

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

André Brauner

Estudo das propriedades supercondutoras da fase T_2 no sistema Nb-Si-B

Lorena – SP
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ANDRÉ BRAUNER

Estudo das propriedades supercondutoras da fase T_2 no sistema Nb-Si-B

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na Área de concentração: Supercondutividade Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado

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

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Brauner, André

Estudo das propriedades supercondutoras da fase T_2 no sistema Nb-Si-B. / André Brauner; orientador Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado. --Lorena, 2010.

64 f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Supercondutividade Aplicada) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Supercondutividade 2. Estrutura lamelar 3. Intersticial 4. Fase T_2 no sistema Nb-Si-B. I. Título

CDU 538.945

À minha mãe pelo amor incondicional e pela constante ajuda e orientação, sempre presente em meu coração.

AGRADECIMENTOS

A meu pai Edison Brauner, e a minha mãe Maria José Andrioli Brauner pela dedicação, paciência e compreensão.

A minha noiva e amiga Jocilene Frascá que foi muito paciente nos momentos mais difíceis e por seu incentivo e dedicação.

Aos meus irmãos e amigos Yuri Brauner e Érika Brauner pelo incentivo dado em todos os momentos.

Aos meus sobrinhos Maria Eduarda, Maria Fernanda, Mariana, Enzo, Isabela e Nicolas pelo momento de descontração.

A Capes pela concessão da bolsa de Mestrado, à CPFL e à FAPESP pelo apoio financeiro na realização do projeto.

Ao Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado pela paciência, confiança, amizade e orientação ao longo do trabalho.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Baldan pelo suporte durante a realização dessa dissertação.

Ao amigo Dr. Ausdiniz Danilo Bortolozzo pelo apoio durante esses anos.

Aos profissionais e professores do DEMAR – EEL/USP, em especial ao Técnico Sr. Geraldo do Prado, pelo auxílio na parte experimental do trabalho; ao Dr. Carlos Ângelo Nunes, ao Dr. Gilberto Carvalho Coelho pelas discussões e contribuições científicas no decorrer do trabalho.

Ao Prof. Dr. Zachary Fisk da Universidade da Califórnia – Irvine, pela colaboração na realização de medidas de capacidade calorífica a baixas temperaturas.

A todos os Professores do curso de pós-graduação pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR – EEL/USP) pelo suporte que tornou este trabalho possível.

*“Existem apenas duas maneiras de ver a vida.
Uma é pensar que não existem milagres, e a
outra é que tudo é um milagre.”*

Albert Einstein.

RESUMO

BRAUNER, A. **Estudo das propriedades supercondutoras da fase T₂ no sistema Nb-Si-B.** 2010. 64p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, Brasil, 2010.

Este trabalho tem como objetivo o estudo da influência do boro na fase $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ (Fase T₂) a baixas temperaturas analisando suas propriedades elétricas e magnéticas. Para o estudo deste tema as amostras foram preparadas, seguindo a estequiometria $\text{Nb}_5\text{Si}_{3-x}\text{B}_x$, via metalurgia do pó e também por fusão a arco, com x dentro do intervalo limitado por $0 \leq X \leq 1,0$. Estas amostras foram analisadas através de difratometria de raios x, microscopia eletrônica de varredura, magnetização, transporte elétrico e medidas calorimétricas em baixa temperatura. As medidas das propriedades elétricas e magnéticas destas fases mostram que a substituição de boro por silício induz supercondutividade na fase T₂. O caráter volumétrico da transição supercondutora é confirmado pela medida de capacidade calorífica. Assim, este trabalho é o primeiro a mostrar uma nova família de materiais supercondutores que cristalizam na estrutura protótipo Cr₅B₃.

Palavras-chave: Supercondutividade, Estrutura lamelar, Intersticial, Fase T₂ no sistema Nb-Si-B.

ABSTRACT

BRAUNER, A. **Study of superconducting properties of the T₂ phase in the system Nb-Si-B.** 2010. 64p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena-SP, Brazil, 2010.

This work to study the influence of boron during low temperature $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ (T₂ phase) analyzing their electrical and magnetic properties. For the study of this subject the samples were prepared, following the stoichiometry $\text{Nb}_5\text{Si}_{3-x}\text{B}_x$ via powder metallurgy and also by arc melting process, with x within the range limited by $0 \leq x \leq 1.0$. These samples were analyzed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, magnetization, electrical transport and calorimetric measurements of low temperature. Measurements of electrical and magnetic properties of these phases show that the substitution of boron by silicon induces superconductivity at the T₂ phase. The bulk nature of superconducting transition is confirmed by heat capacity measurement. This study is the first to show a new family of superconducting materials that crystallize in the Cr₅B₃ prototype structure.

Keywords: Superconductivity, Lamellar structure, new superconducting material, interstitial and T₂ phase in the system Nb-Si-B.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de fases binário do sistema Nb-Si.....	20
Figura 2. Estrutura cristalina da fase binária $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$, revelando uma seqüência de planos repetitivos de NbSi-Nb-Si-Nb-NbSi.....	21
Figura 3. Estrutura cristalina da fase MgB_2 , apresentando uma estrutura lamelar.....	22
Figura 4. Diagrama de fases ternário do sistema Nb-Si-B.....	23
Figura 5. Estrutura cristalina da fase T_2 (Nb_5SiB_2), apresentando uma estrutura lamelar a exemplo da fase binária $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$	24
Figura 6. Representação da estrutura do grafite intercalado com K, mostrando os átomos de K entre os planos de grafeno do grafite.....	27
Figura 7. Foto do forno a arco, onde se pode observar, na parte interna do forno, o componente responsável pela fusão a arco.....	30
Figura 8. Foto do forno Bipolar, onde se pode observar além do forno, a fonte de corrente elétrica à direita do forno.....	31
Figura 9. Representação esquemática da montagem da amostra para a medida de calor específico.....	34
Figura 10. Difratomia de raios x da amostra de composição Nb_5Si_3	36
Figura 11. Comportamento da resistividade em função da temperatura no intervalo de 4 a 70 K, para liga $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$	37
Figura 12. Difratograma da amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,6}\text{B}_{0,4}$ fundida, onde observar-se que todos os picos podem ser indexados tanto a fase T_2 , como a fase $D8_8$	38
Figura 13. Comportamento da resistência em função da temperatura para liga de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,6}\text{B}_{0,4}$	39
Figura 14. Difratograma da amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,2}\text{B}_{0,8}$ fundida, mostrando que os picos podem ser indexados como pertencentes tanto à fase T_2 como a fase $D8_8$	40
Figura 15. Comportamento de resistência em função da temperatura para liga de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,2}\text{B}_{0,8}$	40
Figura 16. Difratograma da amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{1,8}\text{B}_{1,2}$ fundida, mostrando que todos os picos podem ser indexados como pertencentes tanto a fase T_2 como a fase $D8_8$..	41

Figura 17. Comportamento da resistência em função da temperatura para liga $Nb_5Si_{1,8}B_{1,2}$	42
Figura 18. Difratoograma da amostra de composição $Nb_5Si_{2,4}B_{0,6}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase T_2	43
Figura 19. Comportamento da resistividade em função da temperatura para liga de composição $Nb_5Si_{2,4}B_{0,6}$	44
Figura 20. Imagem feita pelo microscópio eletrônico de varredura da liga $Nb_5Si_{2,4}B_{0,6}$	45
Figura 21. Comportamento da resistividade em função da temperatura com a presença de um campo magnético variando de 0 a 2,0T.....	46
Figura 22. Difratoograma da amostra de composição $Nb_5Si_{2,6}B_{0,4}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados a fase tetragonal T_2	47
Figura 23. Comportamento da resistividade em função da temperatura para liga $Nb_5Si_{2,2}B_{0,8}$	48
Figura 24. Difratoograma da amostra de composição $Nb_5Si_{2,2}B_{0,8}$, mostrando um material monofásico do ponto de vista cristalográfico.....	48
Figura 25. Comportamento da resistividade em função da temperatura para a liga de composição $Nb_5Si_{2,2}B_{0,8}$	49
Figura 26. Difratoograma das amostras analisadas, mostrando a alteração de posições dos picos da fase tetragonal T_2	51
Figura 27 (a). Resultado do refinamento do parâmetro de rede na direção do eixo “a” em função do teor de Boro.....	52
Figura 27 (b). Resultado do refinamento do parâmetro de rede na direção do eixo “c” em função do teor de Boro.....	52
Figura 28. Comportamento da resistividade em função da temperatura, mostrando os diferentes valores da temperatura crítica de cada amostra.....	53
Figura 29. Dependência da temperatura crítica supercondutora com a valência medida entre Si e B no composto $Nb_5Si_{3-x}B_x$	54
Figura 30. Comportamento da resistividade em função da temperatura para liga de composição $Nb_5Si_{2,4}B_{0,6}$	55
Figura 31. Comportamento da resistividade em função da temperatura com a aplicação de um campo magnético para liga $Nb_5Si_{2,4}B_{0,6}$	56
Figura 32. Dependência do campo magnético com a temperatura reduzida. A linha vermelha representa o ajuste feito através da equação 1.....	56

Figura 33. Magnetização em função da temperatura para os regimes ZFC e FC. A temperatura crítica supercondutora é essencialmente a mesma verificada na medida resistiva..... 58

Figura 34. C_p/T versus T^2 a campo magnético zero e 1.0 T. O inserto mostra detalhes da transição supercondutora. A temperatura crítica é consistente com as outras medidas feitas nesta amostra..... 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Coeficiente de expansão térmica α_a da fase T_2 nas ligas de Nb-Si-B em função da temperatura..... 25

Tabela 2 - Coeficiente de expansão térmica α_c da fase T_2 nas ligas de Nb-Si-B em função da temperatura..... 26

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	19
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 – SISTEMA Nb-Si.....	20
2.2 – SISTEMA Nb-Si-B.....	23
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	29
3.1 – TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	29
3.1.1 – Amostras fundidas.....	29
3.1.2 – Amostras via metalurgia do pó.....	30
3.2 – CARACTERIZAÇÃO.....	31
3.2.1 – Caracterização cristalográfica.....	31
3.2.2 – Caracterização microestrutural.....	32
3.2.3 – Caracterização das propriedades elétricas.....	32
3.2.4 – Caracterização das propriedades magnéticas.....	33
3.2.5 – Caracterização da capacidade calorífica.....	34
4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
4.1 – AMOSTRA $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$	36
4.2 – AMOSTRAS FUNDIDAS.....	37
4.2.1 – Amostras fundidas e tratadas a 1200 °C por 120 horas.....	37
4.2.2 – Amostras fundidas e tratadas a 1700 °C por 11 horas.....	43
4.3 – AMOSTRAS VIA METALURGIA DO PÓ.....	46
4.3.1 – Amostras tratadas a 1570 °C.....	46
4.3.2 – Amostras tratadas a 1700 °C por 11 horas.....	50
5 – CONCLUSÕES	61
6 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	62
REFERÊNCIAS	63

1 - INTRODUÇÃO

Na década de 1960, Nowotny e colaboradores [1] descobriram a existência de um campo bifásico no sistema Nb-Si-B, envolvendo as fases Nb_{SS} (Nb solução sólida) e a fase intermetálica Nb₅Si_{3-x}B_x, também chamada de fase T₂.

Esta nova fase foi confirmada por estudos realizados pelo grupo de diagrama de fases do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena – USP, no qual culminou numa dissertação de mestrado do aluno G. Rodrigues [2]. Neste trabalho foram determinados os coeficientes de expansão térmica para esta fase com vários teores de boro. Outros sistemas apresentam a chamada fase T₂ como, por exemplo, MR₅Si_{3-x}B_x onde MR pode ser Ta, V, Mo ou W.

Um aspecto interessante da estrutura cristalográfica desta fase (fase T₂) é o fato de estes materiais cristalizarem numa estrutura protótipo tipo Cr₅B₃. Este tipo de estrutura tem simetria tetragonal pertencente ao grupo espacial I4/mcm. Nesta configuração os átomos de Nb e Si ocupam planos específicos nesta estrutura, os quais são intercalados por planos de Nb. Isto confere a esta estrutura uma característica lamelar ou também vista como uma estrutura de camadas. Estes aspectos estruturais serão discutidos em mais detalhes no capítulo de revisão bibliográfica, onde será descrito em detalhes no sistema ternário Nb-Si-B. Considerando que a visão moderna dos novos supercondutores é concentrada em compostos de camadas, seria interessante verificar a possibilidade de existência de supercondutividade nesta fase específica (fase T₂) dentro do sistema Nb-Si-B. O aspecto lamelar desta fase é a principal motivação deste trabalho onde é explorada a possibilidade de supercondutividade, influenciada principalmente pela substituição de Si por boro na fase matriz Nb₅Si₃, na simetria tetragonal mencionada acima. Assim, mostraremos nos próximos capítulos a descoberta do primeiro supercondutor que cristaliza na estrutura protótipo Cr₅B₃. Para tanto este trabalho será dividido em revisão bibliográfica, procedimento experimental, resultados e discussões. No capítulo de resultados e discussões será destacado a supercondutividade numa família de compostos com composição Nb₅Si_{3-x}B_x, com x dentro do intervalo compreendido entre 0 e 1,0.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – SISTEMA Nb-Si.

O sistema Nb-Si apresenta quatro fases intermediárias, Nb_3Si , $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$, $\beta\text{Nb}_5\text{Si}_3$ e NbSi_2 [3]. A fase estequiométrica Nb_5Si_3 apresentada no diagrama de fases do sistema Nb-Si da figura 1 possui duas formas polimórficas, uma a baixa temperatura conhecida como $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$, também chamada de fase T_2 , isomorfa a Cr_5B_3 , e outra a alta temperatura conhecida como $\beta\text{Nb}_5\text{Si}_3$ isomorfa a W_5Si_3 , chamada de fase T_1 .

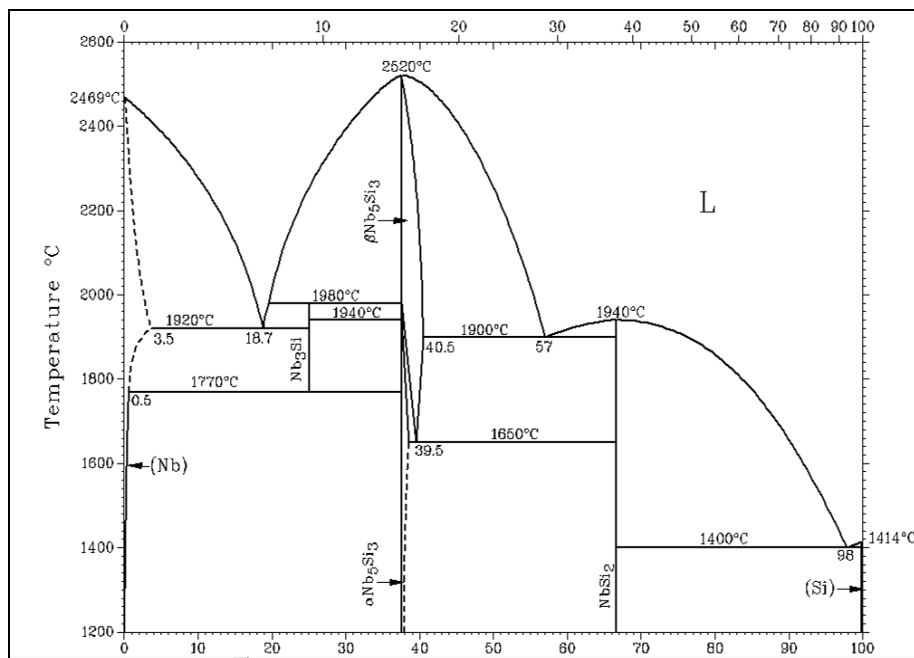


Figura 1. Diagrama de fases binário do sistema Nb-Si.

