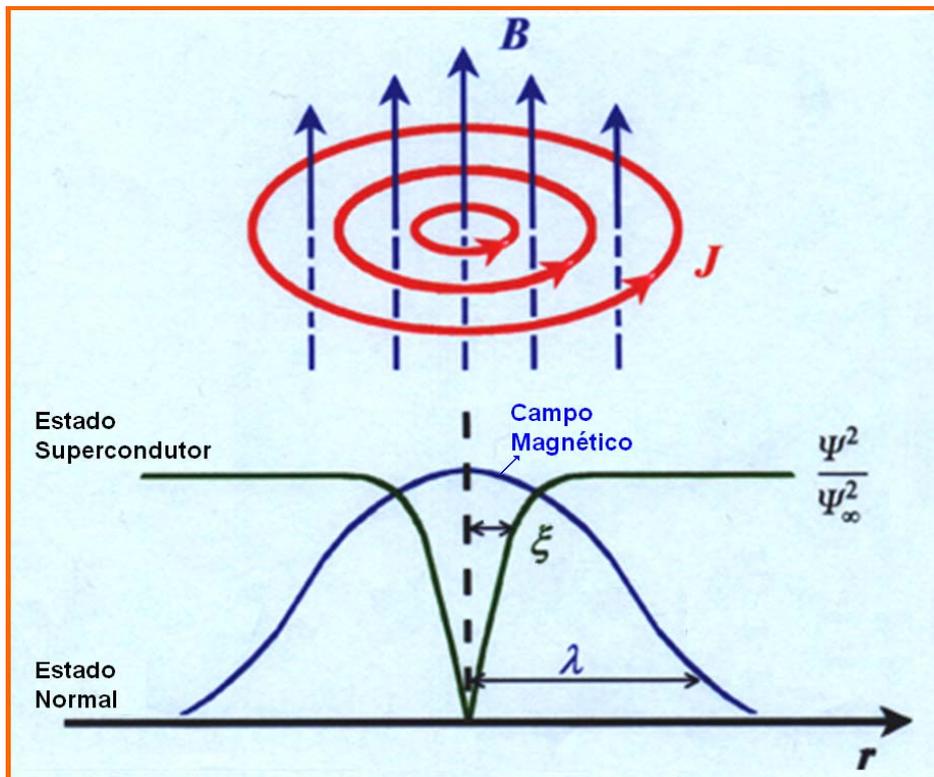


Figura 7 – Representação esquemática de um vórtice, onde podemos observar que no centro do vórtice o material se encontra no estado normal.

2.2. O Modelo de Estado Crítico de Bean

Em 1964, C. P. Bean formulou sua teoria ^[2.7] levando em consideração a geometria das linhas de fluxo magnético, obtendo uma equação para o cálculo da densidade de corrente crítica (J_c).

O modelo proposto é baseado no modelo de esponjas de Mendelssohn, em que através da análise da curva de histerese supercondutora em altos campos, pode-se determinar o valor de J_c . Este modelo assume que a densidade de corrente é independente do campo e que o campo no interior do material decai linearmente com a distância da superfície.

Assumindo que o campo magnético penetra em um material de comprimento infinito e espessura D , com uma profundidade de penetração das linhas de campo magnético Δ , pela Lei de Ampère tem-se que:

$$\nabla_x H = \frac{4 \cdot \pi \cdot J}{10} \quad (2)$$

A distância, a partir da superfície, na qual o campo interno decai até zero é dada por:

$$\Delta = \frac{10 \cdot H}{4 \cdot \pi \cdot J} \quad (3)$$

Logo, esta dependência do campo com a profundidade de penetração induz a uma dependência direta com a geometria da amostra nas curvas de magnetização.

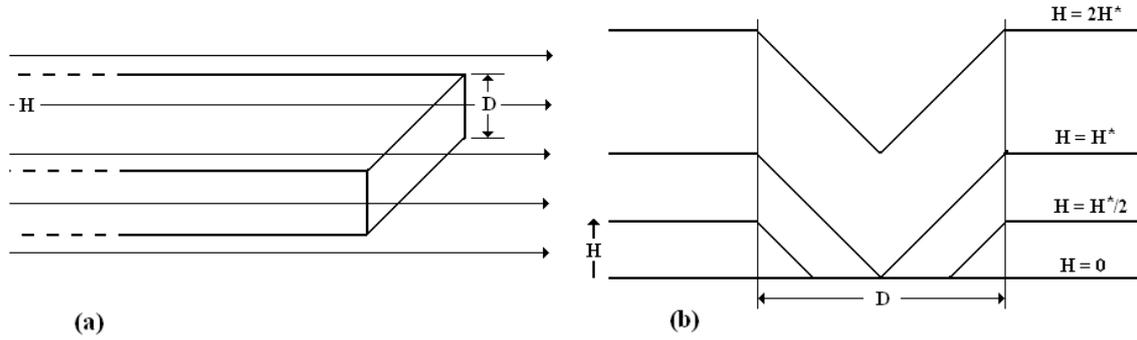


Figura 8 – (a) Placa infinita de espessura D , onde é aplicado um campo magnético no sentido do seu comprimento. (b) Perfil de magnetização para diferentes campos aplicados $0, H^*/2, H^*, 2H^*$.

Admitindo diferentes geometrias para as linhas de fluxo magnético, pode-se ter:

2.2.1 Placa infinita de espessura D [2.7]

Primeiramente, considera-se que H^* é o campo magnético no interior da amostra, e que H é o campo magnético aplicado. No caso em que o campo $H \leq H^*$ pode-se definir:

$$4 \cdot \pi \cdot M = B - H, \quad B = \frac{H^2}{2H^*}, \quad H \leq \frac{\pi \cdot J_c \cdot D}{5} \equiv H^*$$

$$-4\pi M = H - \frac{H^2}{2H^*} \quad (4)$$

Agora, considerando o caso em que $H \equiv H^*$, isto é, o campo magnético externo é tal que no centro da placa o campo magnético é nulo.

$$B = H - \frac{H^*}{2}, \quad H \geq \frac{\pi \cdot J_c \cdot D}{5} \equiv H^*$$

$$-4\pi M = \frac{H^*}{2} \quad (5)$$

Através da equação 5, pode-se chegar a uma relação para J_c em função da curva de magnetização e da espessura da placa.

$$J_c = \frac{20\Delta M}{D} \quad (6)$$

onde: $\Delta M = 2M$ é a diferença entre o ramo crescente e o ramo decrescente na curva de histerese; e “D” é a espessura da placa.

2.2.2 Bastão infinito de secção transversal retangular

Considerando o caso de um bastão de comprimento infinito e secção transversal retangular de espessura “t” e largura “w”, com $w \geq t$, o raciocínio é o mesmo adotado anteriormente, onde a equação para J_c é dada por:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{t \left(1 - \left(\frac{t}{3w} \right) \right)} \quad (7)$$

onde: $\Delta M = 2M$ é a diferença entre o ramo crescente e o ramo decrescente na curva de histerese, “t” é a espessura e “w” a largura.

2.2.3 Bastão infinito de secção transversal circular

Considerando o caso de um bastão de comprimento infinito e secção transversal circular, cujo raio é “R”, o raciocínio é o mesmo adotado anteriormente, onde a equação para J_c é dada por:

$$J_c = \frac{15\Delta M}{R} \quad (8)$$

onde: $\Delta M = 2M$ é a diferença entre o ramo crescente e o ramo decrescente na curva de histerese e R é o raio do cilindro.

Levando em conta as mais variadas geometrias abordadas, deve-se considerar o terceiro caso: bastão infinito de secção transversal circular como sendo o modelo adotado neste trabalho. Efetuando-se a troca do raio “R” pelo diâmetro “d”, a equação 8 ficará na forma:

$$J_c = \frac{30\Delta M}{d} \quad (9)$$

Admitindo que as amostras deste trabalho possam ser aproximadas pela geometria descrita na seção 2.2.3, como feito em vários estudos que têm sido reportados^[2,8].

[2.9],[2.10], e baseado na confiabilidade com que este modelo pode reproduzir os fenômenos observados, a partir de agora, será utilizada nas análises e conclusões deste trabalho a equação 9.

2.3. Referências

- [2.1] A. Troper, “A supercondutividade”, Revista do CBPF, n°. 1, pp. 66-69.
- [2.2] P. Kittel, “*Advances in Cryogenic Engineering Part A*”, Editora Springer (1997).
- [2.3] A. A. Abrikosov, “*On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group*”, J. Exptl. Theoret. Phys. (U. S. S. R.) **32**, pp. 1442-1452, 1957.
- [2.4] U. Essmann e H. Träuble, “*The Direct Observation of Individual Flux Lines in Type-II Superconductors*”, Physics Letters, v. 24A, pp. 526, 1967.
- [2.5] M. Tinkham, “*Introduction to Superconductivity*”, Editora McGraw-Hill (2004).
- [2.6] J. D. Reis Junior, “Dinâmica de Vórtices em Sistemas com Geometria Finita”, Dissertação de Mestrado, IFGW – UNICAMP, pp. 18, 2004.
- [2.7] C. P. Bean, “*Magnetization of High-Field Superconductors*”, Rev. Mod. Phys. **36**, pp. 31, 1964.
- [2.8] H. Kishan, V. P. S. Awana, T. M. de Oliveira, Sher Alam, M. Saito, O. F. de Lima “*Superconductivity of nano-TiO₂-added MgB₂*”, Physica C, **458**, (2007).
- [2.9] S. X. Dou, O. Shcherbakova, W. K. Yeoh, J. H. Kim, S. Soltanian, X. L. Wang, C. Senatore, R. Flukiger, M. Dhalle, O. Husnjak e E. Babic, “*Mechanism of Enhancement in Electromagnetic Properties of MgB₂ by Nano SiC Doping*” Physical Review Letters, **98**, 097002 (2007).
- [2.10] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani e J. Akimitsu, *Nature* **410**, 63 (2001).

Capítulo 3 - Técnicas de Medição

Visando uma caracterização plena das amostras, foram aplicadas quatro técnicas a fim de identificar os elementos presentes, determinando assim: sua pureza, granulometria, homogeneidade, presença de domínios magnéticos e comportamento no estado supercondutor.

As técnicas utilizadas para estas caracterizações foram as seguintes:

- Difração de Raios-X (DRX);
- Microscopia Eletrônica de Varredura com Detecção dos Raios-X Dispersivos (MEV – EDX);
- Microscopia de Força Magnética (MFM);
- Medidas do Momento Magnético DC (M-DC);

Para melhor compreensão das técnicas escolhidas, haverá a explicação de cada uma delas.

3.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X (RX) foram descobertos em 1895 por Wilhelm Röntgen. Através de experimentos, constatou que os RX são ondas eletromagnéticas que possuem comprimento de onda da ordem de 10^{-10} a 10^{-8} m. A Figura 9 representa, sem escalas, o espectro eletromagnético e suas subdivisões.

Em 1912, Max Von Laue propôs que seria possível utilizar uma rede cristalina para causar uma difração tridimensional para os RX, ou seja, um feixe de RX poderia ser espalhado pelos átomos individuais de um cristal e assim as ondas espalhadas poderiam causar interferências de modo análogo aos das ondas provenientes de uma rede de difração.

^[3.1] Desta forma, é possível obter informações sobre o material que causou tal difração.

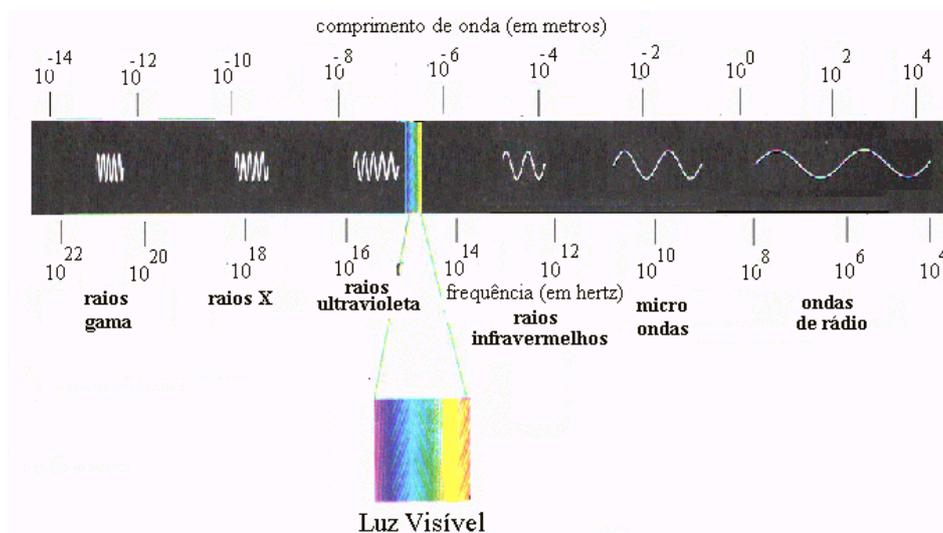


Figura 9 – Diagrama de todo o Espectro Eletromagnético conhecido. ^[3,9]

3.1.1 Lei de Bragg

Em 1913, Sir William Henry Bragg e seu filho Sir William Lawrence Bragg observaram relações que mais tarde foram definidas como a Lei de Bragg (equação 10) e aplicaram-nas ao estudo das estruturas cristalinas.

$$2 \cdot d_{\text{planar}} \cdot \text{sen} \theta = n \lambda \quad (10)$$

Uma representação dessa lei pode ser vista na Figura 10. O fenômeno de difração ocorre da seguinte forma: considerando um feixe com um ângulo de incidência θ , que incide sobre um conjunto de planos cristalinos cuja distância interplanar é d_{planar} , diferentes feixes são refletidos em planos diferentes, onde a diferença de caminho óptico gera a difração. Se esta diferença de caminho óptico for um número inteiro múltiplo do comprimento de onda λ , tem-se uma interferência construtiva entre os feixes e assim observar-se-á um feixe de RX no espectro de difração, caso contrário, nada será observado.

Normalmente, as reflexões de ordem superior a $n=1$ são de baixa intensidade, contribuindo apenas para a elevação da linha de base de modo que a forma usual e prática da Lei de Bragg fica:

$$2 \cdot d_{\text{hkl}} \cdot \text{sen} \theta_{\text{hkl}} = \lambda \quad (51)$$

Os índices h , k e l são os chamados Índices de Miller, que definem os planos cristalinos do material. Estes planos definem a qual grupo espacial o material pertence e é através deles que definimos quais as famílias de reflexões centradas no ângulo θ_{hkl} , o ângulo de Bragg.

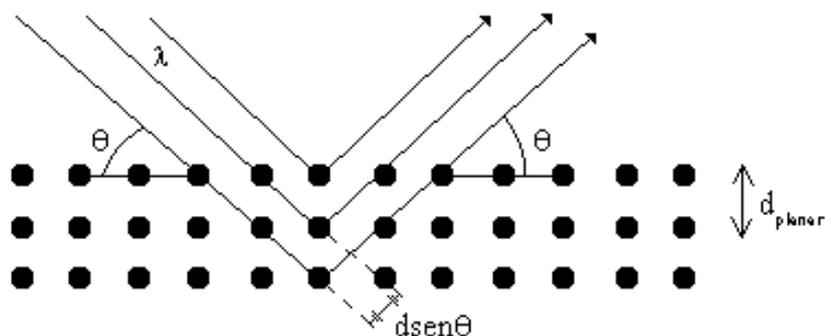


Figura 10 – Representação esquemática da Lei de Bragg.

Entre as décadas de 20 e 30, a literatura foi inundada por análises de estruturas cristalinas determinadas por DRX. Todo mineralogista ou cristalógrafo da época tinha por obrigação determinar a estrutura cristalina de algum composto, mineral ou metal.

A DRX também provocou surpresa ao demonstrar a estrutura amorfa do vidro, já que este é um líquido super-resfriado com viscosidade tendendo ao infinito. Esta técnica também foi a principal ferramenta utilizada por Watson e Crick, em 1953, para propor a estrutura em dupla hélice do DNA.

A DRX é uma técnica muito poderosa e por isso é amplamente utilizada nas ciências e na indústria para caracterizar e analisar todos os tipos de materiais e em diferentes estados físicos, como: grãos, fluidos, cristais mono e/ou policristalino.

Por ser uma técnica muito utilizada, depois de feita a DRX, tem-se que comparar os dados obtidos com um banco de dados onde existem fichas catalogadas de inúmeras outras difrações já feitas, e com isso, pode-se observar qual(is) é(são) o(s) elemento(s) predominante(s) e a(s) fase(s) cristalográfica(s) da amostra.

Na Figura 11, tem-se a DRX para o MgB_2 , podendo-se observar que os números entre parênteses são os planos cristalinos responsáveis pela difração.

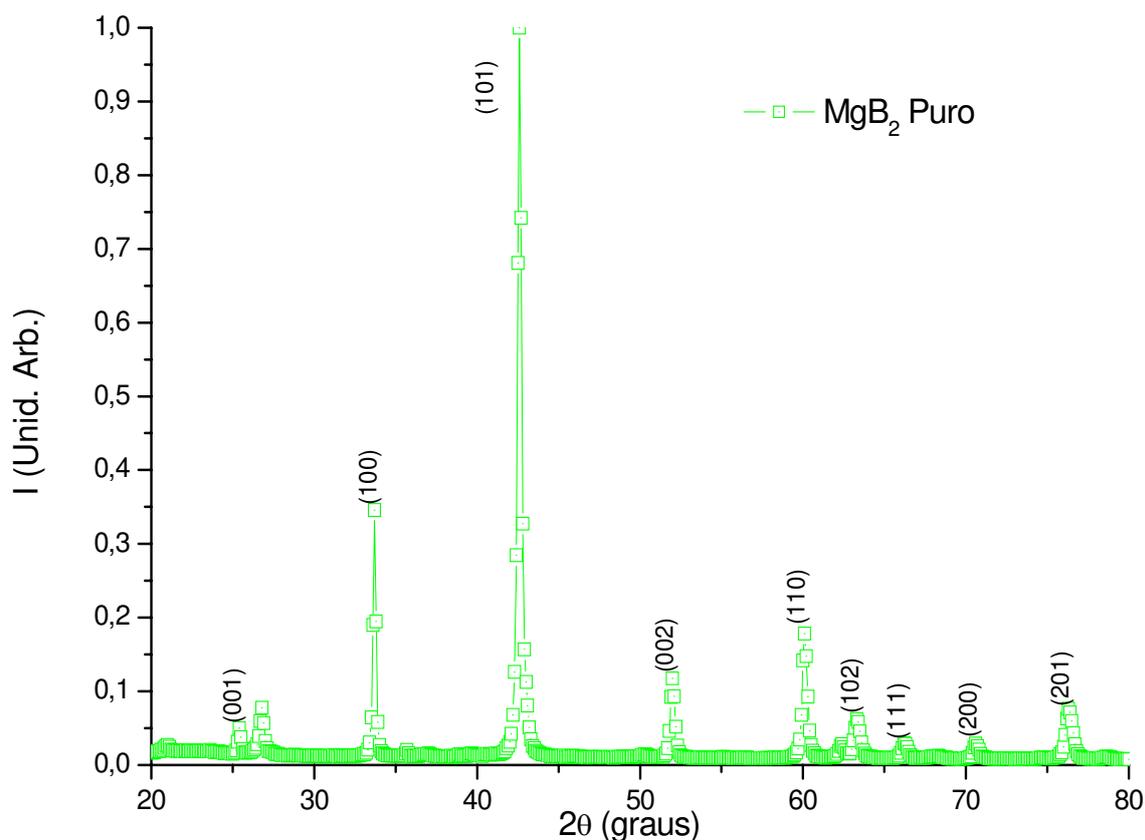


Figura 11 – Representação de um difratograma de raios-X para o diboreto de magnésio.

3.1.2 Geração e Detecção de RX

Os RX são fótons produzidos através de transições atômicas, normalmente entre elétrons acelerados que se chocam contra alvos metálicos. Estes elétrons altamente energéticos promovem elétrons da camada K do alvo, para camadas superiores, deixando um “buraco” (ou vacância) na camada K do átomo alvo. Com isso, um elétron de outra camada superior tende a ocupar este lugar, liberando a diferença de energia entre as camadas em forma de fótons de RX. Ver Figura 12. A energia deste RX vai depender da camada onde estava o elétron, girando em torno de 0,1 até 100 keV. ^[3.2]

A geometria mais utilizada para os difratômetros é a de Bragg-Brentano, na qual um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra na forma de pó compactado, rotacionando-a de um ângulo de θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em 2θ . Este movimento garante que o ângulo de incidência e o de reflexão seja igual à metade do ângulo de difração. ^[3.3]

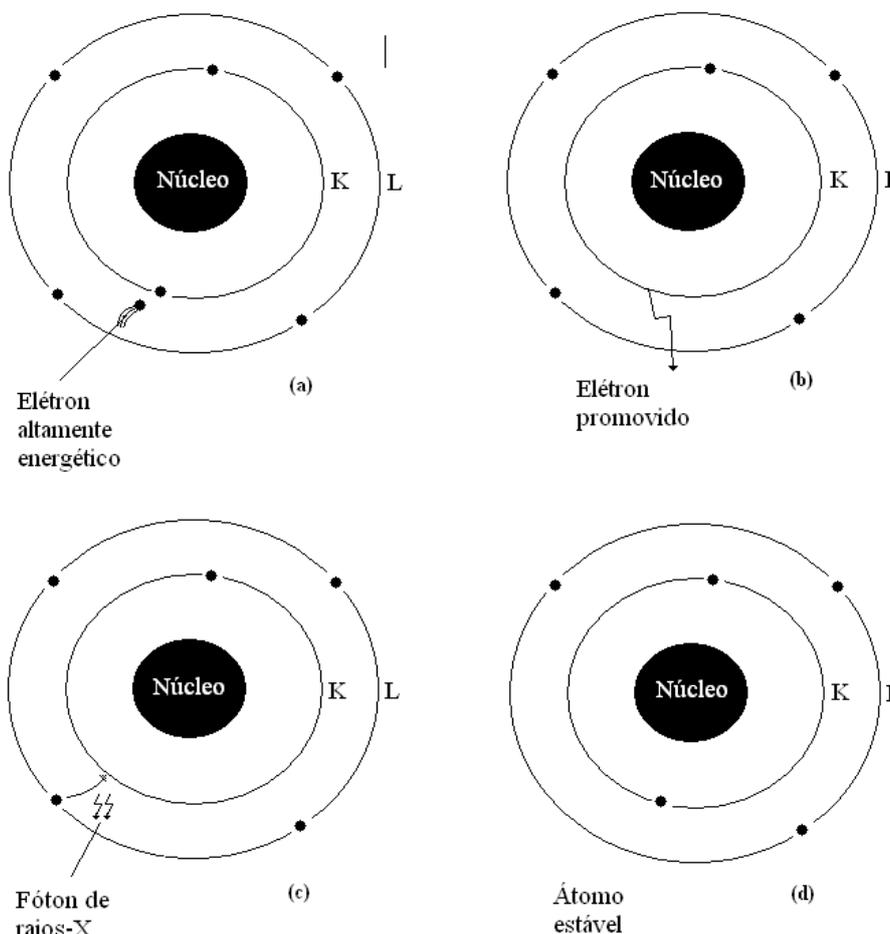


Figura 12 – Representação da produção de raios-X através do choque entre um elétron com alta energia com um elétron da camada K do alvo (a). Em seguida, este é promovido para uma camada superior deixando uma lacuna (b), um elétron decai de uma camada para esta lacuna, liberando energia na forma de raio-X (c) deixando novamente o átomo estável (d).

Os detectores de RX têm a função de coletar os raios difratados e transformá-los em sinal elétrico, de forma que possa ocorrer a contagem dos fótons. ^[3.4]

Os detectores encontrados em difratômetros convencionais são geralmente de quatro tipos: contadores proporcionais a gás, diodos detectores de Si (Li), detector de germânio e contador de cintilação. O sistema mais utilizado é o contador de cintilação. Neste caso, a conversão dos fótons de RX em pulsos de tensão ocorre em dois estágios. No primeiro, o fóton de RX é convertido em luz visível por meio de um cintilador, uma substância cuja propriedade é absorver radiação de um determinado comprimento de onda e

depois reemiti-la com um comprimento de onda maior. A substância geralmente utilizada é o iodeto de sódio dopado com tálio, NaI(Tl). No segundo estágio, a luz emitida pelo cintilador é convertida em pulsos de tensão por meio de uma fotomultiplicadora.

Na fotomultiplicadora, os fótons de luz são direcionados para um fotocátodo de césio-germânio, produzindo um grupo de elétrons que são focados para uma cadeia de dez fotosuperfícies denominadas dinodos. Cada dinodo tem um potencial sucessivamente maior e os elétrons produzidos em cada dinodo são acelerados em direção ao próximo, de modo que em cada dinodo mais elétrons são produzidos com a energia cinética produzida na aceleração. Após o último dinodo, os elétrons são coletados pelo ânodo e um pulso de tensão é formado.