Observando a estrutura cristalina da fase binária $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ (figura 2) notamos claramente uma estrutura do tipo lamelar com planos repetitivos de NbSi-Nb-Si-Nb-NbSi. As esferas vermelhas representam os átomos de silício e as esferas verdes representam os átomos de Nióbio.

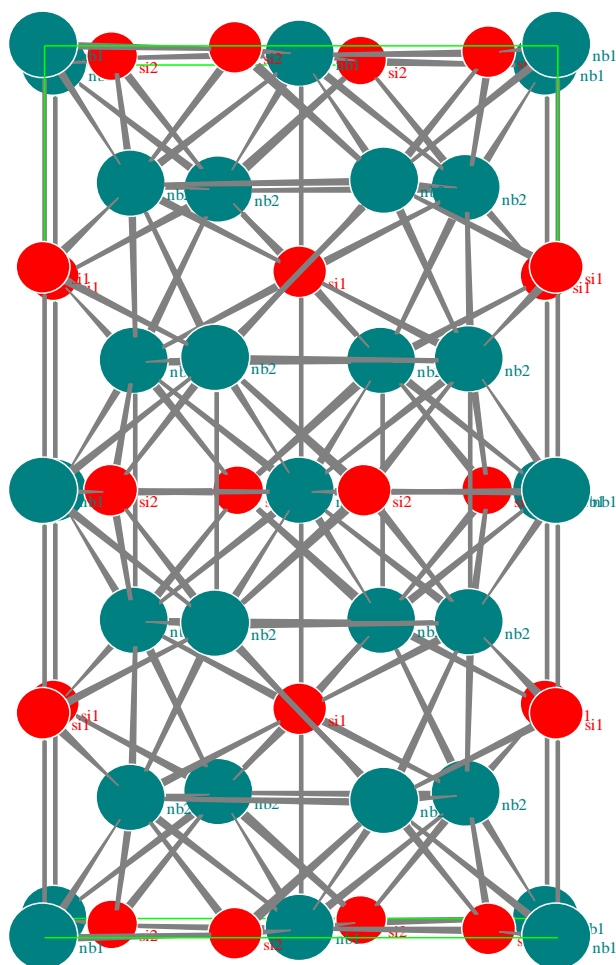


Figura 2. Estrutura cristalina da fase binária $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$, revelando uma seqüência de planos repetitivos de NbSi-Nb-Si-Nb-NbSi.

Este fato é interessante, pois lembra uma estrutura similar a de vários materiais supercondutores como, por exemplo, MgB_2 mostrado na figura 3, onde nota-se claramente uma estrutura de camadas. Esse tipo de estrutura faz com que o material apresente valores diferentes da mesma propriedade em diferentes direções cristalográficas, também chamado de anisotropia.

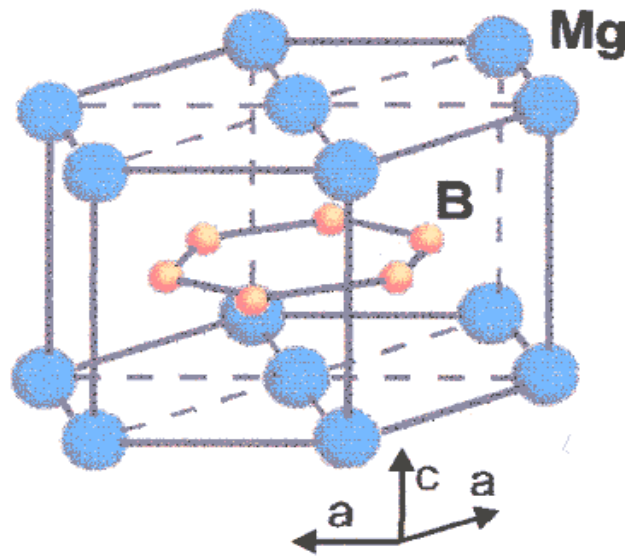


Figura 3. Estrutura cristalina da fase MgB_2 , apresentando uma estrutura lamelar.

Um estudo reportado em 1979 por J.O. Willis identificou um comportamento supercondutor na fase $\beta\text{Nb}_5\text{Si}_3$ (Fase T_1), onde se verificou a presença de uma temperatura crítica de aproximadamente 0,7 K [4]. Outro exemplo de fases supercondutoras lamelares são os compostos de estequiometria M_2AX , onde M são metais de transição dos grupos 4B e 5B, A podem ser alguns elementos dos grupos 3A e 4A, enquanto X pode ser N ou C [5]. No moderno conceito de supercondutividade, estruturas de camadas, ou lamelares, podem ser quase-bidimensionais e tem características eletrônicas que em geral, são favoráveis a este fenômeno e podem apresentar compostos com temperatura crítica supercondutora surpreendentemente alta [6]. Neste contexto, a fase T_2 é um exemplo bastante interessante de composto de camadas, pois a possibilidade de criação de novas ligações químicas em planos específicos da estrutura pode gerar comportamentos eletrônicos radicalmente diferentes do composto matriz. Como mencionado anteriormente à fase T_1 apresenta a mesma composição que a fase T_2 diferenciando a temperatura de transformação e a estrutura cristalina do material. Entretanto, apesar da semelhança composicional, somente a fase T_1 é supercondutora, como mencionado anteriormente. A seguir vamos discutir a estabilização da fase T_2 com a adição de boro nesta estrutura.

Ao ser adicionado boro na fase Nb_5Si_3 , observamos a formação de uma nova fase, chamada de D8_8 , isomorfa a Mn_5Si_3 . No sistema ternário Nb-Si-B a formação da fase T_1 é barrada, dessa forma apenas as fases T_2 e a D8_8 passam a existir.

No sistema ternário Nb-Si-B a substituição de boro por silício na fase T_2 preserva a simetria cristalográfica variando apenas seus parâmetros de rede, ou seja, o boro passa a ocupar algumas regiões que antes eram ocupadas pelo silício.

Essa substituição faz com que os parâmetros de rede tanto na direção do eixo “a” como na direção do eixo “c” diminuam sistematicamente com o aumento do teor de boro, isto ocorre, pois os átomos de boro ($r_{\text{atômico}} = 0,98 \text{ \AA}$) são menores que os átomos de silício ($r_{\text{atômico}} = 1,32 \text{ \AA}$).

Todos os estudos realizados neste sistema visam seu comportamento a altas temperaturas como é o caso da dissertação de mestrado de G. Rodrigues que determinou o coeficiente de expansão térmica da fase T_2 [18].

Ao substituir silício por boro a estrutura é mantida e a exemplo da estrutura apresentada na figura 2, notamos uma seqüência semelhante NbB-Nb-SiB-Nb-NbB, como podemos notar pela simulação representada pela figura 5.

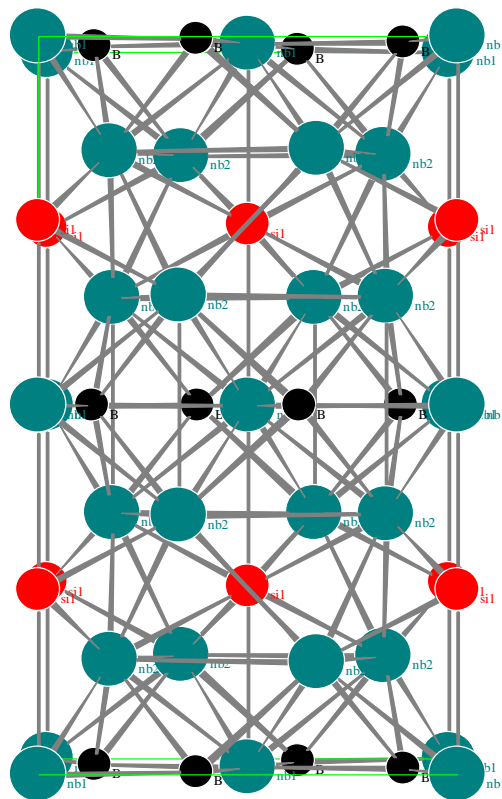


Figura 5. Estrutura cristalina da fase T_2 (Nb_5SiB_2), apresentando uma estrutura lamelar a exemplo da fase binária $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$.

O boro é um elemento pertencente ao grupo 3A da tabela periódica, enquanto o Si é um elemento pertencente ao grupo 4A. Estes elementos possuem diferentes configurações eletrônicas e de diferentes eletronegatividades. A eletronegatividade do boro é cerca de 2,0 enquanto a do Si é de cerca de 1,6. Esta grande diferença provoca ligações mais polarizadas em planos específicos, conforme representado esquematicamente na figura 5. A maior covalência da ligação química deve provocar uma radical mudança da propriedade eletrônica do material. Esta diferença deve ser quase-bidimensional e irá refletir em algumas propriedades como, por exemplo, no transporte de calor que está relacionado com a estrutura eletrônica do material. De fato, esta anisotropia no coeficiente de expansão térmica foi verificada por G. Rodrigues [18], onde foi verificado que o coeficiente de expansão térmico na direção do eixo a, para fase $T_2 \text{Nb}_5\text{Si}_{3-x}\text{B}_x$, apresenta uma maior dilatação do que a da fase $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ (fase T_2 sem boro) para temperaturas acima da temperatura ambiente. A partir de certa temperatura este comportamento se inverte, provavelmente devido à composição de boro da fase T_2 . Com relação ao eixo c, a fase T_2 apresenta coeficientes menores que os da fase $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ em todo intervalo de temperatura. Esses dados podem ser observados na tabela 1, os quais confirmam a anisotropia deste sistema.

Tabela 1 – Coeficiente de expansão térmica α_a da fase T_2 nas ligas de Nb-Si-B em função da temperatura.

Temperatura	Nb₅Si₃	Nb₅Si₂B	Nb₅Si_{1,6}B_{1,4}	Nb₅Si_{1,4}B_{1,6}	Nb₅Si_{0,9}B_{2,1}
(K)	10⁻⁶K⁻¹	10⁻⁶K⁻¹	10⁻⁶K⁻¹	10⁻⁶K⁻¹	10⁻⁶K⁻¹
300	5,0	6,5	5,8	5,8	5,2
573	5,8	6,6	6,1	6,2	5,5
873	6,6	6,7	6,5	6,6	5,9
1173	7,4	6,9	6,8	6,9	6,2
1473	8,2	7,0	7,2	7,3	6,6

Tabela 2 – Coeficiente de expansão térmica α_c da fase T_2 nas ligas de Nb-Si-B em função da temperatura.

Temperatura	Nb₅Si₃	Nb₅Si₂B	Nb₅Si_{1,6}B_{1,4}	Nb₅Si_{1,4}B_{1,6}	Nb₅Si_{0,9}B_{2,1}
(K)	10⁻⁶K⁻¹	10⁻⁶K⁻¹	10⁻⁶K⁻¹	10⁻⁶K⁻¹	10⁻⁶K⁻¹
300	7,2	4,8	5,0	4,8	4,2
573	7,5	5,4	5,4	5,0	4,3
873	7,8	6,0	5,8	5,3	4,5
1173	8,2	6,7	6,2	5,6	4,8
1473	8,5	7,3	6,5	5,8	4,9

O fato de estes materiais serem extremamente anisotrópicos quanto às suas propriedades térmicas, sugerem que estes sejam quase-bidimensionais do ponto de vista eletrônico. Isto leva-nos naturalmente a fazer comparações com outros sistemas praticamente bidimensionais tais como os supercondutores de alta temperatura crítica e os compostos supercondutores de grafite intercalados. A ocorrência de supercondutividade em compostos de grafite foi primeiramente observada por Hannay e colaboradores em 1965 [19]. A supercondutividade foi induzida em grafite com a intercalação de K, Rb e Cs. Esta intercalação é formada pela inserção de uma camada atômica ou molecular de diferentes espécies químicas entre as camadas de grafite. Esta intercalação ocorre em estruturas lamelares altamente anisotrópicas, onde a força de ligação intraplano é maior que a força de ligação interplano. A figura 6 mostra uma representação de grafite intercalada com K que exibe temperatura de transição supercondutora menor que 1 K.

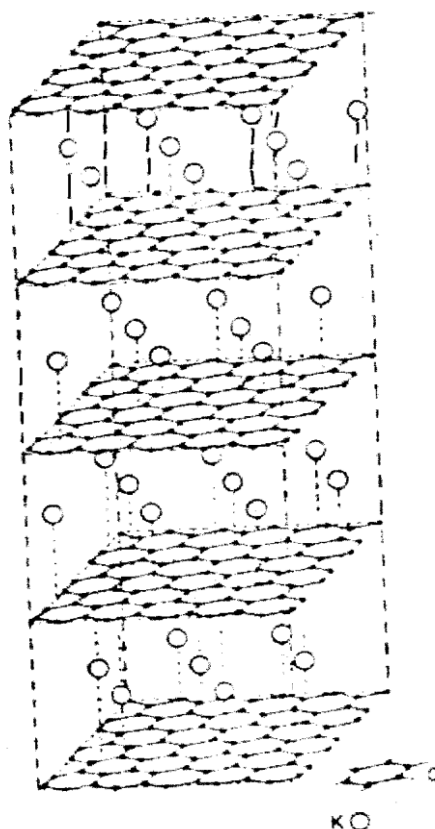


Figura 6. Representação da estrutura do grafite intercalado com K, mostrando os átomos de K entre os planos de grafeno do grafite.

Vários outros intercalantes podem ser encontrados na literatura, e o estudo destes intercalantes em grafite ainda é um campo em forte atividade na literatura [5]. Em 2003 foi descoberto que o composto $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, que consiste basicamente de camadas de CoO_2 intercaladas com íons de Na, que quando intercalados com moléculas de água exibem comportamento supercondutor com temperatura crítica de transição supercondutora próxima de 5,0 K. Outros compostos lamelares que são bidimensionais e que exibem transição supercondutora são os chamados supercondutores de alta temperatura crítica (HTS), os quais dispensam apresentação, tais como Y123 e Bi2212.

Apesar da semelhança estrutural que esta fase ($\text{Nb}_5\text{Si}_{3-x}\text{B}_x$) tem com alguns supercondutores conhecidos, como o MgB_2 e outros apresentados anteriormente, não existem resultados reportados na literatura que enfoquem a natureza eletrônica deste material. A substituição controlada de Si por B nesta estrutura representa uma oportunidade única de estudar seus efeitos nas propriedades eletrônicas do material. Dentro deste cenário promissor, este trabalho apresenta um estudo sistemático da fase $\text{Nb}_5\text{Si}_{3-x}\text{B}_x$ com x variando dentro do

intervalo compreendido entre 0 e 1,0, e sua influência na propriedade eletrônica do material. Será mostrado que a introdução de boro na fase matriz induz supercondutividade desde baixas até altas composições de boro.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os procedimentos experimentais adotados na confecção e na análise das ligas por fusão a arco e via metalurgia do pó. A escolha de duas rotas se fez necessária com o objetivo de obter materiais monofásicos de alta qualidade. Começaremos apresentando os tratamentos térmicos feitos via fusão a arco. Discutiremos depois a preparação das amostras para análises por microscopia eletrônica de varredura e medidas de difração de raios x. Finalizaremos com a caracterização de propriedades elétricas, caracterização de propriedades magnéticas e medida de capacidade calorífica em baixa temperatura.

3.1 – TRATAMENTOS TÉRMICOS.

3.1.1 - Amostras Fundidas.

Para as ligas preparadas via fusão a arco foram utilizadas chapas de nióbio (99,98% de pureza) e pedaços de silício (99,98% de pureza) e boro (99,98% de pureza) os quais foram envolvidos pela chapa de nióbio, como se fosse um envelope. Este conjunto foi pesado em uma balança analítica da marca SHIMADZU AY220 (com precisão de 0,1 mg) seguindo a relação estequiométrica $Nb_5Si_{3-x}B_x$ com x dentro do intervalo $0 \leq x \leq 1,0$. Em seguida as amostras pesadas nestas composições foram fundidas em um forno a arco com eletrodo não consumível de tungstênio, sob atmosfera de argônio, utilizando um cadinho de cobre refrigerado a água, cuja fotografia é mostrada na figura 7. Durante o processo foi utilizada uma fonte de corrente do tipo TRR 400 B-71 com capacidade de 40 a 400 A. As perdas de massas foram inferiores a 1%, de forma que as composições são baseadas nas massas dos materiais antes das fusões, ou seja, composição nominal.