Neste trabalho foi utilizado um difratômetro fabricado pela *Philips Série PW* que utiliza para geração dos RX um tubo de $\text{CuK}\alpha$, de propriedade do Laboratório de Materiais de Baixas Temperatura no Instituto de Física Gleb Wataghin UNICAMP. Para o tratamento, análises e comparações dos difratogramas foram utilizados os seguintes programas: *Crystallographica Search-Match Version 2.1.1.1* da *Oxford Cryosystems*; e o *CRYSTMET – The Metals Database versão 3.8.0* fornecido pela CAPES.

3.2. Microscopia Eletrônica

Em certo momento a microscopia óptica (MO) atingiu seu limite máximo de resolução, de cerca de 2.000 vezes. Novas formas de se observar as estruturas dos objetos foram procuradas, sendo que uma sucessora para a microscopia óptica foi a microscopia eletrônica (ME), em que é possível chegar a aumentos da ordem de 1.000.000 vezes.

A idealização do microscópio eletrônico de varredura foi realizada por Knoll em 1935. Através da focalização de um feixe eletrônico sobre a superfície de uma amostra e a gravação da corrente emitida em função da posição, pode-se obter uma imagem eletrônica da topologia da amostra. Três anos mais tarde, em 1938, Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico por varredura.

A microscopia óptica e a eletrônica apresentam muitos pontos em comum (ver Figura 13), pois ambas apresentam a mesma estrutura física e utilizam uma fonte geradora para produzir um feixe que incide sobre a amostra. Em seguida retorna, após passar por um conjunto de lentes, formando uma imagem representativa da amostra.

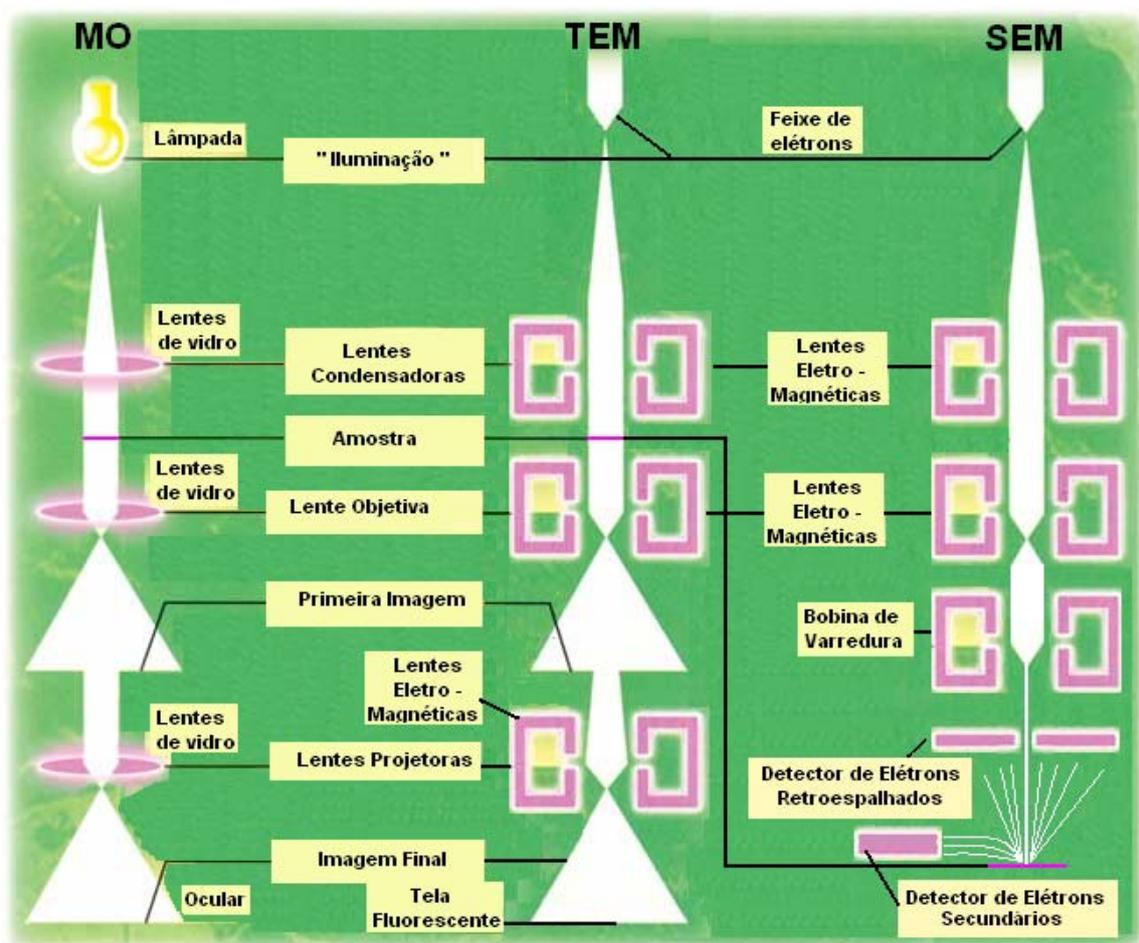


Figura 13 – Comparações entre a Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e a Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).^[3.10]

3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), também conhecida como SEM (do inglês *Scanning Electron Microscope*), é uma técnica muito útil, pois nos permite observar várias informações sobre a amostra examinada.^[3.5]

Como já foi dito, o princípio de funcionamento do MEV é bem similar ao da MO, mas com algumas diferenças básicas. Ao invés de termos uma lâmpada que ilumina a amostra, há um filamento que emite elétrons. Uma diferença de potencial acelera estes elétrons de forma que gerem um feixe. Esta diferença de potencial é muito importante, pois é ela também define a magnitude de resolução do microscópio. Depois de formado, o feixe passa por lentes magnéticas que o colimam de forma que fique tão fino quanto se queira,

respeitando as limitações de cada equipamento. Ver Figura 13. Em seguida o feixe incide sobre a amostra onde interage com a superfície de diferentes formas. Ver Figura 14.

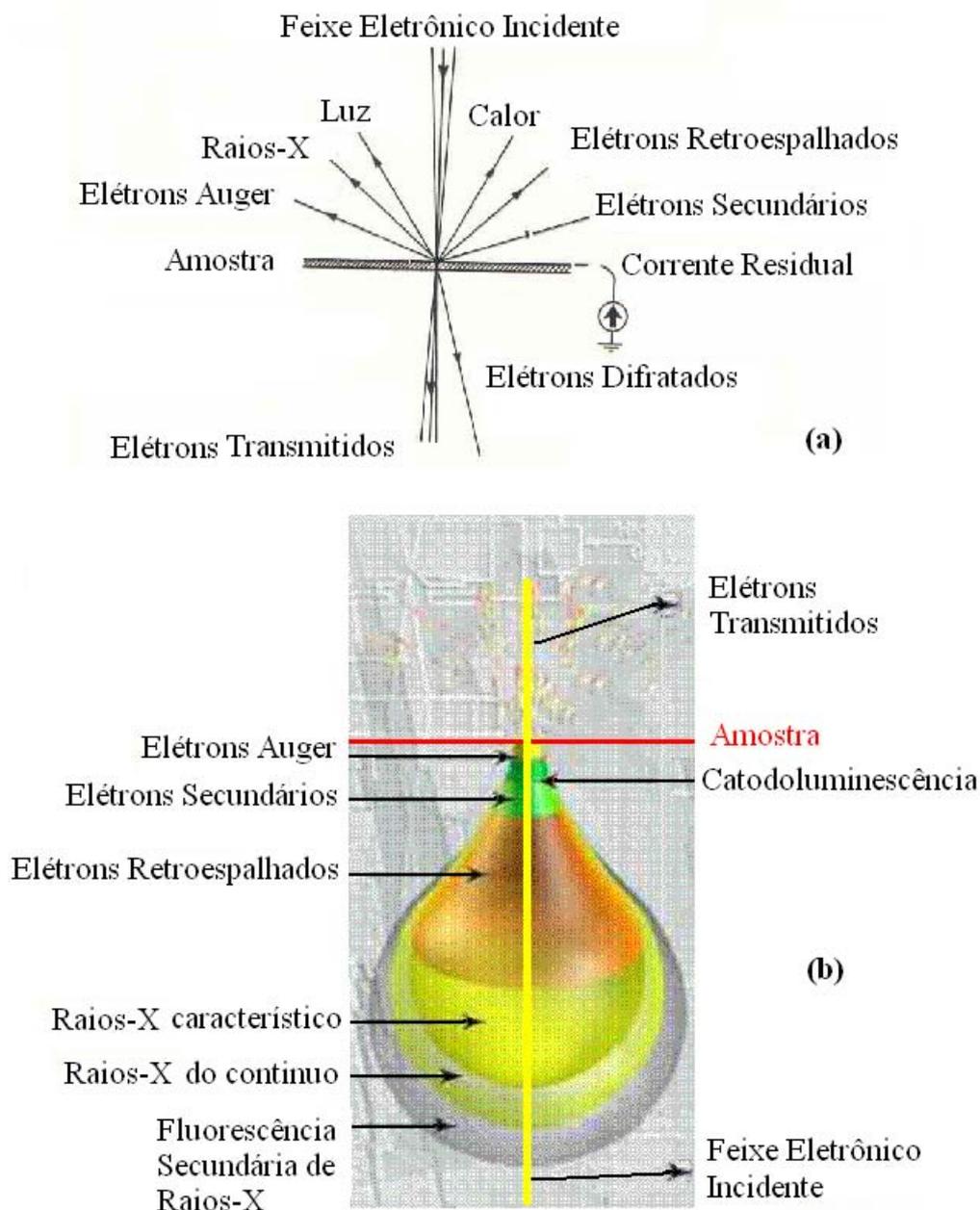


Figura 14 – Representação ilustrativa da interação de um feixe de elétrons com um alvo. (a) Indicação de todos os produtos da interação elétrons-amostra. (b) Prováveis regiões onde cada tipo de interação acontece. ^[3,6]

Formam-se diferentes imagens, de acordo com qual feixe é coletado. Cada feixe carrega consigo informações características da amostra, dependendo da interação que este sofreu:

- **Elétrons Secundários** (SE do inglês *Secondary Electron*): possuem baixa energia, da ordem de 50 eV. Emergem de uma profundidade de 100 a 200 Å. Sua emissão depende sensivelmente da topografia da superfície da amostra e apresenta imagem com boa profundidade de foco para aumentos entre 10 e 100.000 vezes. Através deles, obtêm-se informações sobre a topografia da amostra;
- **Elétrons Retroespalhados** (BSE do inglês *Back Scattering Electron*): apresentam imagem com menor resolução que os elétrons secundários. São refletidos principalmente por colisões elásticas, de uma profundidade entre 300 e 400 Å. Têm alta energia, podendo ser aproximadamente igual à do feixe incidente. Indicado para aumentos até 2.000 vezes. Através deles, obtêm-se informações sobre a topologia e sobre o número atômico;
- **Corrente na Amostra** (SC do inglês *Sample Current*): é formada pelos elétrons primários que perdem toda a sua energia ao colidirem com a amostra. Através dele obtêm-se informações elétricas da amostra;
- **Elétrons Transmitidos** (TE do inglês *Transmission Electron*): se a amostra é transparente aos elétrons incidentes, os elétrons transmitidos são facilmente detectados por um cintilador colocado abaixo do suporte da amostra. Se a amostra tem uma transmissividade suficiente, elétrons de 10 a 50 keV são detectados. A detecção de elétrons transmitidos fornece informações sobre a constituição interna da amostra;
- **Corrente Induzida pelo Feixe de Elétrons** (EBIC do inglês *Electron Beam Induced Current*): formada da mesma maneira que a Corrente da Amostra. Através dela, obtêm-se informações elétricas;
- **Catodoluminescência** (CL do inglês *Cathode Luminescence*): a emissão de luz ultravioleta ou luz visível estimulada pelo bombardeamento eletrônico é capturada no detector de cintilação e no tubo de raios catódicos. Os materiais semicondutores e minerais, que não têm muitas moléculas orgânicas, permitem a

observação através deste método. É possível a observação não dispersivamente com a utilização de um sistema coletor de luz, uma fotomultiplicadora e dispersivamente introduzindo um espectrômetro entre a amostra e o detector. A baixa intensidade da catodoluminescência de algumas substâncias e a absorção de radiação por moléculas orgânicas traz restrições ao método. Sistemas de detecção extremamente sensíveis são usados para catodoluminescência, trabalhando com um grande ângulo sólido de detecção. Este método contém muitas informações analíticas que não são observadas por nenhum outro, como o comportamento elétrico de amostra;

- **Onda Acústico-Termal** (TAW do inglês *Thermal Acoustic Wave*): A onda acústica é gerada pela expansão térmica periódica nas frequências de 0,1 a 5 GHz. Depende do coeficiente de expansão térmica, da constante elástica e da anisotropia do meio onde a onda acústica se propaga.
- **Raios-X Característico** (TRIX do inglês *Total Rate Imaging with X-Rays*): É gerado através da interação dos elétrons incidentes com os elétrons da amostra. Através dele é possível obter-se informação da composição da amostra.

Este trabalho dará enfoque ao RX característico, elétrons retroespalhados e secundários.

Os elétrons secundários são formados pelas interações entre os elétrons incidentes do feixe e os elétrons mais fracamente ligados da amostra. Cada elétron, ao colidir com a amostra, arranca outro elétron que viaja até um detector e então colide com uma tela fosforescente produzindo um fóton. Este, é coletado e amplificado por uma fotomultiplicadora e em seguida convertido em um sinal elétrico, que passa por um sistema computacional gerando uma imagem da estrutura. Estes elétrons carregam informações da topografia da amostra.

Quando um feixe de elétrons colide com a amostra, existem dois tipos de colisão: colisões elásticas e colisões inelásticas. As colisões elásticas, produzem os elétrons retroespalhados que carregam consigo informações a respeito da constituição do material dada pelo número atômico e também da topografia da amostra. Já nas colisões inelásticas, como ocorre transferência de energia, são produzidos os RX característicos dos elementos presentes na amostra.

Nos sistemas mais antigos de MEV, as amostras necessitavam ficar em vácuo para serem medidas. Já os sistemas mais recentes, trabalham em pressão ambiente e são utilizados para análise de sistemas biológicos. As amostras também necessitam ser condutoras. Caso não sejam, é necessário que se faça um filme fino condutor, geralmente de Au ou C. Este filme serve para o escoamento dos elétrons, que são incididos sobre a amostra.

Existem duas formas que podem ser utilizadas nas análises do MEV de RX característico: uma delas é utilizar a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersa (EDS do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*), a qual possibilita a determinação da composição qualitativa e semiquantitativa das amostras, a partir da emissão de RX característicos, com um limite de detecção da ordem de 1%. Porém, este valor pode variar de acordo com as especificações utilizadas durante a análise, por exemplo, como o tempo de contagem. Outra técnica é a de Espectroscopia de Comprimentos de Onda Dispersos (WDS do inglês *Wavelength Dispersive Spectroscopy*), que utiliza os comprimentos de ondas envolvidos. Este tipo de análise é 10 vezes mais precisa que a EDS, porém suas imagens são muito mais demoradas e complicadas de se obter. Além disso, esta segunda técnica utiliza uma corrente mais alta que, dependendo da amostra, pode causar sua degradação.^[3,6]

Neste trabalho, as imagens de MEV – EDX foram feitas por um *ED – SEM Energy Dispersive Scanning Electron Microscope* da *Oxford Instruments*, modelo *LEO 430*, de propriedade do Instituto de Geociências da UNICAMP.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Tunelamento (STM)

O microscópio de tunelamento (STM do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) tem seu funcionamento baseado na ação entre uma ponta e a amostra. Esta ponta possui uma extremidade muito fina, formada por alguns átomos, chegando a ter um único átomo.

Uma das formas de utilização do STM consiste em manter a distância entre a ponta e a amostra constante. Em seguida, aplica-se uma corrente entre a ponta e a amostra, chamada de corrente de tunelamento (I_t) e com isso é gerada uma tensão. Tal tensão gera

um campo que sensibiliza a ponta e causa o seu movimento, fazendo com que acompanhe os contornos da amostra. ^[3.5] Ver Figura 15.

Os movimentos da ponta nos três eixos são controlados por transdutores piezoelétricos que fazem a varredura da amostra e controlam a distância para que esta fique sempre constante.

A resolução do equipamento se deve a uma boa ponta; as imagens ficam melhores quando ocorre tunelamento somente pelo último átomo da ponta. A corrente de tunelamento aumenta por um fator dez quando a distância diminui de um ângstrom, já que este átomo estará um angstrom mais próximo da superfície que todos os outros. Assim, praticamente toda corrente irá fluir por ele e teremos uma resolução atômica.

Esta técnica apresenta maior resolução que qualquer outra. Através do STM pode-se manipular átomos individualmente. Entretanto, um problema desta técnica é a necessidade de que as amostras sejam condutoras.

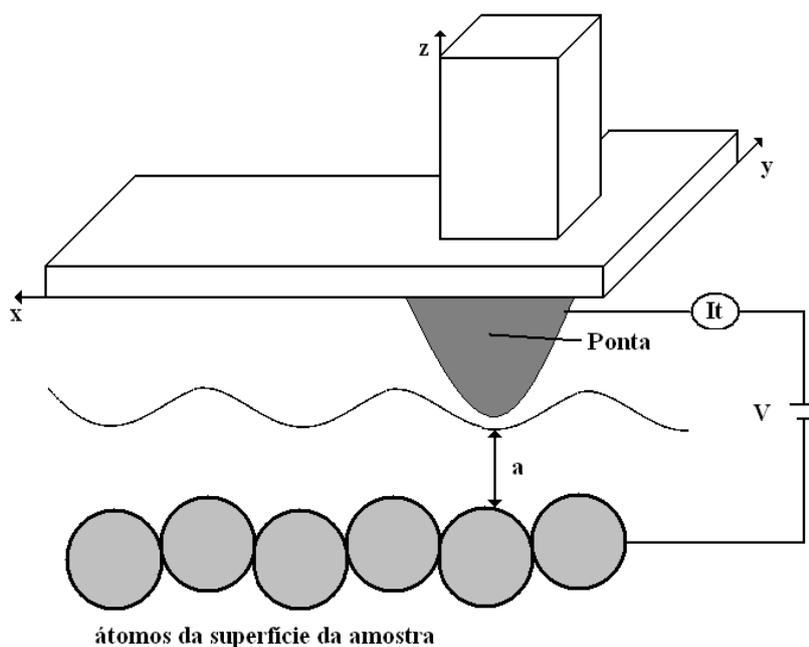


Figura 15 – Representação de uma ponta de STM sobre uma superfície de uma amostra.

3.2.3 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM do inglês *Atomic Force Microscope*) possui uma resolução inferior ao STM, porém permite analisar tanto superfícies condutoras como isolantes. ^[3.5]

Nessa técnica existe uma alavanca flexível e sensível à força que é deslocada sobre a amostra. Esta alavanca é chamada *cantilever*. Na ponta do *cantilever* existe uma ponta de prova presa à sua extremidade e é esta ponta de prova que fica em “contato” com a amostra. A força que age entre o *cantilever* e a superfície da amostra causa flexões do *cantilever*, que são detectadas por meios ópticos.

Uma forma de utilizar o AFM é durante a varredura, manter constante a força na ponta. Um feixe de laser é refletido de um ponto no *cantilever* para um fotodiodo segmentado, que detecta o movimento. A saída do fotodiodo controla a força aplicada à ponta, de modo a mantê-la constante. De forma análoga ao sistema do STM, é formada a imagem da topografia da amostra. Pode-se ver uma representação do funcionamento do AFM na Figura 16.

A qualidade das imagens do AFM depende da ponta e do *cantilever*, pois quanto mais flexível for o *cantilever* e mais fina a ponta, melhores serão as imagens obtidas.

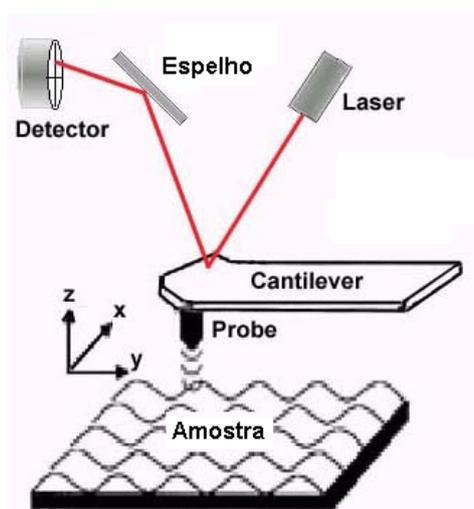


Figura 16 – Vista lateral de um detector óptico de deflexão em um sistema de AFM. ^[3.11]

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Força Magnética (MFM)

A microscopia de força magnética (MFM do inglês *Magnetic Force Microscope*) traça a distribuição espacial do magnetismo, ou seja, os domínios magnéticos presentes na amostra. O MFM é baseado na interação magnética entre uma amostra e sua ponta de prova magnetizada. Esta técnica surgiu devido à necessidade de observar domínios magnéticos em escala nanométrica. [3.5]

O princípio da medida de MFM é baseado no AFM. Entretanto, no MFM os materiais magnéticos estão presentes na ponta do equipamento e na amostra. Deste modo, é detectada a força atômica e a interação magnética. Muitos tipos de interações magnéticas são medidas pelo MFM, inclusive a interação dipolar magnética e a força de Van Der Valls.

Para reduzir efeitos topográficos e a força de Van Der Valls, é usual repetir as medições em uma mesma região, em diferentes alturas, com isso observa-se que estes efeitos indesejados desaparecem. Um método utilizado para aumentar a definição envolve a utilização de um eletroímã na ponta ao invés de um ímã permanente. Pode se observar uma representação do funcionamento do MFM na Figura 17.

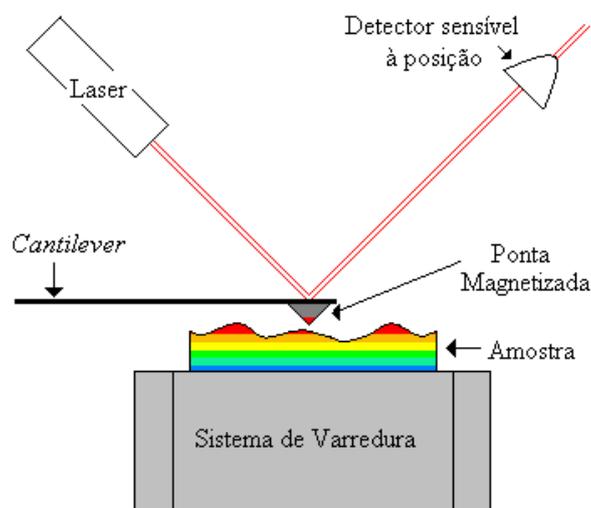


Figura 17 – Vista lateral de um detector óptico de deflexão em um sistema de MFM. Pode-se observar as diferenças de potencial na amostra.

Os resultados obtidos por esta técnica são imagens que podem indicar qual a interação entre a ponta e a amostra; o sinal obtido por este método fornece uma imagem

graduada, de uma determinada área pré-fixada, com relação a ressonância entre a ponta magnetizada e a superfície da amostra. Observa-se uma imagem desta técnica na Figura 18: os pontos vermelhos são regiões onde ocorreram ressonâncias entre a ponta e a amostra, isso indica que são regiões com domínio magnético; os pontos azuis são regiões onde não ocorreram interações entre ponta e a mostra.

Esta técnica também é bastante aproveitada quando, ao invés de utilizar a resposta da interação magnética entre ponta e amostra, usa-se a frequência de ressonância entre a ponta e a amostra. Em regiões onde existem domínios, as frequências de ressonância serão muito mais intensas do que em outras onde não existe interação. Como pode ser observado na Figura 19, os pontos pretos são regiões sem interação e as regiões claras, são onde esta acontece.

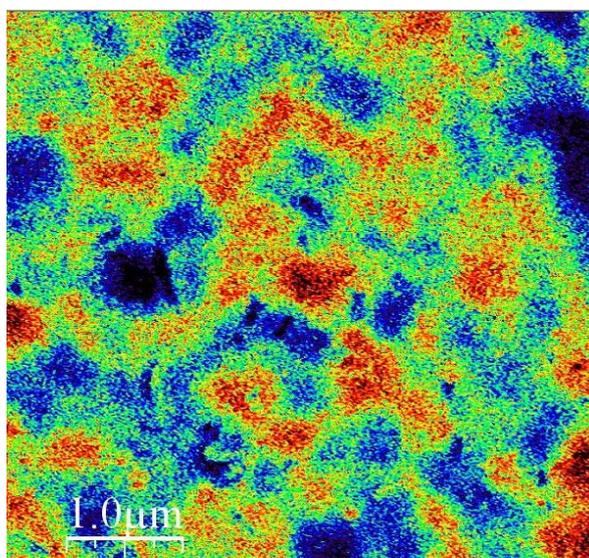


Imagem de Microscopia de Força Magnética (MFM)
Amostra Polida: MgB₂:Ni 0,5%

Figura 18 – Imagem de MFM para a interação magnética em uma amostra de MgB₂ que sofreu adição de 0,5% de Ni.

Neste trabalho, as imagens de AFM e MFM foram feitas por microscopia de varredura por sonda (*Nanoscope IIIa, Digital Instruments, Santa Barbara, CA*), de propriedade do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC da UNESP-Araraquara e da UFSCar.

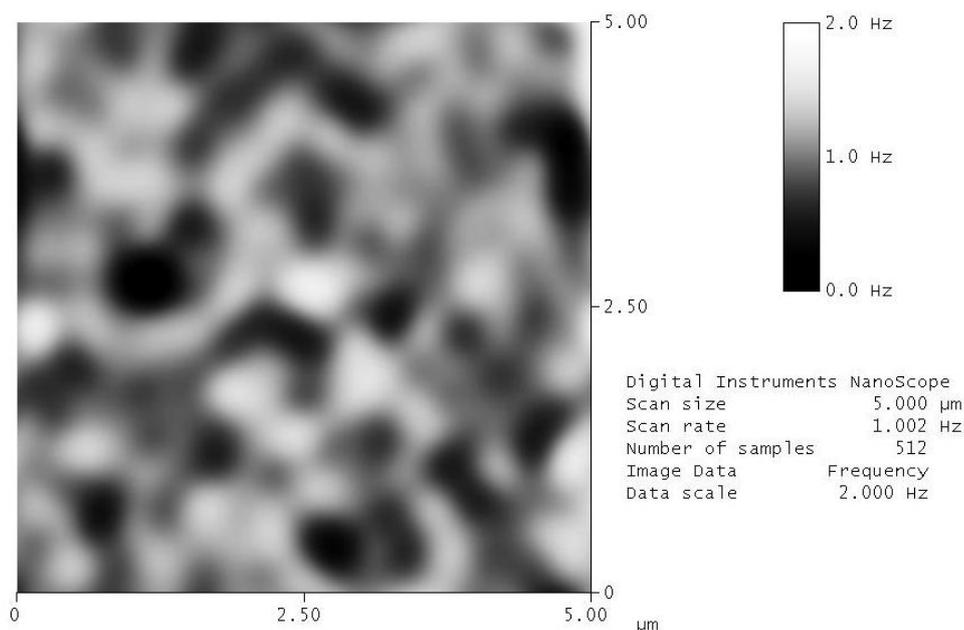


Figura 19 – Imagem de MFM no domínio das frequências de ressonância em uma amostra de MgB_2 .

3.3. Medição do Momento Magnético DC

A técnica de medição do “momento magnético DC” baseia-se na utilização de uma bobina de detecção que mede a variação do fluxo magnético devido à presença da amostra. Nesta técnica, podem-se fazer medições de duas formas: quando realizadas com a amostra resfriada a campo zero, chamado de ZFC (do inglês *Zero Field Cooled*) e neste caso mede-se durante o aquecimento da amostra; ou uma medição em que uma amostra é resfriada com um campo aplicado, chamada de FC (do inglês *Field Cooled*), e mede-se durante o resfriamento da amostra. [3.7], [3.8]

3.3.1 O Sistema PPMS

O PPMS – *Physical Property Measurement System* é um sistema que permite a realização de diversos tipos de medições. Sua grande versatilidade vem do fato dele ser constituído por duas partes: uma plataforma básica e sistemas específicos que podem ser inseridos em sua câmara de amostra. Assim, é possível realizar medições de:

- Resistividade;

- Calor Específico;
- ACMS (Momento Magnético AC/DC);

No escopo deste trabalho, somente foi utilizada a opção ACMS, do inglês *AC/DC Magnetometry System*.

3.3.2 Plataforma Básica

O sistema básico do PPMS é formado por um *dewar* externo (com capacidade para 30 litros de hélio líquido) e pelo *probe* que fica imerso neste banho de hélio. Ver Figura 20. No *probe* são montados os sistemas básicos do PPMS: o magneto supercondutor de NbTi (o modelo utilizado é capaz de produzir campos de até 9T), o sistema básico de controle de temperatura (que trabalha entre 2 e 350 K), o medidor do nível de hélio, linhas de gás e o conector elétrico para as diferentes montagens.

O *probe* contém uma parede dupla evacuada que isola a câmara da amostra do banho de hélio. A parte inferior desta é feita em cobre para criar uma região de temperatura uniforme em torno do ponto onde se posicionará a amostra. Na base, encontra-se um conector de 12 pinos onde são conectadas as diversas montagens que podem ser instaladas no sistema. Os pinos deste conector são diretamente ligados a outro conector na cabeça do *probe*, podendo ser então ligados ao sistema PPMS ou a outros sistemas de aquisição de dados (*lock-in*, osciloscópio, voltímetros, etc.). Abaixo do conector, estão colocados dois termômetros e um aquecedor, utilizados no controle da temperatura da amostra. Há ainda uma região entre a parede evacuada (*cooling annulus*), onde se injeta hélio para, juntamente com o aquecedor colocado no fundo da câmara, controlar a temperatura da amostra.

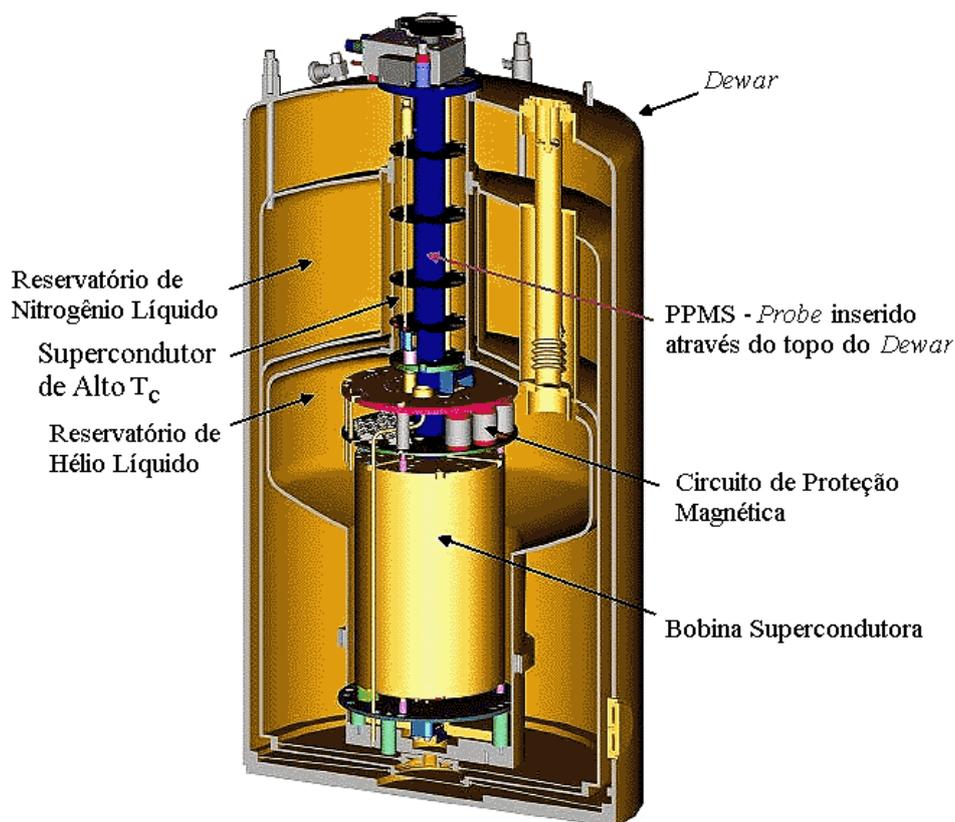


Figura 20 – Corte lateral do Dewar de um sistema PPMS. ^[3.8]

3.3.3 Opção ACMS

Dentre as opções de montagem possíveis do PPMS, aquela que mais interessa para este trabalho, é a chamada ACMS. Ela é uma componente que contém um sistema de bobinas excitadoras e de detecção utilizadas tanto para medições de suscetibilidade AC quanto para magnetização DC. Ver Figura 21. É montada diretamente na câmara de amostra do PPMS, sendo ligada no conector de 12 pinos da base da câmara de amostra. O espaço para o posicionamento da amostra fica na região de campo uniforme do magneto supercondutor do PPMS, permitindo a aplicação de campos DC (assim como controle da temperatura) através dos métodos convencionais do PPMS. Para posicionar a amostra dentro da bobina excitadora, ela é montada em um canudo plástico (porta amostra). Ver Figura 22. Este é encaixado na ponta inferior de uma haste rígida e fina, que por sua vez tem sua ponta superior presa a um motor que permite a movimentação longitudinal da amostra.

A bobina excitadora do ACMS é enrolada longitudinalmente, envolvendo o conjunto de bobinas de detecção, e é capaz de gerar campos alternados entre 0.1 e 17 Oe em uma faixa de frequência de 10 Hz a 10 kHz. O sistema de detecção é constituído de dois conjuntos de bobinas enroladas em oposição (para separar o sinal da amostra do *background* uniforme) ligadas em série e separadas por alguns centímetros.

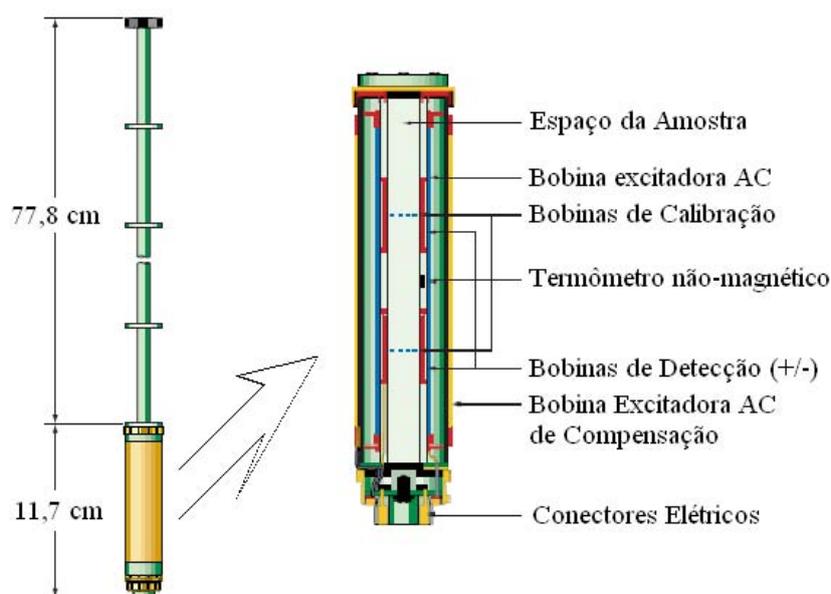


Figura 21 – Esquema mostrando o Probe da opção ACMS. [3.8]

Para realizar as medições DC, é aplicado um campo constante na região da amostra a amostra é movida rapidamente através dos dois conjuntos de bobinas, induzindo assim uma tensão de acordo com a Lei de Faraday. Este método é conhecido como método de extração. Já para as medidas AC, a amostra fica posicionada no centro do conjunto de bobinas enquanto um campo alternado é aplicado. Então, mede-se a resposta da amostra a essa variação do campo excitador.

O sistema possui ainda uma bobina de compensação fora da bobina excitadora, enrolada em oposição à mesma. Sua função é basicamente cancelar o campo excitador fora da região da amostra e assim, reduzir a interação do sistema com componentes metálicos dispostos fora da região de medição. A calibração destas bobinas é feita individualmente em cada sistema ACMS. Finalmente, há ainda duas bobinas de baixa indutância ligadas em série e colocadas no centro das bobinas de detecção. Estas bobinas contêm uma única espira e sua função é auxiliar a calibração da fase e amplitude nas medidas AC. Desta

forma, o ACMS consegue fazer a separação das componentes real e imaginária da amostra com grande acuidade, o que é vital nesta técnica.

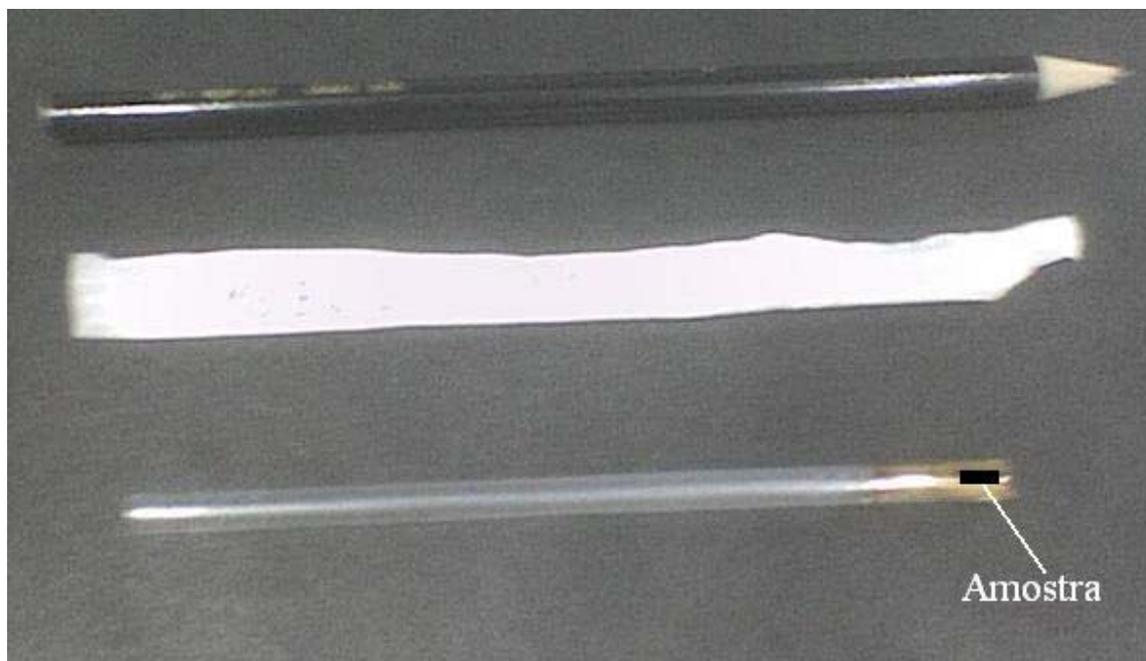


Figura 22 – Porta amostra.

No ACMS, a amostra fica posicionada a alguns centímetros acima da base da câmara de amostra, onde está colocado o termômetro do sistema. A distância entre a amostra e o termômetro, assim como a presença de todo o sistema ACMS, faz com que a temperatura medida por este termômetro apresente um desvio significativo da temperatura real da amostra. Para reduzir este desvio, o ACMS tem um outro termômetro montado diretamente no suporte do seu conjunto de bobinas, que fornece uma medida muito mais precisa da temperatura da amostra. Pode-se então escolher qual o termômetro a ser utilizado durante as medições (na prática, usa-se quase que exclusivamente o termômetro do sistema ACMS).

Neste trabalho as medições de momento magnético DC foram feitas por um sistema PPMS-9T da *Quantum Design* que atinge um campo magnético de até 9 T, de propriedade do Instituto de Física Gleb Wataghin – IFGW/UNICAMP.

3.4. Referências

- [3.1] F. W. Sears, M. W. Zemansky, “Física IV Ótica e Física Moderna”, 10ª edição, Ed. PEARSON, 2004.
- [3.2] L. Bleicher, M. J. Sasaki, “Introdução à Difração de Raios-X em Cristais”, Universidade Federal do Ceará, 2000.
- [3.3] M. S. V. Kapp, “Espectroscopia Mössbauer Aplicada ao Estudo da Liga Aço Baixo Carbono-AI Nitretada”, Tese de Mestrado, DF-UFSCar, pp. 28-31, 2005.
- [3.4] E. Fancio, “Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios-X”, Tese de Mestrado, USP São Carlos, pp. 31, 1999.
- [3.5] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, “Princípios de Análise Instrumental”, 5ª edição, Ed. BOOKMAN, 2006.
- [3.6] S. J. B. Reed, “*Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*”, Ed. CAMBRIDGE, 1996.
- [3.7] C. A. Cardoso. “A técnica de Susceptibilidade AC aplicada ao estudo de supercondutores do tipo II”, Tese de Doutorado, IFGW-UNICAMP, pp. 7-14, 2001.
- [3.8] *Quantum Design, San Diego, CA. Physical Property Measurement System.*
- [3.9] <http://educar.sc.usp.br/optica/espectro.gif> (último acesso 24/10/2007).
- [3.10] http://www.practicingoilanalysis.com/Backup/200501/Tech_usingelect-fig2.jpg (último acesso em 24/10/2007).
- [3.11] http://www.mtholyoke.edu/~menunez/ResearchPage/AFM_mechanism.gif (último acesso em 24/10/2007).

Capítulo 4 - Preparação e Medições

4.1 Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas no *National Physical Laboratory* – NPL (Índia), como parte de uma colaboração existente entre o NPL e o IFGW/UNICAMP. O pó de Mg e o pó do B foram misturados em proporções estequiométricas e em seguida encapsulado em um tubo de Ta sob uma atmosfera de Ar. Em seguida foram aquecidos a 800°C por 5h, obtendo assim a matriz inicial de MgB₂. Depois esta matriz foi separada em seis partes iguais: uma foi mantida intacta (pura, 0%) e nas outras foram adicionadas as nanopartículas de Ni nas seguintes concentrações: 0,5%, 1%, 2%, 3% e 5% com relação a massa total da amostra.

Neste trabalho foram utilizadas nanopartículas com aproximadamente 10nm de diâmetro, produzidas pela *Quantum Sphere*. Foi selecionado este tamanho, pois é o tamanho aproximado do diâmetro dos vórtices de Abrikosov, que penetram no supercondutor MgB₂.

Os pós foram misturados para obter uma mistura bem homogênea das partículas de Ni. Em seguida estas amostras foram prensadas numa matriz com as dimensões 100x20x150 mm e retornadas ao forno para serem sinterizadas.

4.2 Fotos de Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia de Força Magnética (MFM)

Para as imagens de AFM/MFM foram selecionadas amostras nas seguintes porcentagens: 0%, 0,5%, 2% e 5% que foram escolhidas devido aos seguintes fatos: a 0% por ser a referência; a 0,5% por apresentar o melhor desempenho no aumento da corrente

crítica; a 2% por apresentar uma porcentagem intermediária e a de 5% por ter a máxima adição.

Esta técnica necessita que as amostras sejam lisas e polidas. Por isso, foram lixadas durante 20 min em uma polidora de amostras, com lixas de água nas seguintes granulometrias 600, 1000 e 1200, acompanhadas por água corrente.

Em seguida foram polidas com uma flanela por cerca de 30 min. Este polimento foi acompanhado somente com água e detergente, e não foi utilizado alumina devido ao fato das amostras serem muito porosas, podendo causar contaminação pela penetração da alumina nos poros. A seguir, foram colocadas em um béquer com acetona e submetidas ao ultra-som por 10 min. Depois, foram secas com um papel e um secador de sopro e, por fim, colocadas no microscópio para as imagens.

As imagens de AFM e MFM foram realizadas no Departamento de Química da UNESP de Araraquara. Elas foram feitas por microscopia de varredura por sonda (*Nanoscope IIIa, Digital Instruments, Santa Barbara, CA*) através de um *Multimode Scanning Probe Microscope* da *Digital Instruments*. Abaixo, na Figura 23, uma foto do sistema utilizado.



Figura 23 – Multimode Scanning Probe Microscope utilizado nas imagens de AFM e MFM.

4.3 Fotos de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-EDX)

Para as imagens de MEV-EDX, as amostras foram fraturadas para que fosse possível a obtenção de imagens da granulometria média dos grãos das amostras. Fez-se a fratura com o auxílio de dois alicates, prendendo cada amostra e torcendo-a até o ponto de ruptura.

As imagens de MEV-EDX foram realizadas no Instituto de Geociências da UNICAMP. Capturadas por um *ED – SEM Energy Dispersive Scanning Electron Microscope* da *Oxford Instruments*, modelo *LEO 43*. Abaixo, na Figura 24, vê-se uma foto do sistema utilizado.

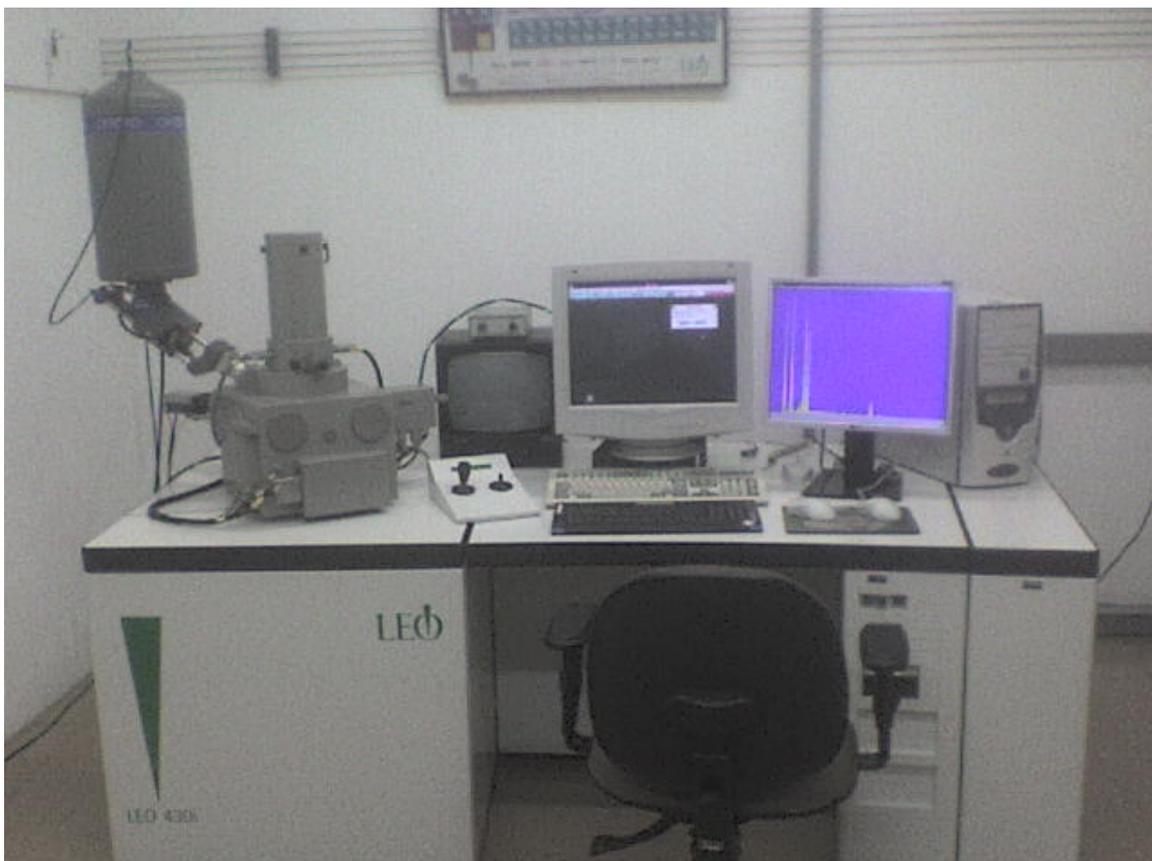


Figura 24 – Microscópio Eletrônico de Varredura utilizado.

4.4 Medições de Difração de Raios-X

As medições por DRX foram realizadas no Departamento de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, no Laboratório de Materiais de Baixas Temperaturas – LBTM em um *X - Ray Difratometer – Philips PW Series*, com um tubo de $\text{CuK}\alpha$. Abaixo, na Figura 25, é possível observar uma foto do sistema utilizado.

Para esta técnica, as amostras foram moídas em um almofariz de ágata, até a obtenção de um pó bem fino e homogêneo. Em seguida, revestiu-se metade de uma lâmina quadrada de vidro com graxa de vácuo para a colocação do pó com um filme fino e homogêneo. Por fim, foram colocadas no difratômetro e feitas as medições.



Figura 25 – Difratômetro de Raios –X. À esquerda, a câmara do sistema, à direita, o sistema de aquisição de dados.

4.5 Medições no Sistema PPMS

Para as medições de momento magnético, as amostras foram cortadas em barras retangulares com aproximadamente 15x20x100 mm em uma máquina de corte *BUEHLER Ltd.* - Isomet 11-180, através de um disco de diamante *BUEHLER 4" Série 15lc diamon*, pode-se ver uma foto do sistema na Figura 26.

Os cortes foram feitos sem a presença de lubrificantes e óleos, pois estes poderiam causar a contaminação da amostra. Após cortadas, as amostras foram pesadas em uma balança digital, QUIMIS – LAC214, onde suas massas foram registradas. Em seguida,

as amostras foram inseridas em um canudo especial de baixo sinal magnético (o porta amostra), ver Figura 22, e colocadas dentro do *PPMS* (ver Figura 27), onde foram feitas as medições de M-DC em função do Campo Magnético Aplicado ou da Temperatura.

4.5.1 Medições de Momento Magnético (M-DC) versus Campo Magnético aplicado

Primeiramente, as amostras foram submetidas a uma temperatura de 45 K e em seguida, um campo de 5.000 Oe foi aplicado sobre as amostras. Realizou-se uma desmagnetização por campo oscilante, visando a eliminação da história magnética acumulada pelo material. Nesta etapa, utilizou-se a técnica de ZFC.