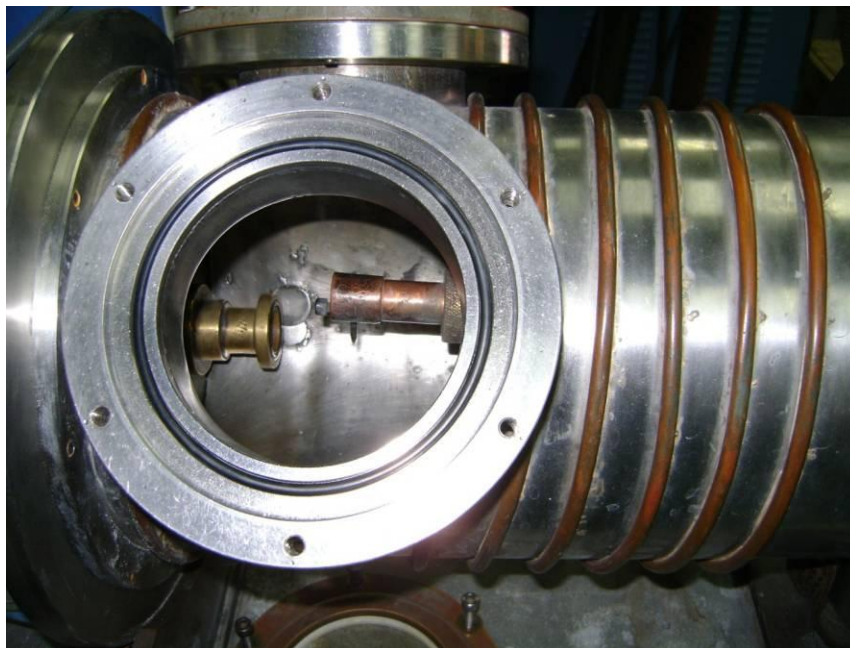


Figura 7. Foto do forno a arco, onde se pode observar, na parte interna do forno, o componente responsável pela fusão a arco.

Após o processo de fusão essas mesmas amostras foram encapsuladas em tubos de quartzo com gás argônio, esse procedimento foi realizado com o auxílio de um maçarico e de uma bomba de vácuo. Logo após, essas amostras foram tratadas em um forno Lindberg/BlueM à 1200 °C por 120 h.

Diante dos resultados obtidos foi confeccionado outro lote de amostras fundidas seguindo as mesmas condições iniciais mudando apenas o tipo de tratamento térmico. Essas novas amostras, após serem fundidas, foram tratadas em um forno bipolar de fabricação própria a 1700 °C por 11 h, mostrada na figura 8.

3.1.2 - Amostras via Metalurgia do Pó.

Outro lote de amostras foi preparado a partir da mistura de pós de alta pureza de Nb (99,98%), Si (99,98%) e B (99,98%), os quais foram pesados em uma balança analítica da marca SHIMADZU AY220 obedecendo a estequiometria $Nb_5Si_{3-x}B_x$, nas mesmas composições das amostras anteriormente preparadas para fusão à arco. Após a mistura com o auxílio de um almofariz, elas foram prensadas na forma de pastilhas, com dimensões $2 \times 2 \times 0,5 \text{ mm}^3$, sobre uma pressão de 14,7 GPa na temperatura ambiente. Em seguida uma parte foi encapsulada e tratada em um forno Lindberg/BlueM à 1200 °C por 120 horas, após esse tratamento elas foram moídas e prensadas novamente para então serem tratadas em um forno

bipolar à 1570 °C, porém o tempo de tratamento variou de 5 a 11 horas, Apenas uma liga de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,2}\text{B}_{0,8}$ foi tratada diretamente no forno bipolar à 1570 °C por 11 horas. Pelos resultados obtidos outro lote de amostras foi preparado da mesma forma que as anteriores para depois serem tratadas diretamente no forno bipolar (figura 8) a 1700 °C por 5 horas. Após este tratamento, as amostras foram moídas e prensadas novamente para serem tratadas no forno bipolar por mais seis horas, esse procedimento foi para garantir uma melhor homogeneidade das ligas obtidas.

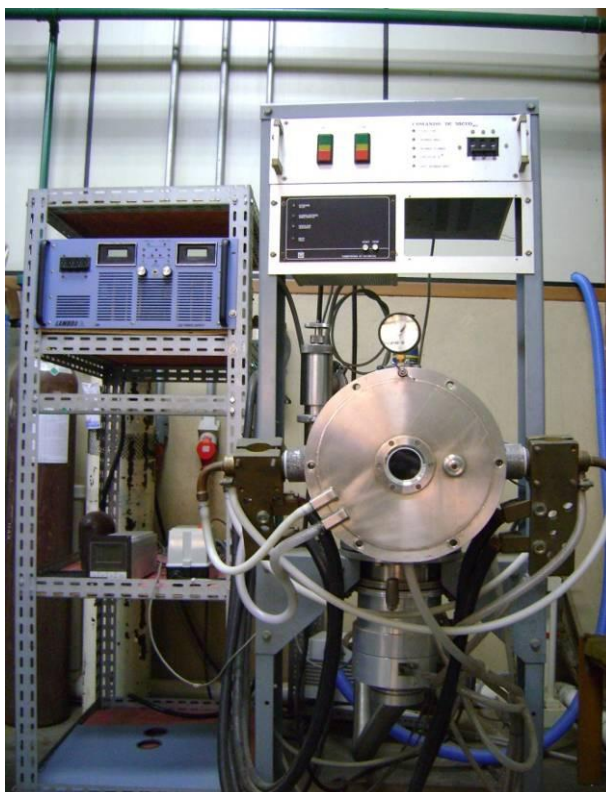


Figura 8. Foto do forno Bipolar, onde se pode observar além do forno, a fonte de corrente elétrica à direita do forno.

3.2 - CARACTERIZAÇÕES.

3.2.1 - Caracterização Cristalográfica.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios x na forma de pó, após o tratamento térmico foram retirados pedaços das amostras, moídos e passados em uma peneira de 325 mesh. Em seguida esses pós foram colocados em chapas de vidro contendo vaselina, para uma melhor fixação. O equipamento utilizado para a difração de raios x foi da marca SHIMADZU modelo XRD-6000. Neste equipamento foi utilizado o método de pó (geometria

θ -2 θ). A caracterização foi feita à temperatura ambiente e utilizou-se filtro de Ni e radiação Cu-K α . O intervalo angular medido foi entre 10 e 90°, o tempo de contagem foi 3s e o passo angular foi de 0,05°.

3.2.2 – Caracterização Microestrutural.

Para esta caracterização as amostras foram embutidas a frio em resina poliéster P1 da marca Arotec. Foram utilizados pedaços das amostras após serem tratadas, em seguida elas foram lixadas manualmente com lixas de granulometria 220, 500, 800, 1000, 2400 e 4000 e polidas com pasta de diamante diluída em água. Este procedimento foi adotado com a finalidade de verificar a morfologia dos grãos formados e a possibilidade de segregação de fases adicionais.

Após esse procedimento elas foram analisadas via microscopia eletrônica de varredura objetivando analisar as fases presentes em cada tratamento. As imagens foram obtidas via elétrons retro-espalhados em microscópios eletrônicos de varredura, marca LEO-ZEISS modelo 1450 VP com energia de aceleração variando entre 15 e 20 keV.

3.2.3 – Caracterização das Propriedades Elétricas.

Medidas da resistência elétrica em função da temperatura foram feitas pelo método convencional das quatro pontas. Quatro fios de cobre (Diâmetro de 0,5 mm) foram fixados na amostra por intermédio de tinta prata da marca Provac. Este procedimento tem como objetivo melhorar a qualidade dos contatos elétricos, ou seja, baixar a resistência elétrica, obter um contato ôhmico e uma boa rigidez mecânica. As medidas foram realizadas em um equipamento da Oxford Instruments MagLab modelo EXA-9T. Cada medida feita pelo equipamento é realizada invertendo-se a polaridade da corrente aplicada com o objetivo de eliminar o efeito da força eletromotriz oriunda dos contatos elétricos. Neste equipamento também foi verificada a dependência da magnetoresistência em função do campo magnético aplicado, dentro do intervalo de $0 \leq \mu_0 H \leq 3,5T$.

3.2.4 – Caracterização das Propriedades Magnéticas.

Medidas de susceptibilidade magnética DC foram realizadas em função da temperatura para campos magnéticos constantes para todas as amostras. Na presença de um campo magnético constante, o valor de equilíbrio do momento magnético resultante da amostra, que determina sua magnetização global, foi obtido em função da temperatura. Para algumas amostras, a partir da dependência do momento magnético com a temperatura, obteve-se a susceptibilidade magnética em emu/g, dividindo-se a curva obtida pela massa da amostra. O equipamento utilizado nas medidas de magnetização apresentadas neste trabalho é um Magnetômetro MPMS-5 (Magnetic Property Measurement System) produzido pela *Quantum Design*, que permite a realização de medidas no intervalo de temperaturas entre 1,9 e 400 K para campos magnéticos aplicados até 5 T.

Este Magnetômetro comercial funciona com um sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (Superconducting Quantum-Interference Device)). Neste equipamento o momento magnético é medido pelo método indutivo, onde se move a amostra através de espiras supercondutoras com junções Josephson. Isso causa variações do fluxo magnético através das junções, que geram uma supercorrente que é proporcional ao momento magnético. Esta supercorrente é conduzida por fios supercondutores ao sensor SQUID, que age basicamente como um conversor de corrente em tensão elétrica extremamente sensível. Com a comparação do sinal medido com o sinal de uma amostra conhecida (em geral usa-se Pd), o equipamento fornece o valor da magnetização da amostra medida. Devido à extrema sensibilidade, este equipamento é capaz de medir sinais da ordem de 10^{-6} emu. O campo magnético externo é aplicado através de uma bobina supercondutora. Essas medidas tiveram a finalidade de confirmar a transição supercondutora, além de possibilitar a estimativa do volume supercondutor e foram feitas em colaboração com o Dr. Robson Ricardo da Silva da UNICAMP. Nesta análise, o material é resfriado até a temperatura desejada e então se inicia a medida aquecendo a amostra da mesma forma que se faz para medir a resistividade (ZFC). Logo após o material apresentar o comportamento característico de um material supercondutor, este é novamente resfriado e aquecido, porém com a presença de um campo magnético (FC).

3.2.5 – Caracterização da capacidade calorífica em baixa temperatura.

Duas amostras foram escolhidas para este tipo de caracterização com o objetivo de verificar se a transição é volumétrica (*Bulk*) ou não. Além disto, é possível verificar se a densidade de estados no nível de Fermi varia com o teor de boro nas ligas estudadas. Estas medidas foram feitas num sistema chamado de PPMS-9 (Physical Property Measurement System) da *Quantum Design*. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de zero até $\mu_0 H = 9$ T com um sistema de controle de temperatura que permite medidas sobre um intervalo de 1,8 K até 350 K.

O calor específico a pressão constante é definido pela equação 1, a seguir:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right) \text{ mantendo a pressão constante (1)}$$

Onde Q é o calor fornecido ao sistema e T a temperatura. Neste sistema, a amostra é montada sobre uma plataforma localizada no centro do suporte (denominado de *puck*), com seu lado mais plano voltado para baixo, utilizando-se de uma fina camada de graxa que garante o contato térmico entre a amostra e o puck. Existem quatro contatos térmicos: dois para o banho térmico, um para o termômetro e outro para o aquecimento conforme ilustra esquematicamente a figura 9. O calor específico à pressão constante medido é obtido através de uma técnica, chamada de relaxação térmica.

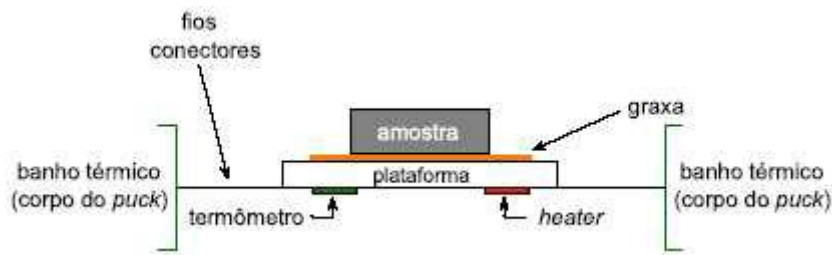


Figura 9. Representação esquemática da montagem da amostra para a medida de calor específico.

Nesta técnica o calor fornecido ou retirado da amostra é controlado, enquanto a mudança resultante da temperatura é monitorada. Durante a medida uma quantidade conhecida de calor é aplicada com uma potência constante durante um período de tempo fixo, quando então, este período de aquecimento é seguido de um período de resfriamento de mesmo valor, ou seja, de mesma duração. Neste processo a variação de temperatura segue a expressão matemática 2, dado por:

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -k_w(T - T_b) + P_{(t)} \quad (2)$$

Onde k_w é a condutividade térmica do puck, T_b é a temperatura do banho térmico e $P(t)$ é a potência aplicada. A solução matemática desta equação diferencial é uma exponencial do tipo $e^{\frac{t}{\tau}}$, onde τ representa a constante de tempo com a qual podemos obter o calor específico total, pois a constante τ é dada pela expressão 3 a seguir:

$$\tau = \frac{C_{Total}}{k_w} \quad (3)$$

Uma medida prévia é feita sem amostra, ou seja, com o puck vazio. Posteriormente esta contribuição é subtraída da medida realizada com a amostra com o objetivo de se obter o valor real do calor específico da amostra. Uma transição de segunda ordem nesta medida caracteriza um estado supercondutor e como isto é dependente do volume da amostra, podemos dizer que se tal efeito é observado, a transição supercondutora é volumétrica. Estas medidas foram realizadas na Universidade da Califórnia campus de Irvine (UCI), em colaboração com o Professor Dr. Zachary Fisk.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – AMOSTRA $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$.

A primeira amostra a ser preparada foi a $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ via metalurgia do pó, os resultados obtidos pelo difratograma de raios x são apresentados na figura 10. Podemos observar que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ de grupo espacial I4/mcm isomorfa a Cr_5B_3 .

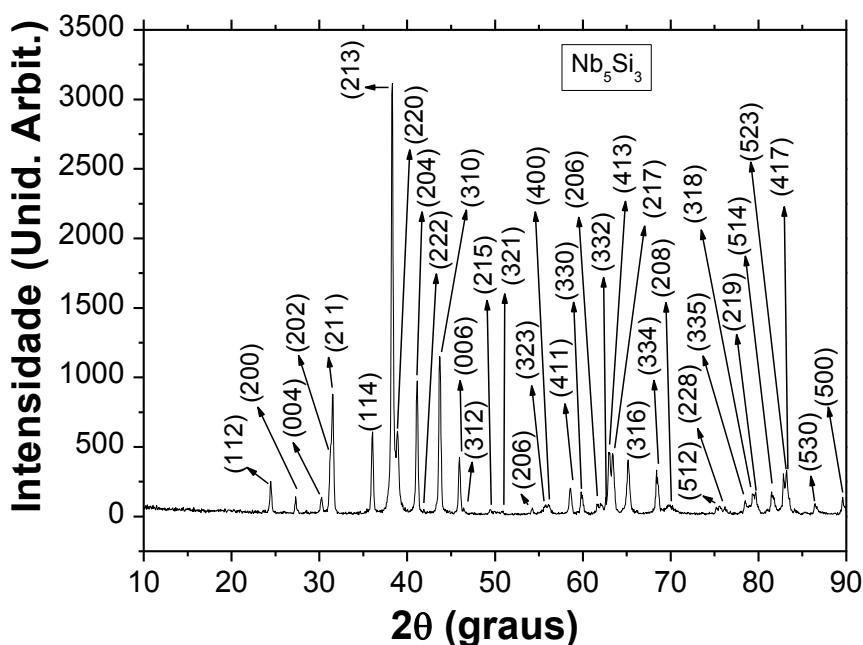


Figura 10. Difratometria de raios x da amostra de composição Nb_5Si_3 . Podemos observar que todos os picos podem ser indexados com a fase $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$.

Pelos resultados obtidos pelo difratograma foi realizado a análise da resistividade em função da temperatura para essa mesma amostra, conforme mostra a figura 11. Como podemos observar a amostra $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$ não apresenta um comportamento supercondutor no intervalo de temperatura compreendido entre 4 e 70,0 K. Este material comporta-se claramente como um metal normal dentro deste intervalo de temperatura medido sem nenhum sinal de supercondutividade que seja percolativo. Como explicado anteriormente, este resultado motivou o estudo da influência da substituição de silício por boro nas propriedades elétricas deste material.

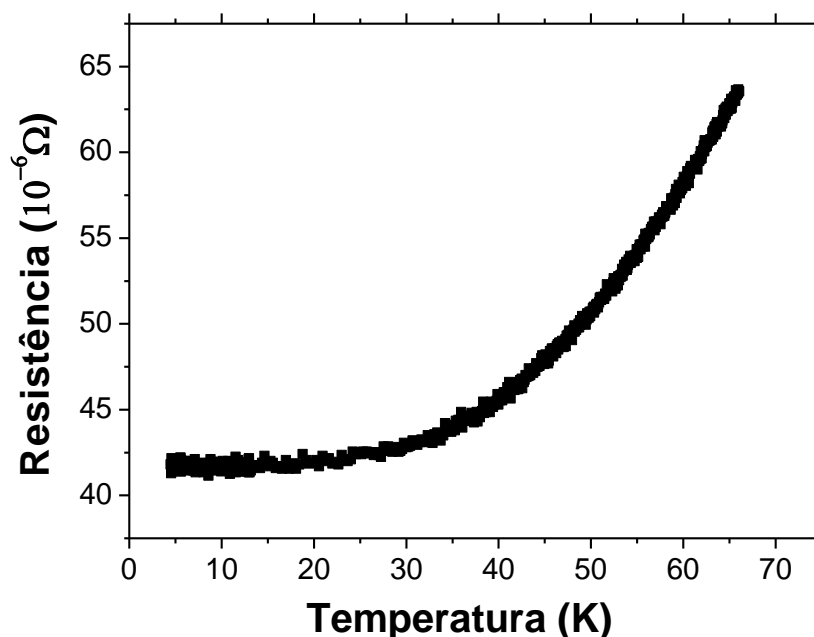


Figura 11. Comportamento da resistividade em função da temperatura no intervalo de 4 à 70 K, para liga $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$.

Por este motivo foram preparadas amostras dopadas com boro no sítio de silício deste composto. Entretanto, a dificuldade encontrada para produção de amostras monofásicas fez com que outros tipos de tratamento térmico fossem estudados. O primeiro por fusão a arco seguido de um tratamento térmico para atingir o equilíbrio termodinâmico, e uma segunda rota via metalurgia do pó. Por este motivo vamos dividir a discussão em duas etapas para as amostras fundidas e preparadas por metalurgia do pó, discussão esta, que fazemos a seguir.

4.2 – AMOSTRAS FUNDIDAS.

4.2.1 – Amostras fundidas e tratadas a $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 horas.

O primeiro lote de amostras fundidas analisadas foram tratadas à $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 120 horas após a fusão a arco. As ligas analisadas foram as $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,6}\text{B}_{0,4}$, $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,2}\text{B}_{0,8}$ e $\text{Nb}_5\text{Si}_{1,8}\text{B}_{1,2}$.

A primeira liga analisada deste lote foi a de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,6}\text{B}_{0,4}$. A figura 12 mostra o difratograma desta amostra como fundida (as cast), onde podemos observar um equilíbrio entre fases de duas simetrias cristalográficas diferentes. Uma tetragonal, foco do nosso trabalho, chamada de T_2 pertencente ao grupo espacial $I4/mcm$ cujo protótipo é Cr_5B_3 ,

e outra de simetria hexagonal, chamada de $D8_8$, pertencente ao grupo espacial $P6_3/mcm$, cujo protótipo é Mn_5Si_3 . Esta nova fase aparece quando é adicionado boro na liga em questão, o boro evita o crescimento da fase T_1 , e em seu lugar surge a fase $D8_8$.

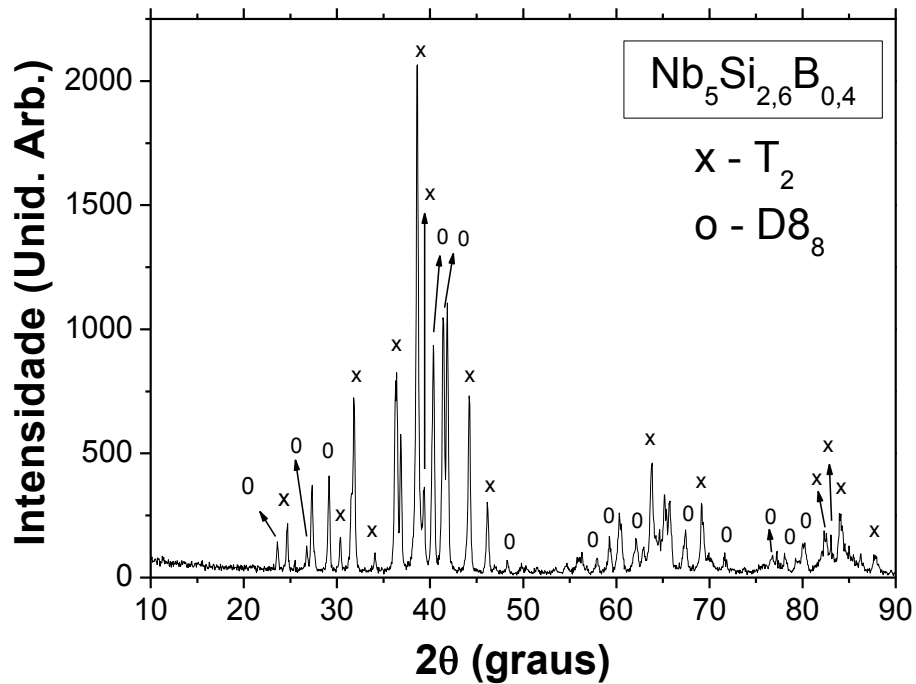


Figura 12. Difratoograma da amostra de composição $Nb_5Si_{2.6}B_{0.4}$ fundida, onde podemos observar que todos os picos podem ser indexados tanto a fase T_2 , como a fase $D8_8$.

Portanto este difratograma sugere que nestas condições de tratamento térmico não foi possível atingir a condição de equilíbrio termodinâmico. Embora esta condição desejável não tenha sido atingida, a amostra revela claramente a assinatura de um material supercondutor com temperatura crítica inicial, “onset”, próximo de 7,0 K, e com um ΔT_c próximo de 0,2 K conforme mostra a figura 13.

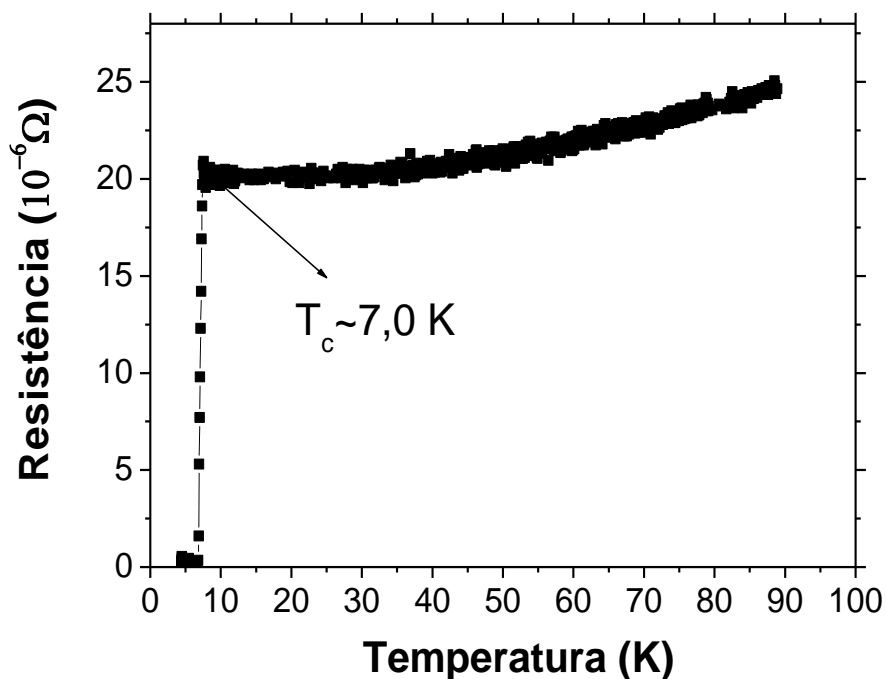


Figura 13. Comportamento da resistência em função da temperatura para liga de composição Nb₅Si_{2,6}B_{0,4} (Fundida e tratada termicamente).

Este resultado sugere que a amostra é supercondutora volumétrica, pois o sinal resistivo atinge o estado de resistência nula, estando, portanto, acima do limite percolativo.

Para a amostra de composição Nb₅Si_{2,2}B_{0,8}, a caracterização cristalográfica também apresenta um equilíbrio termodinâmico entre as duas fases que estão presentes na amostra anterior, conforme podemos observar na figura 14.

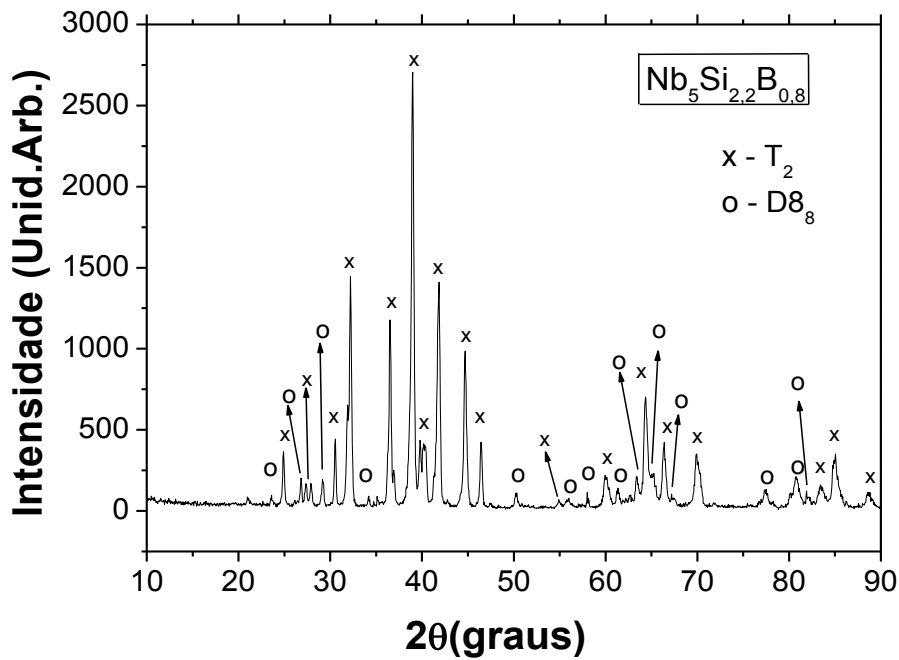


Figura 14. Difratoograma da amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2.2}\text{B}_{0.8}$ fundida, mostrando que os picos podem ser indexados como pertencentes tanto à fase T_2 como a fase $D8_8$.

A exemplo da amostra anterior, $\text{Nb}_5\text{Si}_{2.6}\text{B}_{0.4}$, esta amostra, com teor maior de boro, também exibe uma assinatura supercondutora com temperatura crítica inicial próxima de 9,0 K, como mostrado na figura 15.

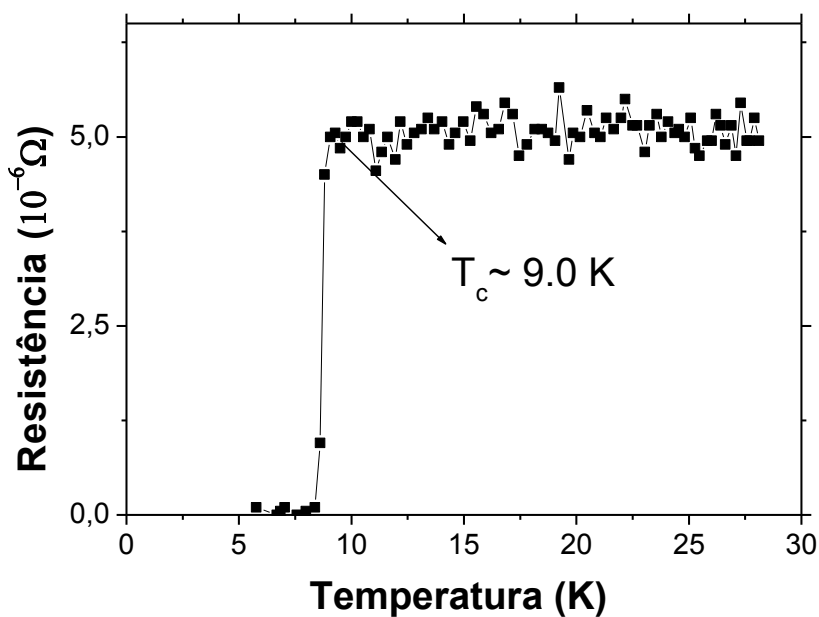


Figura 15. Comportamento de resistência em função da temperatura para liga de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2.2}\text{B}_{0.8}$ (Fundida e tratada termicamente).

A ultima amostra a ser sintetizada via fusão a arco foi a de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{1,8}\text{B}_{1,2}$, e como ocorrido nas outras amostra, esta também apresentou um equilíbrio entre as fases tetragonal, T_2 , e a hexagonal, $D8_8$, como podemos observar na figura 16.

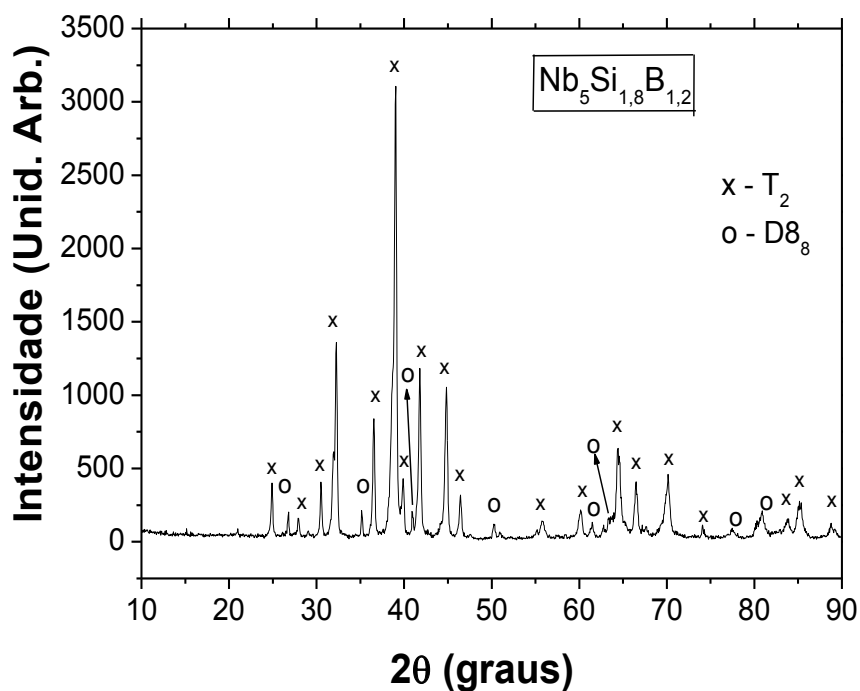


Figura 16. Difratograma da amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{1,8}\text{B}_{1,2}$ fundida, mostrando que todos os picos podem ser indexados como pertencentes tanto a fase T_2 como a fase $D8_8$.