As medições foram feitas nas seguintes temperaturas: 5 K, 10 K, 20 K e 30 K.

A rotina programada no *PPMS* teve a seguinte estrutura.

Utilizou-se uma taxa de 100 Oe/seg na variação do campo magnético. Durante a extração das medidas de momento magnético, o campo magnético foi mantido constante.

- Partindo do campo zero, o equipamento subiu o campo até 20.000 Oe em passos de 200 Oe;
- de 20.000 Oe, o campo subiu até os 72.000 Oe em passos de 2.000 Oe;
- de 72.000 Oe, o campo foi diminuído até os 20.000 Oe em passos de 2.000 Oe;
- de 20.000 Oe, o campo diminuiu até 6.000 Oe em passos de 500 Oe;
- de 6.000 Oe até -6.000 Oe, o campo foi diminuído em passos de 200 Oe;
- de -6.000 Oe até -20.000 Oe, o campo diminuiu em passos de 500 Oe;
- de -20.000 Oe até -72.000 Oe, o campo diminuiu em passos de 2.000 Oe;
- de -72.000 Oe até -20.000 Oe, o campo aumentou em passos de 2.000 Oe;
- de -20.000 Oe até -6.000 Oe, o campo aumentou em passos de 500 Oe;
- de -6.000 Oe até 6.000 Oe, o campo aumentou em passos de 200 Oe;
- de 6.000 Oe até 20.000 Oe, o campo aumentou em passos de 500 Oe;
- de 20.000 Oe até 72.000 Oe, o campo aumentou em passos de 2.000 Oe.



Figura 26 – Máquina onde foram cortadas as amostras.



Figura 27 – Foto do sistema PPMS onde foram realizadas as medidas de M-DC.

4.5.2 Medições de Momento Magnético (M-DC) em função da Temperatura

Nesta mesma montagem adquiriram-se as curvas de M-DC versus temperatura em diferentes campos aplicados (10, 1.000, 10.000 Oe), para identificar as temperaturas críticas das amostras. Nesta etapa utilizou-se a técnica de FC. Este procedimento segue os seguintes:

- primeiramente, a amostra foi mantida a 45 K (fora do estado supercondutor), onde foi realizado o processo de desmagnetização por campo oscilante;

- em seguida, foi abaixada a temperatura até 5 K e foi aplicado o campo de interesse;
- partindo de 5 K, subiu-se a temperatura até 30 K a uma taxa de 0,5 K/min, e foram coletados pontos com relação ao momento magnético a cada 0,5 K;
- de 30 K a 45 K, a taxa foi de 0,3 K/min, e foram coletados pontos com relação ao momento magnético a cada 0,3 K;
- de 45 K a 30 K, a taxa foi de 0,2 K/min, e foram coletados pontos com relação ao momento magnético a cada 0,2 K;
- de 30 K a 5 K, a taxa foi de 0,5 K/min, e foram coletados pontos com relação ao momento magnético a cada 0,5 K.

Capítulo 5 - Apresentação de Resultados

A seguir, serão apresentados os resultados das medições e a análise dos dados.

5.1. Medidas por DRX

Através da técnica de DRX, pode-se observar que a matriz do MgB_2 foi bem formada, devido ao fato da DRX conter todos os planos cristalinos que são citados na literatura. Na Figura 28, tem-se a comparação entre o espectro obtido (curva verde) e o espectro da base de dados utilizada (curva vermelha) ^[5.1]. Os números entre parênteses representam estes planos. Apesar das buscas, o pico em $2\theta \approx 26,7^\circ$ não pôde ser identificado.

Pode-se observar na Figura 29 a ocorrência da perfeita formação da estrutura do MgB_2 em todas as amostras. Devido à intensidade dos picos principal, secundário e terciário, pode-se concluir que independente da concentração de Ni adicionada, a estrutura da célula básica do MgB_2 não é afetada. Caso houvesse a incorporação do Ni, ocorreria uma alteração nas intensidades e posições destes picos.

Observa-se também, a presença de traços do contaminante MgO em todas as amostras. Este resultado é esperado, pois o MgO é um dos contaminantes naturais do MgB_2 , já que por mais ínfima que seja a quantidade de oxigênio presente, este se liga facilmente ao magnésio. Outra possível fonte de oxigênio que pode causar esta contaminação são as nanopartículas de Ni, que contêm uma capa protetora de NiO.

A amostra pura contém um pequeno pico de MgO, em $2\theta \approx 62,40^\circ$, sugerindo uma pequena contaminação durante seu manuseio.

Existe um pico do NiB em $2\theta \approx 37^\circ$, ver Figura 30, em todas as amostras. Porém, por não existirem outros picos não se pode afirmar que ocorreu a formação efetiva deste composto.

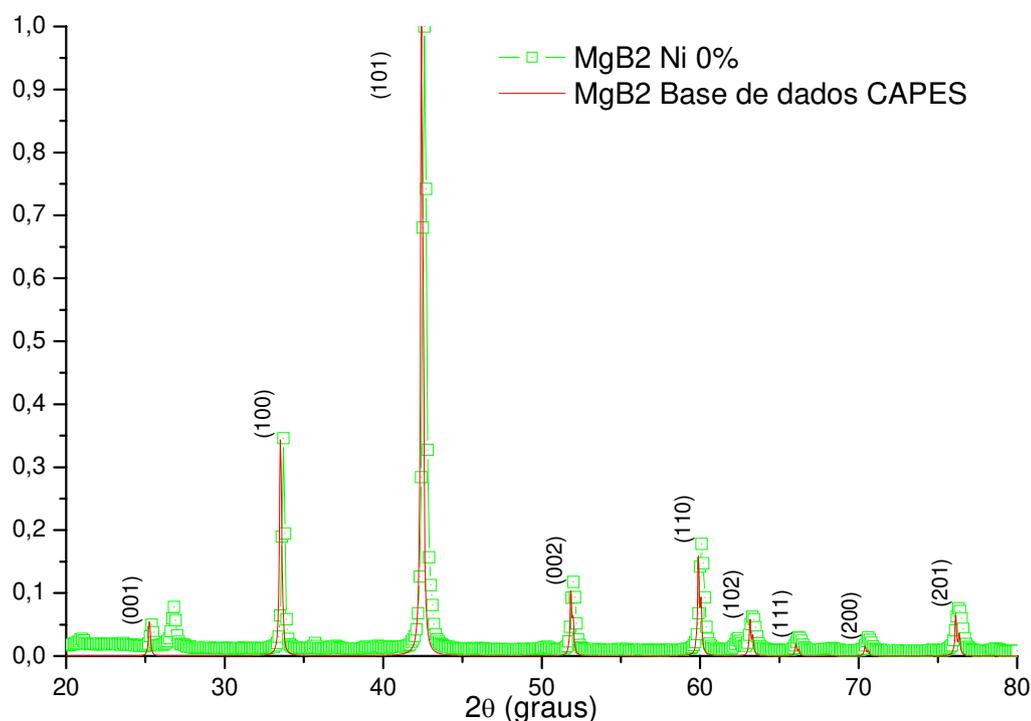


Figura 28 – Difração de Raios-X θ - 2θ . Comparação entre o pó da amostra de MgB_2 puro com a ficha catalográfica da base de dados da CAPES para o MgB_2 .

Pode-se ver nas Figura 30, Figura 31 e Figura 32, algumas ampliações da Figura 29 para os ângulos de 20 a 40 °, 40 a 60 ° e 60 a 80 °, respectivamente. Os espectros estão sobrepostos para que seja possível observar como os picos coincidem, ver a presença dos contaminantes e como ocorre a evolução dos contaminantes conforme a quantidade de Ni adicionado é aumentada. Na análise dessas figuras, é possível observar que existem elementos contaminantes, tais como o $MgB_2Ni_{2,5}$ e o MgO , dentre outros que estão desconhecidos, apesar da análise de MEV-EDX e das exaustivas buscas nas bases de dados para identificá-los. Pode-se atribuir tais picos a compostos ainda não catalogados.

Observa-se também, a presença de picos que evoluem com a adição de Ni. Tais picos devem originar de algum composto formado com o Ni e que ainda não foi catalogado.

Um fato interessante é que na amostra que sofreu adição de Ni na concentração de 1%, existe a ocorrência de vários picos que não estão presentes nas outras amostras. A existência de tal comportamento ainda é desconhecida.

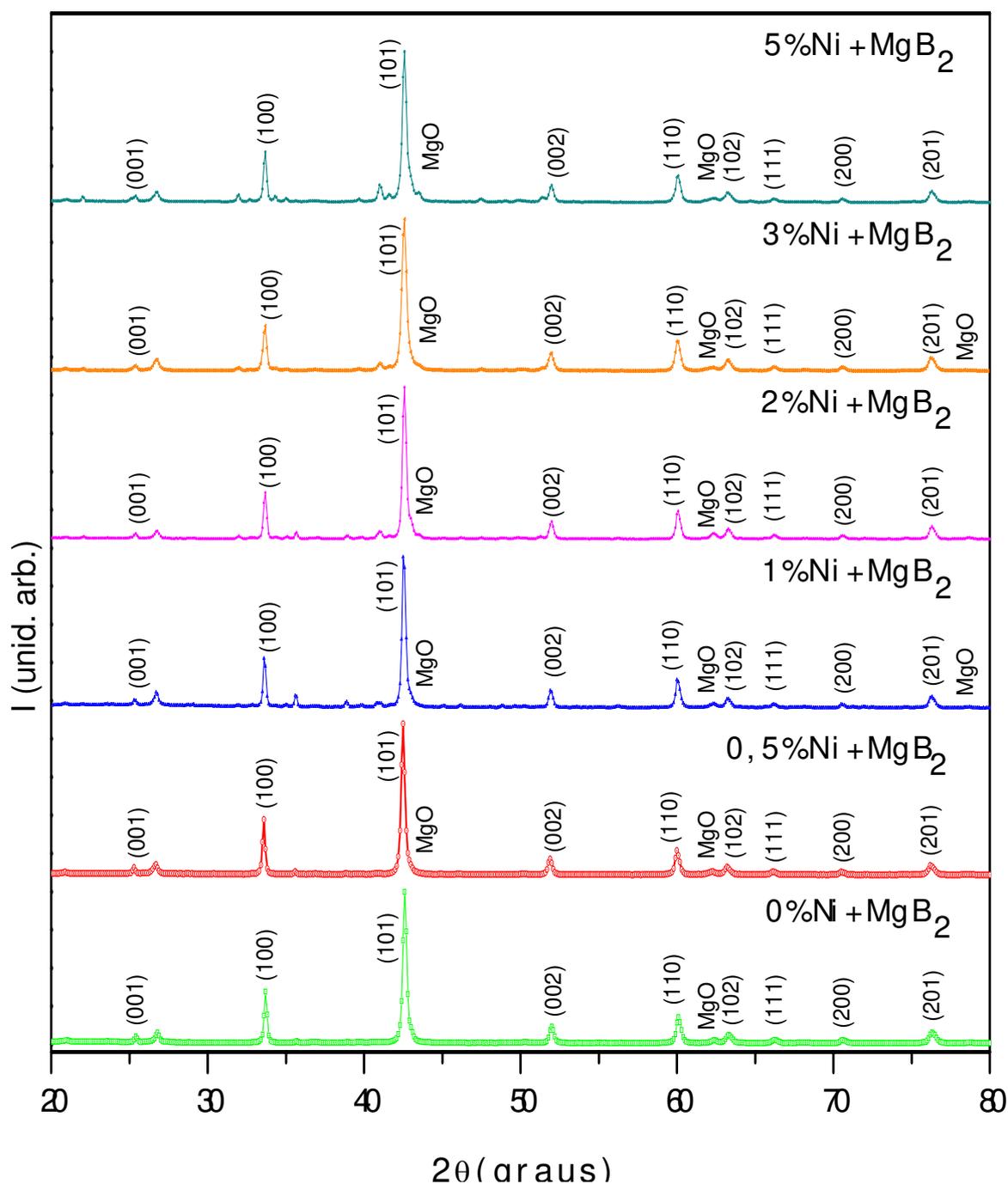


Figura 29 – Difração de Raios-X θ - 2θ . A linha verde corresponde ao MgB_2 puro, a linha vermelha ao MgB_2 com adição de 0,5% de Ni, a linha azul ao MgB_2 com adição de 1% de Ni, a linha rosa ao MgB_2 com adição de 2% de Ni, a linha laranja ao MgB_2 com adição de 3% de Ni e a linha cinza ao MgB_2 com adição de 5% de Ni.

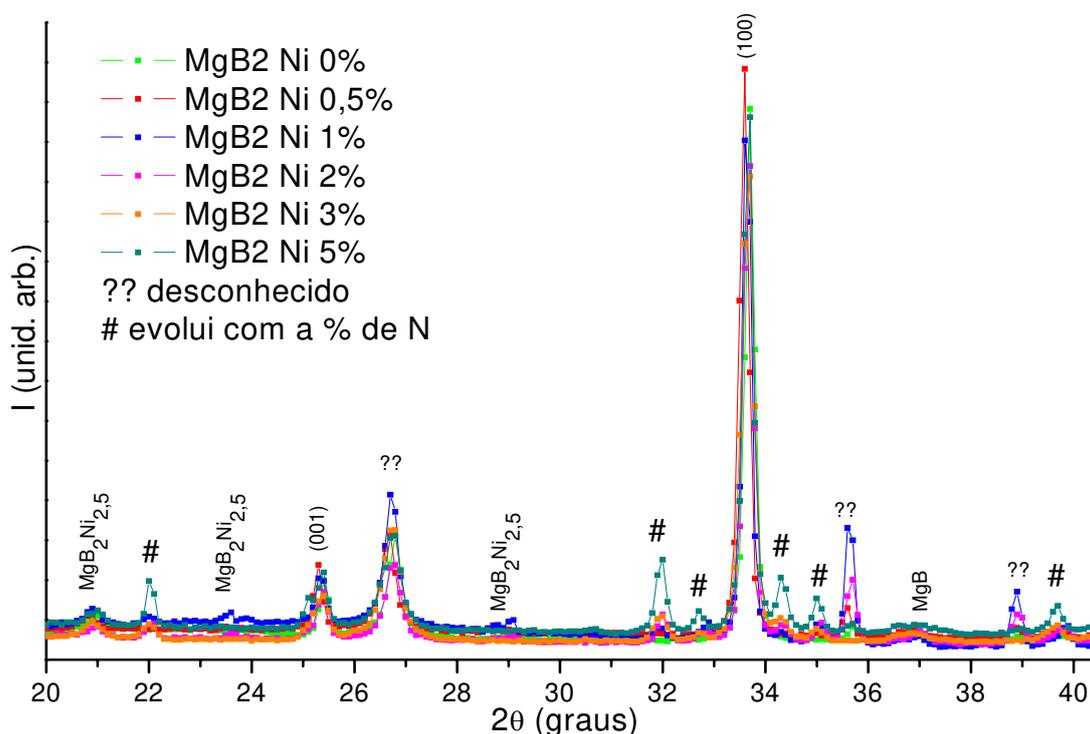


Figura 30 – Difração de Raios-X θ - 2θ . Ampliação entre os ângulos de 20 e 40 graus.

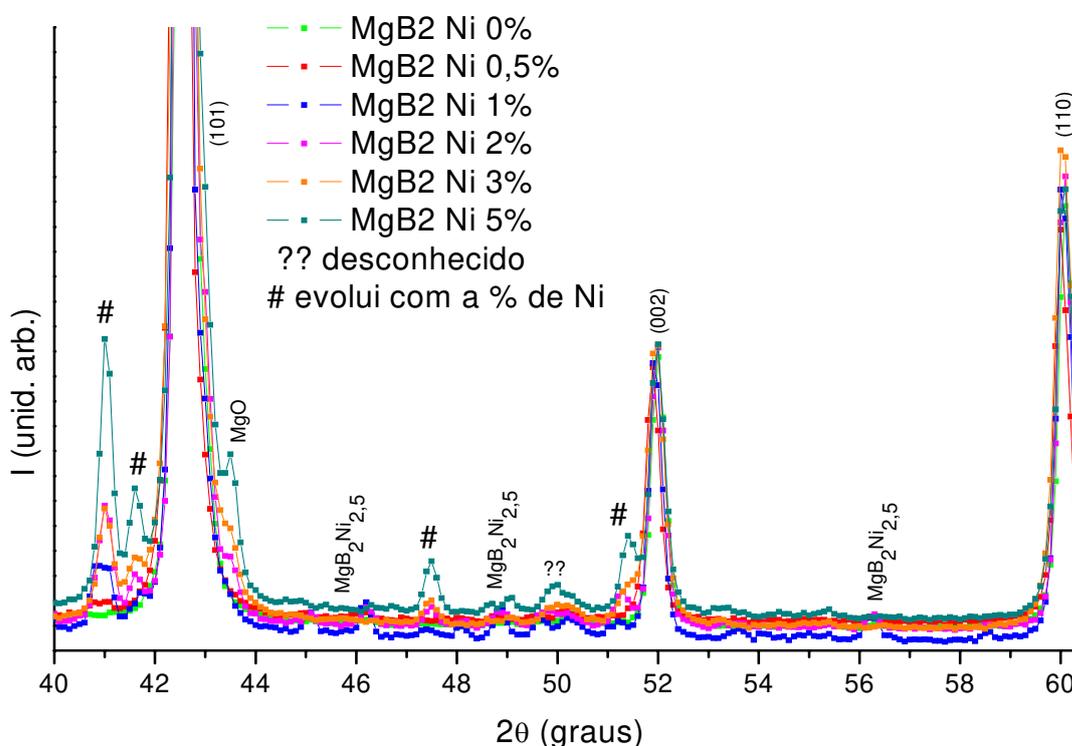


Figura 31 – Difração de Raios-X θ - 2θ . Ampliação entre os ângulos de 40 e 60 graus.

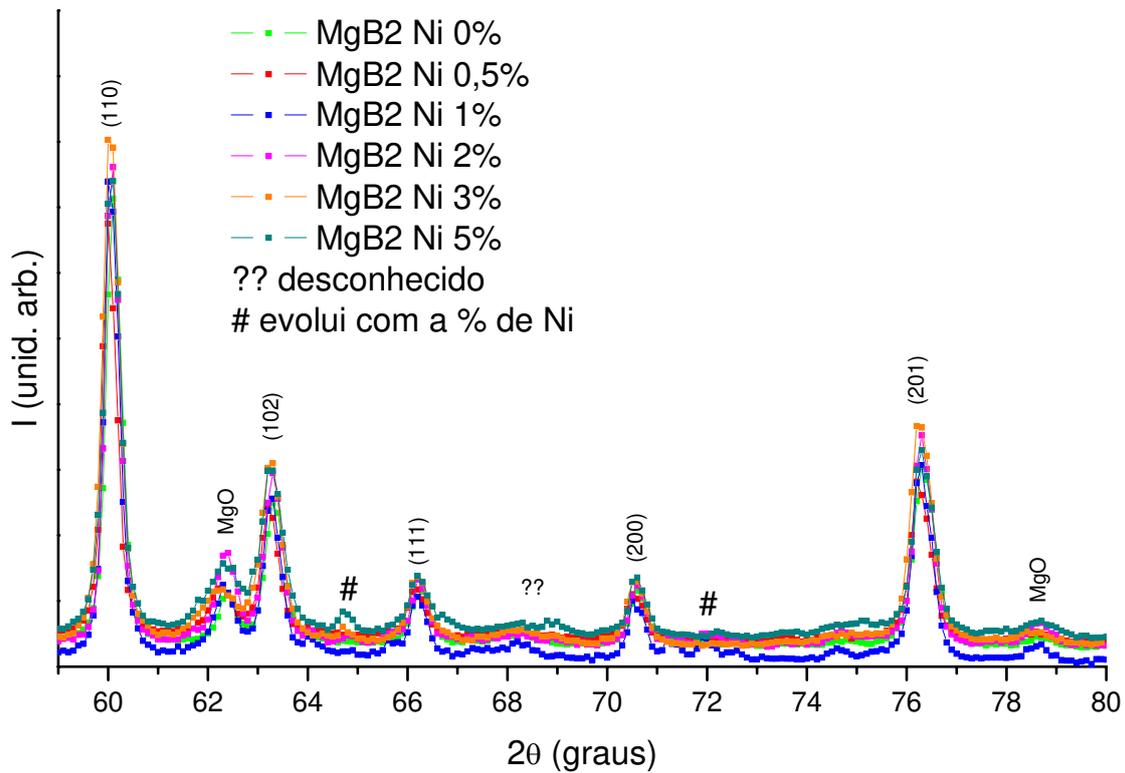
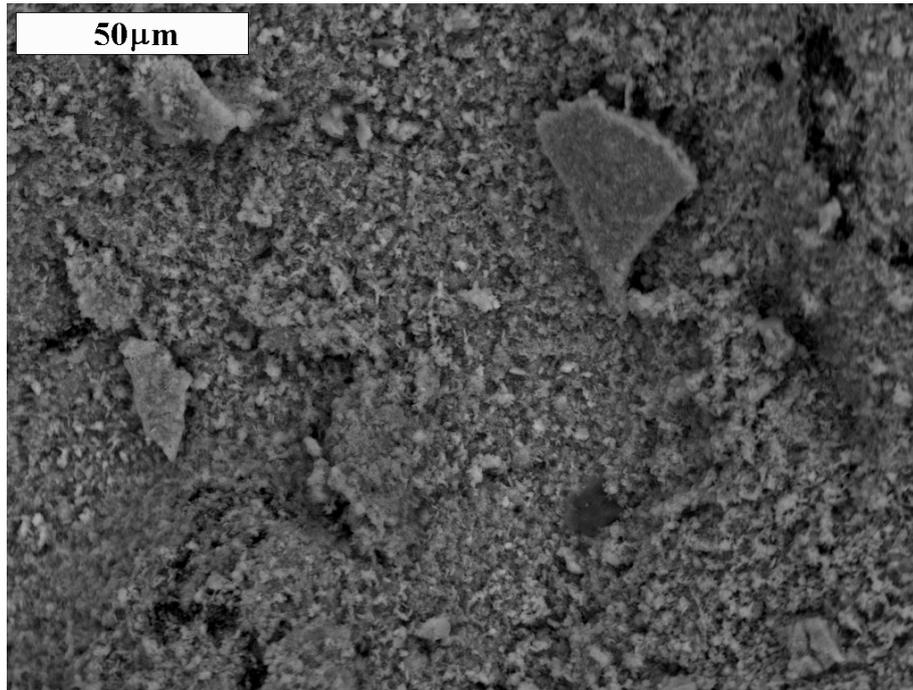


Figura 32 – Difração de Raios-X θ - 2θ . Ampliação entre os ângulos de 60 e 80 graus.

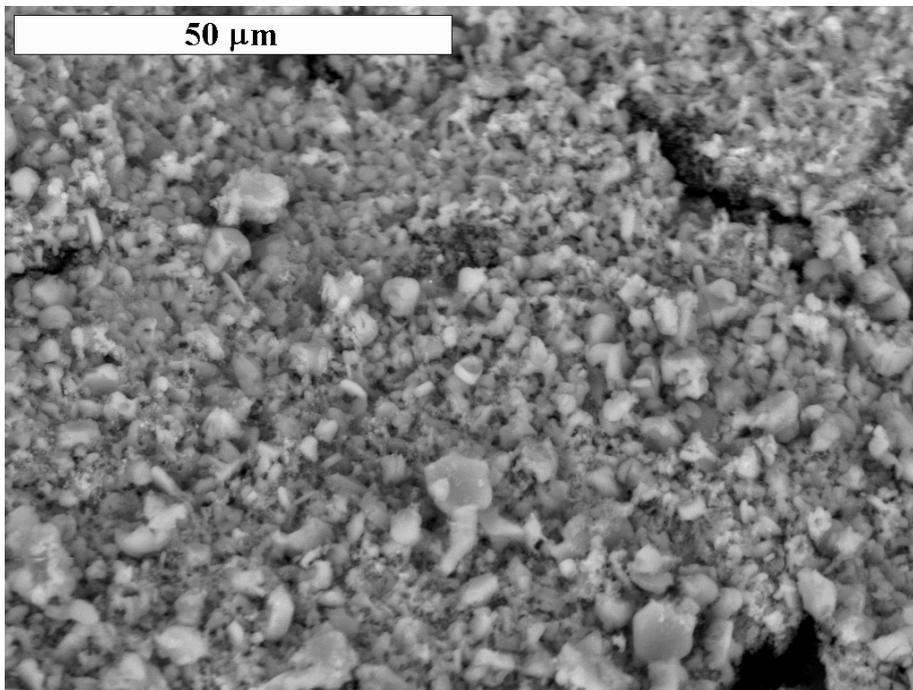
5.2. Medidas de MEV

Através das análises das imagens de MEV, Figura 33 a 35 pode-se concluir que a granulometria média das amostras varia de 3 μm a 5 μm . Logo, o valor adotado de 5 μm é condizente com as observações e com os valores reportados na literatura ^{[5.2], [5.3]}. Pode-se notar também que as amostras apresentam uma alta porosidade e homogeneidade, uma indicação de que a estrutura do MgB_2 foi bem formada.



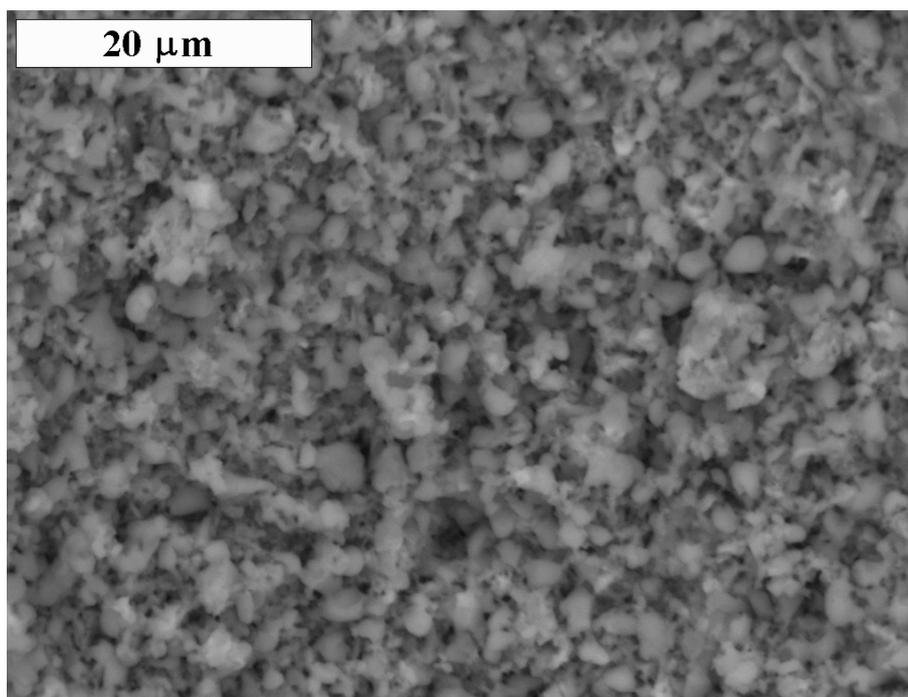
**Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura
Amostra Fraturada: MgB₂:Ni 0,5%**

Figura 33 – Imagem de MEV para uma amostra de MgB₂ com 0,5% de Ni.



**Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura
Amostra Fraturada: MgB₂:Ni 2%**

Figura 34 – Imagem de MEV para uma amostra de MgB₂ com 2% de Ni.



**Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura
Amostra Fraturada: MgB₂:Ni 5%**

Figura 35 – Imagem de MEV para uma amostra de MgB₂ com 5% de Ni.

Os resultados obtidos pela técnica EDX foram omitidos deste trabalho, pois não identificaram os elementos contaminantes das amostras. Devido as suas limitações de resolução, não forneceu informações sobre porcentagem de boro. Por isso, tornou-se inviável qualquer análise com esta técnica.

5.3. Medidas de AFM/MFM

Como já foi dito nas seções 3.3.3 e 3.3.4, as técnicas de AFM/MFM foram empregadas visando à identificação dos domínios magnéticos no diboreto de magnésio, que sofreu adição das nanopartículas de Ni.

A seguir, serão mostradas as imagens de AFM/MFM para as amostras: pura e com 0,5%, 2% e 5% de Ni adicionado. Foram varridas várias regiões das amostras e nas Figura 36 a 39 têm-se as regiões que apresentaram uma visão mais clara da topologia/domínios magnéticos.

Ao analisar as imagens de AFM, ver Figura 36 a 39 pode-se observar novamente que as amostras são altamente porosas.

A coloração das imagens de MFM, que vão do preto ao vermelho, correspondem à uma graduação entre a ressonância da ponta de prova do aparelho com a amostra. Os pontos preto-azulados são regiões onde ocorreu pouca interação entre a ponta magnetizada do microscópio e a amostra, ou seja, são regiões de pouco sinal magnético. Os pontos amarelo-avermelhados são regiões onde ocorreram interações moderadas/fortes entre a ponta e a amostra, ou seja, onde existem domínios magnéticos que interagiram com a polaridade da ponta, causando um forte sinal.

Através da análise da Figura 36, é possível observar que não existem domínios magnéticos na amostra pura. Os pontos avermelhados nesta imagem de MFM deveriam representar regiões onde ocorreu uma forte interação. Contudo, ao analisar a imagem de AFM, observa-se que nessas regiões existem buracos presentes na amostra, proporcionando um falso sinal. A princípio, este fato pode indicar um defeito da técnica, porém, com a utilização de ambas as técnicas resultados confiáveis são garantidos, quanto aos domínios magnéticos.

Pela análise da Figura 37, observa-se a existência de aglomerados que provavelmente são de Ni, dado o comportamento não magnético dos outros elementos, estes aglomerados geraram tais domínios magnéticos nestas regiões da amostra. Nesta imagem não se observa os falsos sinais magnéticos que eram observados na amostra pura.

Na análise das Figura 38 e 39, verifica-se que os domínios magnéticos estão distribuídos uniformemente por toda a área analisada. Contudo nota-se na Figura 39 que existem alguns aglomerados que provavelmente são provenientes do Ni. Outros são identificados como falsos sinais quando comparadas as imagem de MFM com a imagem de AFM, ou seja, a existência de pontos vermelhos na imagem de MFM em regiões de pontos pretos na imagem de AFM.

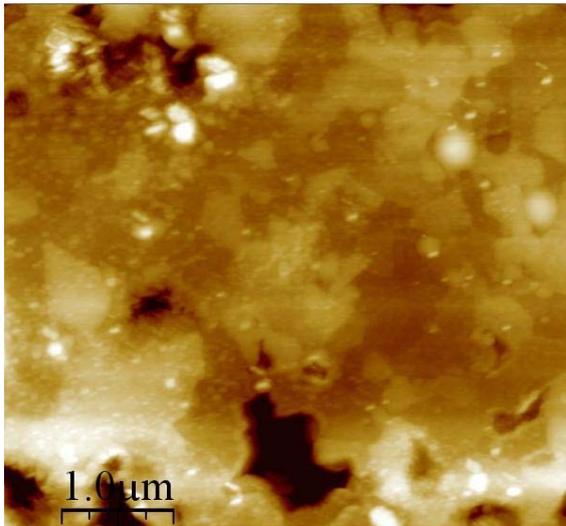


Imagem de Microscopia de Força Atômica (AFM)
Amostra Polida: MgB₂ PURA

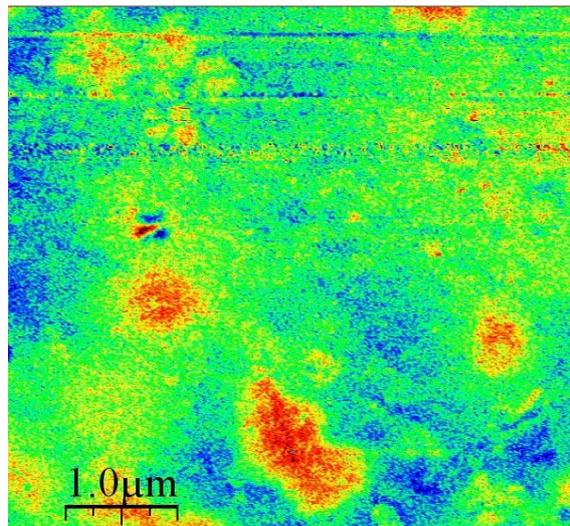


Imagem de Microscopia de Força Magnética (MFM)
Amostra Polida: MgB₂ PURA

Figura 36 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM. Ambas as imagens são para o MgB₂ puro.

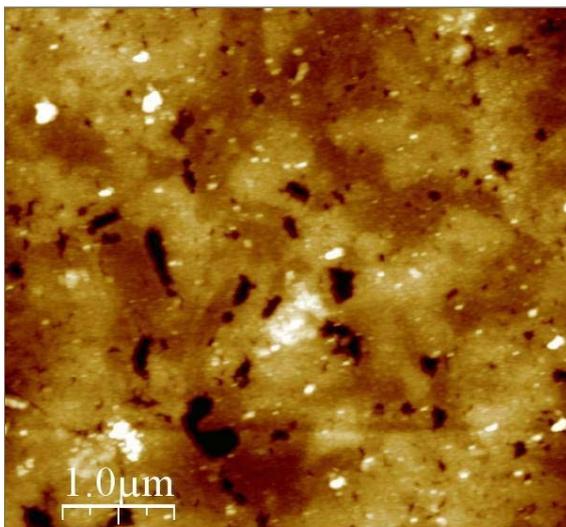


Imagem de Microscopia de Força Atômica (AFM)
Amostra Polida: MgB₂:Ni 0,5%

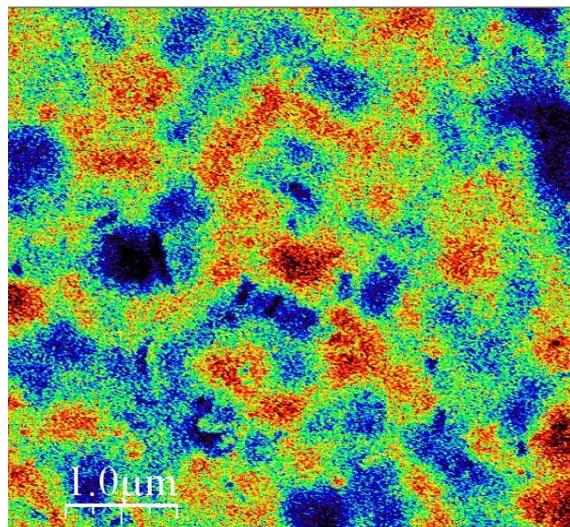


Imagem de Microscopia de Força Magnética (MFM)
Amostra Polida: MgB₂:Ni 0,5%

Figura 37 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM. Ambas são para o MgB₂ com 0,5% de Ni.

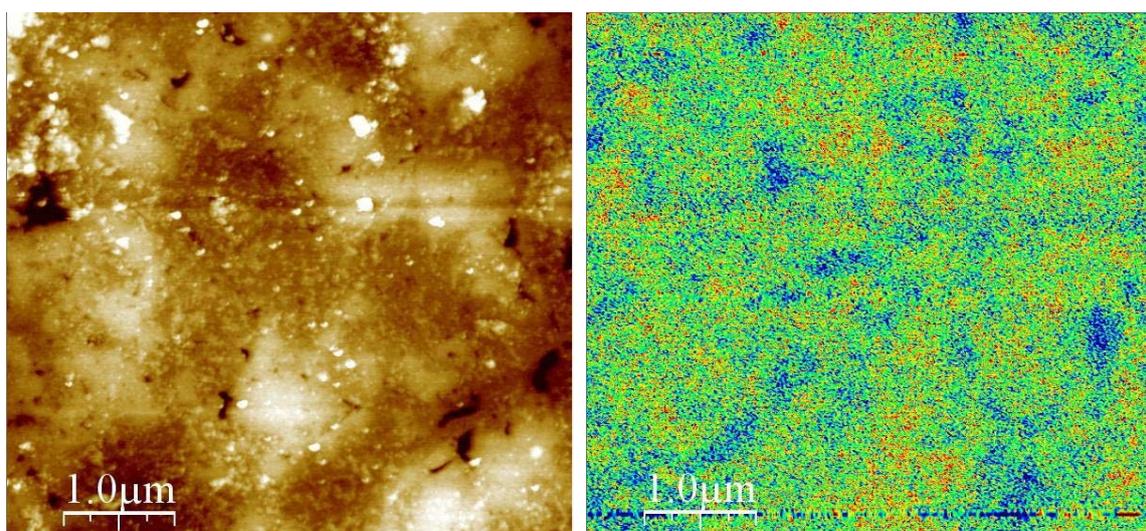


Imagem de Microscopia de Força Atômica (AFM)
Amostra Polida: MgB₂:Ni 2%

Imagem de Microscopia de Força Magnética (MFM)
Amostra Polida: MgB₂:Ni 2%

Figura 38 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM. Ambas são para o MgB₂ com 2% de Ni.

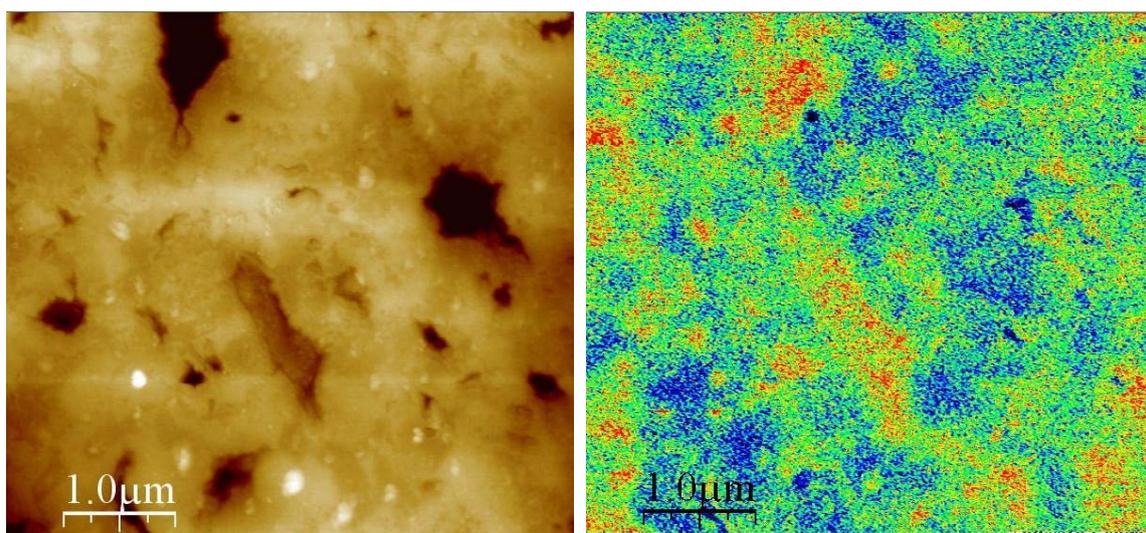


Imagem de Microscopia de Força Atômica (AFM)
Amostra Polida: MgB₂:Ni 5%

Imagem de Microscopia de Força Magnética (MFM)
Amostra Polida: MgB₂ PURA

Figura 39 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM. Ambas são para o MgB₂ com 5% de Ni.

Outra técnica utilizada para a remoção dos falsos sinais é foi passar para o domínio das frequências de ressonância entre amostra/*cantilever*. Com isso, isolam-se os domínios magnéticos dos falsos sinais gerados pela topologia da amostra. Ao analisar a Figura 40, visualiza-se que as regiões claras correspondem às regiões onde existem

domínios magnéticos, e as regiões escuras onde estes não estão presentes. Pode-se concluir que os domínios magnéticos são causados por aglomerados de Ni, por ser o único elemento magnético existente.

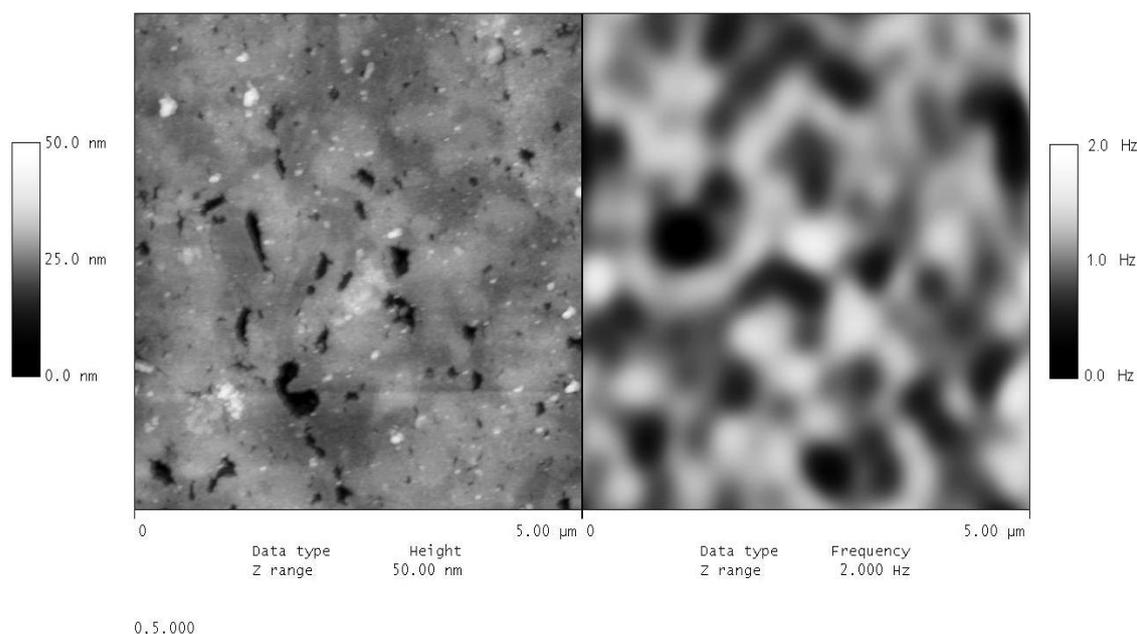


Figura 40 – À esquerda, tem-se uma imagem de AFM, e à direita uma imagem de MFM com relação as frequências de ressonância. Ambas as imagens são para o MgB_2 com 5% de Ni.

5.4. Medidas de Momento Magnético

Depois de extraídas as medidas no PPMS, foram obtidas as curvas: de Momento Magnético DC (M-DC) versus Campo Magnético Aplicado (H), para as temperaturas de 5, 10, 20 e 30 K; e de Momento Magnético DC (M-DC) versus Temperatura (T) para os campos de 10, 1.000 e 10.000 Oe.

Verifica-se na Figura 41, que o menor laço de histerese é para a amostra pura (curva verde – 0% Ni). Isso já era esperado, pois, a presença das nanopartículas de Ni, causa um aprisionamento dos Vórtices de Abrikosov, proporcionando um aumento do momento magnético

Observando as curvas (ver Figura 41), a que obteve um aumento no momento magnético causado por um melhor desempenho no aprisionamento dos vórtices foi a curva de 0,5% (vermelha), seguido pela de 1% (azul); e a que obteve os menores resultados no

momento magnético foi o MgB₂ puro (verde), confirmando que a presença do Ni gera uma melhora nos aprisionamentos.

Outro ponto relevante é a presença de instabilidades no aprisionamento dos vórtices, os chamados *flux jumps* ou “avalanches de fluxo”. Isto ocorre devido ao não aprisionamento perfeito das linhas de fluxo, combinado com a ativação térmica, para todas as amostras. Ao aumentar o campo magnético, as linhas de fluxo magnético se acumulam dentro do material até certo ponto. Então grandes volumes destas linhas são deslocadas dentro do material, produzindo o efeito conhecido como avalanche de fluxo. Esta avalanche causa a supressão parcial do estado supercondutor, como pode ser visto na Figura 41, nos decréscimos bruscos das linhas dos gráficos. Em seguida, ocorre o aprisionamento das linhas novamente e a recuperação do estado supercondutor.

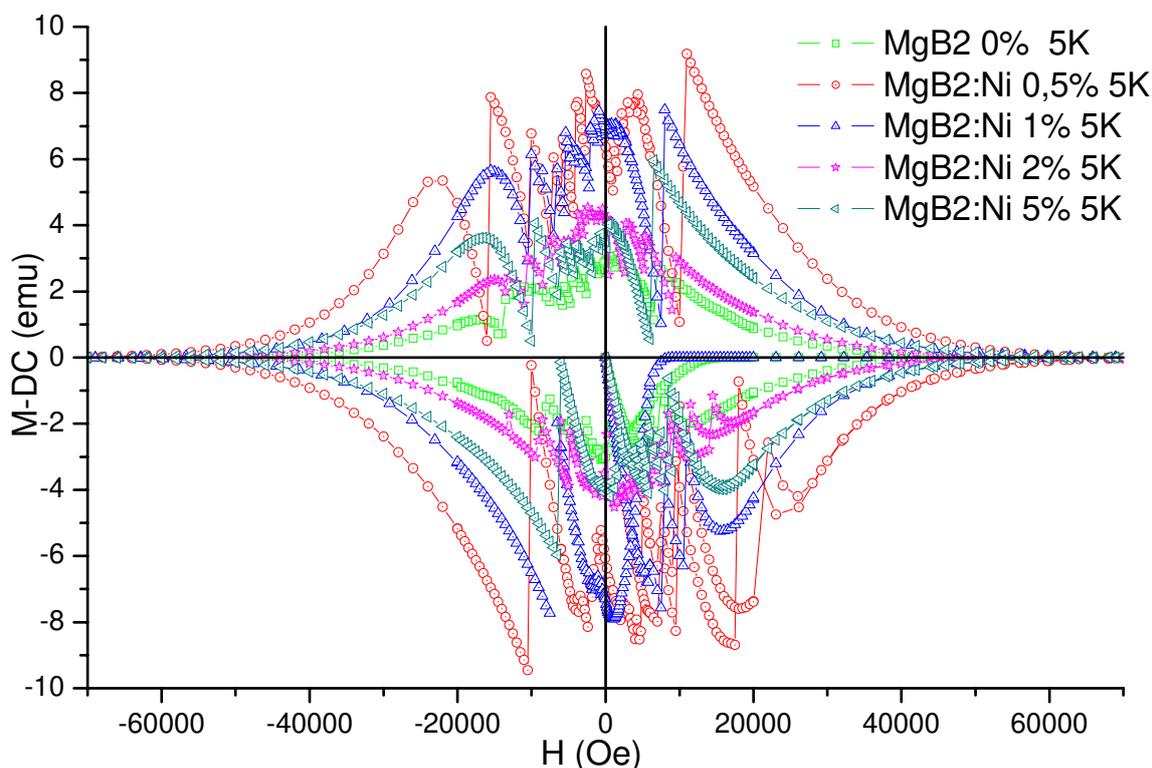


Figura 41 – Comportamento do Momento Magnético DC em relação ao Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 5 K.

O efeito das avalanches é muito suscetível à temperatura. Com o acréscimo desta, pode-se observar que há uma diminuição na incidência das avalanches, até atingirem temperaturas iguais ou superiores 30 K, quando elas desaparecem completamente. Como

pode ser visto nas Figura 42 a 44. Este efeito ocorre devido ao aumento da agitação térmica, causada pela elevação da temperatura, essa agitação começa suprimir as linhas de fluxo magnético impedindo seu movimento conforme a temperatura vai sendo elevada, até que impede totalmente seu movimento para temperaturas acima de 20 K.

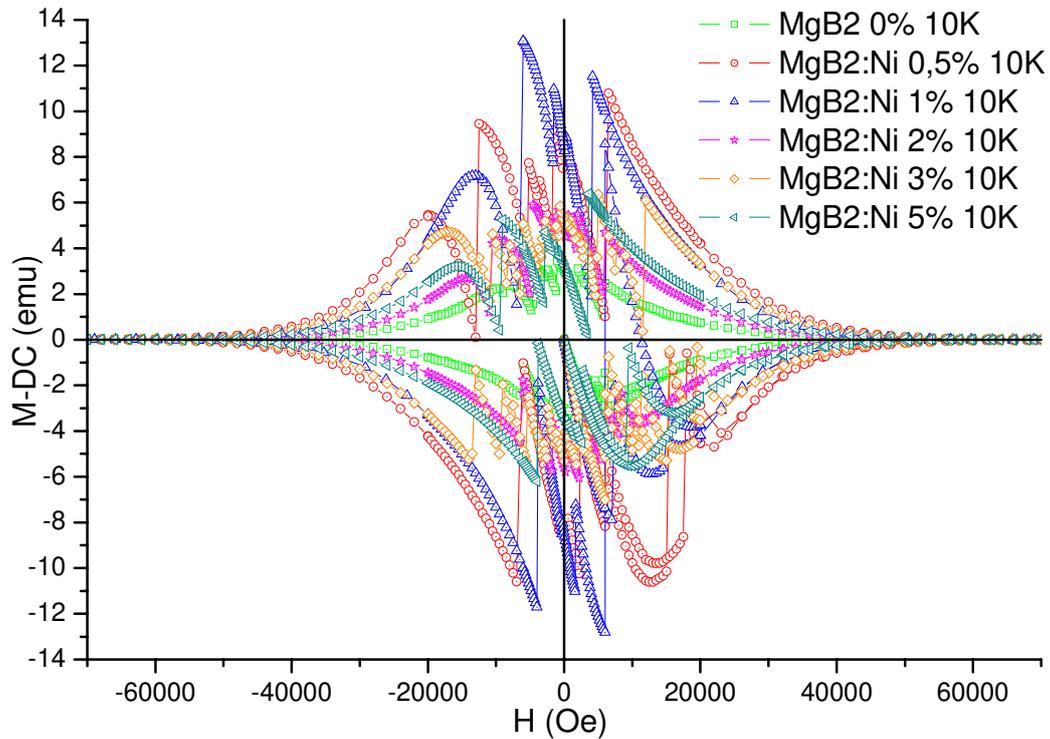


Figura 42 – Comportamento do Momento Magnético DC em relação ao Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 10 K.