E como nas outras amostras, esta também exibe uma assinatura clara de transição supercondutora, com uma temperatura crítica inicial próxima de 8,6 K, como podemos observar na figura 17.

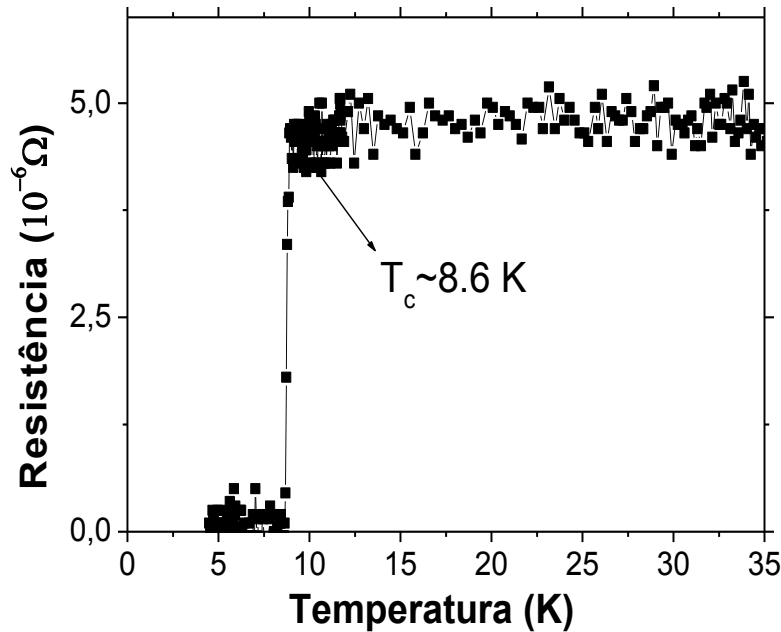


Figura 17. Comportamento da resistência em função da temperatura para liga Nb₅Si_{1,8}B_{1,2} (Fundida e tratada termicamente).

Este conjunto de resultados sugere que pela rota de fusão a arco o controle estequiométrico correto para se atingir um campo monofásico é muito difícil no sistema ternário Nb-Si-B. Além disso, estes resultados mostram claramente a dependência da temperatura crítica de transição supercondutora com o teor de boro nas ligas sintetizadas, sugerindo uma condição ótima de silício por boro. Entretanto, o equilíbrio entre duas fases apresentado nos difratogramas deixa a dúvida de qual fase responde ao comportamento supercondutor do material, por este motivo é imprescindível que uma nova rota de síntese fosse analisada. A rota convencional de metalurgia do pó permite um controle mais fino da composição das amostras e, portanto, facilita a obtenção de amostras monofásicas. Isto permitirá separar a contribuição para o comportamento supercondutor em função da simetria cristalográfica obtida. Porém não podemos descartar totalmente a rota de fusão a arco, já que a existência de duas fases poderia estar vinculada ao tipo de tratamento dado para as amostras anteriores. Por esse motivo foram realizadas, simultaneamente, duas rotas distintas. Uma via fusão a arco tratada a 1700 °C por 11 horas, que será discutida a seguir, e uma via metalurgia do pó.

4.2.2 – Amostras fundidas e tratadas a 1700 °C por 11 horas.

Para esta nova etapa do trabalho foram preparadas duas amostras. A primeira a ser analisada foi a de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,4}\text{B}_{0,6}$, que após fundida foi tratada por 11 horas à 1700°C num forno bipolar conforme explicado no capítulo de procedimento experimental. Conforme é apresentado na figura 18, o resultado obtido pela difração de raios x mostra que todos os picos podem ser indexados à fase tetragonal T_2 , indicando que este tratamento térmico é suficiente para se atingir o equilíbrio termodinâmico da fase em questão.

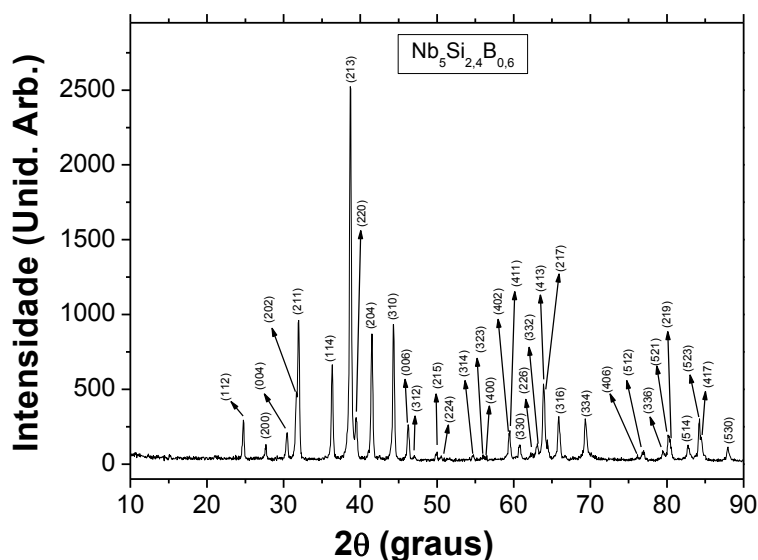


Figura 18. Difratoograma da amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,4}\text{B}_{0,6}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase T_2 .

A figura 19 mostra o resultado da resistividade em função da temperatura para a liga de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,4}\text{B}_{0,6}$, onde é observado, claramente, um comportamento supercondutor com uma temperatura crítica inicial de 7,7 K.

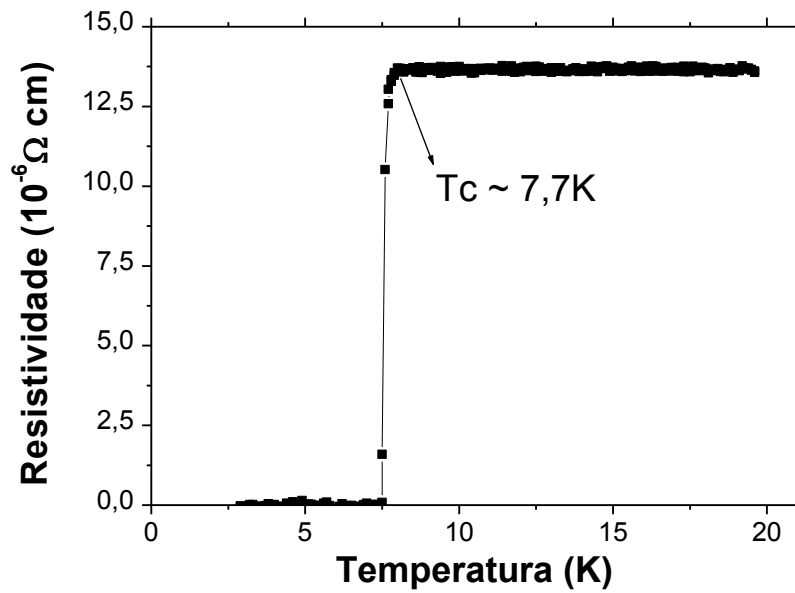


Figura 19. Comportamento da resistividade em função da temperatura para liga de composição Nb₅Si_{2,4}B_{0,6}, (Fundida e tratada termicamente).

Pelo resultado obtido no microscópio eletrônico de varredura (MEV), figura 20, nota-se a existência de nióbio puro e da fase T₂ nos contornos de grãos da fase matriz T₂. Apesar disso, pela imagem percebe-se que a fase T₂ é a majoritária. Provavelmente esse excesso de nióbio não foi detectado pelo difratograma de raios x por causa da sobreposição de picos. Isto se deve, provavelmente, a dificuldade de controlar a estequiometria das amostras fundidas já que o boro se volatiliza facilmente, por esse motivo é verificada a existência de nióbio puro na amostra.

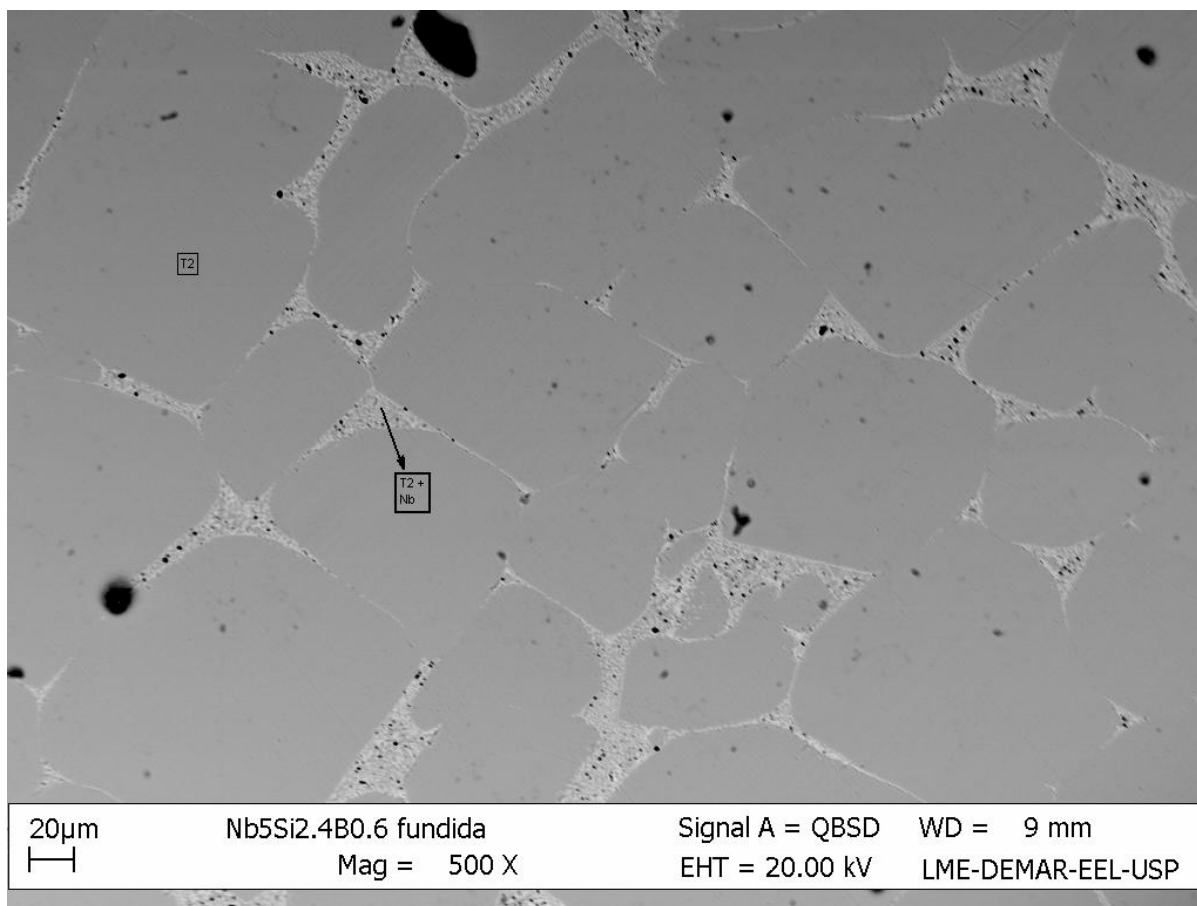


Figura 20. Imagem feita pelo microscópio eletrônico de varredura da liga Nb₅Si_{2.4}B_{0.6} (Fundida e tratada termicamente).

Perante este resultado foi feita uma nova medida da resistividade em função da temperatura com a presença de um campo magnético que variou de zero a 2,0 T, conforme mostra a figura 21. Por essa nova análise podemos constatar que a presença do fenômeno da supercondutividade não se deve ao nióbio, mas sim a fase T₂. Essa afirmação é coerente porque com a presença de um campo magnético no valor de 2,0 T o material ainda apresenta uma assinatura supercondutora com uma temperatura crítica (onset) próxima de 4,0 K. Caso esse comportamento fosse proveniente do nióbio, a presença de um campo magnético inferior a este já destruiria a supercondutividade do mesmo. Portanto o caminho percolativo da corrente elétrica é pela fase T₂.

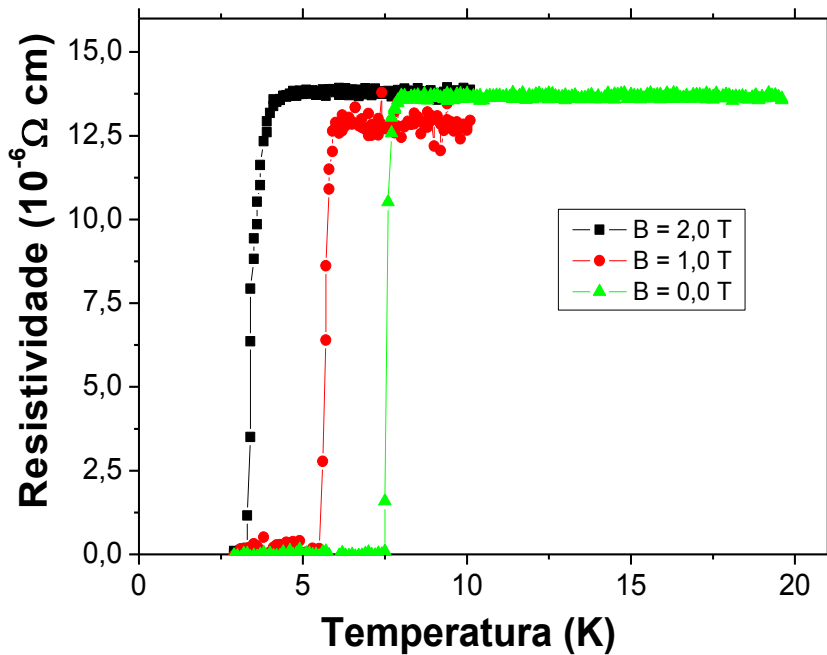


Figura 21. Comportamento da resistividade em função da temperatura com a presença de um campo magnético variando de 0,0 a 2,0 T.

Também foi preparada outra liga de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_2\text{B}$, e pelos resultados obtidos pelo difratograma de raios x podemos notar a presença de nióbio puro.

4.3 – AMOSTRAS VIA METALURGIA DO PÓ.

4.3.1 - Amostras tratadas a 1570°C .

A amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,6}\text{B}_{0,4}$ foi preparada, como comentado no procedimento experimental, e tratada à 1570°C por 5 horas. O resultado do difratograma de raios x, apresentado na figura 22, mostra que este tempo foi o suficiente para que obtivéssemos uma amostra monofásica, já que todos os picos podem ser indexados a fase tetragonal T_2 .