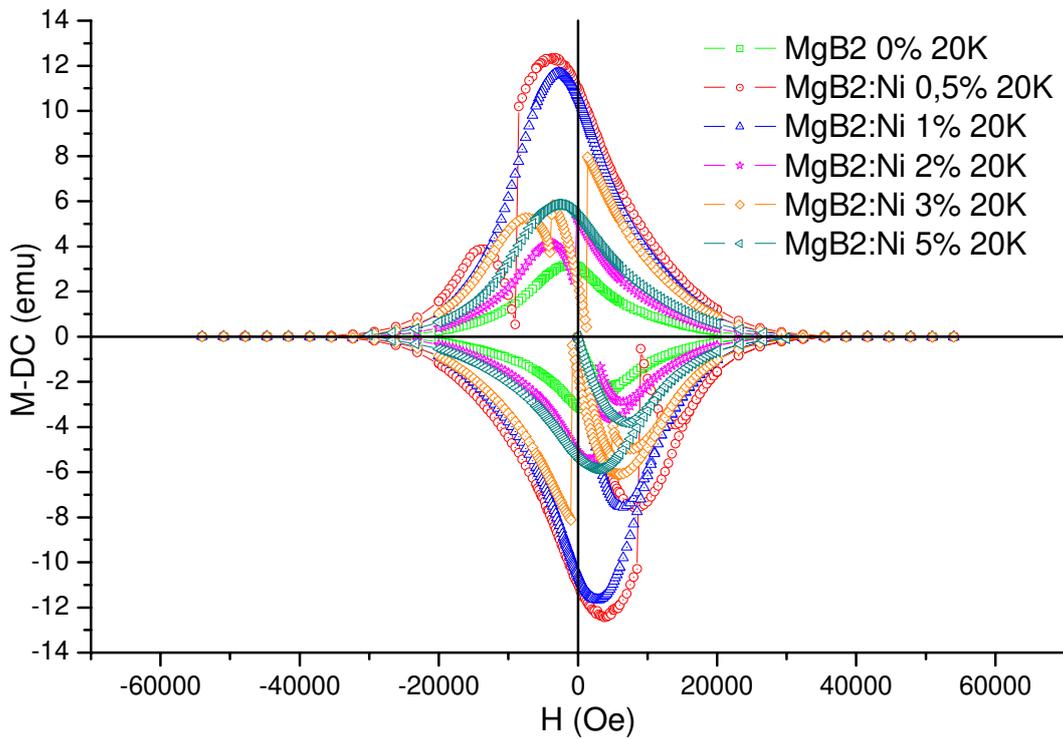


Figura 43 – Comportamento do Momento Magnético DC em relação ao Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 20 K.

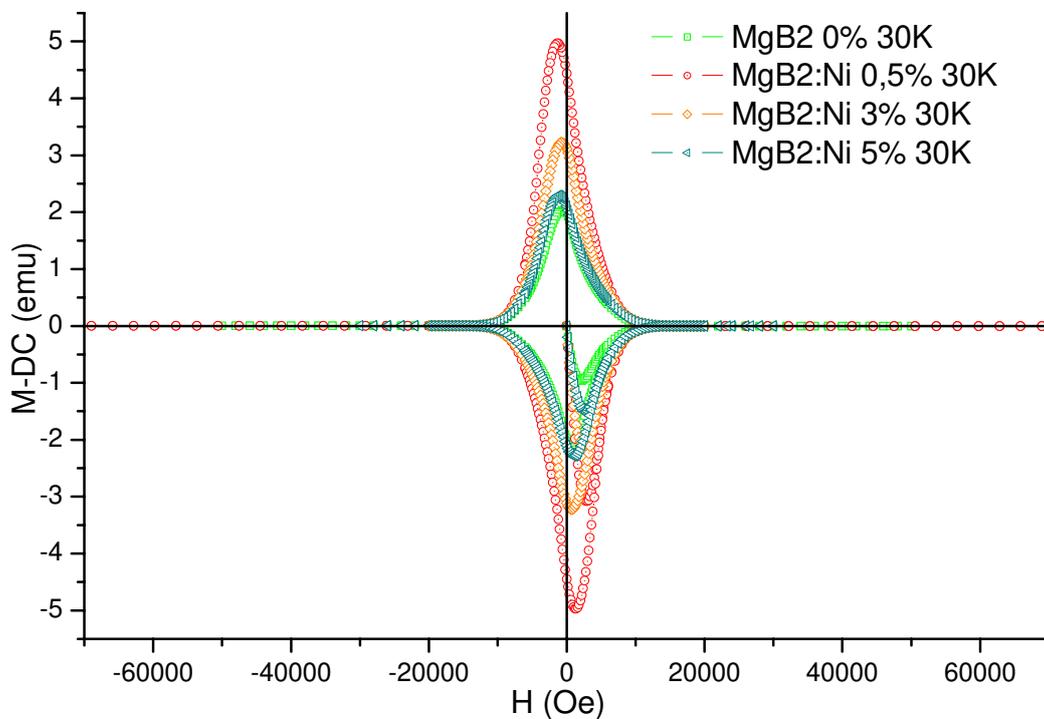


Figura 44 – Comportamento do Momento Magnético DC em relação ao Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 30 K.

Depois de obtidas as curvas M-DC versus H elas são analisadas quantitativamente, para que sejam determinados os valores de $\Delta m/V$ e aplicado o Modelo de Bean.^[5.4]

Na equação 9, o valor de ΔM , na realidade é um valor intensivo em unidades de emu/cm^3 (CGS). Já o Δm obtido nos gráficos é um valor extensivo, logo deve-se dividir pelo volume das amostras.

Outro ponto importante é que devido às unidades adotadas estarem no sistema CGS, deve-se dividir ΔM por 4π , para chegar a valores de J_c com a unidade de A/cm^2 .

Dessa forma, a nova variável Δm na equação 9 será:

$$\Delta M = \frac{\Delta m}{4 \cdot \pi \cdot V}$$

Pedaços de cada uma das amostras foram escolhidos aleatoriamente para determinar a densidade de massa média das amostras. Estes pedaços foram pesados e tiveram suas dimensões medidas com o auxílio de um micrômetro, para a determinação do seu respectivo volume. Com este procedimento conseguiu-se a um valor médio para a densidade de massa igual a $\rho = 1,1441 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Depois de feitas as medidas no PPMS, as amostras foram pesadas e suas massas anotadas. Considerando a densidade de massa média de $\rho = 1,1441 \text{ g}/\text{cm}^3$, obtida anteriormente, determino-se os respectivos volumes das amostras. Ver Tabela 2.

Tabela 2 – Cálculo do Volume das amostras a partir da massa e da densidade das amostras.

Amostra	Massa (g)	V (cm^3)
MgB2:Ni 0%	0,0229	0,0200
MgB2:Ni 0,5%	0,0342	0,0299
MgB2:Ni 1%	0,0362	0,0316
MgB2:Ni 2%	0,0271	0,0237
MgB2:Ni 3%	0,0193	0,0169
MgB2:Ni 5%	0,0282	0,0246

Nota-se nas Figura 45 a 48, o resultado da subtração do ramo superior pelo ramo inferior, das curvas de M-DC versus H, que resulta no gráfico de Δm versus H.

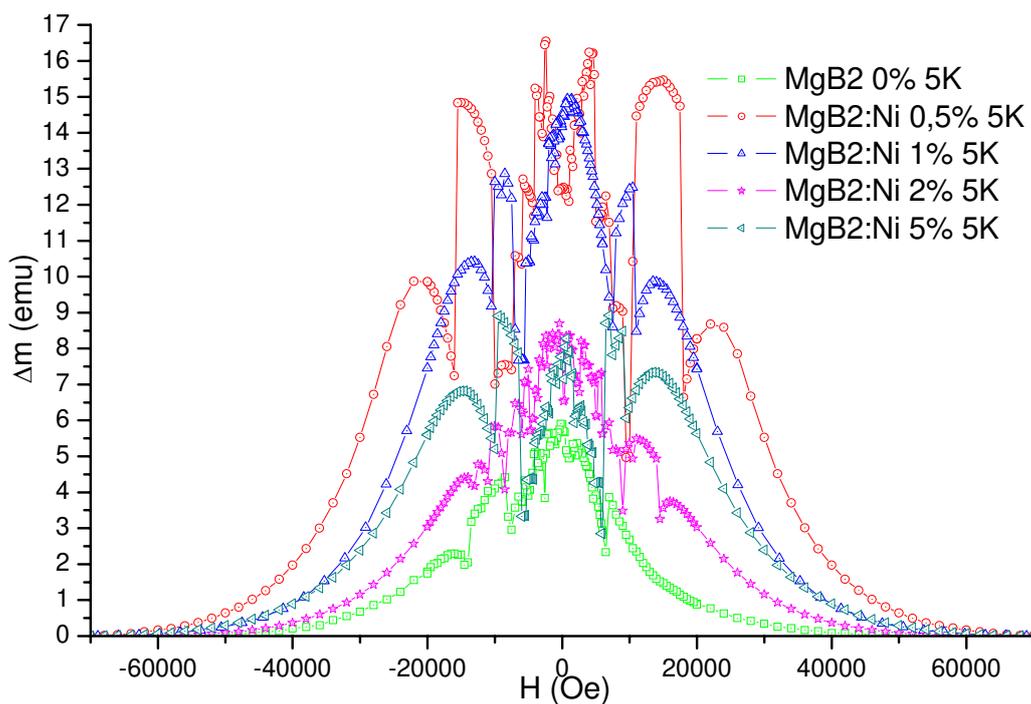


Figura 45 – Δm versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 5 K.

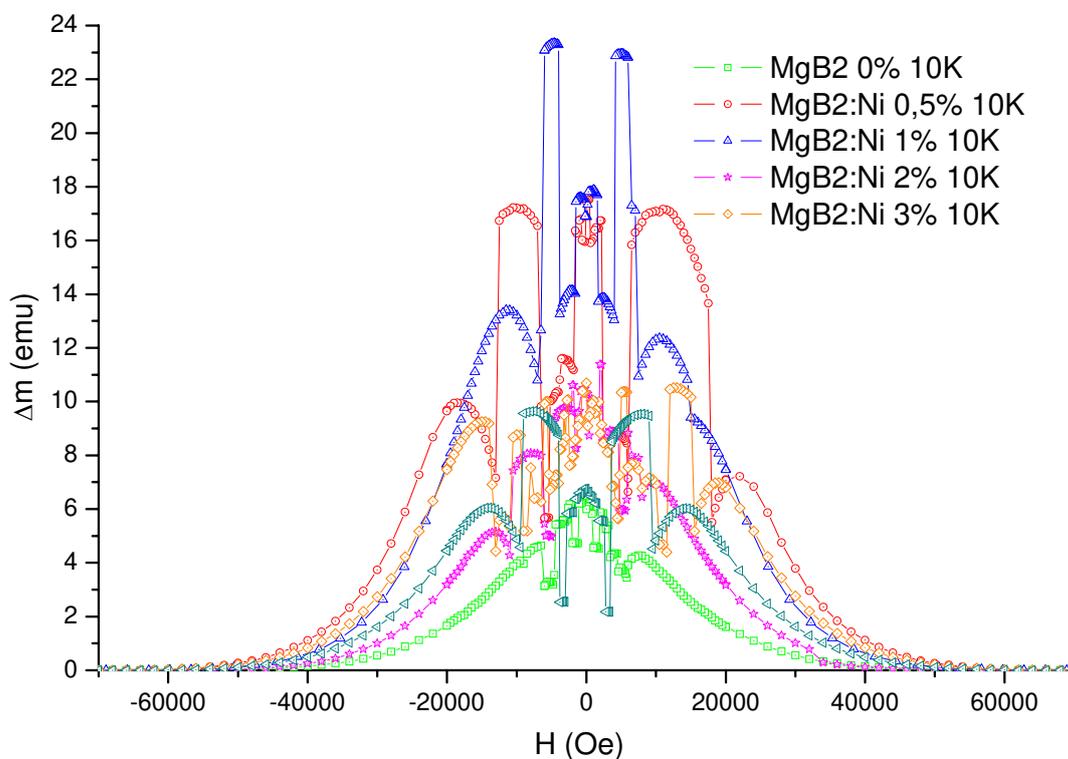


Figura 46 – Δm versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 10 K.

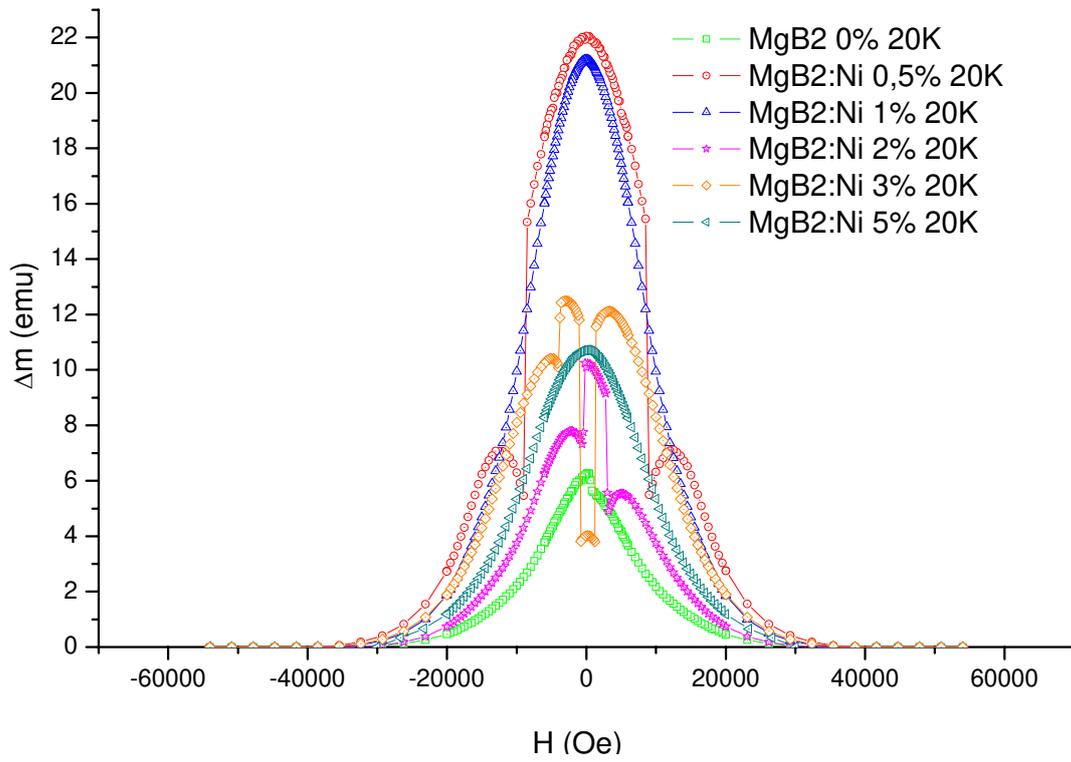


Figura 47 – Δm versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 20 K.

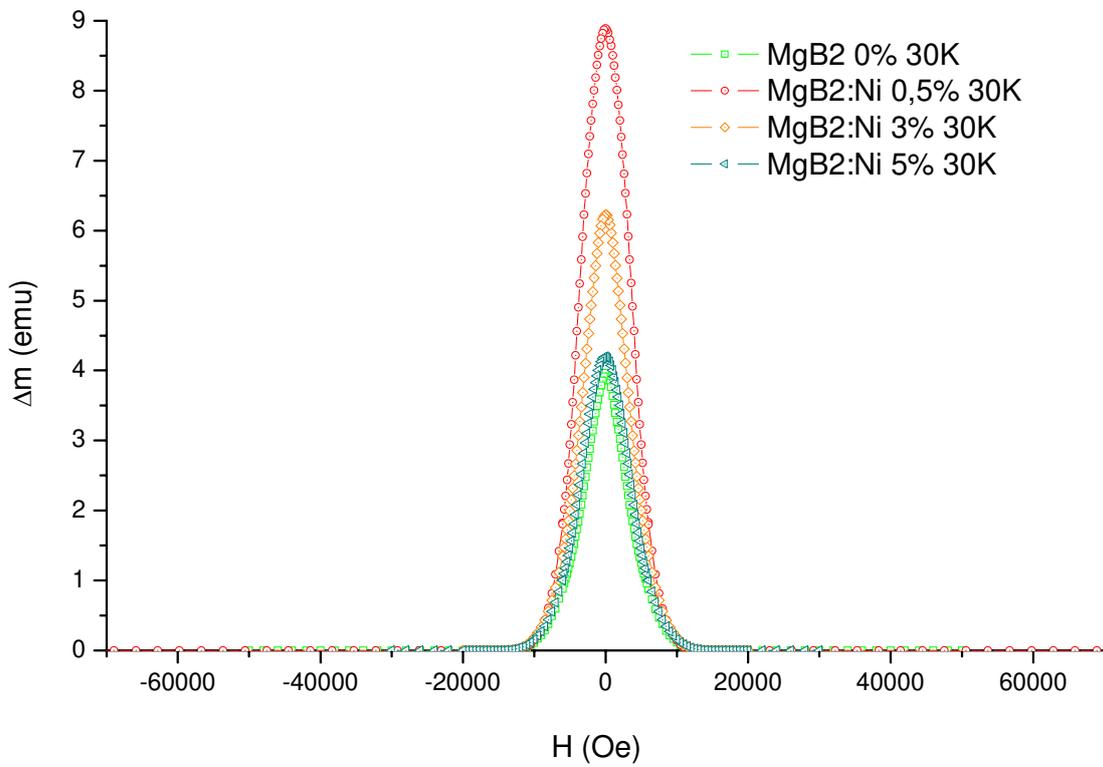


Figura 48 – Δm versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 30 K.

A seguir, nas Figura 49 a 52 têm-se as curvas de ΔM com um comportamento intensivo, ou seja, um comportamento independente do tamanho da amostra, com as unidades já corrigidas pelo fator 4π para o cálculo de J_c .

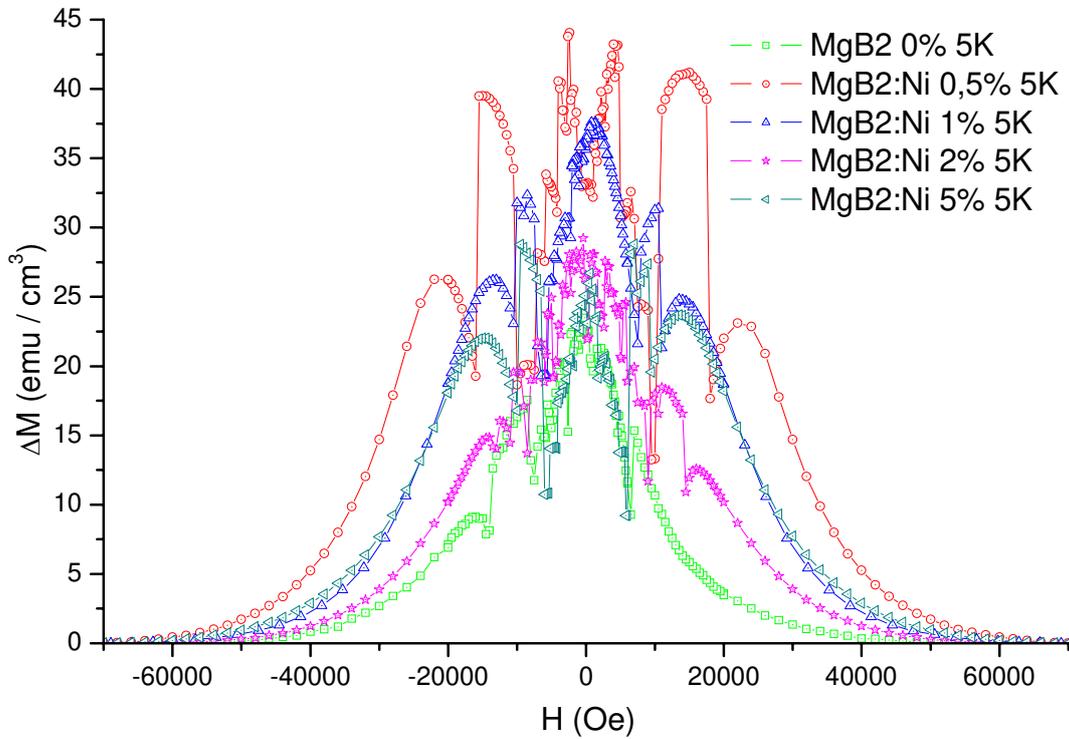


Figura 49 – ΔM versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 5 K.

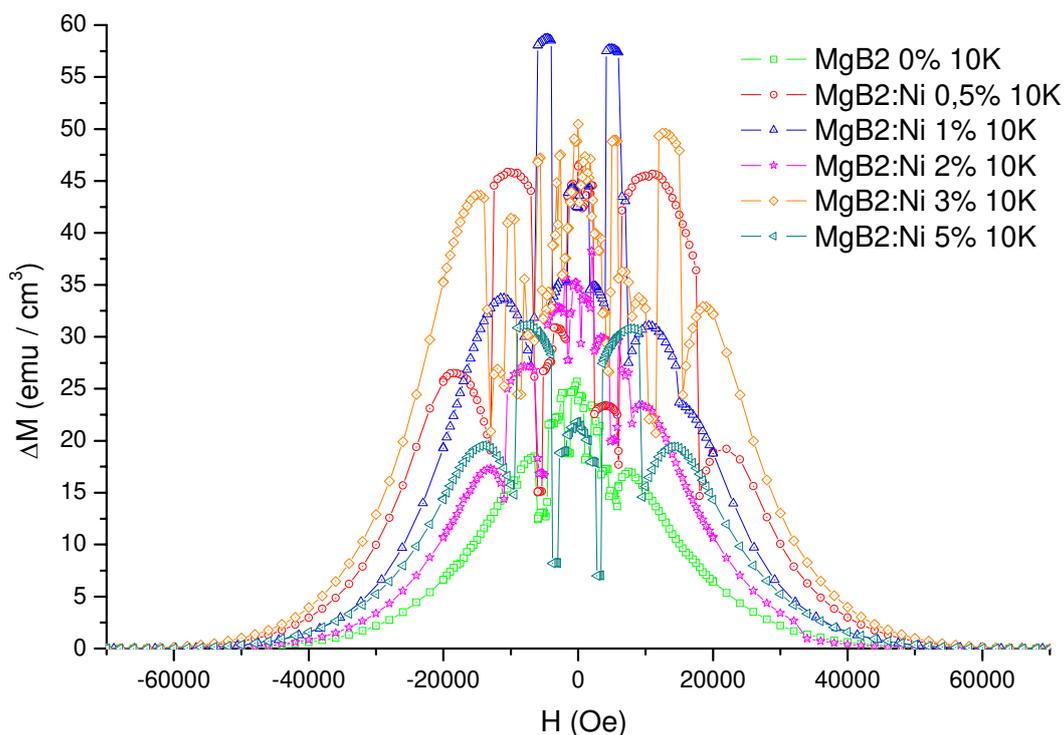


Figura 50 – ΔM versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 10 K.

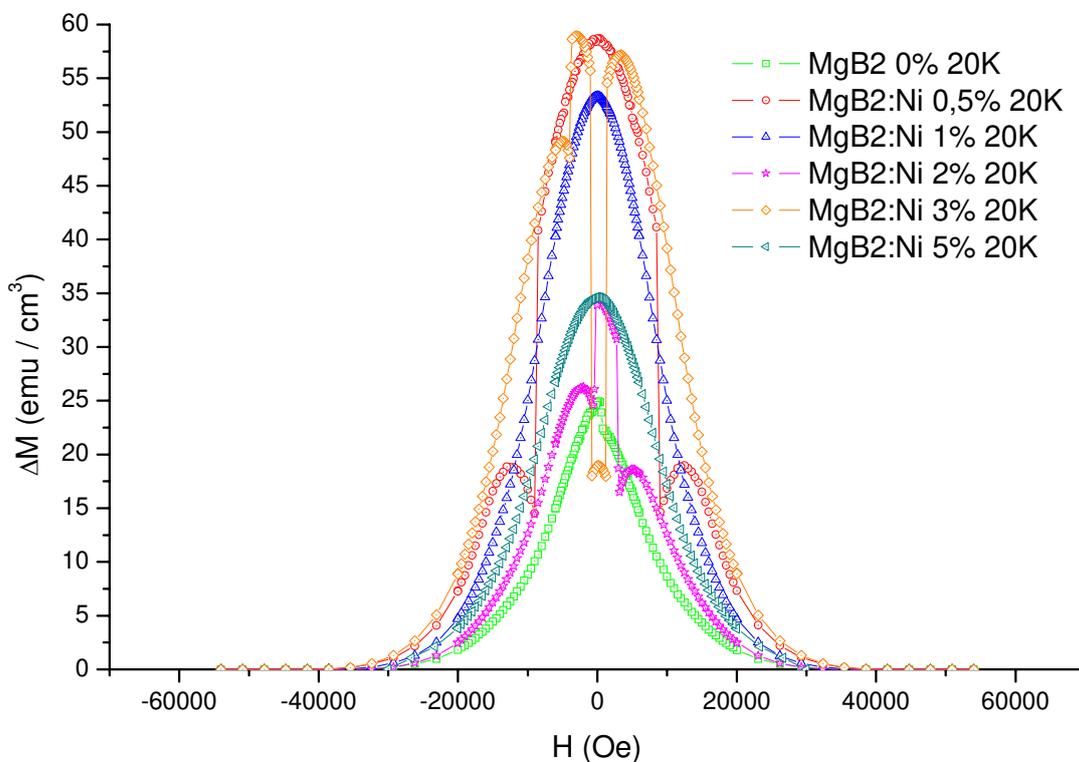


Figura 51 – ΔM versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 20 K.

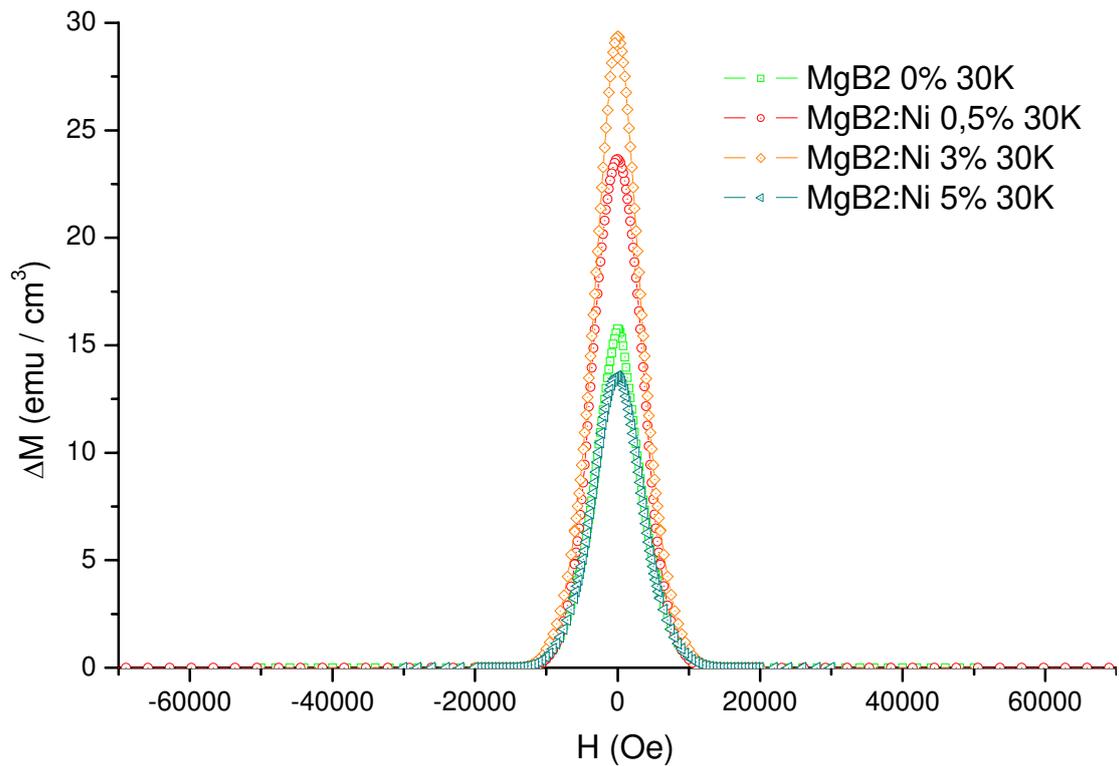


Figura 52 – ΔM versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 30 K.

Aplicando-se a equação 9, do Modelo de Estado Crítico de Bean, para uma geometria das linhas de campo como sendo um bastão infinito de secção transversal circular, chega-se às curvas da densidade de corrente crítica (J_c). Ver Figura 53 a 56. Observa-se nestas curvas, que as instabilidades causadas pelas avalanches estão presentes, além de serem preservadas as mesmas seqüências de curvas que eram vistas nas curvas originais fornecidas pelo sistema (M-DC versus H).

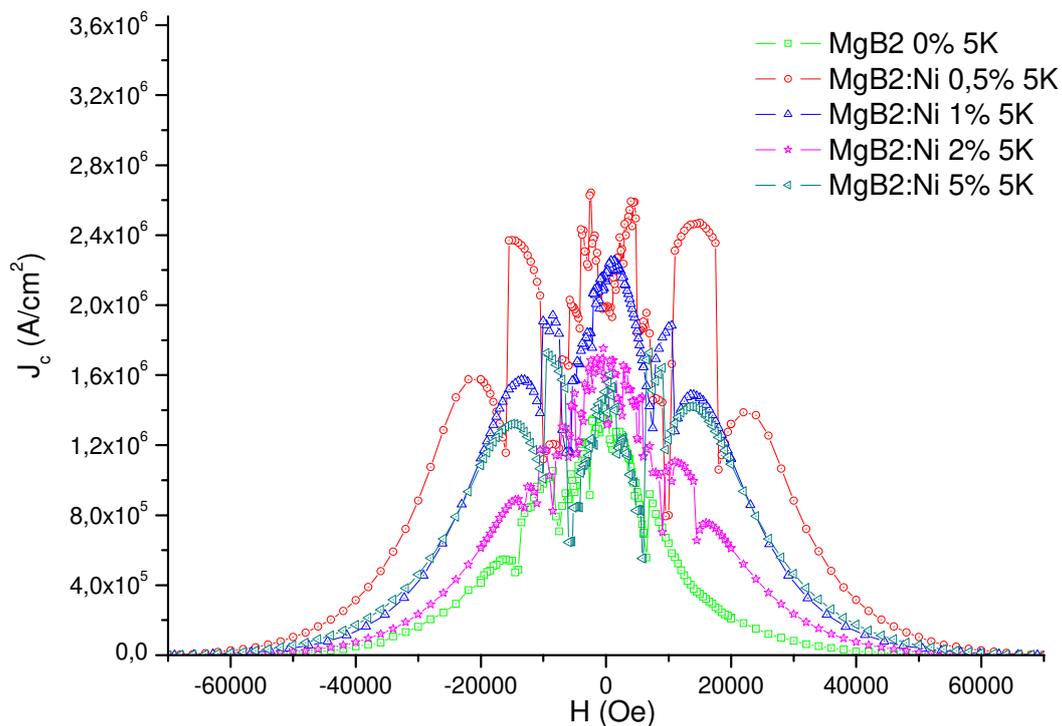


Figura 53 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 5 K.

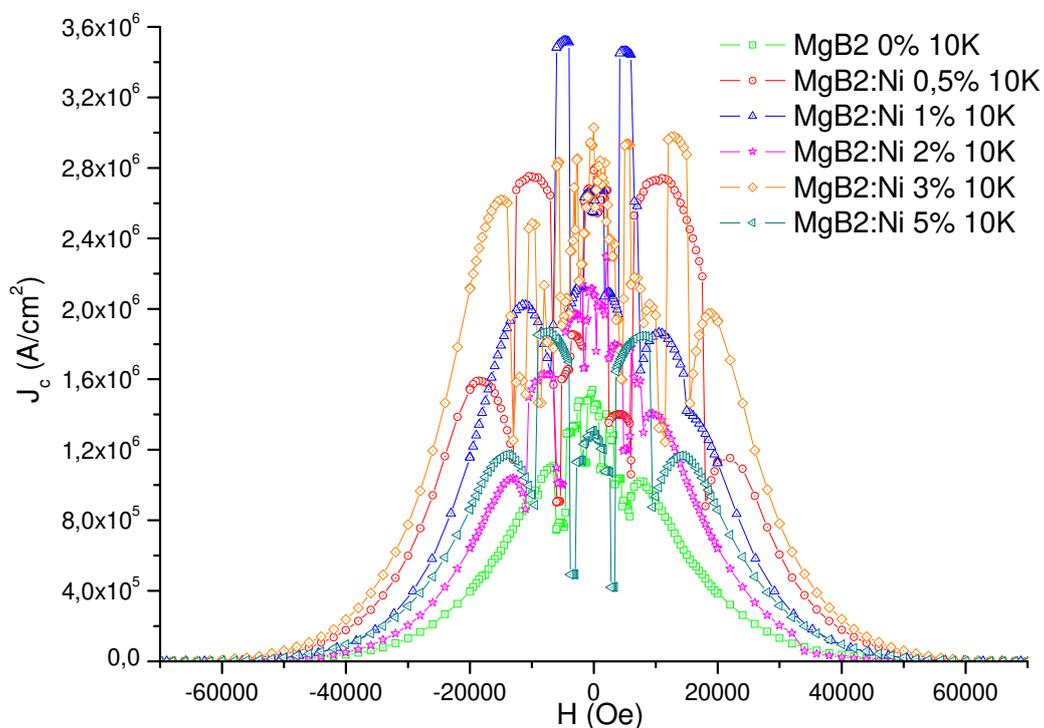


Figura 54 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 10 K.

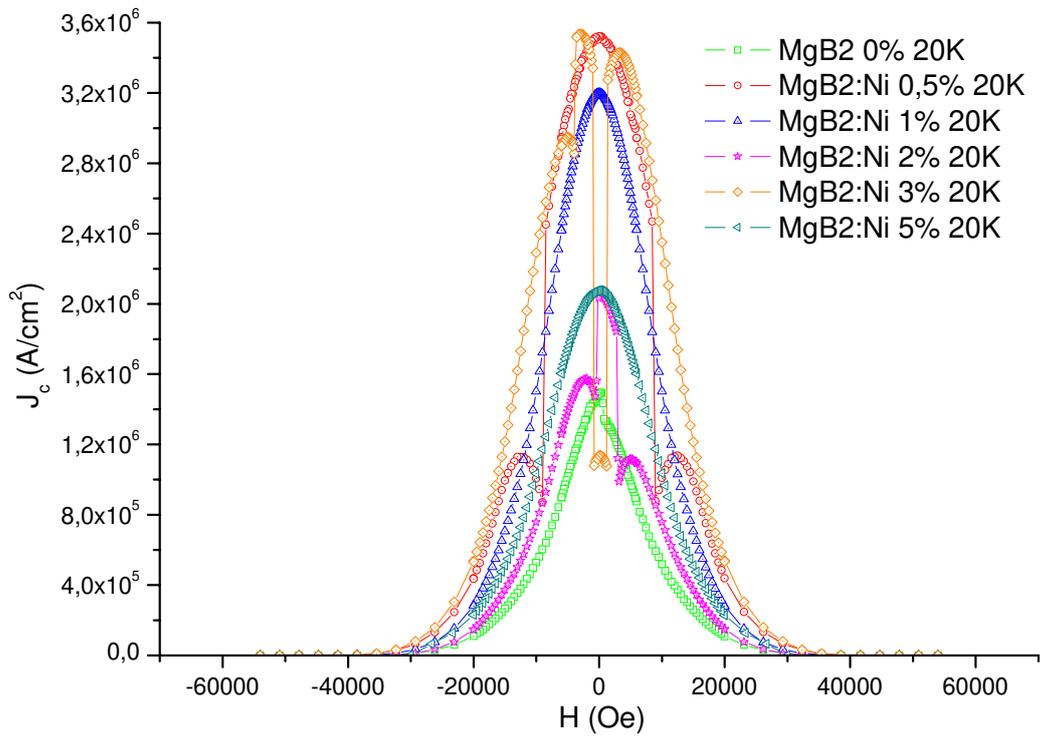


Figura 55 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 20 K.

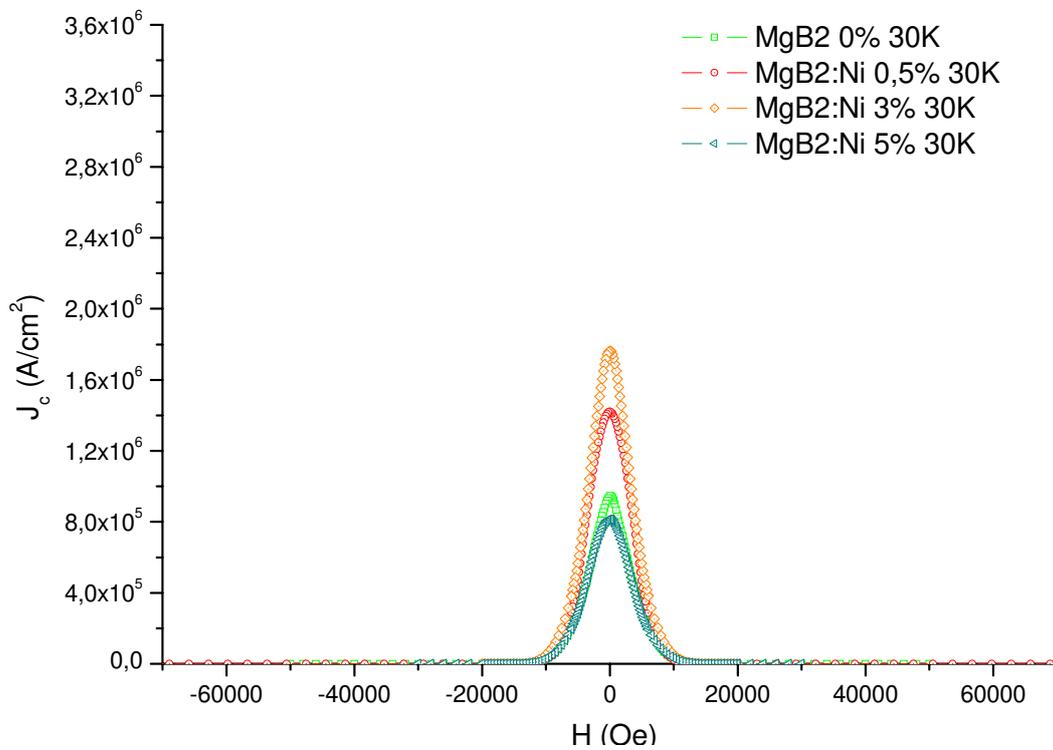


Figura 56 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para uma temperatura de 30 K.

Pelas Figura 57 e 58, percebe-se que a adição das nanopartículas de Ni causou um efetivo aumento de J_c . O máximo de eficiência na adição ocorreu em torno de 1%, representando provavelmente o melhor compromisso entre um maior aprisionamento dos vórtices de Abrikosov e uma degradação da supercondutividade (redução de T_c) ainda pequena.

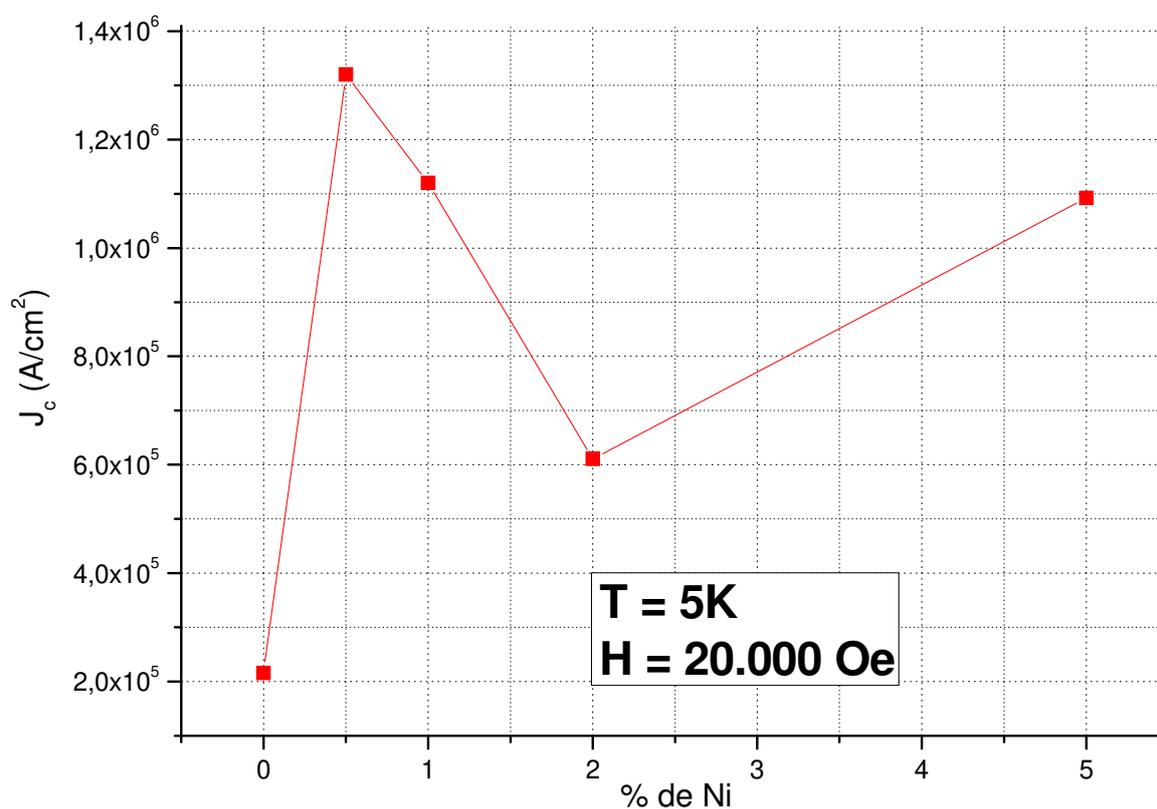


Figura 57 – Densidade de Corrente Crítica versus Porcentagem de Ni. Para uma temperatura de 5 K e um campo magnético aplicado de 20.000 Oe

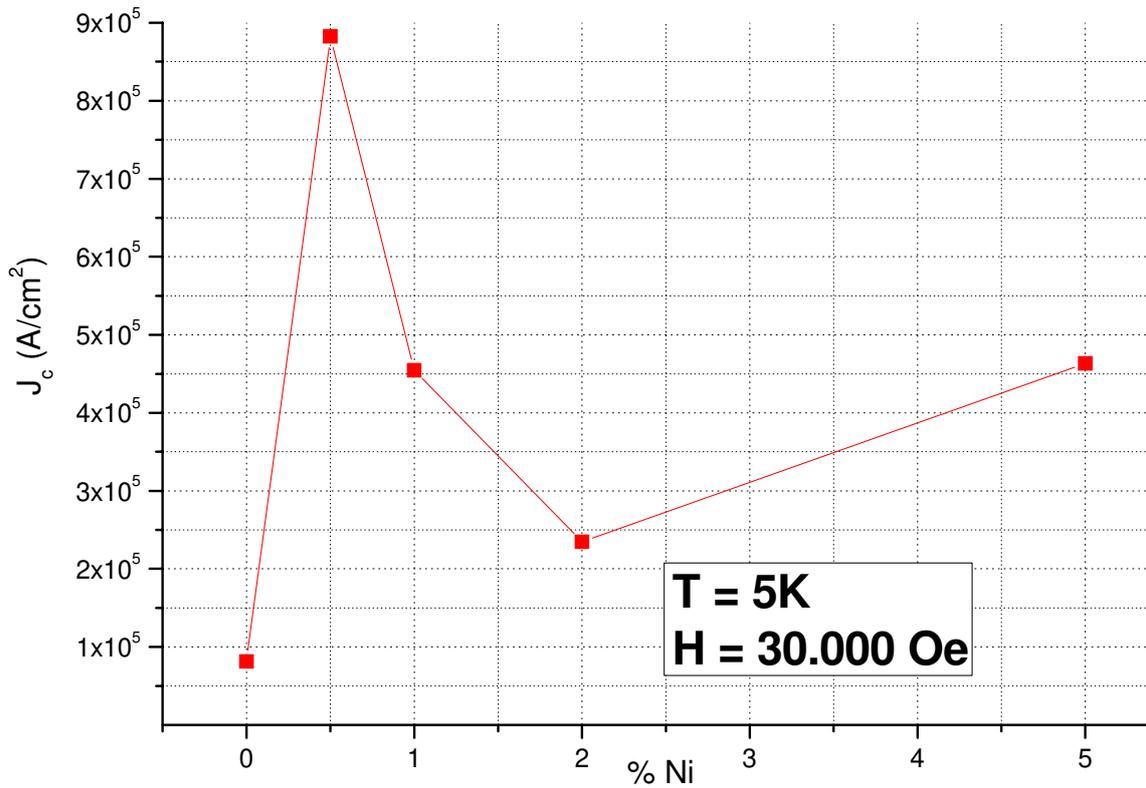


Figura 58 – Densidade de Corrente Crítica versus Porcentagem de Ni. Para uma temperatura de 5 K e um campo magnético aplicado de 30.000 Oe

Visualiza-se nas figuras a seguir, o comportamento da J_c com o aumento da temperatura, além da supressão das avalanches de fluxo com o aumento da temperatura para a amostra com 0,5% de Ni (Ver Figura 59) e para a amostra com 5% de Ni (Ver Figura 60). Este aumento na temperatura causa também um decréscimo considerável de J_c , como pode ser visto na diferença entre os valores de J_c na curva verde (5 K) para a curva rosa (30 K), para altos campos ($H \geq 10.000$ Oe).

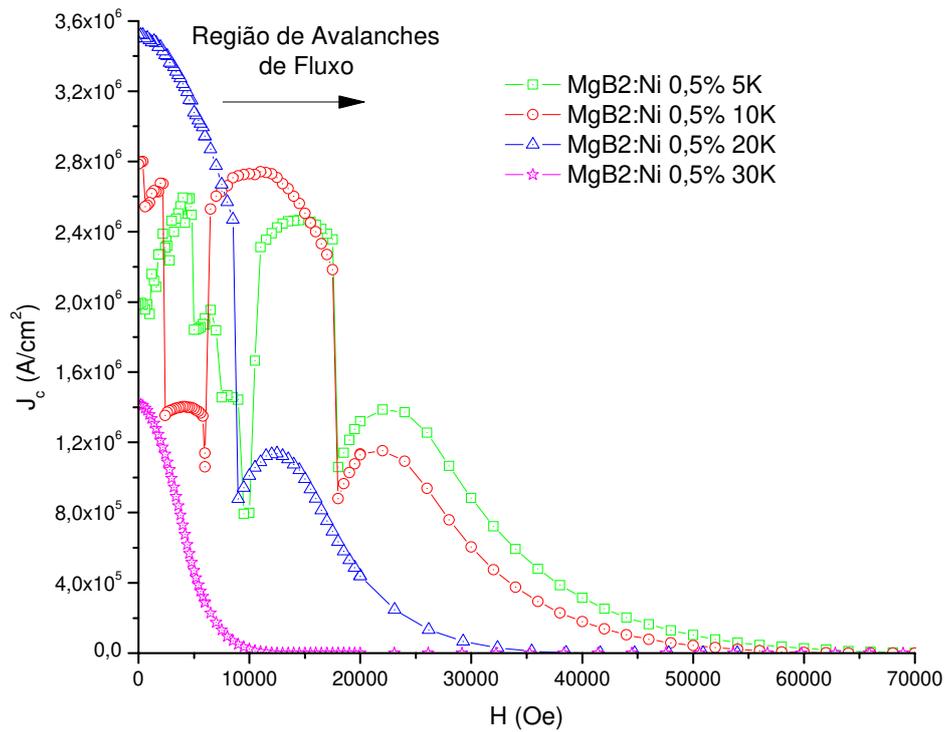


Figura 59 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para várias temperaturas na amostra de MgB₂ com adição de Ni de 0,5%.

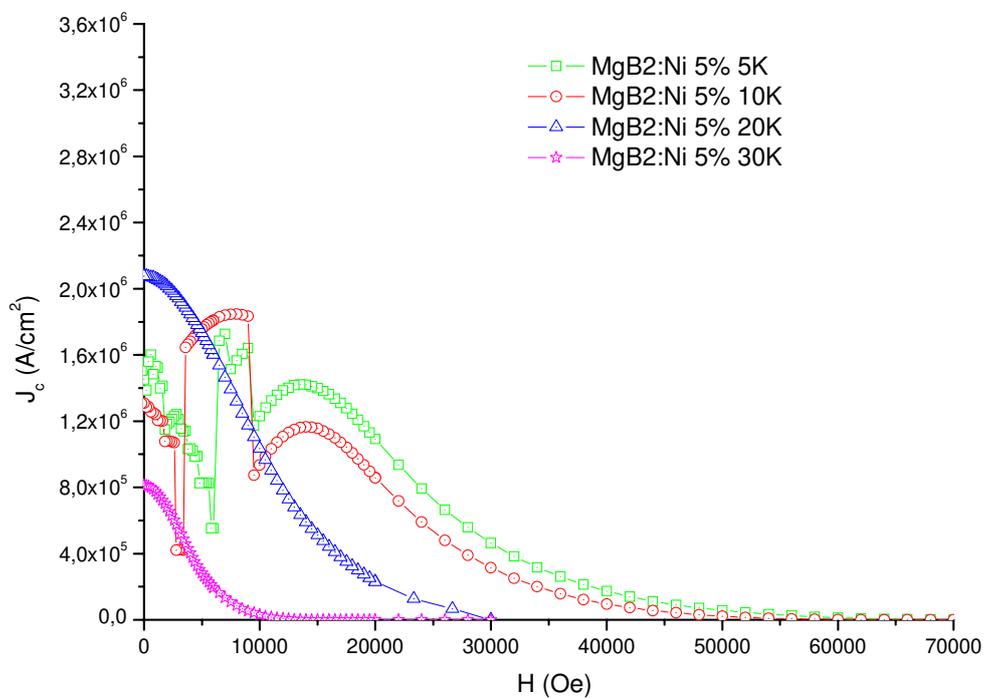


Figura 60 – Densidade de Corrente Crítica versus Campo Magnético Aplicado para várias temperaturas na amostra de MgB₂ com adição de Ni de 5%.