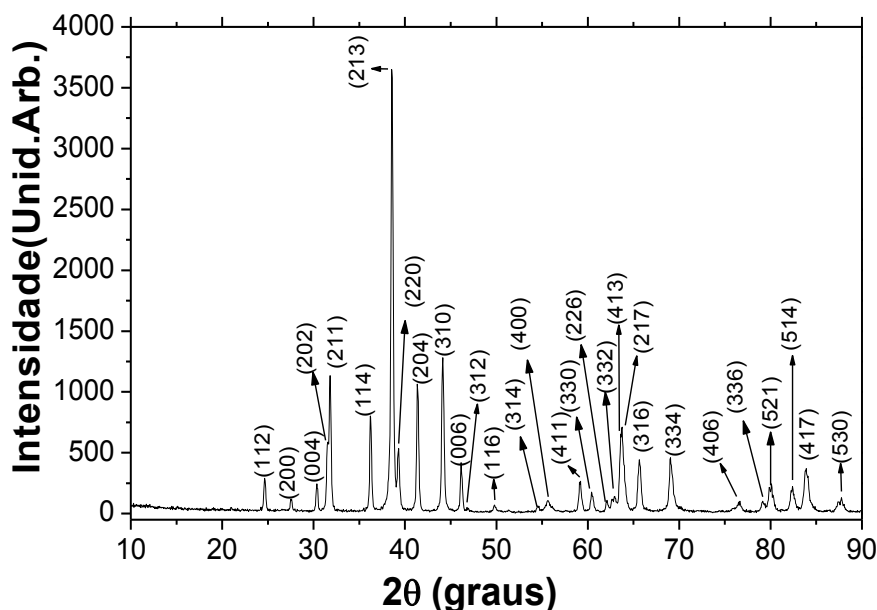


Figura 22. Difratoograma da amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2.6}\text{B}_{0.4}$, mostrando que todos os picos podem ser indexados a fase tetragonal T_2 .

A ausência de picos extras neste difratograma revela que o boro está sendo solubilizado na fase matriz $\alpha\text{Nb}_5\text{Si}_3$. A medida resistiva em função da temperatura através do método convencional das quatro pontas é mostrada na figura 23. Nesta figura fica evidente o comportamento supercondutor da liga, com uma temperatura crítica (onset) próximo de 5,8 K. Entretanto, o verdadeiro estado de resistência nula não pode ser observado no intervalo de temperatura entre 2 e 25 K. Isto pode estar ocorrendo devido a não homogeneidade da liga em questão, ou seja, algumas regiões da amostra podem estar com variação de composição de boro. Outra possibilidade seria uma pobre densificação atingida pela amostra nesta condição de tratamento térmico. Esta especulação é consistente com o resultado apresentado, pois se tal variação composicional, e/ou pobre densificação existe, seria esperada na medida de transporte uma transição larga sem atingir o estado de resistência nula, o que de fato ocorre na figura 23. Isto pode estar relacionado com a questão cinética de difusão por causa do tempo de tratamento de apenas 5 horas.

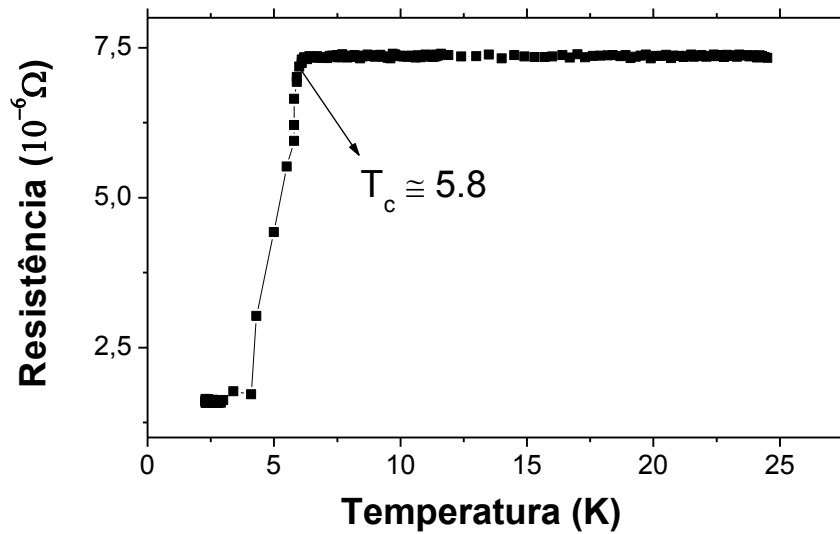


Figura 23. Comportamento da resistividade em função da temperatura para liga Nb₅Si_{2,6}B_{0,4}.

Para evitar o problema ocorrido com a amostra anterior, a amostra com composição Nb₅Si_{2,2}B_{0,8} foi tratada na mesma temperatura por 11 horas. O difratograma de raios x mostra essencialmente os mesmos picos de reflexão que os observados na amostra de composição Nb₅Si_{2,6}B_{0,4}, revelando também neste caso que o boro foi solubilizado pela fase matriz, conforme mostra a figura 24.

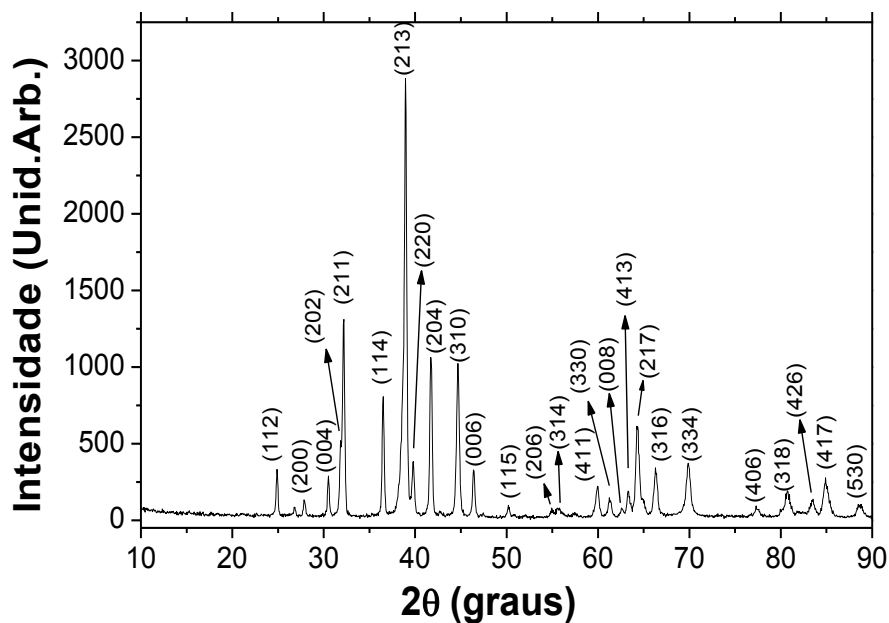


Figura 24. Difratograma da amostra de composição Nb₅Si_{2,2}B_{0,8}, mostrando um material monofásico do ponto de vista cristalográfico.

A figura 25 mostra o comportamento resistivo em função da temperatura para esta amostra. Como podemos perceber, é fácil notar que a transição supercondutora atinge o estado de resistência nula nas proximidades de 4,7 K, com temperatura crítica (onset) de 5,7 K. Este resultado nos permite dizer que o tempo de tratamento térmico utilizado para esta amostra é mais adequado do que o utilizado na amostra anterior. Desta forma podemos supor que a amostra tratada nestas condições, é mais homogênea do que a amostra tratada há 5 horas. Provavelmente este fato se deva a uma melhor distribuição do boro devido ao maior tempo de tratamento. Além disso, para dar uma maior sustentação no que foi discutido neste parágrafo, podemos observar que a largura de transição é em torno de 1,0 K, indicando uma acentuada melhora da qualidade da amostra.

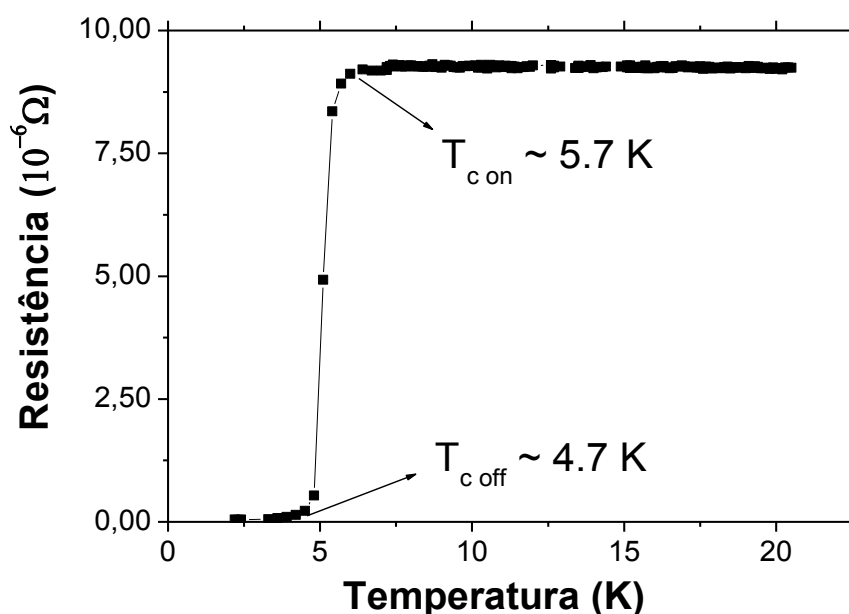


Figura 25. Comportamento da resistividade em função da temperatura para a liga de composição $Nb_5Si_{2,2}B_{0,8}$, mostrando uma temperatura de transição crítica de 5,7 K.

Com os resultados obtidos pelas duas primeiras amostras é possível verificar que o boro esta sendo solubilizado pela matriz, esta afirmação é sustentada pela diminuição dos parâmetros de rede do plano basal (parâmetro de rede “a”) e na direção perpendicular (parâmetro de rede “c”). O refinamento mostra que o plano basal tem 6,385 Å, e o parâmetro de rede “c” tem 11,68 Å. Com o aumento do teor de boro ocorre uma diminuição dos parâmetros “a” e “c” simultaneamente. Essa evidencia confirma o que havia sido discutido, que o boro esta sendo solubilizado pela matriz. Estes resultados estão de acordo com os publicados por Nowotny e colaboradores na liga de composição $Nb_5Si_{2,2}B_{0,8}$ [1]. Outra

amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{1,4}\text{B}_{1,6}$ também foi preparada porém o resultado do difratograma revelou a existência de duas fases, a fase de interesse T_2 e a fase $D8_8$. Essa existência de duas fases se deve ao fato de que a liga em questão apresenta o dobro de boro do que a comentada anteriormente, e provavelmente a cinética de difusão seja diferente para este caso. Portanto, com a finalidade de garantir a produção de amostras de boa qualidade, independentemente do teor de boro, fizemos tratamentos térmicos na temperatura de $1700\text{ }^\circ\text{C}$ por 11 horas e estes resultados serão discutidos a seguir.

4.3.2 – Amostras tratadas a $1700\text{ }^\circ\text{C}$ (11 horas).

Neste item, discutiremos as amostras de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,8}\text{B}_{0,2}$, $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,6}\text{B}_{0,4}$, $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,4}\text{B}_{0,6}$, $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,2}\text{B}_{0,8}$ e $\text{Nb}_5\text{Si}_2\text{B}$, preparadas por metalurgia do pó e tratadas no forno bipolar à $1700\text{ }^\circ\text{C}$ por 11 horas.

Na figura 26 é apresentado o resultado do difratograma de raios x realizado em todas as amostras, onde é possível observar que todos os picos podem ser indexados como pertencentes à fase tetragonal T_2 . Nota-se também uma alteração na posição dos picos (deslocamento para alto ângulo) sugerindo uma diminuição dos parâmetros de rede tanto na direção do eixo “a” como na direção do eixo “c”, indicando que o boro está sendo solubilizado na matriz T_2 . Isto se deve ao fato de que os átomos de boro substituem os átomos de silício e como o boro ($r_{\text{atômico}} = 0,98\text{ \AA}$) é menor do que o de silício ($r_{\text{atômico}} = 1,32\text{ \AA}$) ocorre uma diminuição natural da célula unitária. Observa-se, claramente, que para as amostras com maiores teores de boro, o deslocamento do pico de maior intensidade é mais evidente, como podemos observar na figura 26, com o auxílio de uma linha vermelha traçada no sentido vertical da figura.

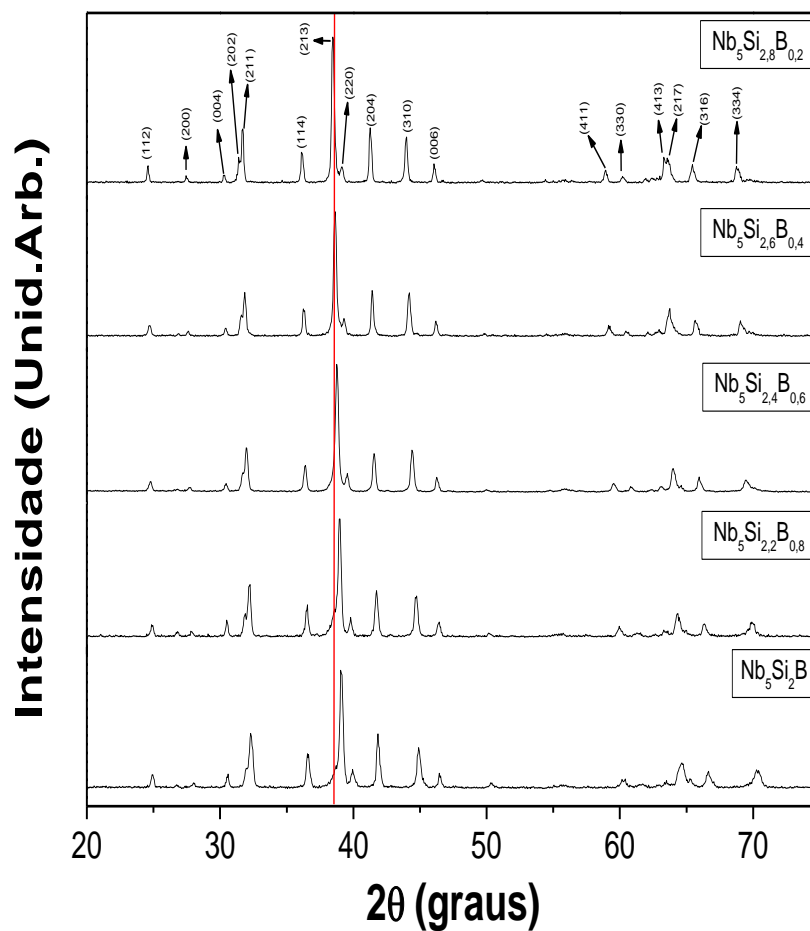


Figura 26. Difratoograma das amostras analisadas, mostrando a alteração de posições dos picos da fase tetragonal T_2 .

Com os resultados obtidos nestes difratogramas, os parâmetros de rede a e c foram refinados e os resultados são apresentados nas figuras 27(a) e 27(b). Nestas figuras é mostrada a variação destes parâmetros em função do teor de boro nas ligas estudadas. Nota-se que ao aumentar o teor de boro na liga ocorre uma diminuição sistemática tanto no parâmetro “ a ” como no parâmetro “ c ” confirmando assim que o boro está sendo solubilizado pela matriz T_2 .

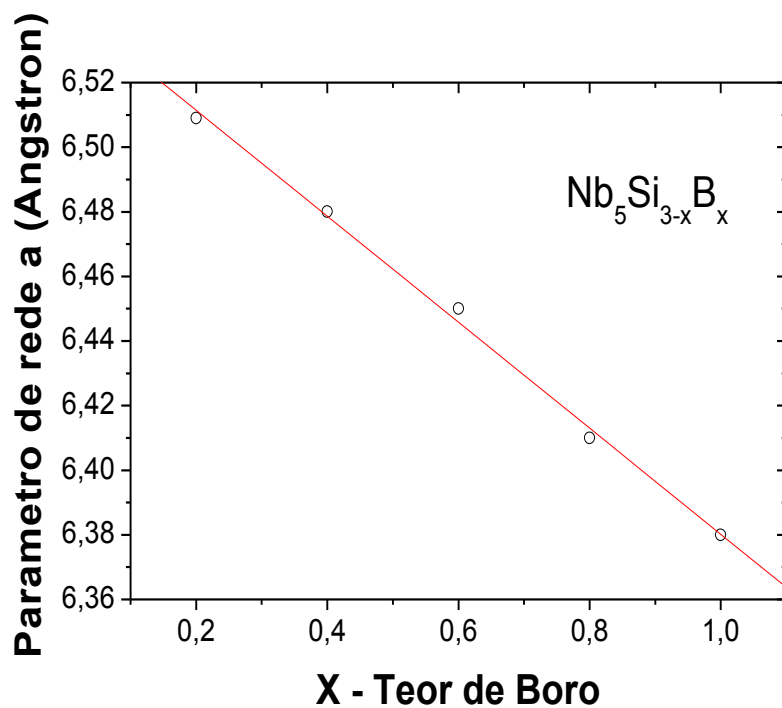


Figura 27(a). Resultado do refinamento do parâmetro de rede na direção do eixo "a" em função do teor de boro, indicando que o boro está sendo solubilizado.

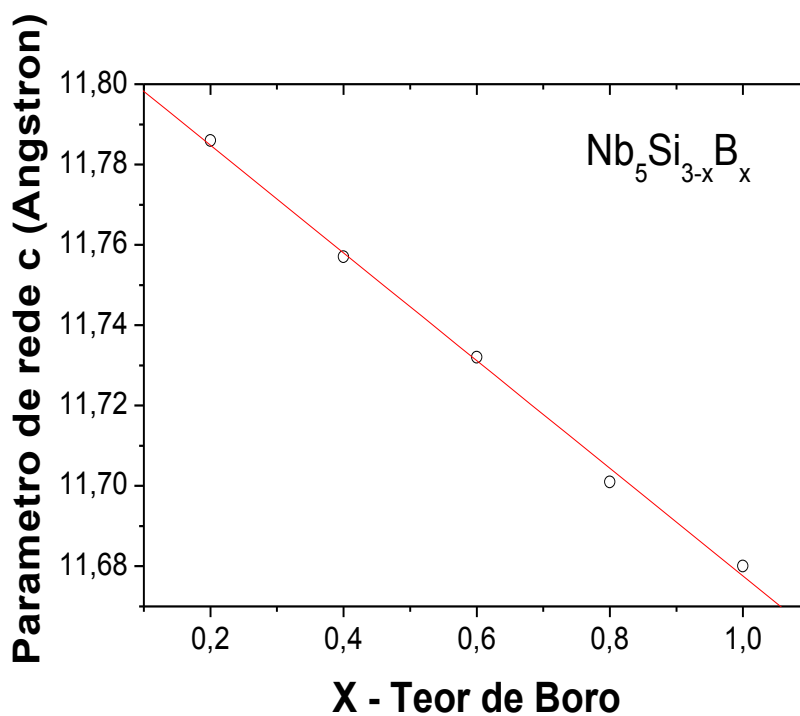


Figura 27(b). Resultado do refinamento do parâmetro de rede do eixo "c" em função do teor de boro, indicando que todo boro está sendo solubilizado.

Todas as amostras têm aspecto metálico e apresentam baixa porosidade. A excelente qualidade das amostras obtidas neste último tratamento térmico foi confirmada pela medida resistiva em função da temperatura. Como era de se esperar, a temperatura crítica de transição supercondutora depende do teor de boro, conforme podemos observar na figura 28. É fácil observar que a temperatura de transição supercondutora (onset) varia no intervalo entre 6,0 e 7,4 K. O mínimo valor é 6,0 K para a amostra de composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,8}\text{B}_{0,2}$ e o máximo se dá na composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,6}\text{B}_{0,4}$, voltando a diminuir novamente para as amostras de composição superior de boro. É interessante notar que já na menor proporção de boro um estado supercondutor emerge enquanto o composto puro não é supercondutor. É bastante claro que a ligação de boro nas camadas apresentadas na estrutura cristalina (figura 5) provoca uma mudança radical na estrutura eletrônica deste material. Esta mudança pode ser vista através da valência média entre os dois átomos no composto.

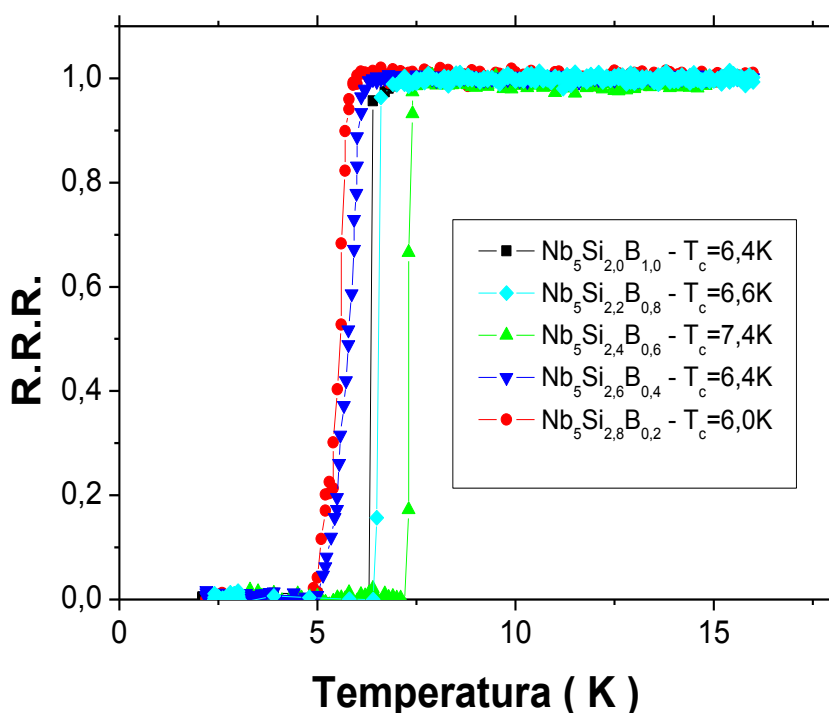


Figura 28. Comportamento da resistividade em função da temperatura, mostrando os diferentes valores da temperatura crítica de cada amostra.

O boro tem valência +3 e o silício possui valência +4, assim a substituição de Si por B no composto representa uma mudança tanto na ligação química quanto no estado de valência médio do composto final. A figura 29 mostra a dependência da temperatura crítica supercondutora com a valência média do composto estudado. Estes resultados sugerem que a

introdução de buracos, ou a remoção de elétrons, é responsável pelo comportamento supercondutor observado neste trabalho. Esta relação entre elétrons e buracos, estabelecido pela valência média é maximizado em 5,7, que está próximo da composição $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,4}\text{B}_{0,6}$.

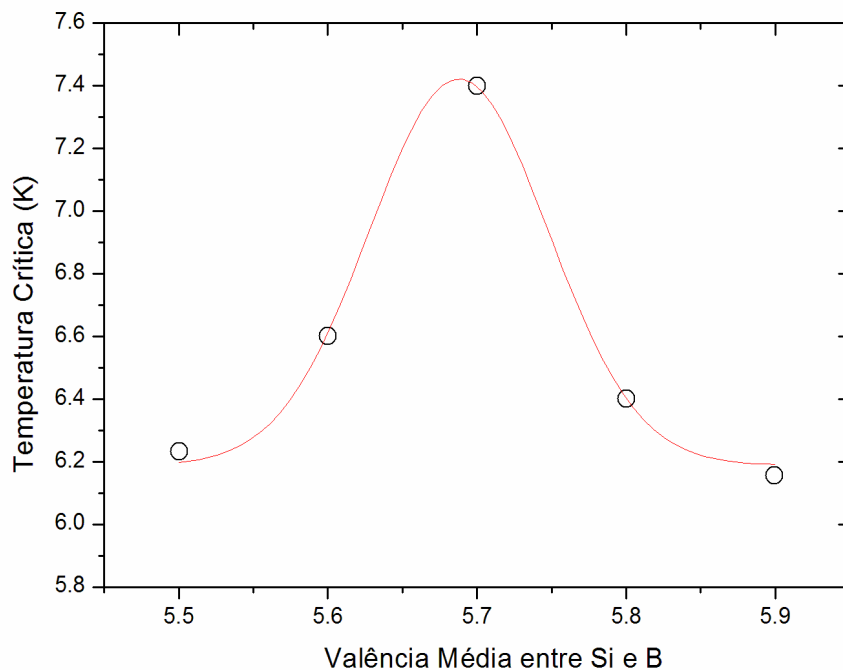


Figura 29. Dependência da temperatura crítica supercondutora com a valência medida entre Si e B no composto $\text{Nb}_5\text{Si}_{3-x}\text{B}_x$.

Em virtude dos resultados obtidos a amostra $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,4}\text{B}_{0,6}$ foi analisada separadamente, por apresentar uma temperatura crítica maior. Na figura 30 está sendo mostrado apresenta um “T_c onset” de aproximadamente 7,4 K e um ΔT_c de aproximadamente 0,2 K. A largura de transição é bastante estreita que sugere uma amostra de excelente qualidade. O estado normal sugere um estado de metal convencional, ou seja, o espalhamento parece ser ditado por fônons. Portanto além de ser uma amostra de excelente qualidade, devido ao baixo valor do ΔT_c , podemos considerar que em termos de supercondutividade, o melhor nível de dopagem de boro se encontra próximo da liga em questão. Após atingir a temperatura de transição a liga passa a apresentar um comportamento de um metal convencional.

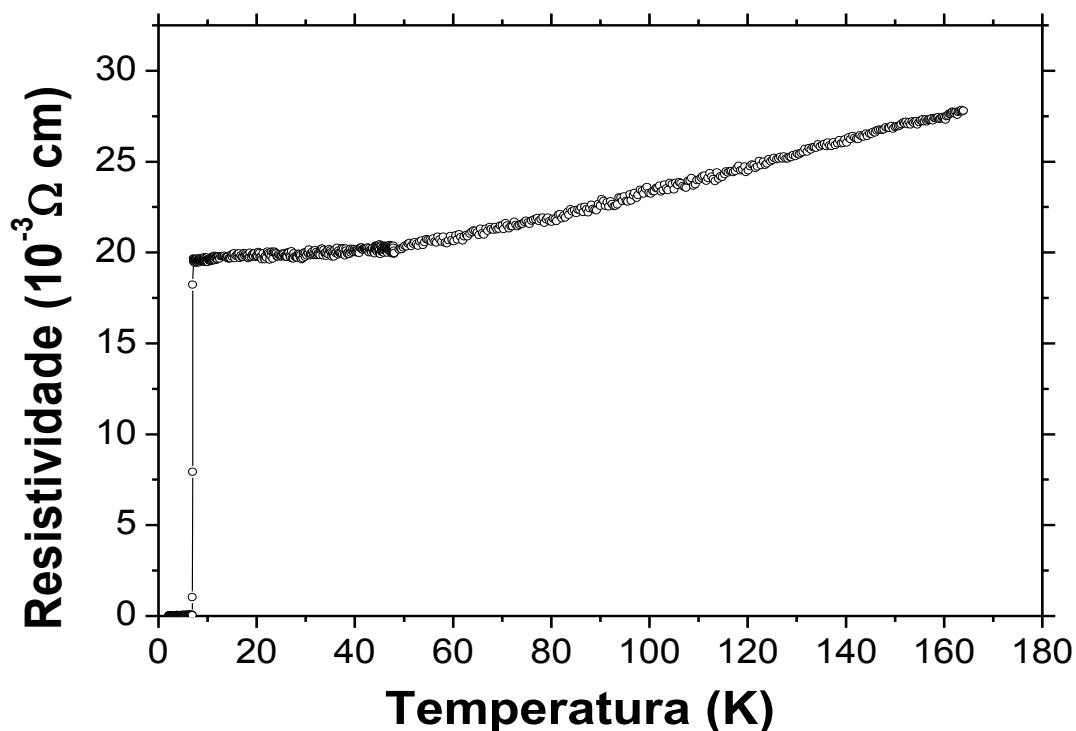


Figura 30. Comportamento da resistividade em função da temperatura para liga de composição Nb₅Si_{2,4}B_{0,6}.

Para essa mesma liga também foi analisado o comportamento da resistividade em função da temperatura com a aplicação do campo magnético. Estes resultados são apresentados na figura 31, onde se pode observar claramente que mesmo quando aplicado um campo magnético de até $\mu_0 H = 3,0$ T a liga Nb₅Si_{2,4}B_{0,6} ainda apresenta comportamento supercondutor. Este resultado mostra que a supercondutividade deste material não pode ser atribuída a nenhum supercondutor elementar, tal como Nb. Com este conjunto de resultados podemos construir um diagrama de fases termodinâmico da dependência do campo magnético com a temperatura crítica de transição supercondutora.

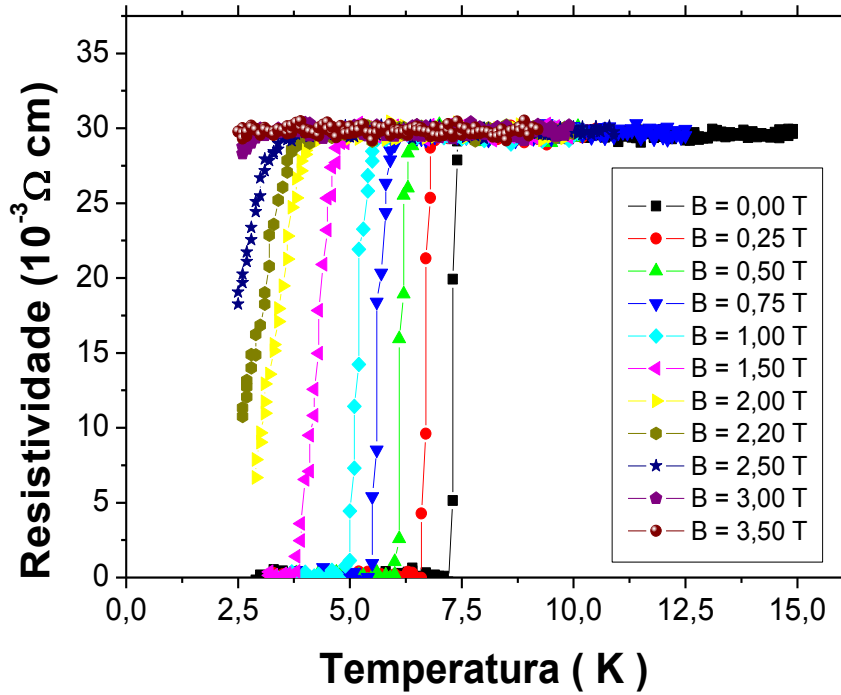


Figura 31. Comportamento da resistividade em função da temperatura com a aplicação de um campo magnético para liga $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,4}\text{B}_{0,6}$.

Os resultados da dependência do campo magnético com a temperatura reduzida são mostrados no diagrama apresentado na figura 32.

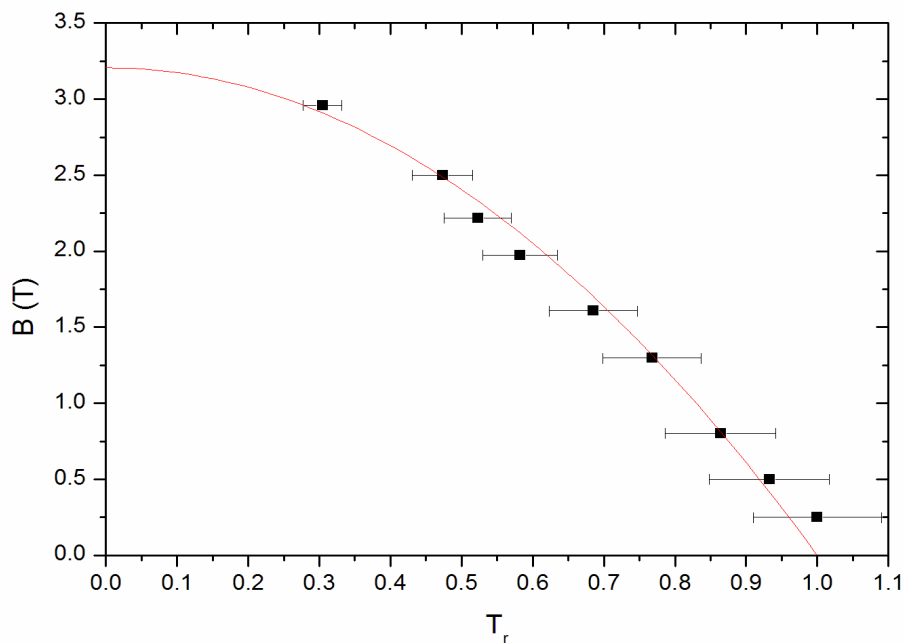


Figura 32. Dependência do campo magnético com a temperatura reduzida. A linha vermelha representa o ajuste feito através da equação 1.

Podemos observar que o comportamento do campo magnético aplicado obedece ao comportamento ditado pela equação 1 (linha vermelha) mostrada a seguir:

$$B(T) = B(0) \left[1 - \left(T_r^2 \right) \right] \quad (1).$$

Onde T_r representa a temperatura reduzida dada por $T_r = \frac{T}{T_c}$. Este ajuste sugere um campo crítico superior no zero absoluto de aproximadamente 3,3 T. Com este valor de campo crítico, chamado de campo crítico superior, podemos definir o comprimento de coerência, usando a equação 2 apresentada a seguir:

$$H_{c2}(0) = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0\xi^2} \quad (2).$$

Onde Φ_0 representa o fluxo quântico magnético cujo valor é $2,07 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$, μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo e ξ significa o comprimento de coerência dos pares de Cooper. Assim, o valor do comprimento de coerência estimado é de aproximadamente 87,4 Å. A temperatura crítica supercondutora observada na medida resistiva é consistente com a medida magnética mostrada na figura 33. A separação dos regimes ZFC (Zero Field Cooled) e FC (Field Cooled) ocorre exatamente na mesma temperatura observada na medida resistiva.

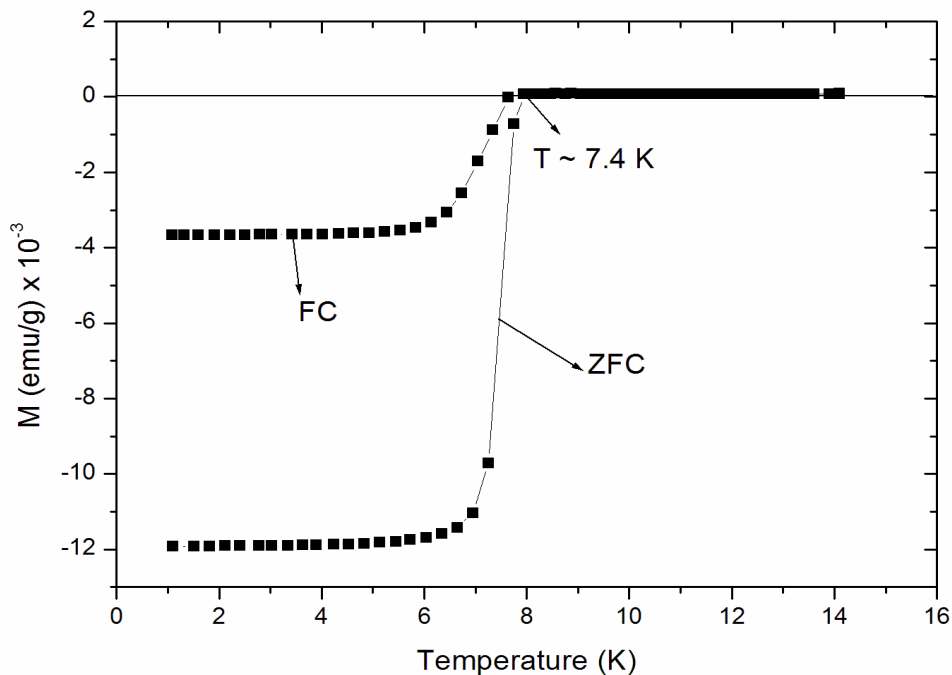


Figura 33. Magnetização em função da temperatura para os regimes ZFC e FC, para a amostra $\text{Nb}_5\text{Si}_{2,4}\text{B}_{0,6}$. A temperatura crítica supercondutora é essencialmente a mesma verificada na medida resistiva.

Nesta figura a magnetização foi medida com campo aplicado de 5 Oe. O volume supercondutor estimado no regime FC (Estado Meissner) é da ordem de 36% o qual confirma a natureza volumétrica do estado supercondutor neste material (bulk). De fato, o estado supercondutor volumétrico deve ser observado na medida do calor específico em função da temperatura. Esta medida é mostrada na figura 34, onde uma clara anomalia (“salto”) no calor específico ocorre exatamente na mesma temperatura observada nas outras duas medidas (resistiva e magnética).

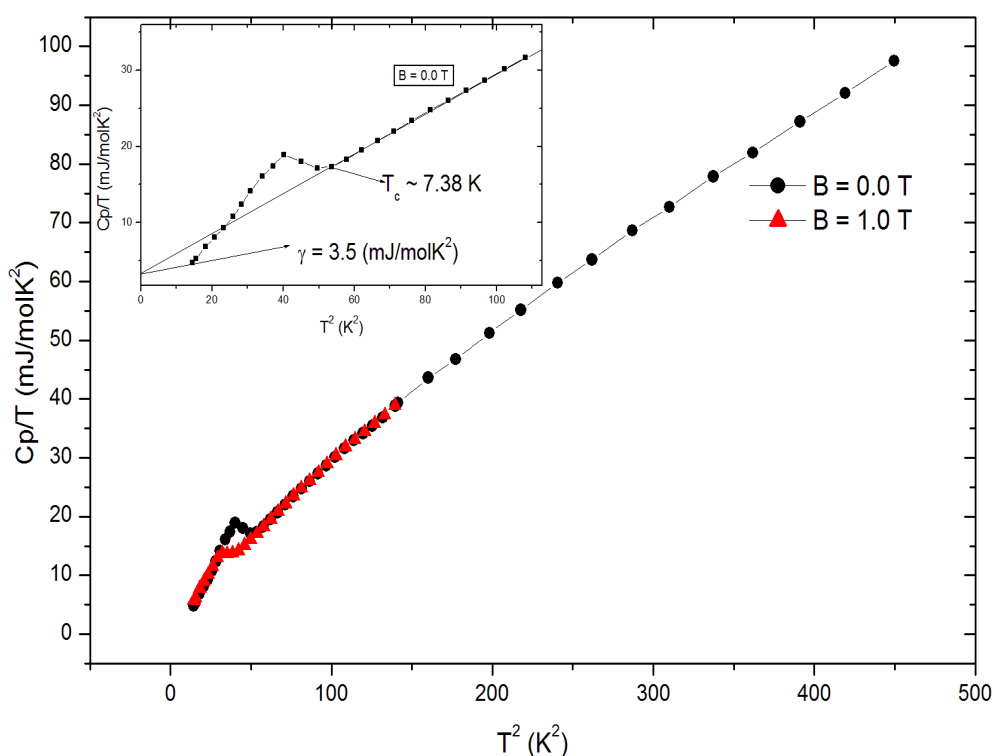


Figura 34. C_p/T versus T^2 a campo magnético zero e 1.0 T, para a amostra $\text{Nb}_5\text{Si}_{2.4}\text{B}_{0.6}$. O inserto mostra detalhes da transição supercondutora. A temperatura crítica é consistente com as outras medidas feitas nesta amostra.

Nesta figura são mostrados os resultados a campo nulo e campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 1,0$ T (vermelho). O deslocamento da temperatura crítica de transição supercondutora a $\mu_0 H = 1,0$ T é consistente com a medida resistiva. O inserto da figura mostra detalhes da transição a campo nulo, o coeficiente eletrônico é da ordem de $3,5$ (mJ/molK^2) o qual está relacionado com a densidade de estados no nível de Fermi. Esta medida deixa absolutamente claro que o estado supercondutor é volumétrico e está relacionada com a nova fase supercondutora descoberta por este trabalho.

Estes resultados deixam claro que existe uma nova fase supercondutora que emerge da substituição de átomos de silício por boro. Como discutido anteriormente o boro pode ocupar camadas específicas na estrutura cristalina deste material. Sendo assim, podemos considerar que este é um novo supercondutor quase bidimensional. Existem vários sistemas para os quais a fase T_2 está presente dentre eles podemos mencionar Mo_5Si_3 , Ta_5Si_3 , Ti_5Si_3 , W_5Si_3 , V_5Si_3 entre outros. Todos apresentam solubilidade com boro similar ao encontrado no sistema apresentado nesta dissertação. Assim, a existência de uma nova família de materiais supercondutores com estrutura protótipo Cr_5B_3 é uma possibilidade bastante promissora do

ponto de vista de supercondutividade. Finalmente este trabalho mostra sem ambigüidades o primeiro boro-siliceto supercondutor ainda não reportado na literatura.

Este trabalho originou um artigo, onde partes destes resultados estão publicados na *Solid State Communications*, volume 149, páginas 467-470, março de 2009.

5 – CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo verificar a existência de um comportamento supercondutor na fase T_2 do sistema Nb-Si-B. Com os resultados obtidos e apresentados pode-se concluir que a liga Nb_5Si_3 a uma temperatura de 4 K não apresentou indicio de supercondutividade. Ao substituir silício por boro a liga passou a apresentar um comportamento supercondutor, com o aumento da substituição de silício por boro pode-se verificar uma maior evidência do comportamento supercondutor neste material.

Porém esta característica não foi ao longo de todo intervalo, para substituições com teores de boro elevados notou-se uma queda nos valores das temperaturas críticas. Provavelmente existe uma saturação de boro, porém estudos mais específicos devem ser realizados para sustentar esta afirmação.

Pode-se concluir pelas análises realizadas que a existência deste fenômeno não pode ser atribuída ao nióbio. Esta afirmação é sustentada pelo comportamento da resistividade em função da temperatura na presença de um campo magnético, no caso do nióbio a presença de um campo magnético de 1,5 T (Tesla) é suficiente para anular a supercondutividade. Como mencionado na discussão desta dissertação, figura 31, para a amostra $Nb_5Si_{2,4}B_{0,6}$ este mesmo fenômeno só é alterado por um campo superior a 3,0 T (Tesla). Outros estudos foram realizados para dar maior sustentabilidade a esta conclusão. Como magnetização, onde foi aplicado um campo de 5 Oe, e apresentou um volume supercondutor da ordem de 36%, confirmando assim um estado supercondutor deste material.

Perante os resultados obtidos, pode-se afirmar a existência de uma nova fase supercondutora, fase T_2 , e como mencionado, esta fase é presente em outros sistemas podendo existir um número maior de novos supercondutores.

6 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Perante os resultados obtidos nesta dissertação, podem-se sugerir os seguintes trabalhos:

A) Estudar a fase T_2 no sistema Nb-Si-B com teores maiores de boro no intervalo de $1,0 \leq x \leq 2,0$.

B) Estudar outros materiais intermetálicos que também apresentam a fase T_2 , como por exemplo, $MR_5Si_{3-x}B_x$ onde MR pode ser Ta, V, Mo ou W.

C) Estudar o comportamento da fase $D8_8$, existente neste material quando adicionado boro, a baixas temperaturas.

REFERÊNCIAS

- [1] - NOWOTNY, H. Ternary systems, molybdenum-silicon-boron, and tungsten-silicon-boron and system $\text{VSi}_2\text{-TaSi}_2$, **Monatshefte fuer chemie**, v. 88, p.180-192, 1960.
- [2] – RODRIGUES, G. **Determinação dos Coeficientes de Expansão Térmica da fase T_2 dos Sistemas Nb-Si-B e Ta-Si-B**, 2001 Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena, Junho.
- [3] - MASSALSKI, T. B. Ed. **Binary Alloy Phase Diagrams**, 2nd ed, Materials Park: ASM Internacional, 1990.
- [4] – WILLIS, J. O.; WATERSTRAT, R. M. J. Superconductivity in Nb_5Si_3 , **Appl. Phys.**, v. 50, p. 286-295, 1979.
- [5] - BORTOLOZO, A. D.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; RODRIGUES JR. D.; DOS SANTOS, C. A. M.; FISK, Z.; MACHADO, A. J. S., Superconductivity at 7.3 K in Ti_2InN , **Solid State Communications**, v. 150, p. 1364-1366, 2010.
- [6] – WU, M. K., ASHBURN, J. R., TORNG, C. J., HOR, P. H., MENG, R. L., FAO, L., HUANG, Z. J., QANG Y. Q., AND CHU, C. W., Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Phys. Rev. Lett.**, v. 58, p. 908-915, 1987.
- [7] - NUNES, C. A. **Estabilidade de fases em ligas Mo-B-Si ricas em molibdênio**. 1997. 180 f. tese (Doutorado), Departamento de Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Julho.
- [8] - CHOE, H.; CHEN, D.; SCHNEUBEL, J. H.; RITCHIE, R.O. Ambient to high temperature fracture toughness and fatigue-crack propagation behavior in a Mo-12Si-8,5B intermetallic. **Intermetallics**, v.9, p. 319-329, 2001.
- [9] - ITO, K.; KUMAGAI, M.; HAYASHI, T.; YAMAGUCHI, M. Room temperature fracture toughness and high temperature strength of T_2/Mo_{ss} and $(\text{Mo,Nb})_{ss}/T_1/T_2$ eutectic alloys in the Mo-Si-B system. **Scripta Materialia**, v. 49, p. 285-290, 2003.
- [10] - PARK, J. S.; SAKIDJA, R.; PEREPEZKO, J. H. Coating designs for oxidation control of Mo-Si-B alloys. **Scripta Materialia**, v.46, p. 765-770, 2002.
- [11] – RAWN, C. J.; SCHNEUBEL, J. H.; HOFFMAN, C. M.; HUBBAND, C. R. The crystal structure and thermal expansion of Mo_5SiB_2 . **Intermetallics**, v.9, p. 209-216, 2001.
- [12] - SCHNEUBEL, J. H.; KRAMER, M. J.; EASTON, D. S. A Mo-Si-B intermetallic alloy with a continuous α -Mo matrix. **Scripta Materialia**, v. 46, p. 217-221, 2002.

- [13] - SUMMERS, E.; THOM, A. J.; COOK, B.; AKINC, M. Extrusion and selected engineering properties of Mo-Si-B intermetallics. **Intermetallics**, v. 8, p. 1169-1174, 2000.
- [14] - THOM, A. J.; SUMMERS, E.; AINC, M. Oxidation behavior extruded $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{B}_x\text{-MoSi}_2\text{-MoB}$ intermetallics from 600–1600 °C. **Intermetallics**, v.16, p.555-570, 2002.
- [15] - NOWOTNY, H.; BENESOVSKY; RUDY, E.; WITTMAN, A. Structure and Scaling Behavior of Nb-Si-B Alloys. **Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly**, v. 91, p. 975-990, 2005.
- [16] - CANDIOTO, K. C. G.; NUNES, C. A.; COELHO, G. C.; SUZUKI, P. A. Microstructural Characterization of Nb-Si-B Alloys with composition in the Nb-Nb₅Si₂B (T₂-phase) vertical. **Materials Characterization**, v. 47, p. 241-245, 2001.
- [17] - KATRYCH, S.; GRITSIV, A.; BONDAR, A.; ROGL, P., VELIKANOVA, T.; BOHN, M. Structural materials: Metal Silicon-Boron: On the melting behavior of Mo-Si-B alloys. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 347, p. 94-100, 2002.
- [18] - RODRIGUES, G.; NUNES, C. A.; SUZUKI, P. A.; COELHO, G. C. Lattice Parameters and Thermal Expansion of the T₂ Phase of the Nb-Si-B System Investigated by High-Temperature X-ray Diffraction. **Intermetallics**, v. 12, p. 181-188, 2004.
- [19] - HANNAY, N. B.; GEBALLE, T. H.; MATTHIAS, B. T.; ANDRES, K.; SCHMIDT, P.; MACNAIR, D. Superconductivity in Graphitic Compounds. **Phys. Rev. Lett.**, v. 14, p. 225-226, 1965.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)