Através da análise comparativa dos resultados obtidos, conclui-se, que a amostra com adição de 0,5 % de Ni foi a que forneceu valores mais elevados de J_c para todas as faixas de temperatura estudadas. Porém na realidade os resultados deste estudo indicaram valores mais elevados de J_c para a amostra com 3% de Ni, destoando da tendência observada nas outras amostras. Acredita-se que no processamento/sinterização desta amostra tenha ocorrido algo distinto das demais, pois sua densidade atingiu o valor de $1,2726 \text{ g/cm}^3$, que é 11% superior ao valor médio adotado ($\rho = 1,1441 \text{ g/cm}^3$). Isto certamente contribuiu para uma melhor conectividade entre os grãos da amostra de 3% Ni, com um conseqüente aumento “anômalo” de J_c . De acordo com estudo publicado [5.5], a diferença observada na densidade de massa ocorre devido a mudanças na temperatura durante o processo de sinterização do MgB_2 . As baixas temperaturas ($T < 750 \text{ }^\circ\text{C}$) causam o favorecimento na formação de poros na amostra, o que, conseqüentemente causa a diminuição da densidade de massa. Apesar das variações nas densidades de massa obtidas, os valores ainda estão cerca de 45% menores que o valor teórico que é de $\rho_{\text{teórico}} = 2,55 \text{ g/cm}^3$. [5.5]

Cabe notar que os valores de J_c obtidos são superiores àqueles obtidos com adição de nanopartículas de TiO_2 [5.2], porém são inferiores aos melhores resultados conhecidos na literatura para adição de nanopartículas de SiC [5.6]. Por exemplo, para a amostra de $\text{MgB}_2\text{:Ni } 0,5\%$, medida em $T = 5 \text{ K}$ e $H = 6 \text{ T}$, encontrou-se $J_{c, \text{Ni}} (5 \text{ K}, 6 \text{ T}) \cong 2,6 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$, enquanto $J_{c, \text{TiO}_2} (5 \text{ K}, 6 \text{ T}) \cong 4 \cdot 10^3 \text{ A/cm}^2$ e $J_{c, \text{SiC}} (4,2 \text{ K}, 6 \text{ T}) \cong 10^5 \text{ A/cm}^2$ para os melhores resultados com adição de TiO_2 e SiC , respectivamente. O resultado obtido com a adição das nanopartículas de Ni é seis vezes maior que na adição de nanopartículas de TiO_2 , contudo ainda é quatro vezes menor que o SiC .

Considerando um campo magnético menor, de $H = 2 \text{ T}$, ainda para a temperatura de 5 K , encontrou-se $J_{c, \text{Ni}} (5 \text{ K}, 2 \text{ T}) \cong 1,3 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$, enquanto $J_{c, \text{TiO}_2} (5 \text{ K}, 2 \text{ T}) \cong 10^5 \text{ A/cm}^2$. Para campos magnéticos $H = 2 \text{ T}$, porém para temperatura de $T = 10 \text{ K}$, encontrou-se $J_{c, \text{Ni}} (10 \text{ K}, 2 \text{ T}) \cong 1 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$, enquanto $J_{c, \text{TiO}_2} (10 \text{ K}, 2 \text{ T}) \cong 2,5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$. E para uma temperatura de $T = 20 \text{ K}$, encontrou-se $J_{c, \text{Ni}} (20 \text{ K}, 2 \text{ T}) \cong 5 \cdot 10^5 \text{ A/cm}^2$, enquanto $J_{c, \text{TiO}_2} (20 \text{ K}, 2 \text{ T}) \cong 10^5 \text{ A/cm}^2$. Novamente, o resultado obtido na adição do Ni foi superior, em uma ordem de grandeza, ao do TiO_2 , para as temperaturas de 5 e 10 K . No

caso de uma temperatura maior ($T = 20$ K), essa diferença caiu de uma ordem de grandeza para cerca de 4 vezes. Contudo, o Ni continuou tendo valores de J_c superiores ao TiO_2 .

Para a determinação da temperatura crítica (T_c), das amostras foi utilizado o método de extrapolação da reta vertical (transição) até a linha horizontal superior (estado normal), o ponto onde ocorre o cruzamento das retas é a T_c .

Através da análise das Figura 61 e Figura 62, verifica-se observar que a amostra pura é a que apresenta a mais alta temperatura crítica e isso já era esperado, pois o material está intacto. Nota-se que a matriz do MgB_2 é razoavelmente pura, pois apresenta uma temperatura crítica de 37,9 K, valor bem próximo do tipicamente encontrado para o MgB_2 bem puro, que é de 39 K. ^[5.7]

Conclui-se que o Ni penetra na matriz de MgB_2 apenas como uma solução sólida, sem causar um decréscimo relevante em T_c . Ver Figura 63. Caso o Ni deixa-se de ser uma solução sólida ocorreria a formação de outros compostos ou ligas, causando decréscimos da ordem de dezenas de kelvins na T_c . Observa-se que aumentando a adição de Ni, ocorre uma pequena diminuição da T_c , que cai de 37,9 K até um valor mínimo de 36,9 K para Ni 2%, assumindo um regime constante em torno de 37,1 K para porcentagens mais elevadas de Ni.

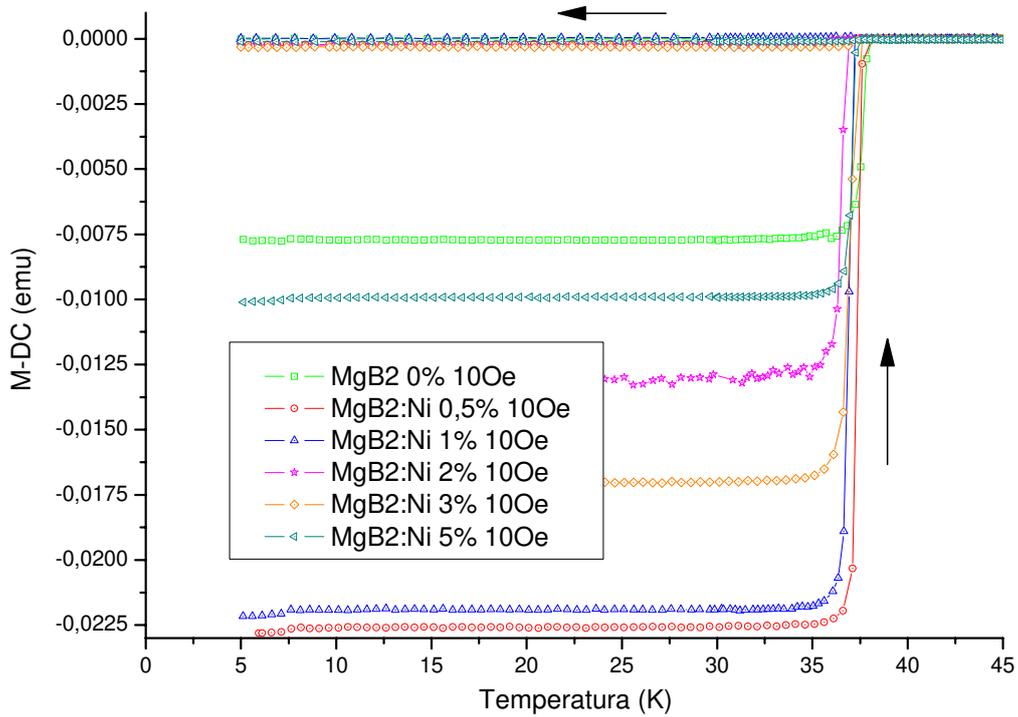


Figura 61 – Momento Magnético DC versus Temperatura para um campo magnético aplicado de 10 Oe.

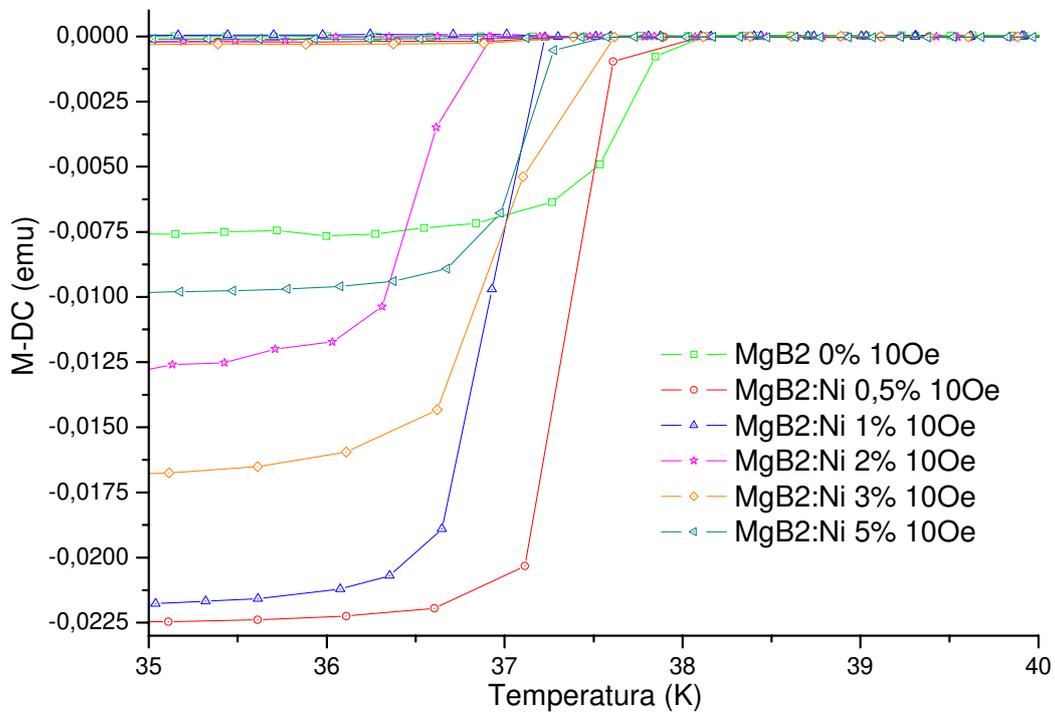


Figura 62 – Ampliação da região de transição.

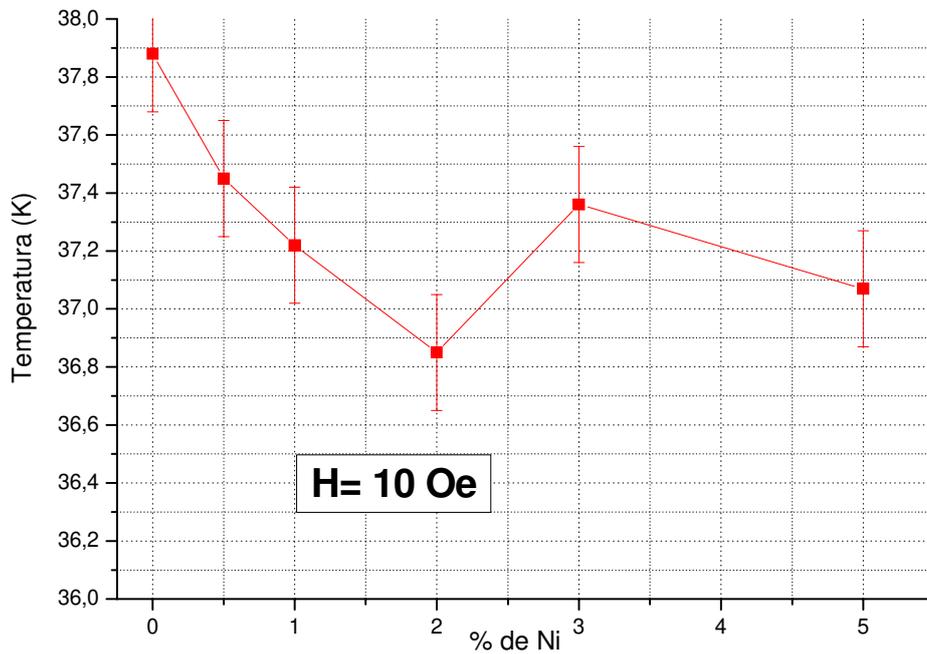


Figura 63 – Temperatura Crítica versus Porcentagem de Ni.

Nota-se a influência do campo magnético na temperatura de transição quando comparadas as Figura 61, Figura 64 e 65. Vê-se que ao aumentar a intensidade do campo magnético aplicado, ocorre uma redução da temperatura de transição. Também observa-se um alargamento da região de transição devido à penetração gradual do fluxo magnético no interior da amostra.

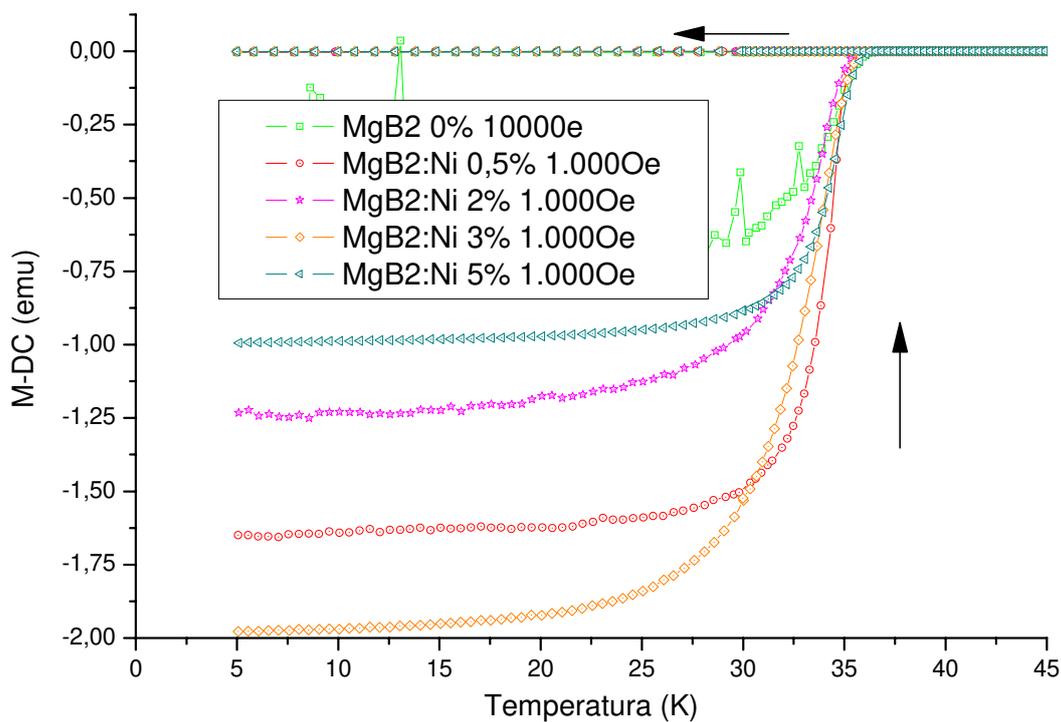


Figura 64 – Momento Magnético DC versus Temperatura para um campo magnético aplicado de 1.000 Oe.

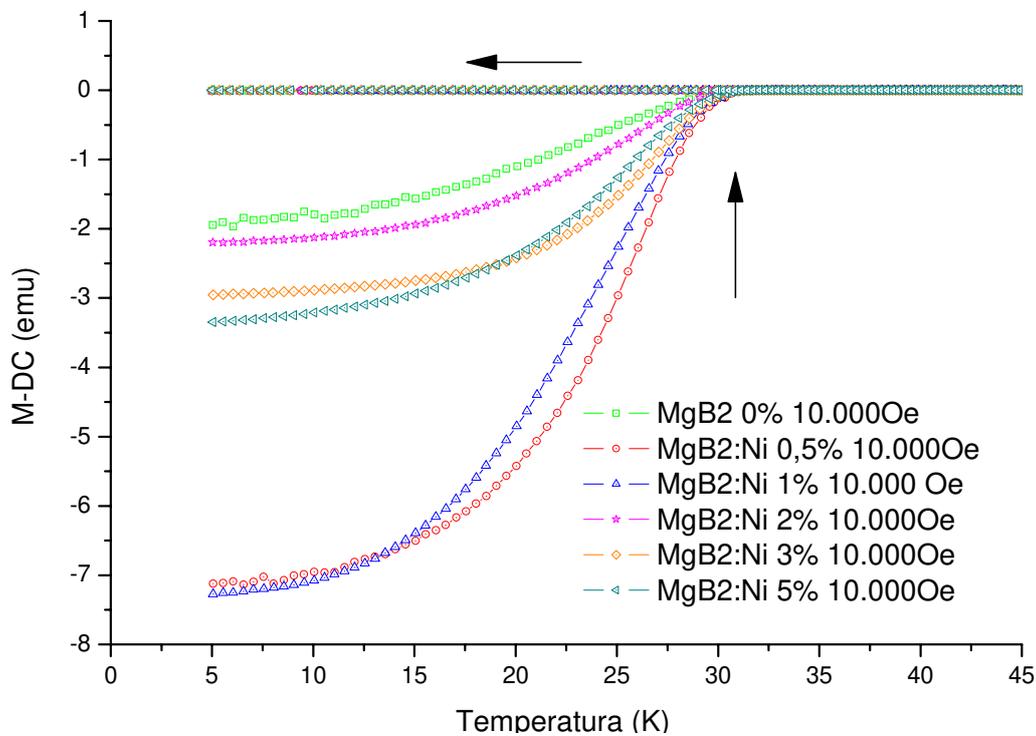


Figura 65 – Momento Magnético DC versus Temperatura para um campo magnético aplicado de 10.000 Oe.

5.5. Referências

- [5.1] Difrátograma, Ficha catalográfica número 27743, extraída da base de dados da CAPES para o MgB_2 .
- [5.2] H. Kishan, V. P. S. Awana, T. M. de Oliveira, Sher Alam, M. Saito, O. F. de Lima “*Superconductivity of nano-TiO₂-added MgB₂*”, *Physica C*, **458**, (2007).
- [5.3] I. P. Allecchi, V. Braccini, E. Galleani d’Aglia, M. Monni, A. S. Siri, P. Manfrinetti, A. Palenzona, M. Putti, “*Multiband magnetotransport in the normal state of MgB₂*” *Physical Review B*, **71**, 104519 (2005)
- [5.4] C. P. Bean, “*Magnetization of High-Field Superconductors*”, *Rev. Mod. Phys.* 36, pp. 31, (1964).
- [5.5] C. F. Liu, G. Yan, S. J. Du, W. Xi, Y. Feng, P. X. Zhang, X. Z. Wu e L. Zhou, “*Effect of heat-treatment temperatures on density and porosity in MgB₂ superconductor*”, *Physica C*, **386**, (2003).
- [5.6] S. X. Dou, O. Shcherbakova, W. K. Yeoh, J. H. Kim, S. Soltanian, X. L. Wang, C. Senatore, R. Flukiger, M. Dhalle, O. Husnjak e E. Babic, “*Mechanism of Enhancement in Electromagnetic Properties of MgB₂ by Nano SiC Doping*” *Physical Review Letters*, **98**, 097002 (2007).
- [5.7] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani e J. Akimitsu, *Nature* 410, 63 (2001).

Capítulo 6 - Conclusão

Neste trabalho, foram analisados o estado supercondutor e o comportamento cristalográfico do MgB_2 que sofreu adição de nanopartículas de níquel.

Através da técnica de difração de raios-X, observou-se que a amostra de MgB_2 apresentou um padrão muito semelhante ao MgB_2 com alta pureza relatado nas cartas de difração publicadas. A temperatura crítica reportada para o composto MgB_2 bem puro é de 39 K, já para o composto estudado foi de 37,9 K, indicando a sua qualidade. Verificou-se que o níquel não causou uma degradação significativa da matriz do MgB_2 , pois penetrou na estrutura como uma solução sólida.

Pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, verifica-se que o tamanho médio dos grãos de MgB_2 é da ordem de 5 μm , condizente com os apresentados na literatura. A existência de sítios magnéticos bem definidos é, provavelmente, a principal razão para que os melhores resultados no aprisionamento dos vórtices de Abrikosov tenham ocorrido justamente para esta amostra.

Também foi constatada a ocorrência de grande porosidade em todas as amostras. O cálculo direto da densidade por pesagem e determinação do volume forneceu um valor médio $\rho = 1,1441 \text{ g/cm}^3$, bem inferior ao valor teórico $\rho_{\text{teórico}} = 2,55 \text{ g/cm}^3$. Isso se deve ao tratamento térmico das amostras, e uma possível solução para isto seria sinterizar as amostras por um processo de autoclave.

Através das técnicas de microscopia de força atômica somada à microscopia de força magnética, visualizou-se os domínios magnéticos presentes nas amostras. A amostra com 0,5% de níquel foi a que apresentou sítios magnéticos, causados pelo níquel, mais marcantes que as outras amostras. Nas amostras de 2% e 5% notou-se uma homogeneidade do níquel.

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que a adição das nanopartículas de níquel causa um aprisionamento mais forte das linhas de fluxo magnético, como desejado. Este aprisionamento acarretou em um significativo aumento da densidade de corrente crítica (J_c), principalmente para a amostra com 0,5% de níquel, desconsiderando a amostra com 3% Ni, cuja densidade ($1,2726 \text{ g/cm}^3$) foi maior que as demais provavelmente devido a uma diferença na preparação/sinterização.

Os resultados também indicaram que a adição do níquel produziu valores inferiores aos obtidos com a adição de carbeto de silício, que são os melhores conhecidos da literatura, com valores de J_c cerca de 4 vezes maiores que os obtidos. Contudo, os resultados deste estudo foram superiores aos obtidos com a adição de dióxido de titânio, pois apresentaram valores de J_c cerca de seis vezes maiores. Considerando os valores superiores de J_c observados para a amostra “anômala”, com 3%, supõe-se que, preparando-se amostras mais densas de $\text{MgB}_2\text{-Ni}$, obter-se-ão, certamente, valores mais elevados para J_c para todas as composições.

O níquel não foi incorporado de forma significativa na matriz do MgB_2 , o que não acarretou em uma forte redução da temperatura crítica. Por exemplo, a pequena fração de níquel dissolvido na matriz do MgB_2 causou apenas uma redução de 0,3 K na temperatura crítica, comparando-se a amostra de MgB_2 puro ($T_c = 37,9 \text{ K}$) com a de 0,5% de níquel ($T_c = 37,6 \text{ K}$).

6.1. Trabalhos Futuros

Futuramente, podem ser realizados estudos na mesma linha de pesquisa, preparando-se, por exemplo, amostras com maior densidade de massa, que provavelmente produzirão maiores densidades de corrente crítica.

Materiais com propriedades ferromagnéticas mais fortes, tais como nanopartículas de Fe ou Fe_3O_4 poderiam também ser utilizadas. Possivelmente, isto favoreceria um desempenho superior ao das nanopartículas de Ni para o aprisionamento dos vórtices de Abrikosov e, conseqüentemente, um aumento de J_c .

Outro aspecto interessante, que não foi analisado com profundidade neste trabalho, é o da intensa ocorrência de avalanches de fluxo (“flux jumps”). Observou-se que estas instabilidades termomagnéticas são mais freqüentes na região de baixos campos ($H \leq$

1 T) e baixas temperaturas ($T < 30$ K). Nestas condições, são favorecidas a criação e a manutenção de grandes pacotes de vórtices fora do equilíbrio termodinâmico e, portanto, instáveis. Seria desejável que num estudo futuro fosse realizada uma análise quantitativa das avalanches de vórtices, baseada em recentes modelos teóricos e levando-se em conta as propriedades singulares do supercondutor MgB_2 .

TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTAÇÕES

- Kleber Betini Vieira, Edson Moschim, O. F. de Lima. Propriedades Supercondutoras do MgB_2 contendo nanopartículas magnéticas, 2007. (Apresentação de Trabalho/Seminário). Prêmio de Inovação e Tecnologia – FEM/UNICAMP.
- Kleber Betini Vieira, Edson Moschim, O. F. de Lima. Aprisionamento dos Vórtices de Abrikosov no MgB_2 através da adição de nanopartículas de Ni, 2007. (Apresentação de Trabalho/Congresso). Congresso Novos Pesquisadores – IFGW/UNICAMP.
- Kleber Betini Vieira, Edson Moschim, O. F. de Lima. Propriedades Aprisionamento de vórtices no MgB_2 com adição de nanopartículas de Ni, 2008. (Apresentação de Trabalho/Poster). XXXI – Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada.