

OMAR RACHID MURAD

PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELETRÔNICO EM FILMES
FINOS POLICRISTALINOS DE DIBORETO DE MAGNÉSIO (MgB_2)
ANALISADOS PELO MODELO DE BLOCH-GRÜNEISEN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

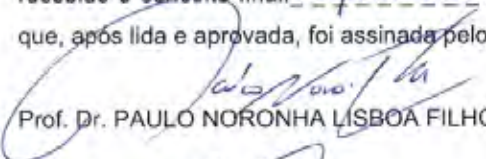
Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Bauru
2008

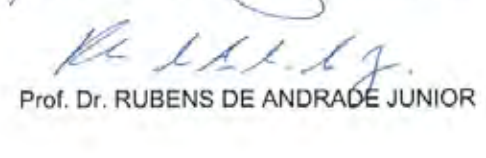


ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE OMAR RACHID MURAD, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 20 dias do mês de maio do ano de 2008, às 09:00 horas, no(a) Sala 01 da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. RUBENS DE ANDRADE JUNIOR do(a) Departamento de Engenharia Elétrica / Universidade Federal do Rio de Janeiro, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de OMAR RACHID MURAD, intitulado "PROPRIEDADES DE TRANSPORTE ELETRÔNICO EM FILMES FINOS POLICRISTALINOS DE DIBORETO DE MAGNÉSIO (MgB₂) ANALISADAS PELO MODELO DE BLOCH-GRUNEISEN". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Prof. Dr. CARLOS ROBERTO GRANDINI


Prof. Dr. RUBENS DE ANDRADE JUNIOR

Dedico este trabalho a Deus que me deu a vida, a meus pais Sabre Murad (in memoriam) e Aparecida Trova Murad, a minha esposa Silvia, ao meu filho Omar R. Murad Filho e a minha tia Jandira Murad (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus que me deu a vida eterna em Cristo Jesus e as condições necessárias para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Sabre Murad (in memoriam) e Aparecida Trova Murad, pelo amor, carinho, amizade, caráter e por terem me ensinado a caminhar sozinho, dando-me apoio em todas as jornadas de minha vida.

À minha tia Jandira Murad (in memoriam) que um dia acreditou e investiu em mim como se fosse um filho.

À minha esposa, Silvia C. Foganholo Murad, que me apoiou incondicionalmente em todos os momentos com amor e paciência e ao meu filho, Omar R. Murad Filho, que ao nascer impulsionou-me mais ainda a perseguir este objetivo.

Ao meu orientador Prof. Dr^o Paulo Noronha Lisboa Filho, pela orientação, amizade, ajuda incondicional, força nos momentos de fraqueza, pelos puxões de orelha nos momentos certos, por ter sido professor, amigo, pai e irmão.

Ao Prof. Dr^o Wilson Aires Ortiz do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo do DF/UFSCar, pelo uso do PPMS e por ter cedido os filmes que são objetos das análises contidas neste trabalho.

À Prof^a Dayse Iara dos Santos pela utilização do Laboratório de Materiais Supercondutores.

Aos meus amigos do Laboratório de Materiais Supercondutores, Camilla dos Santos Zanatta, Cássio Morilla dos Santos, Delton Amaral, Leonardo Barizon, Marco Aurélio Euflauzino Maria, Maycon Motta e Thiago Moura Lima, pela amizade e por terem me ajudado em todos os momentos que precisei.

Aos meus amigos do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo, César Vanderlei Daimeling e Fabiano Colauto pela constante colaboração e ajuda durante a elaboração deste trabalho.

Meus sinceros agradecimentos

*“Não te mandei eu? Esforça-te, e tem bom ânimo; não temas, nem te espantes;
porque o SENHOR teu Deus é contigo, por onde quer que andares”.*

Josué 1:9

Resumo

O presente trabalho teve como objetivo estudar as propriedades magnéticas e de transporte elétrico de filmes finos de MgB_2 , com 200nm de espessura, crescidos pelo método de *Pulsed Laser Deposition*, diante de variações de conformidade microestrutural. Para efeito de comparação, foram utilizados filmes finos com 100 e 400nm de espessura crescidos pelo método *Chemical Vapor Deposition*.

O trabalho foi possível graças ao desenvolvimento de um sistema de fixação de amostras que mostrou ser eficaz nos casos onde a deposição de terminais com epóxi prata inutiliza as amostras para estudos posteriores devido à contaminação.

Foram realizados ensaios de magneto-transporte, magnetização e susceptibilidade magnética utilizando o *Physical Property Measurement System* (PPMS). Os resultados de magneto-transporte foram modelados matematicamente por meio do modelo de Bloch-Grüneisen, mediante o uso do software *Mathematica*.

A análise dos resultados mostrou que diferenças microestruturais conduzem a um comportamento de resistividade no estado normal diferenciado. A possível existência de uma microestrutura diferenciada, onde há dificuldade em se definir um contorno de grão, e praticamente a inexistência de material intragranular, podem ser a chave para o entendimento de medidas de transporte elétrico e magnéticas tão singulares, onde não há evidências de comportamento inter e intragranular, como ocorre geralmente nos supercondutores cerâmicos. Por último, o modelamento da resistividade permitiu validar todo o sistema de medidas utilizado, pois os resultados obtidos estão em acordo com a literatura.

Palavras-chave: diboreto de magnésio (MgB_2), filmes finos, *pulsed laser deposition*, modelo de *Bloch-Grüneisen*.

Abstract

In this work it was studied magnetic and electrical transport properties of MgB_2 thin films, with 200nm of thick, grown by the method of *Pulsed Laser Deposition*, in front of microstructure variation. For comparison, were also analyzed thin films with 100 and 400nm of thickness grown by *Chemical Vapor Deposition* method.

This study was possible since the development of sample fixing system that showed be effective in the cases that the terminals depositions with silver epoxy make samples useless for the future studies due to contamination.

Magnetic-transport, magnetization and magnetic susceptibility were performed using the *Physical Property Measurement System* (PPMS). The results of magnetic-transport measurements were modeled by the Bloch-Grüneisen model through the *Mathematica* Software.

Analysis of the results showed that microstructural differences of the samples make different the value of resistivity in the normal state. Possible existence of the different microstructural where have difficult to define the grain boundary and absent of intergranular material, factors that can the key for the understanding of electrical transport and magnetic measurements how individuals, where no have evidences of inter and intragranular behavior, how exist in the ceramic superconductors. At last, the resistivity model permitted validates all the measurement system utilized, because the results obtained are in agreement with the literature.

Keywords: magnesium diboride (MgB_2), thin films, pulsed laser deposition, Bloch-Grüneisen model.

Lista de Figuras

Figura 2.1 -	Influência da dopagem do composto $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,9}\text{M}_{0,1})_3\text{O}_{6+y}$, com os elementos $\text{M}=\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Fé}, \text{Co}, \text{Ni}$ e Zn , na resistência do estado normal	20
Figura 2.2 -	Determinação da temperatura crítica de transição T_c	21
Figura 2.3 -	Transição supercondutora para amostra pura e impura	22
Figura 2.4 -	Superfície crítica de um supercondutor	23
Figura 2.5 -	Dependência do campo crítico H_c com a temperatura	23
Figura 2.6 -	Dependência da densidade de corrente crítica J_c com a temperatura	24
Figura 2.7 -	Ilustração do efeito Meissner	25
Figura 2.8 -	Diferença entre um material condutor e um supercondutor	25
Figura 2.9 -	Arranjo experimental para medir variáveis anisotrópicas	26
Figura 2.10 -	Diagrama de fases magnético para supercondutor tipo I	29
Figura 2.11 -	Diagrama de fases magnético para supercondutor tipo II	30
Figura 2.12 -	Vórtices em NbSe_2	31
Figura 2.13 -	Micrografia de uma amostra de YBCO	33
Figura 2.14 -	Gráfico de resistência em função do campo magnético, variando temperatura e corrente elétrica, para a amostra desenvolvida por reação do estado sólido	34
Figura 2.15 -	Gráfico de resistência em função do campo magnético, variando temperatura e corrente, para a amostra desenvolvida pelo método sol-gel	35
Figura 2.16 -	Estrutura cristalográfica do MgB_2	37
Figura 2.17 -	Variação de T_c em função dos isótopos Mg^{10} e Mg^{11} em medidas de magnetização e resistividade em função da temperatura	38
Figura 2.18 -	Rede de vórtices em um pequeno cristal de MgB_2	39
Figura 2.19 -	Resistividade em função da temperatura para várias intensidades de campos magnéticos, (a) $H \perp ab$ e (b) $H // c$	39
Figura 2.20 -	Gráfico da resistividade em função da temperatura para amostras <i>bulk</i> e filmes finos com composição $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$	40

Figura 2.21 -	Campo crítico H_{c2} em função da temperatura para diferentes configurações de amostras	41
Figura 2.22 -	Linha de irreversibilidade em função da temperatura para amostras de diferentes geometrias	42
Figura 2.23 -	Comparação entre os valores de $J_c(H, T)$ para amostra <i>bulk</i>	43
Figura 2.24 -	Gráfico de $J_c(H)$ para fios de MgB_2 para diferentes temperaturas de tratamento	44
Figura 2.25 -	Resistividade do $Mg_{1-x}B_2$ em função da temperatura para $0 \leq x \leq 0.15$, com numeral romano indicando aumento de x	45
Figura 3.1 -	Fenômeno de difração pelos planos cristalográficos	47
Figura 3.2 -	Difratograma de um filme de MgB_2 com índices de Miller	48
Figura 3.3 -	Micrografia de um filme fino de MgB_2 crescido em substrato de MgO através da técnica de PLD	49
Figura 3.4 -	Arranjo para medida da resistividade pelo método dos quatro terminais	50
Figura 3.5 -	Sistema de fixação de amostras	53
Figura 4.1 -	Micrografia e análise EDS da Amostra A	60
Figura 4.2 -	Medida de Susceptibilidade da Amostra A	62
Figura 4.3 -	Medida de Magnetização da Amostra A	63
Figura 4.4 -	Medida de Susceptibilidade da Amostra B	64
Figura 4.5 -	Medida de Magnetização da Amostra B	64
Figura 4.6 -	Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra A com Várias Correntes e Campo Magnético Nulo	65
Figura 4.7 -	Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra A com Várias Correntes e Campo Magnético Nulo	66
Figura 4.8 -	Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra A com Vários Campos Magnéticos	67
Figura 4.9 -	Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra A com Vários Campos Magnéticos	67
Figura 4.10 -	Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra A com Vários Campos Magnéticos	68
Figura 4.11 -	Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra A com Vários Campos Magnéticos	69

Figura 4.12 -	Ampliação da Região do Estado Normal da Amostra A com Aplicação de Campo Magnético	69
Figura 4.13 -	Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra B com Várias Correntes e Campo Magnético Nulo	70
Figura 4.14 -	Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra B com Várias Correntes e Campo Magnético Nulo	71
Figura 4.15 -	Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra B com Vários Campos Magnéticos	71
Figura 4.16 -	Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra B com Vários Campos Magnéticos	72
Figura 4.17 -	Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra B com Vários Campos Magnéticos	72
Figura 4.18 -	Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra B com Vários Campos Magnéticos	73
Figura 4.19 -	Ampliação da Região do Estado Normal da Amostra B com Aplicação de Campo Magnético	73
Figura 4.20 -	Curva de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra C com Campo Magnético Nulo	75
Figura 4.21 -	Curva de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra D com Campo Magnético Nulo	75
Figura 4.22 -	Curvas de Resistividade em Função da Temperatura – Amostra B x Sistema de Medida	77
Figura 5.1 -	Variação do valor de resistividade residual ρ_0	78
Figura 5.2 -	Variação do valor do coeficiente térmico da resistividade ρ	79
Figura 5.3 -	Variação da temperatura de Debye θ_D	80
Figura 5.4 -	Variação do parâmetro m	81
Figura 5.5 -	Ajuste das curvas em função dos parâmetros m , θ_D e ρ	81
Figura 5.6 -	Variação do parâmetro N	82
Figura 5.7 -	Visualização detalhada das diferenças obtidas nas curvas de resistividade	83
Figura 5.8 -	Aplicação do Modelo de Bloch-Grüneisen para a amostra A com campo magnético nulo	84

Figura 5.9 -	Aplicação do Modelo de Bloch-Grüneisen para a amostra A com aplicação de campo magnético	85
Figura 5.10 -	Aplicação do Modelo de Bloch-Grüneisen para a amostra B com campo magnético nulo	85
Figura 5.11 -	Aplicação do Modelo de Bloch-Grüneisen para a amostra B com aplicação de campo magnético	86
Figura 5.12 -	Aplicação do Modelo de Bloch-Grüneisen para a Amostra C com campo magnético nulo	87
Figura 5.13 -	Aplicação do Modelo de Bloch-Grüneisen para a Amostra D com campo magnético nulo	88
Figura 5.14 -	Aplicação do Modelo de Bloch-Grüneisen para a amostra A onde experimentalmente foram utilizados contatos elétricos com epóxi prata para o ensaio de transporte elétrico	89

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 -	Características das amostras de filmes finos	59
Tabela 4.2 -	Análise quantitativa de elementos químicos por EDS	61
Tabela 4.3 -	Dados experimentais das amostras A, B, C e D	76
Tabela 5.1 -	Valores dos parâmetros utilizados nas simulações	78
Tabela 5.2 -	Quadro resumo da aplicação do modelo de Bloch-Grüneisen	88

Lista de abreviaturas e siglas

Al – Alumínio

Al₂O₃ – Óxido de alumínio

B – Boro

BCS – Teoria proposta por J. Bardeen, L. Cooper e R. Schrieffer em 1957 para descrever a resposta de materiais supercondutores

C – Carbono

Cu – Cobre

CVD – do inglês *Chemical Vapor Deposition*

DRX – Difração de Raios X

EDS – do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*

FC – do inglês *Field Cooled*

FCC – do inglês *Face Centered Cubic*

H_c – Campo magnético crítico

Hg – Mercúrio

HTS – do inglês, *High Temperature Superconductor*

J_c – Densidade de corrente crítica

J_{c-m} - Densidade de corrente crítica extraída através de medidas magnéticas

J_{c-tr} – Densidade de corrente crítica extraída através de medidas de transporte

LTS – do inglês *Low Temperature Superconductor*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mg – Magnésio

MgB₂ – Diboreto de magnésio

MOI – do inglês *Magnetic Optical Image*

Nb – Nióbio

O – Oxigênio

P – Fósforo

PLD – do inglês *Pulsed Laser Deposition*

PPMS – do inglês *Physical Property Measurement System*

STM – do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*

T_c – Temperatura crítica

YBCO – Composto superconductor YBa₂Cu₃O₇

ZFC – do inglês *Zero Field Cooled*

SUMÁRIO

Parte I	INTRODUÇÃO TEÓRICA	15
1	MOTIVAÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Supercondutividade	18
2.1.1	Histórico	18
2.1.2	O Fenômeno da Supercondutividade	19
2.2	Supercondutor Tipo I	28
2.3	Supercondutor Tipo II	29
2.4	Granularidade	32
2.5	MgB ₂	36
2.5.1	Introdução	36
2.5.2	Propriedades do Estado Normal	39
2.5.3	Propriedades Supercondutoras	40
2.6	Filmes Finos	45
3	MATERIAIS E MÉTODOS	47
3.1	Difração de Raios X (DRX)	47
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
3.3	Susceptibilidade Magnética e Magneto-Transporte	49
3.4	Modelo de Bloch-Grüneisen	54
Parte II	RESULTADOS E DISCUSSÕES	59
4	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	59
4.1	Análise Microestrutural	60
4.2	Propriedades Magnéticas	61
4.3	Propriedades de Magneto-Transporte	65
5	MODELAMENTO MATEMÁTICO	78
6	CONCLUSÕES	90
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	
	APÊNDICES	

PARTE I INTRODUÇÃO TEÓRICA

1. MOTIVAÇÃO

Em 1911 o fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez, quando então o físico Heike Kamerlingh Onnes, da universidade de Leiden, resfriou mercúrio a uma temperatura de 4K, através da utilização de hélio líquido, e percebeu que o mesmo apresentava uma queda abrupta na resistência elétrica a esta temperatura. Graças a seu trabalho nessa área, em 1913, ele recebeu o prêmio Nobel de física (TINKHAN, 1996). Nos anos seguintes o fenômeno da supercondutividade continuou sendo observado em metais e ligas, porém sempre a temperaturas relativamente baixas. Somente em 1986 foi descoberto o composto Ba-La-Cu-O por J. G. Bednorz e K. A. Müller, onde o fenômeno da supercondutividade foi observado a uma temperatura próxima de 30K (POOLE et al, 1995).

O fenômeno da supercondutividade é marcado por duas características fundamentais que são condutividade elétrica perfeita e expulsão de campo magnético aplicado, ambos abaixo de certa temperatura crítica T_c .

Os compostos que possuem as temperaturas críticas mais elevadas são cerâmicas supercondutoras baseadas em planos de cobre e oxigênio (cupratos supercondutores), que chegam a apresentar temperatura crítica em torno de 130K. Existe uma variedade muito grande desses compostos e para sua síntese um grande número de rotas de processamento. A maioria desses compostos possui fases cristalográficas diferentes, que influenciam suas propriedades supercondutoras. Dessa forma é necessário grande controle sobre as variáveis de processo para se obter materiais com boas características supercondutoras.

Um composto muito promissor para aplicações tecnológicas é o Diboreto de Magnésio (MgB_2). Conhecido desde a década de 50 foi caracterizado como supercondutor em 2001 por Nagamatsu e seus colaboradores, possuindo T_c de 39K (Nagamatsu, 2001). O composto possui algumas características, tais como a temperatura crítica mais elevada da categoria de supercondutores não-cupratos, evidências experimentais da transparência dos contornos de grão às supercorrentes, alta densidade de corrente crítica (10^6 A/cm²), valor elevado de campo magnético crítico e facilidade de processamento, pois é composto intermetálico. Não há um

consenso sobre o mecanismo que descreve a supercondutividade no MgB_2 , entretanto, alguns pesquisadores acreditam que o material seja um supercondutor convencional BCS, onde os mecanismos da supercondutividade são descritos pela teoria BCS (proposta em 1957, por John Bardeen, Leon Cooper, e Robert Schrieffer) (BARDEEN et al, 1957).

O presente trabalho visa estudar as propriedades de transporte eletrônico em filmes finos de MgB_2 através do modelo de *Bloch-Grüneisen* (MAMEDOV; ASKEROV, 2006), confrontando-os com algumas características microestruturais das amostras. Pretende-se também confrontar as características da supercondutividade percolativa com os dados obtidos nas análises dos filmes, bem como tornar evidente as diferenças encontradas nas propriedades dos filmes.

Para a caracterização dos filmes, quanto às suas propriedades supercondutoras, serão utilizadas medidas de magneto-transporte capazes de fornecer a temperatura crítica, resistividade e a resposta do material frente à aplicação de campos magnéticos externos. Para a análise microestrutural foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para analisar a resposta magnética do material, curvas de magnetização e susceptibilidade por temperatura auxiliam na interpretação das características das amostras. Por último, a aplicação do modelo matemático de *Bloch-Grüneisen* permite relacionar os dados experimentais com as variáveis do modelo.

Dentro do âmbito da colaboração de nosso grupo com o do professor Sung-Ik Lee do *National Creative Research Initiative Center for Superconductivity* do Departamento de Física da *Pohang University of Science and Technology* na Coréia do Sul, reconhecido mundialmente pela qualidade de seus filmes de MgB_2 e com o Grupo de Supercondutividade e Magnetismo do Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, um conjunto de amostras de MgB_2 na forma de filmes finos foi disponibilizado para este trabalho. Algumas das amostras foram crescidas pelo método de *Pulsed Laser Deposition* (PLD) com 200nm de espessura, e outras através da técnica de *Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition* (HPCVD) com 100 e 400 nm de espessura.

O grande desafio do trabalho foi realizar todos os ensaios e caracterizações de maneira não destrutiva, sendo então necessário principalmente, no que diz respeito às medidas de transporte elétrico, o desenvolvimento de instrumentação de

medidas adequada. Para os ensaios de transporte elétrico é necessário a fixação de eletrodos na superfície da amostra, por onde circula a corrente elétrica. Essa fixação se dá, comumente, através da utilização de epóxi prata que além de fixar os eletrodos, assegura uma baixa resistência ôhmica de contato. Em amostras *bulk* é possível retirar o epóxi para que a amostra seja submetida a outros testes (geralmente medidas magnéticas), porém em filmes finos a retirada do material não é possível sem que sejam danificadas as superfícies das amostras. Dessa forma tornou-se necessário desenvolver um dispositivo de fixação que permitesse a circulação de corrente elétrica na superfície das amostras sem causar-lhes nenhum dano mecânico. Tal dispositivo foi desenvolvido e testado em inúmeras medidas de resistividade por temperatura, provando ser extremamente eficiente em ensaios de caracterização não destrutivos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SUPERCONDUTIVIDADE

2.1.1 Histórico

Em 1908, o físico holandês Heike Kamerlingh Onnes deu início ao campo da física de baixas temperaturas quando liquefez hélio em seu laboratório em Leiden. Três anos após o início de seus estudos, em 1911, testando as propriedades de alguns materiais em baixas temperaturas, Onnes observou que abaixo de 4,1K a resistência elétrica do mercúrio atingia valores próximos de zero. A esta observação considera-se a descoberta do fenômeno da supercondutividade. No ano seguinte, Onnes observou que a aplicação de um campo magnético suficientemente alto fazia com que a resistência do mercúrio atingisse seu valor normal, destruindo então a ocorrência do fenômeno da supercondutividade.

Anos mais tarde, em 1933, Meissner e Ochsenfeld fizeram um experimento onde resfriaram uma esfera de material supercondutor abaixo de sua temperatura crítica e então, aplicaram um campo magnético neste material. Eles observaram que o campo magnético aplicado era expulso do material, de forma que este não permitia que as linhas de fluxo magnético penetrassem em seu interior. Este fenômeno é conhecido como diamagnetismo perfeito. Observaram também, que o limite da ocorrência deste diamagnetismo perfeito era a mesma temperatura crítica T_c , observada em experimentos de resistividade elétrica medida em função da temperatura. A este efeito deu-se o nome de efeito Meissner.

Nos anos seguintes, vários metais e ligas foram caracterizados como materiais supercondutores, tais como as ligas de Nb_3Sn , Nb_3Ga e Nb_3Ge , de forma que tais materiais foram denominados de supercondutores de baixa temperatura crítica (LTS do inglês *Low Temperature Superconductor*).

Em 1986 a comunidade científica foi surpreendida por um artigo intitulado “*Possible High T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O*” (BEDNORZ, 1986) que revolucionou o entendimento e as possíveis aplicações dos materiais supercondutores e dava início à “era dos supercondutores de alta temperatura crítica” que na sua grande maioria eram tidos como formados por cadeias e planos de cobre e oxigênio. No início de 1987 cientistas fabricaram o composto $(La_{1.85}Ba_{0.15})CuO_4$ que, em pressão atmosférica, apresentou T_c de 40K e acima de

52K quando submetido a altas pressões. Depois disso foi descoberto o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com T_c em torno de 90K. Já em 1988 a supercondutividade a 110K foi descoberta para a família do sistema BiSrCaCuO . Alguns desses novos compostos já podiam ser estudados na faixa de temperatura do nitrogênio líquido e devido ao fato das temperaturas de transição serem mais elevadas que nos supercondutores metálicos, tais compostos passaram a ser denominados de supercondutores de alta temperatura crítica (HTS do inglês *High Temperature Superconductor*) (POOLE et al, 1995). Em 2001 é descoberta a supercondutividade do MgB_2 com T_c de 39K, por Nagamatsu e seus colaboradores.

2.1.2 O Fenômeno da Supercondutividade

Um supercondutor é um material que exibe duas características fundamentais: resistividade (ρ) nula e diamagnetismo perfeito, ambas quando o material se encontra abaixo de certa temperatura característica, denominada de temperatura crítica de transição supercondutora T_c .

A resistividade é uma característica de cada material e está relacionada com a resistência que os elétrons de condução encontram para se movimentar. Para um metal, em temperaturas próximas do zero absoluto, a resistividade assume valores muito baixos e é chamada de resistividade residual (ρ_0). Tal valor é devido aos choques existentes entre os chamados elétrons de condução e as imperfeições da rede cristalina, tais como impurezas, vacâncias, discordâncias, etc. Com a elevação da temperatura, outro fator que contribui para um aumento da resistividade é a interação entre os elétrons de condução e imperfeições na rede cristalina.

As características físicas do estado normal nos materiais supercondutores são diversas. Acima de T_c um supercondutor pode apresentar uma resposta metálica ou semicondutora dependendo de sua classificação e/ou sua composição. A maioria dos LTS apresenta comportamento metálico no estado normal, sendo em sua maioria bons condutores elétricos, como é o caso do estanho; porém existem alguns materiais metálicos que são excelentes condutores elétricos no estado normal, mas não exibem supercondutividade, tais como o cobre, a prata e o ouro. Para os HTS o comportamento pode ser muito diferente, devido ao fato de possuírem composição química distinta, sendo em sua maioria compostos óxidos. Nesses materiais não existe abundância de elétrons livres no estado normal, que

não permite que sejam bons condutores elétricos, e o comportamento resistivo pode ser semiconductor ou metálico (POOLE et al, 1995). A Figura 2.1 ilustra a transição supercondutora para o composto $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,9}\text{M}_{0,1})_3\text{O}_{6+y}$, evidenciando o efeito da dopagem no comportamento da resistência do estado normal.

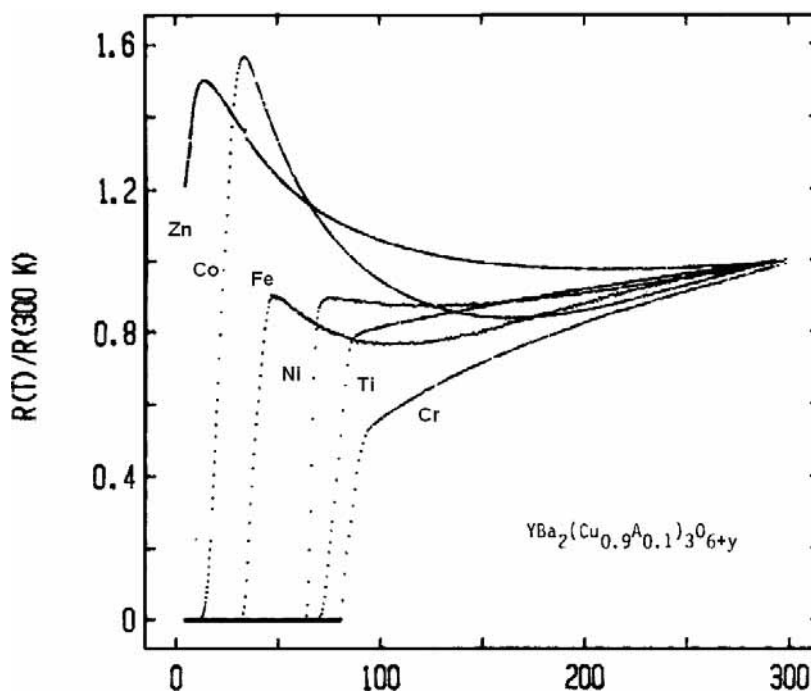


Figura 2.1 – Influência da dopagem do composto $\text{YBa}_2(\text{Cu}_{0,9}\text{M}_{0,1})_3\text{O}_{6+y}$, com os elementos $\text{M}=\text{Ti}$, Cr , Fe , Co , Ni e Zn , na resistência do estado normal (POOLE et al, 1995)

A determinação experimental dos valores de T_c , em curvas de resistividade em função da temperatura, pode ser feita de três maneiras distintas. São elas: a $T_{c\text{-onset}}$, $T_{c\text{-midpoint}}$ e finalmente a $T_{c\text{-offset}}$. A $T_{c\text{-onset}}$ é o valor da temperatura no qual a curva de resistividade, após a região linear no estado normal, inicia a queda abrupta para o estado de resistividade nula. A $T_{c\text{-midpoint}}$ pode ser definida como o ponto da curva onde o valor da resistividade está 50% menor que o encontrado por $T_{c\text{-onset}}$, porém existe também a possibilidade de determinar $T_{c\text{-midpoint}}$ onde o valor da derivada primeira da função $\rho(T)$ for máximo. Já a $T_{c\text{-offset}}$ pode ser definida como a temperatura onde o valor da resistividade é nulo. A Figura 2.2 ilustra a determinação experimental dos valores de T_c .

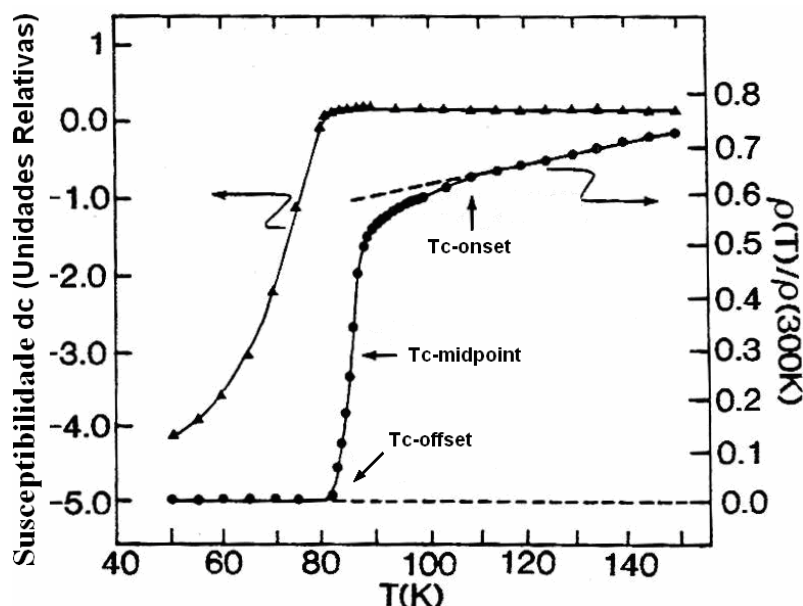


Figura 2.2 – Determinação da temperatura crítica de transição T_c (Adaptada de POOLE et al, 1995)

O valor de T_c obtido através da utilização de curvas de resistividade não coincide com o valor obtido através de curvas de magnetização ou susceptibilidade magnética. A diferença existente deve-se ao fato da natureza do ensaio, de forma que para medidas elétricas, onde se mede a resistividade ou resistência elétrica, a corrente elétrica percola por diferentes caminhos no material, sempre buscando o trajeto de menor resistência. Para o caso das medidas magnéticas, a resposta obtida é volumétrica e dessa forma não corresponde a uma parte específica do material. Dessa forma, torna-se muito importante a realização de ensaios magnéticos, de onde se obtém curvas de susceptibilidade magnética (χ).

Fatores extrínsecos causam também diminuição da T_c da amostra, como é o caso do processamento, onde é possível controlar a homogeneidade do material em termos microestruturais, bem como o nível de contaminação. Quanto mais pura e homogênea for a amostra, mais abrupta será a transição supercondutora. Dessa forma as etapas de preparação e o processamento dos materiais supercondutores são muito importantes, pois suas propriedades são sensivelmente afetadas, tanto no estado supercondutor como no normal. Fatores como impurezas ou contaminações, tratamentos térmicos, entre outros, fazem com que a microestrutura do material seja alterada e diferenças nas propriedades sejam observadas. A Figura 2.3 mostra dois tipos de transições supercondutoras que deixam claro a influência da pureza e da homogeneidade na transição supercondutora em ensaios de transporte elétrico.

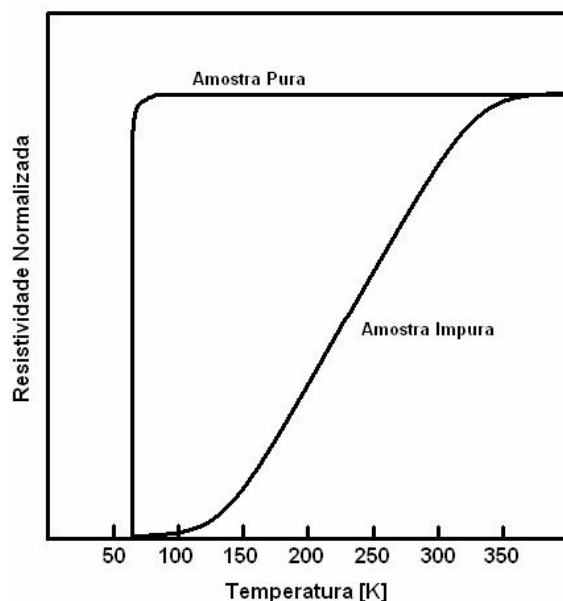


Figura 2.3 – Transição supercondutora para amostra pura e impura (Adaptada de POOLE et al, 1995)

Além da dependência com a temperatura, o comportamento limite de um supercondutor pode ser descrito através de uma superfície tridimensional composta pelo campo magnético, densidade de corrente elétrica e temperatura, que pode ser vista na Figura 2.4. Todas as variáveis descritas, quando atingem os valores críticos, fazem com que a supercondutividade seja destruída, fazendo com que o material retorne ao estado normal (POOLE et al, 1995).

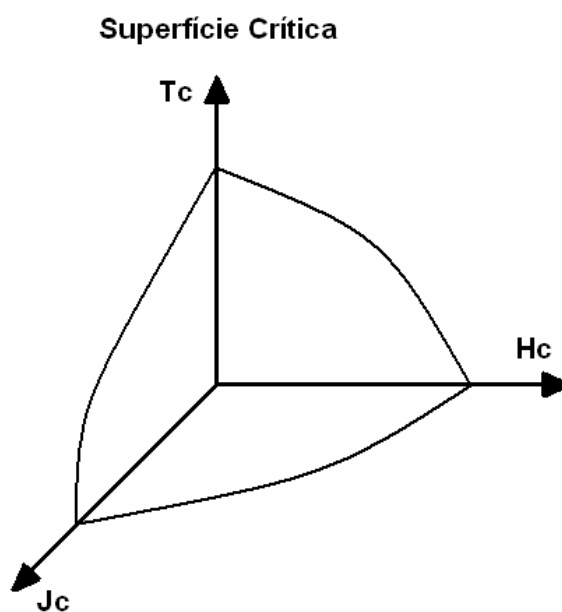


Figura 2.4 – Superfície crítica de um supercondutor

A supercondutividade é sensivelmente afetada por campos magnéticos externos aplicados, de maneira que o estado supercondutor pode ser destruído se o campo aplicado ultrapassar certo limite denominado de campo crítico (H_c). O valor de H_c é característico de cada material e é dependente da temperatura, como pode ser visto na Figura 2.5.

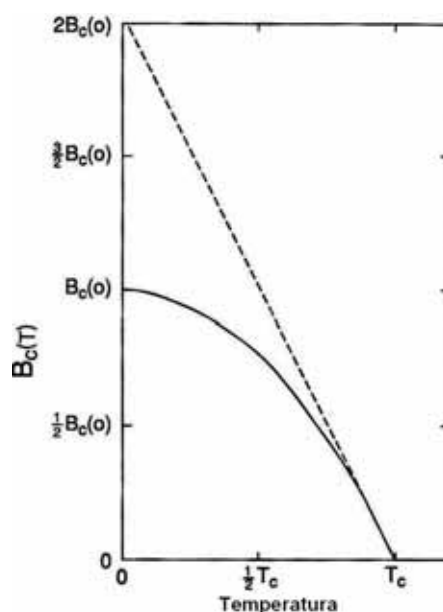


Figura 2.5 – Dependência do campo crítico H_c com a temperatura (Adaptada de POOLE et al, 1995)

Como pôde ser observado na Figura 2.4, a densidade de corrente elétrica também pode destruir a supercondutividade. Cada material supercondutor suporta certa densidade de corrente elétrica, contínua ou alternada, denominada de densidade de corrente crítica (J_c), quando este se encontra em estado supercondutor. O valor de J_c é dependente da temperatura na qual o material encontra-se resfriado. A Figura 2.6 ilustra a dependência de J_c com a temperatura.

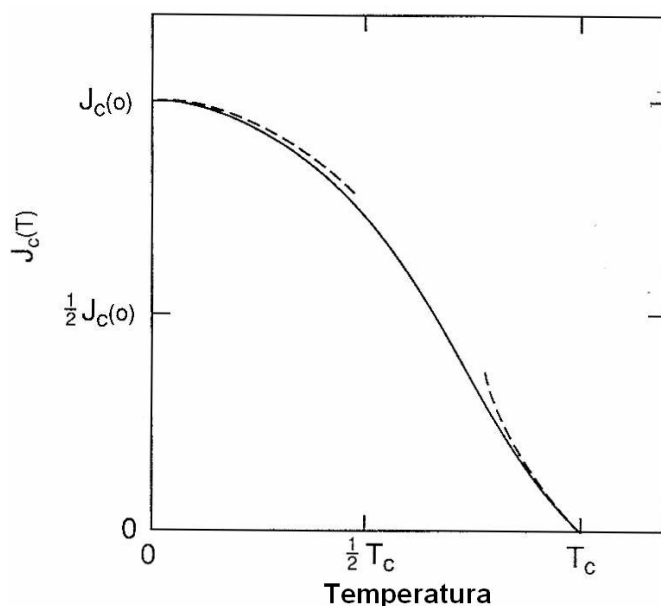


Figura 2.6 – Dependência da densidade de corrente crítica J_c com a temperatura (Adaptada de POOLE et al, 1995)

O diamagnetismo perfeito é a segunda característica distintiva de um material supercondutor. O diamagnetismo é um tipo de comportamento no qual os materiais, quando expostos aos campos magnéticos, alinham-se magneticamente de forma a expelirem de seu interior o campo aplicado. Os materiais diamagnéticos são aqueles que apresentam susceptibilidade magnética negativa quando expostos aos campos magnéticos externos. No caso específico dos materiais supercondutores, a susceptibilidade magnética torna-se negativa abaixo de T_c .

Para um material supercondutor ideal o valor da susceptibilidade deve ser -1, pois exibe o efeito Meissner perfeito, onde todo o campo magnético é expelido de seu interior. Dessa forma o material fica sujeito a uma força de repulsão magnética que para a área de aplicações tecnológicas é extremamente importante, como é o caso da aplicação em trens de levitação magnética. O fenômeno do efeito Meissner é ilustrado na Figura 2.7.

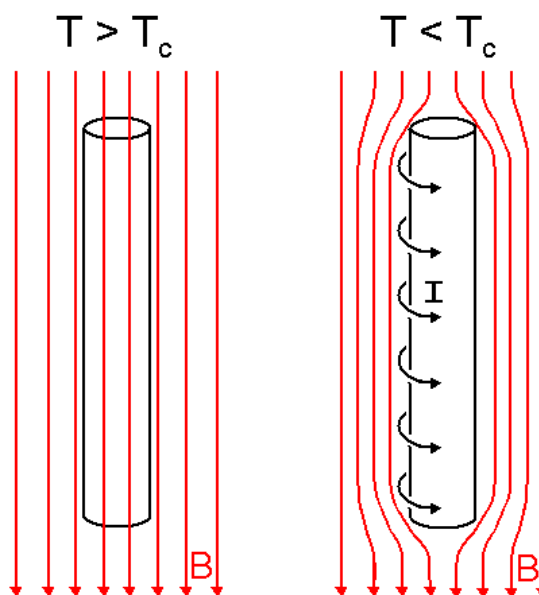


Figura 2.7 – Ilustração do efeito Meissner

O diamagnetismo existente nos materiais supercondutores pode ser explicado em termos de correntes de blindagem que são geradas na superfície do material quando um campo magnético é aplicado. Tais correntes superficiais cancelam a indução magnética no seu interior. O efeito Meissner perfeito diferencia um material supercondutor de um condutor, pois este possui uma distribuição de densidade de fluxo magnético (B) em seu interior, ao passo que nos materiais supercondutores a densidade de fluxo magnético apenas existe até certa profundidade, a partir da superfície do material, dada por um fator chamado de profundidade de penetração (λ) (POOLE et al, 1995). As diferenças entre um material condutor e supercondutor podem ser visualizadas na Figura 2.8.

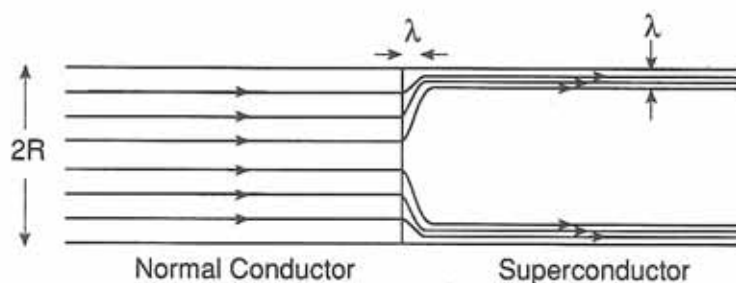


Figura 2.8 – Diferença entre um material condutor e um supercondutor (POOLE et al, 1995)

Até o momento foram discutidas características gerais dos materiais supercondutores não levando em consideração a orientação, na qual tais parâmetros são mensurados. A variação das propriedades dos materiais com a

mudança da orientação, a qual são medidas, denomina-se anisotropia. O fato é que existe anisotropia nos materiais supercondutores e de uma forma geral tal fenômeno é mais intenso nos supercondutores que possuem cadeias de cobre (Cu) e oxigênio (O). É muito comum efetuar ensaios em duas direções básicas denominada de transversal e longitudinal, conhecidas também como medidas paralelas ao plano a-b e na direção do eixo c, respectivamente, como pode ser visto na Figura 2.9. Outras propriedades são influenciadas pela anisotropia, tais como a densidade de corrente crítica e o campo magnético crítico.

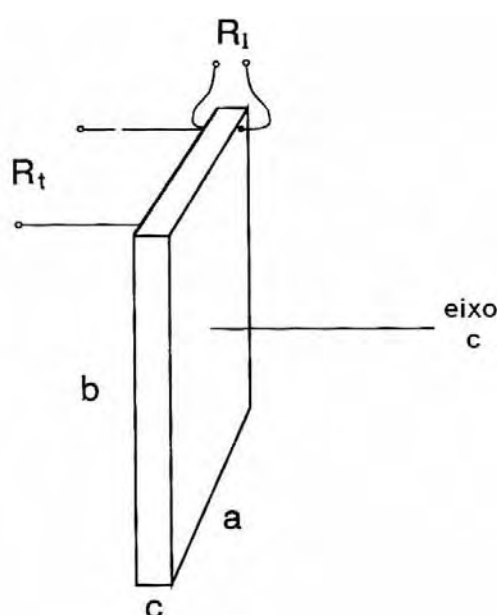


Figura 2.9 – Arranjo experimental para medir variáveis anisotrópicas (Adaptada de POOLE et al, 1995)

Os materiais supercondutores podem ser divididos em dois grupos, separados pela maneira com que respondem ao campo magnético aplicado, são classificados como do tipo I e do tipo II. Como pode ser visto na Figura 2.8, o campo magnético penetra na amostra no estado supercondutor por um fator denominado profundidade de penetração (λ), que se traduz na extensão da penetração do campo magnético no interior do supercondutor. Já o comprimento de coerência (ξ) determina a densidade de portadores de carga em um supercondutor. Uma forma de diferenciar os supercondutores tipo I e II é através da utilização do parâmetro de Ginsburg-Landau (κ) que é definido como:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.1)$$

O parâmetro κ é essencialmente constante, ainda que λ e ξ variem fortemente com a temperatura. Quando $\kappa \leq 1/\sqrt{2}$ sabe-se que o material é supercondutor Tipo I e quando $\kappa \geq 1/\sqrt{2}$ o material é supercondutor Tipo II.

A seguir, é apresentada para termos de comparação, a maneira de definir susceptibilidade magnética através de grandezas termodinâmicas fundamentais.

A magnetização (M) de um material é dada por:

$$\vec{M} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_i \vec{m}_i \quad (2.2)$$

onde $\vec{m}_i$ é o momento magnético do átomo i . É importante definir a relação entre a densidade de fluxo magnético (B) e o campo magnético (H), que é dada por:

$$\vec{B} = \mu_o \cdot \mu_r \cdot (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.3)$$

onde:

μ_o : permeabilidade magnética do vácuo

μ_r : permeabilidade magnética do meio referenciada a μ_o

$$\vec{M} = \vec{\chi} \cdot \vec{H} \quad (2.4)$$

Dessa forma, pode-se escrever que:

$$\vec{\chi} = \left(\frac{\partial \vec{M}}{\partial \vec{H}} \right) \quad (2.5)$$

Por intermédio da Equação 2.2 pode-se notar que a magnetização é obtida com a soma de contribuições isoladas em volumes infinitesimais, dessa forma a magnetização é o momento magnético da amostra por unidade de volume. Sendo assim, a susceptibilidade representa a resposta magnética global do sistema à aplicação do campo magnético, de maneira que através da combinação das Equações 2.3 e 2.4 obtém-se que:

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \mu_r \cdot \vec{H} \cdot (1 + \chi) \quad (2.6)$$

Com a Equação 2.6 pode-se concluir que em materiais diamagnéticos perfeitos, onde a susceptibilidade possui valor -1, a densidade de fluxo magnético no interior do sistema é nula, de maneira a impedir a penetração do campo magnético aplicado.

A susceptibilidade pode ser medida através de dois procedimentos distintos denominados de *zero field cooled (ZFC)* e *field cooled (FC)*. No procedimento ZFC, o material é resfriado a temperaturas abaixo de T_c em condição de campo magnético nulo e já em estado supercondutor o campo é aplicado e o material o exclui de seu interior. Já para o procedimento FC, o material, em estado normal, é exposto ao campo magnético, que penetra totalmente em seu interior. O material é então resfriado abaixo de T_c e quando no estado supercondutor, expulsa o campo existente em seu interior. Nos materiais supercondutores tipo I com ausência de defeitos estruturais, ou seja, monocristais, as técnicas de medida de susceptibilidade ZFC e FC não apresentam diferenças, porém como será visto mais adiante, para amostras policristalinas os defeitos oferecem dificuldades para a total expulsão do campo magnético no interior da amostra, fazendo com que a resposta magnética dos materiais expostos à técnica FC seja menos acentuado que na ZFC (POOLE et al, 1995).

2.2 SUPERCONDUTORES TIPO I

Os supercondutores classificados como sendo do Tipo I são, em sua maioria, compostos de metais e ligas, possuindo dessa forma, resistividade baixa no estado normal. Nestes materiais os portadores de carga na supercondutividade são

chamados de superelétrons ou pares de Cooper. Recebem esse nome por serem compostos de pares de elétrons condensados em um estado de menor energia em virtude da vibração da rede cristalina do material, como sugere a teoria BCS. Esta teoria fornece equações capazes de estimar a temperatura crítica e o campo crítico para supercondutores tipo I, permitindo a descrição do efeito Meissner, do comprimento de penetração e da ausência de resistência elétrica (PUREUR, 2001). Os supercondutores tipo I exibem o fenômeno do diamagnetismo perfeito até que o campo magnético atinja o valor crítico H_c , quando então retornam ao estado de um condutor normal. A troca do estado supercondutor para o normal ocorre de maneira que o campo magnético preenche toda a amostra, e a supercondutividade seja destruída. O valor de H_c para esses materiais é pequeno e dessa forma restringe sobremaneira a aplicação tecnológica dos mesmos. A Figura 2.10 mostra um diagrama de fases magnético para os supercondutores tipo I.

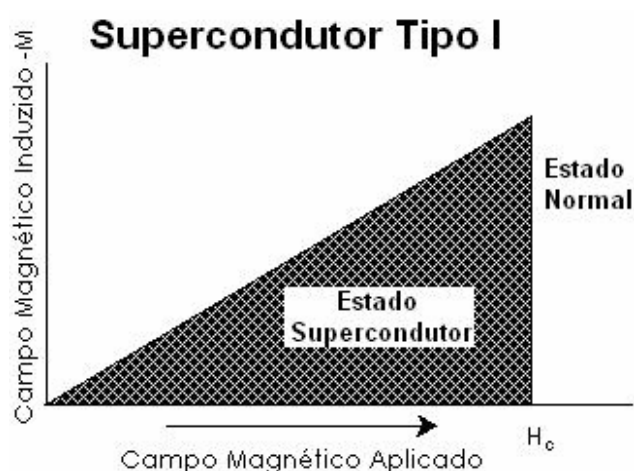


Figura 2.10 – Diagrama de fases magnético para supercondutor tipo I

2.3 SUPERCONDUTORES TIPO II

Com exceção dos materiais Nb e Nb-Ti, os supercondutores óxido-metálicos, que possuem estrutura perovskita, são classificados como supercondutores do Tipo II e possuem T_c elevada. Na estrutura cristalina desses compostos existem planos de Cu-O que são utilizados como referência para medir propriedades anisotrópicas, tais como H_c , J_c e ρ . Por apresentarem características favoráveis para aplicações tecnológicas, os supercondutores de alta temperatura têm sido largamente

estudados. Entre suas vantagens, pode-se citar alto H_c , J_c e elevada T_c , como foi dito anteriormente, aliado a isso, esse tipo de supercondutor é muito diferente quando comparado com os supercondutores tipo I, pois possuem resistividade elevada a temperatura ambiente, com exceção do Nb. Essa característica é muito desejada em aplicações onde há a necessidade de se obter grande variação da resistência, como por exemplo, no desenvolvimento de uma chave do estado sólido. Outra vantagem dos compostos óxidos é que por possuírem T_c elevada, podem ser manipulados na faixa de temperatura do nitrogênio líquido, que oferece baixo custo operacional.

Uma característica dos supercondutores Tipo II é a existência do estado misto, condição em que o material fica sujeito à penetração parcial de campo magnético em seu interior. Esses materiais possuem dois campos magnéticos críticos, conhecidos como H_{c1} e H_{c2} . Como nos supercondutores tipo I, até o valor de H_{c1} , o material comporta-se como um diamagneto perfeito, impedindo que o campo magnético externo penetre em seu interior, porém a partir de H_{c1} o campo magnético começa a penetrar no material de maneira quantizada e a esse fenômeno dá-se o nome de estado misto. Mesmo com a existência de campo magnético no interior do material, o mesmo exibe a supercondutividade até que o campo magnético atinja o valor H_{c2} , quando então a supercondutividade é extinta.

A Figura 2.11 mostra um diagrama de fases magnético que contém o estado misto.

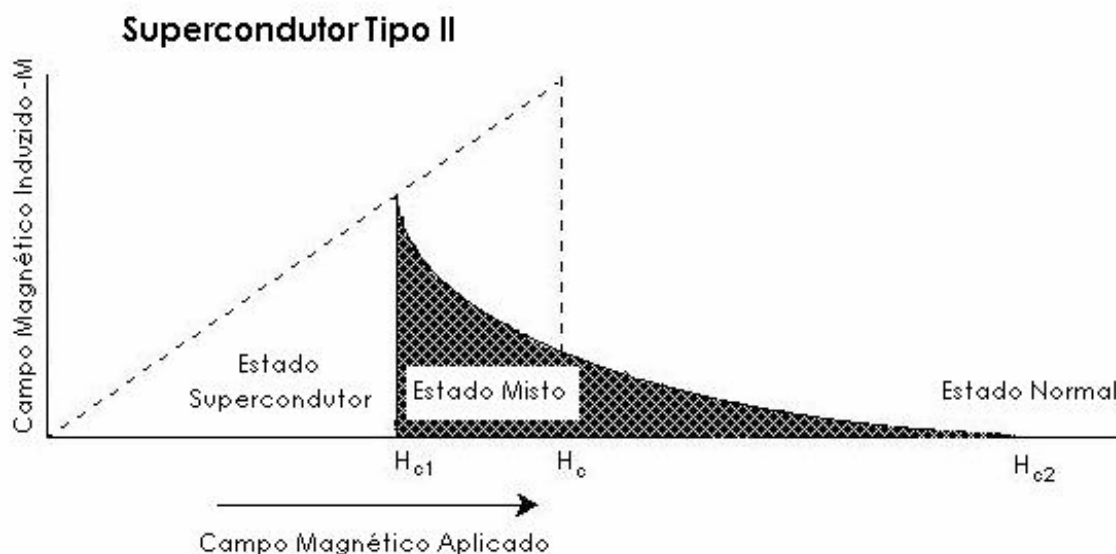


Figura 2.11 – Diagrama de fases magnético para supercondutor tipo II

A teoria do estado misto foi proposta pelo físico russo A. A. Abrikosov (ABRIKOSOV, 2004) em 1957, quando então denominou por vórtice a região onde existem supercorrentes que circundam a penetração quantizada de linhas de fluxo magnético, também conhecido como vórtice de Abrikosov. Sua teoria fornece solução para a questão da penetração de campo na forma de fluxóides, mostrando que tal fenômeno está relacionado com a convivência do estado supercondutor juntamente com o normal. Um fluxóide é um filamento constituído de um caroço cilíndrico retilíneo paralelo às linhas de fluxo magnético, que se encontra em estado normal e que possui raio médio ξ . Tal região é concêntrica a uma casca cilíndrica de raio médio λ_L onde circulam correntes de blindagem. A teoria mostra que cada fluxóide deve conter um número inteiro de quanta de fluxo magnético. Os vórtices interagem entre si através de forças de repulsão e dessa forma tendem a formar um arranjo que contemple o estado de menor energia para o sistema. Através de técnicas de microscopia eletrônica com decoração através de partículas magnéticas e difração de nêutrons, os vórtices podem ser visualizados, e através de confirmações experimentais, o arranjo mais estável para a rede de vórtices é o hexagonal (PUREUR, 2001). A quantidade de vórtices em um dado sistema está relacionada com a intensidade do campo magnético aplicado. Com o aumento da intensidade do campo, o número de vórtices se eleva até o limite onde o núcleo normal começa a sobrepor a região supercondutora e o sistema como um todo retorna ao estado normal. A Figura 2.12 mostra uma rede de vórtices obtida através da técnica de *scanning tunneling microscopy* (STM).

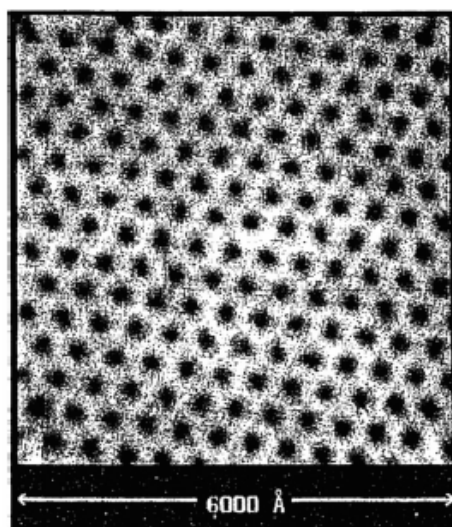


Figura 2.12 – Vórtices em NbSe₂ (ABRIKOSOV, 2004)

2.4 GRANULARIDADE

Materiais preparados a partir de óxidos metálicos são materiais cerâmicos que podem ser obtidos na forma de amostras volumétricas (*bulk*), filmes finos, fitas e pós que podem assumir a condição microestrutural de um monocristal ou de um policristal, o que é mais comum. A preparação de amostras na forma de um monocristal é de difícil obtenção. Estes materiais formados por apenas um domínio, possuem simetria cristalina de longo alcance, que em materiais policristalinos é interrompida por eventuais defeitos, como vacâncias e discordâncias.

Diante da dificuldade de se obter um monocristal, a maior parte dos materiais estudados são policristais, formados por vários mono-domínios, que podem ser orientados, dependendo do processamento, para exibirem propriedades macroscópicas diferenciadas. Tais mono-domínios são chamados de grãos e o material que o compõe é denominado de intragrão, enquanto que o material que envolve a matriz granular é chamado de intergrão. A qualidade de uma amostra supercondutora policristalina está diretamente relacionada com a quantidade de material inter-granular e a conectividade dos grãos, de forma que quanto menos inter-grão e mais conectividade, melhor será a amostra. Isso ocorre devido ao fato do intergrão geralmente exibir propriedades supercondutoras mais pobres quando comparadas as do intragrão, e sendo assim, desempenha o papel de limitador, possuindo T_c , J_c e H_c inferiores. Em materiais com boa conectividade, torna-se difícil definir um contorno de grão, que é a superfície de contato entre os demais grãos, ao passo que em amostras de má qualidade, esse fator fica bem evidente.

A Figura 2.13 mostra a imagem, de uma amostra de YBCO, obtida através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

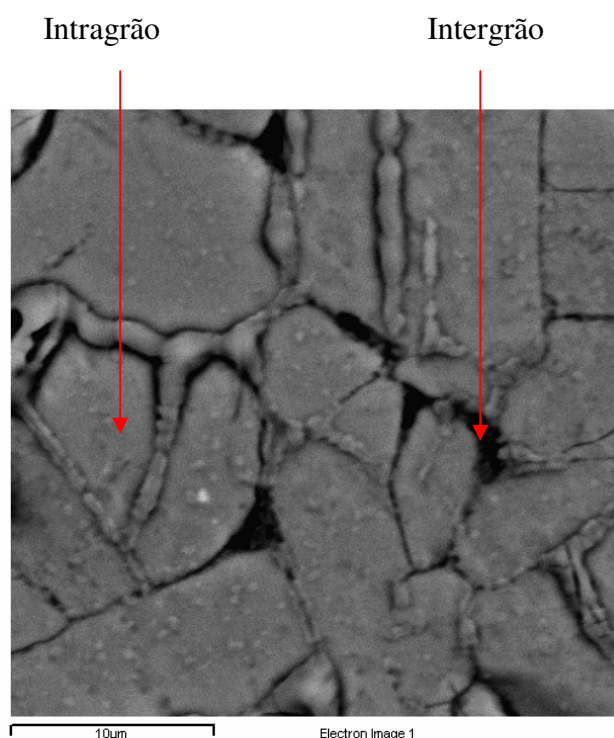


Figura 2.13 – Micrografia de uma amostra de YBCO (LISBOA FILHO, 2002)

Devido à característica granular do material, o mesmo responde elétrica e magneticamente de maneira distinta. A resposta à excitação elétrica pode ser analisada através de medidas de resistividade que, para níveis específicos de corrente elétrica, evidenciam a existência de material intra e intergranular. Em termos de transição supercondutora, quanto menos material intergranular e maior a homogeneidade do material intragranular, mais abrupta será a transição do estado normal para o supercondutor.

A condução de corrente elétrica sem perdas, nos supercondutores tipo II, é possível devido à característica granular e a inerente presença de defeitos, presente nos materiais óxidos-metálicos. Dessa forma, os vórtices encontram nas falhas da rede um potencial energético capaz de oferecer resistência ao seu movimento, impedindo que os mesmos movam-se até o limite onde a força de Lorentz atinge certo valor crítico. Ao efeito de fixação dos vórtices dá-se o nome de *flux pinning*. Como os vórtices interagem de maneira a se repelirem, basta que alguns vórtices sejam fixados por discordâncias, contornos de grãos, precipitados e impurezas para que toda a rede seja imobilizada também (PUREUR, 2001).

Quando existe fixação de vórtices, existe a permanência de fluxo magnético no interior da amostra e dessa forma as propriedades magnéticas do sistema

apresentam histerese. Esse fenômeno é tão menos evidente quanto maior for a temperatura, que age de forma a excitar o sistema e impede que os vórtices mantenham-se fixados. As Figuras 2.14 e 2.15 mostram gráficos de resistência em função do campo magnético para várias temperaturas e correntes, levando em consideração a variação no processo de preparação das amostras. As amostras são de YBCO fabricadas através de rotas químicas (SOL-GEL) e também por reação do estado sólido. Os dois processamentos geram distribuições de grãos e propriedades completamente diferentes e que puderam ser usados para evidenciar a eficácia quanto à fixação de vórtices. Através do método sol-gel obtém-se uma boa homogeneidade de tamanhos de grãos e também boa conectividade dos mesmos, enquanto que para reação do estado sólido, a distribuição dos grãos é muito heterogênea e existe muito material intergranular.

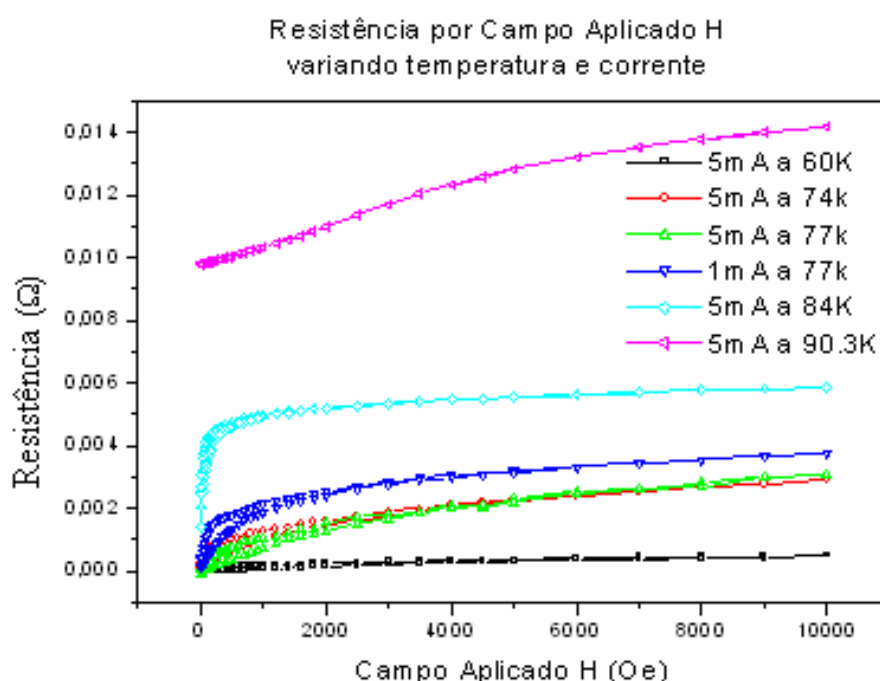


Figura 2.14 – Gráfico de resistência em função do campo magnético, variando temperatura e corrente elétrica, para a amostra desenvolvida por reação do estado sólido (DEIMLING et al, 2005)

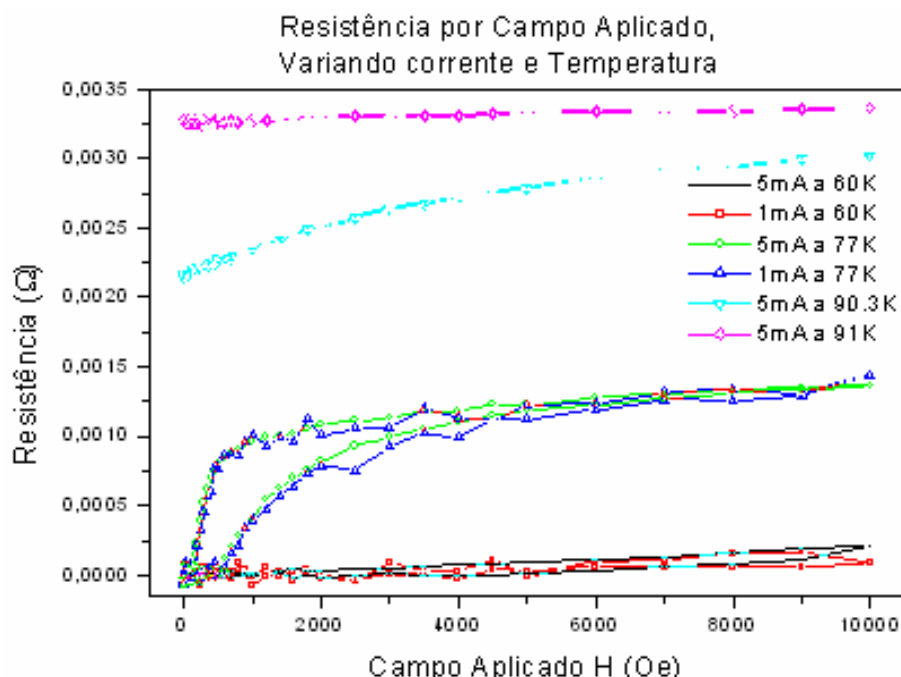


Figura 2.15 – Gráfico de resistência em função do campo magnético, variando temperatura e corrente, para a amostra desenvolvida pelo método sol-gel (DEIMLING et al, 2005)

Analisando as Figuras 2.14 e 2.15 pode-se notar que a histerese na resistência fica mais evidente na amostra desenvolvida através do método sol-gel, demonstrando que a mesma possui centros de fixação (*pinning*) de vórtices mais eficientes. É possível observar também que, em temperatura mais elevadas, o nível de histerese é bem menor, como foi citado anteriormente.

Com o intuito de quantificar a perda dissipativa, proveniente do movimento dos vórtices, pode-se utilizar as curvas de susceptibilidade AC (χ_{ac}). Nesse caso utiliza-se um campo magnético AC com o intuito de modificar a resposta magnética do sistema com o tempo e poder analisar a variação da magnetização como resposta à variação do campo aplicado, análise que não pode ser efetuada em uma medida de susceptibilidade DC, onde apenas a magnetização é medida como resposta ao campo aplicado e não a sua variação.

2.5 MgB₂

2.5.1 Introdução

O composto intermetálico MgB₂ é conhecido desde a década de 50, porém somente recentemente, em janeiro de 2001, Nagamatsu e seus colaboradores descobriram o fenômeno da supercondutividade nesse material (BUZEA; YAMASHITA, 2001). A temperatura crítica obtida é a mais alta entre os supercondutores metálicos convencionais, com T_c de 39K, porém é considerada baixa quando comparada aos supercondutores cerâmicos, tais como os sistemas baseados no Bi, onde se pode citar o Bi2223 com T_c de 110K e o Bi2212 com T_c de 80K (NGUYEN; DOAN, [20--]).

Desde 1994 a comunidade científica reiniciou as pesquisas com compostos supercondutores intermetálicos que incorporam elementos leves como o boro (B), devido à descoberta de uma nova classe de compostos RE-TM₂B₂C, onde RE refere-se aos compostos terras raras e TM refere-se aos elementos químicos Ni ou Pd. As principais características desses compostos são o elevado valor de T_c, estrutura multicamadas que exhibe anisotropia, que é característica dos compostos intermetálicos, e forte correlação entre magnetismo e supercondutividade. No contexto da teoria BCS, os elementos mais leves geram fônons de altas frequências que podem fazer com que a T_c seja elevada, fator que pôde ser confirmado com a descoberta da supercondutividade no MgB₂ e dessa forma atribuir tais propriedades aos planos de boro existentes no material.

O grande interesse demonstrado pelo MgB₂ não se deve somente a sua elevada T_c, mas também a simplicidade de sua estrutura química, baixo índice de anisotropia, alta densidade de corrente crítica, transparência do contorno de grão à circulação de corrente elétrica e elevado valor de H_{c2}, fatores que o colocam em foco para aplicações tecnológicas. A Figura 2.16 mostra a estrutura cristalográfica do MgB₂, onde se pode observar uma camada de átomos de boro, similar ao que se encontra no grafite, separada por camadas de átomos de Mg em estrutura hexagonal.

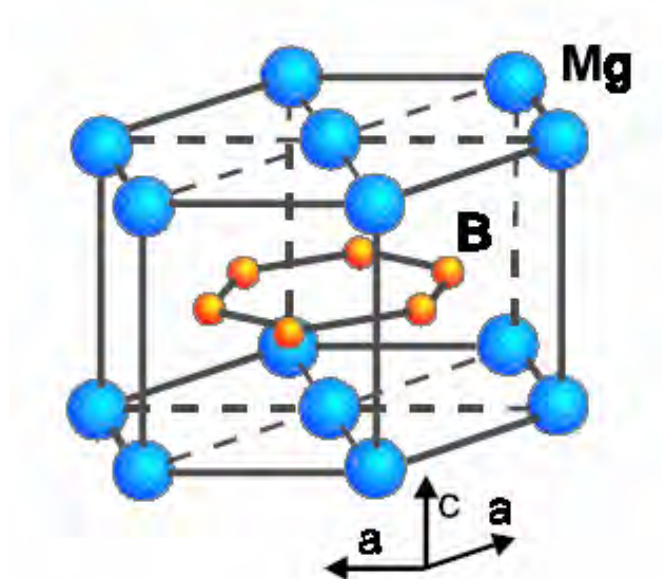


Figura 2.16 – Estrutura cristalográfica do MgB_2 (NGUYEN; DOAN, [20--])

Uma das vantagens do MgB_2 é que o composto é fabricado por indústrias químicas desde a década de 50. Entretanto a qualidade do pó comercial não atinge os níveis de pureza desejados e amostras desenvolvidas a partir desse material exibem uma faixa larga de valores de T_c e tais valores são menores que os obtidos por uma amostra desenvolvida em laboratório, onde as quantidades de B e Mg são adequadas estequiometricamente e com pureza considerável.

Após a descoberta da supercondutividade no MgB_2 , experimentos e cálculos teóricos foram desenvolvidos com o intuito de entender o mecanismo da supercondutividade. Como foi dito anteriormente, a teoria BCS prediz que compostos que possuam em sua estrutura elementos mais leves, geram um padrão de oscilação dos fônons em alta frequência, fazendo com que T_c seja elevada. Alguns estudos utilizando isótopos de Mg comprovaram a previsão da teoria BCS e mostraram que T_c variava de acordo com o isótopo utilizado. A Figura 2.17 mostra a variação de T_c em função dos isótopos do Mg.

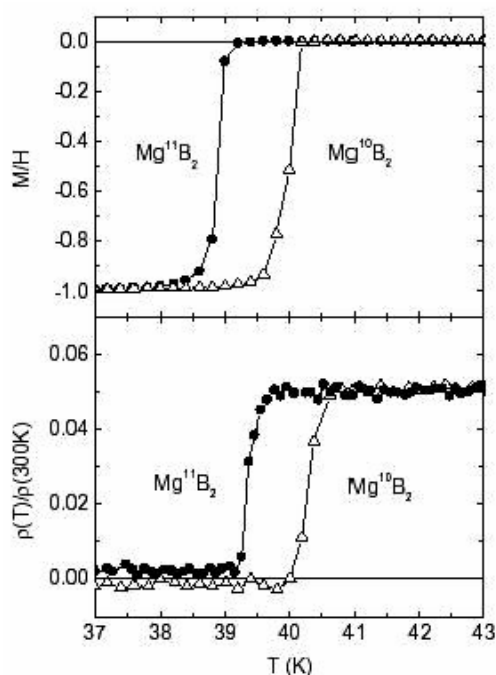


Figura 2.17 – Variação de T_c em função dos isótopos Mg^{10} e Mg^{11} em medidas de magnetização e resistividade em função da temperatura (NGUYEN; DOAN, [20--])

Na época posterior à descoberta acreditava-se, em função de tais estudos, que a supercondutividade do MgB_2 podia ser explicada pela teoria BCS, pois além do efeito isótopo, o MgB_2 possui dependência linear de H_{c2} com a temperatura e efeito de curvatura positiva na região próxima a T_c , além de apresentar redução de T_c em função do aumento do campo magnético, efeitos comuns nos supercondutores de baixa temperatura crítica. Entretanto, efeitos como a dependência quadrática de λ com a temperatura como também a inversão de sinal do coeficiente hall na região de T_c evidenciam um comportamento similar aos supercondutores óxidos (BUZEA; YAMASHITA, 2001).

Atualmente existem vários estudos que evidenciam a existência do estado misto com a formação da rede de quantas de fluxo magnético, ou rede de vórtices, como pode ser visto na Figura 2.18. Nesses estudos são utilizados pequenos cristais de MgB_2 , pois na maioria dos casos são utilizadas amostras policristalinas, onde as variáveis medidas representam o valor médio e acabam mascarando a resposta real. Além do fato da existência da rede de vórtices, há também discrepâncias entre os valores de T_c previstos pela teoria BCS e os medidos experimentalmente (VINNIKOV et al, 2003).

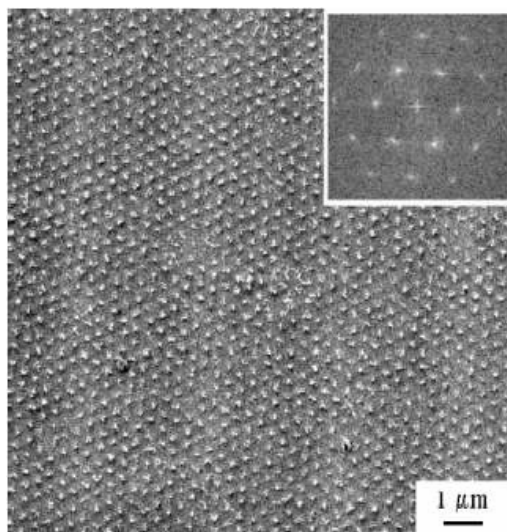


Figura 2.18 – Rede de vórtices em um pequeno cristal de MgB_2 (URBANO, 2004)

2.5.2 Propriedades do Estado Normal

Estudos recentes de Li e seus colaboradores (LI et al, 2006) mostraram que filmes finos de MgB_2 , obtidos através na técnica de HPCVD, apresentam grande magneto resistência no estado normal e também anisotropia dependente da temperatura. A magneto resistência apresenta dependência com a orientação do campo magnético, tanto quando $H \perp ab$ como $H // ab$, efeito que pode ser visto por intermédio da Figura 2.19.

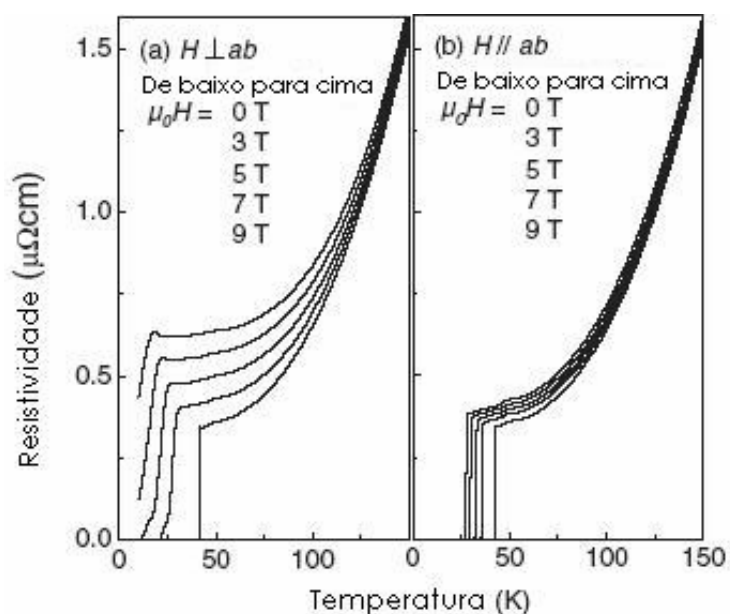
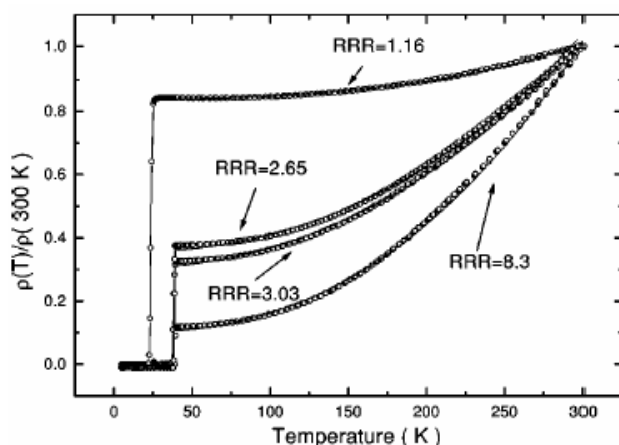


Figura 2.19 – Resistividade em função da temperatura para várias intensidades de campos magnéticos, (a) $H \perp ab$ e (b) $H // c$ (Adaptada de LI et al, 2006)

Outro fator que determina a variação da resistividade no estado normal é a deficiência de Mg na estrutura da amostra. Para a análise, Chen e seus colaboradores (CHEN et al, 2001), utilizaram amostras com vários valores de taxa de resistência residual (RRR, do inglês *residual resistance ratio*), que é definida como $\rho(300\text{K})/\rho(40\text{K})$. Através na análise da Figura 2.20, pode-se observar que as amostras com maior RRR possuem T_c mais elevada, e este fenômeno está diretamente ligado a deficiência de Mg nas amostras (CHEN et al, 2001).



Sample	$T_c(0)$ (K)	TW (K)	RRR
MgB_2	38.3	0.8	3.03
$\text{Mg}_{1.25}\text{B}_2$	38.8	0.2	2.65
$\text{Mg}_{1.5}\text{B}_2$	39.3	0.08	8.30
Thin film	25	2.3	1.16

Figura 2.20 – Gráfico da resistividade em função da temperatura para amostras *bulk* e filmes finos com composição $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ (CHEN et al, 2001)

A importância da magneto resistência está na utilização do MgB_2 em dispositivos em que o princípio de funcionamento depende da variação da resistência, tais como transistores, memórias e fusíveis supercondutores.

2.5.3 Propriedades Supercondutoras

Entre os vários fatores significativos para a classificação do MgB_2 como um material promissor, estão os altos valores de J_c e H_{c2} , que o enquadram na categoria de materiais para aplicações tecnológicas.

As medidas de H_{c2} revelam valores que vão desde 2,5T até 32T, como pode ser visto na Figura 2.21. Valores ainda maiores de H_{c2} são obtidos com filmes através de tratamentos com oxigênio; porém ao passo que o campo magnético é elevado ocorre uma ligeira diminuição de T_c , onde para o caso de filmes finos chega ao valor de 31K (BUZEA; YAMASHITA, 2001).

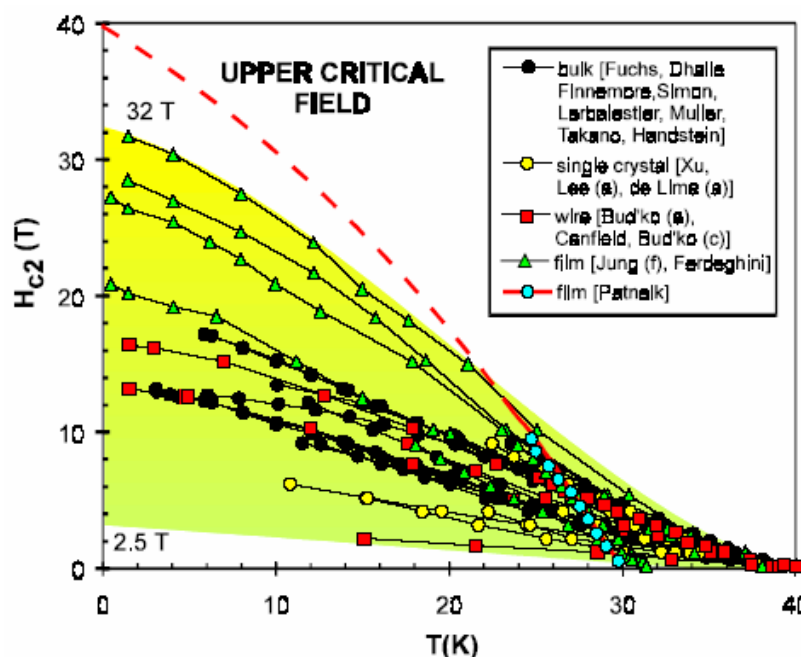


Figura 2.21 – Campo crítico H_{c2} em função da temperatura para diferentes configurações de amostras (BUZEA; YAMASHITA, 2001)

Analisando a Figura 2.21 fica evidente que os filmes apresentam o maior valor de H_{c2} , seguidos pelos *bulks* com valores inferiores. É possível observar também linearidade de H_{c2} em uma faixa larga de temperatura e a saturação em valores baixos de T . Já para o caso de H_{c1} , os valores são bem reduzidos, situados entre 25 e 48 mT, para o caso de *bulks*.

Uma propriedade importante para a área de aplicações tecnológicas é o campo magnético irreversível (H_{irr}) e a delimitação da linha de irreversibilidade do material. Para campos magnéticos acima de H_{irr} ocorre movimentação dos vórtices e consequentemente dissipação de calor, limitando a J_c . A Figura 2.22 mostra a linha de irreversibilidade e anisotropia para amostras das mais variadas geometrias.

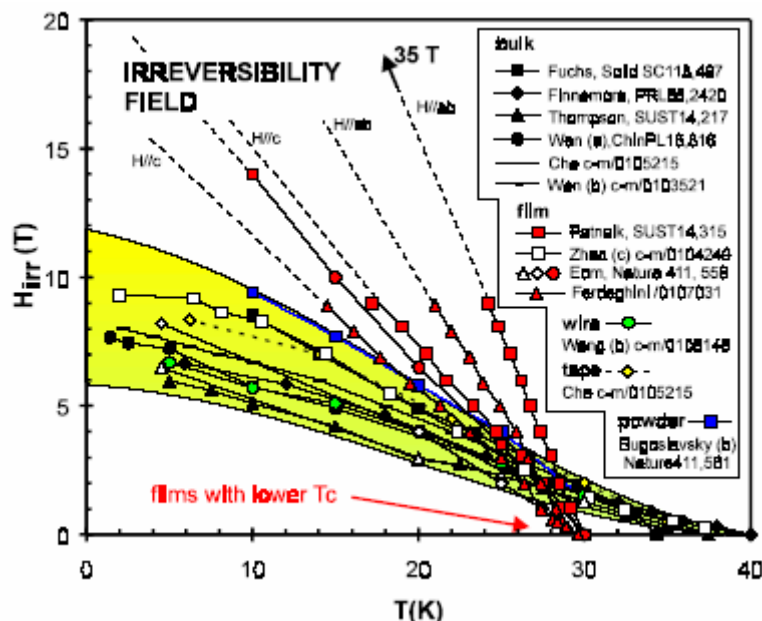


Figura 2.22 – Linha de irreversibilidade em função da temperatura para amostras de diferentes geometrias (BUZEA; YAMASHITA, 2001)

O valor de $J_c(H, T)$, que depende de muitos fatores, entre eles a geometria, tratamento térmico, qualidade da amostra e o tamanho das partículas, no MgB_2 é determinado pelas propriedades de fixação de vórtices e não pelas características exibidas pela conectividade entre os grãos e o material intergranular. Tal informação remete a medidas de J_c que são praticamente idênticas quando se considera amostras densas e medidas feitas em pós dispersos, de forma que o contorno de grão não exerce influência dominante nesta propriedade (BUZEA; YAMASHITA, 2001). Segundo Kim e seus colaboradores (KIM et al, 2001), medidas efetuadas em amostras *bulk* também evidenciam a transparência do contorno de grão frente à densidade de corrente crítica. As amostras utilizadas foram altamente densas, sintetizadas através de alta pressão (3GPa) e sinterizadas a altas temperaturas (950 °C). A análise por microscopia de transmissão eletrônica revelou alto nível de densidade com grãos bem conectados, revelando não haver espaços entre os mesmos. Os valores de J_c foram estimados através de medidas magnéticas (J_c^m), onde é analisada a curva de histerese da amostra utilizando o modelo de Bean, e também através de medidas de transporte elétrico (J_c^{tr}). A Figura 2.23 mostra os valores de $J_c(H, T)$ para a amostra *bulk* policristalina.

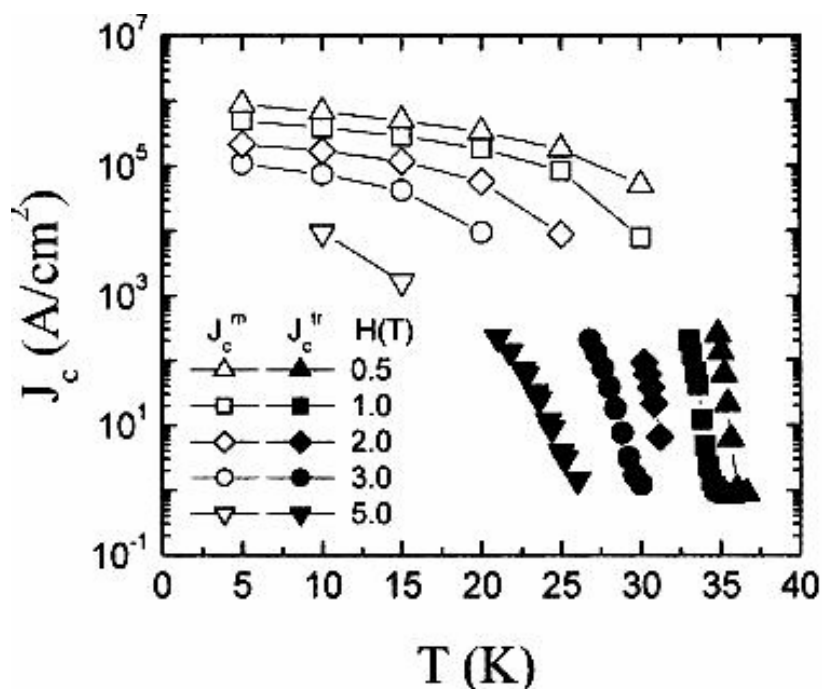


Figura 2.23 – Comparação entre os valores de $J_c(H, T)$ para amostra *bulk* (KIM et al, 2001)

Embora os valores de J_c tenham sido obtidos em faixas distintas de temperatura, pode-se observar que os valores de J_c , tanto os obtidos por transporte quanto por histerese, completam-se para cada valor de campo utilizado. Este fator sugere que o fato da amostra ser policristalina, não influencia de forma marcante o valor de J_c , fator completamente diferente nos óxidos cupratos supercondutores (KIM et al, 2001).

Ainda que a policristalinidade não seja um fator tão limitante para J_c , a existência de outras fases na estrutura do material faz com que o valor da densidade de corrente diminua. Como exemplo do que foi dito, amostras desenvolvidas com diferentes tratamentos térmicos demonstram o que foi dito anteriormente. Wu e seus colaboradores (WU et al, 2006) prepararam amostras de fios supercondutores, através do método PIT (*power in tube*) utilizando pós de Mg e B e utilizaram reação do estado sólido através de um triturador de alta energia e posterior tratamento térmico com temperaturas de 650 °C, 700 °C, 750 °C e 800 °C. A Figura 2.24 mostra o gráfico de $J_c(H)$ para a temperatura de 15K (WU et al, 2006).

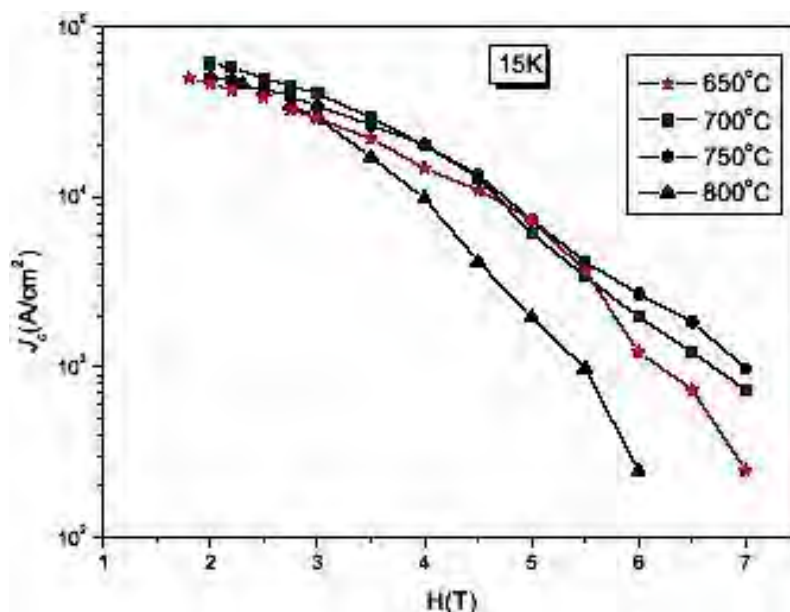


Figura 2.24 – Gráfico de $J_c(H)$ para fios de MgB_2 para diferentes temperaturas de tratamento (WU et al, 2006)

A temperatura de transição das amostras demonstrou ser praticamente igual e foram obtidas através de ensaio de transporte elétrico. Com relação à J_c , a Figura 2.24 mostra que existem diferenças bem pronunciadas para os tratamentos a 650°C e 800°C em campos elevados. Tanto em temperatura baixa quanto em alta existe a formação de outras fases com microestrutura inferior e propriedades supercondutoras mais pobres, enquanto que nas demais temperaturas é possível obter grãos de boa qualidade e boa conectividade entre os mesmos. O contorno de grão exerce o papel de centros de fixação de vórtices e dessa forma garante ao material elevada capacidade de condução de corrente elétrica (WU et al, 2006).

Com intuito de entender as variações encontradas tanto na T_c quanto na resistividade no estado normal, Sharma e seus colaboradores (SHARMA et al, 2002) estudaram amostras do tipo $Mg_{1-x}B_2$, para $0 \leq x \leq 0.15$, e obtiveram resultados surpreendentes. À medida que a deficiência de Mg é elevada, a T_c , resistividade no estado normal e o comportamento da resistividade são alterados. Para o caso extremo de $x=0.15$, a amostra tem comportamento semicondutor e não ocorre transição supercondutora. Os resultados indicam a separação de fases ricas e pobres em deficiência de Mg, mostrando que as fases ricas em vacâncias de Mg são isolantes e que as pobres em vacâncias de Mg são supercondutoras. Tal evidência ajuda a entender a grande variação encontrada na T_c e na resistividade do estado normal no MgB_2 , fatores diretamente relacionados com as rotas de processamento

deste material (SHARMA et al, 2002). A Figura 2.25 mostra um gráfico de resistividade de $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$, como função da temperatura, normalizado para a temperatura de 290K.

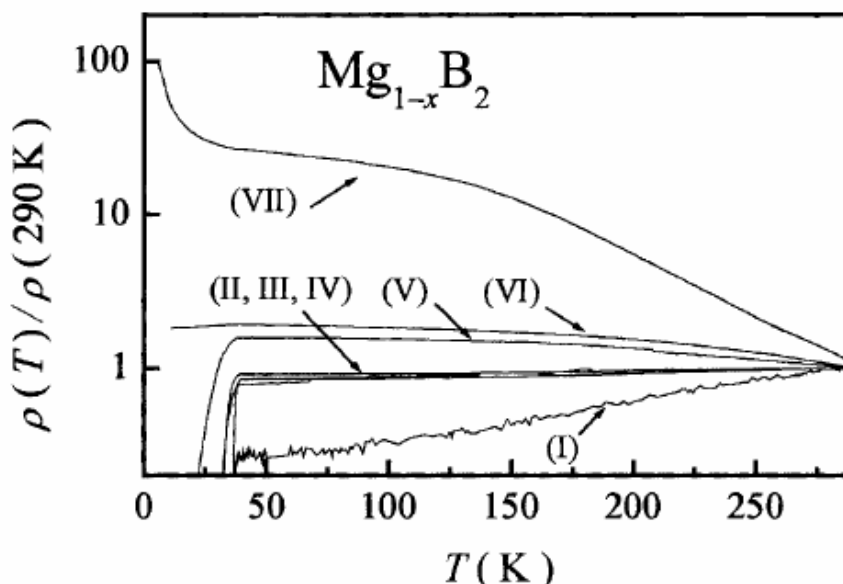


Figura 2.25 – Resistividade do $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$ em função da temperatura para $0 \leq x \leq 0.15$, com numeral romano indicando aumento de x (SHARMA et al, 2002)

2.6 Filmes Finos

A técnica de preparação de filmes finos consiste basicamente em depositar um dado material sobre uma superfície, também chamada de substrato, de forma que esta seja a base de sustentação do filme, fornecendo rigidez mecânica, acomodação e dando estabilidade ao material depositado.

O método de *Pulsed Laser Deposition* consiste em atingir um material, também conhecido como alvo, com um feixe de laser e com a energia do mesmo, fazer com que o alvo evapore. O vapor então é depositado sobre o substrato desejado e o filme formado possui características estruturais bem parecidas com a existente no alvo. Para que ocorra evaporação, o laser é acionado de forma pulsada e a região afetada atinge centenas de graus Celsius, enquanto que as demais áreas do alvo estão praticamente à temperatura ambiente. Como principais características, têm-se a geração de um feixe de partículas bem definido, pouca contaminação, possui extrema precisão e pode efetuar deposições nanométricas (como é o caso do

supercondutor YBCO, onde é possível gerar uma única célula unitária supercondutora com parâmetro de rede de 1,2 nm), não possui limitações de deposição atreladas ao gás utilizado na câmara de deposição, não há a necessidade de monitorar as substâncias depositadas como no caso de alvos multicomponentes, entre outras. Para o caso de deposições multicamada, existe a necessidade de um controle computacional, onde vários alvos são acionados e depositados de acordo com a estrutura desejada para o filme (VENKATESAN; GREEN, 1996).

O método de *Chemical Vapor Deposition* é utilizado para produzir materiais sólidos de altíssima pureza, sendo uma técnica largamente utilizada pela indústria de semicondutores. O processo consiste em expor um determinado substrato a um ou mais precursores voláteis que reagem e/ou se decompõe no substrato, permitindo que a deposição seja efetuada. Para o caso dos filmes de MgB_2 existe outro método conhecido como HPCVD (*Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition*) onde se combina o método de deposição física com o método químico. O processo utiliza o gás B_2H_6 como precursor de boro e amostras sólidas de magnésio com pureza de 99,999% como fonte de Mg no processo de deposição. Para a deposição ocorrer é necessário aquecer as amostras sólidas de Mg, em atmosfera de H_2 , de forma a criar vapor a certa pressão e juntamente com o gás precursor, expor o substrato previamente aquecido à mistura dos gases. Os dois gases reagem e o filme começa a ser depositado no substrato. O processo é interrompido quando o fluxo de gás precursor é interrompido (SEONG et al, [20--]).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X é muito útil na investigação da matéria por fornecer dados estruturais, tais como cristalinidade e parâmetros de rede. Seu princípio de funcionamento está baseado no espalhamento dos raios X pelos diversos planos cristalográficos existentes no material investigado e na análise do padrão de difração que é formado. Quando as diferenças de caminho óptico das ondas espalhadas nos diversos planos forem múltiplas do comprimento de onda dos raios X, ocorrerá interferência construtiva e o fenômeno pode ser descrito pela lei de Bragg, que é dada por:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (3.1)$$

onde:

n : número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X

d : distância entre os planos cristalográficos

θ : ângulo de incidência

A Figura 3.1 ilustra o fenômeno da difração pelos planos cristalográficos.

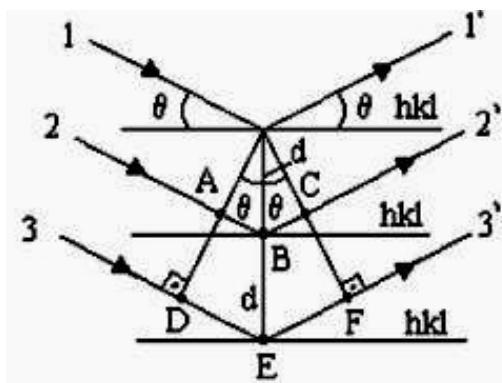


Figura 3.1: Fenômeno de difração pelos planos cristalográficos (Adaptada de Santos, 2007)

A Figura 3.2 ilustra o difratograma de um filme de MgB_2 com a indicação dos índices de Miller mostrando os planos cristalográficos da amostra.

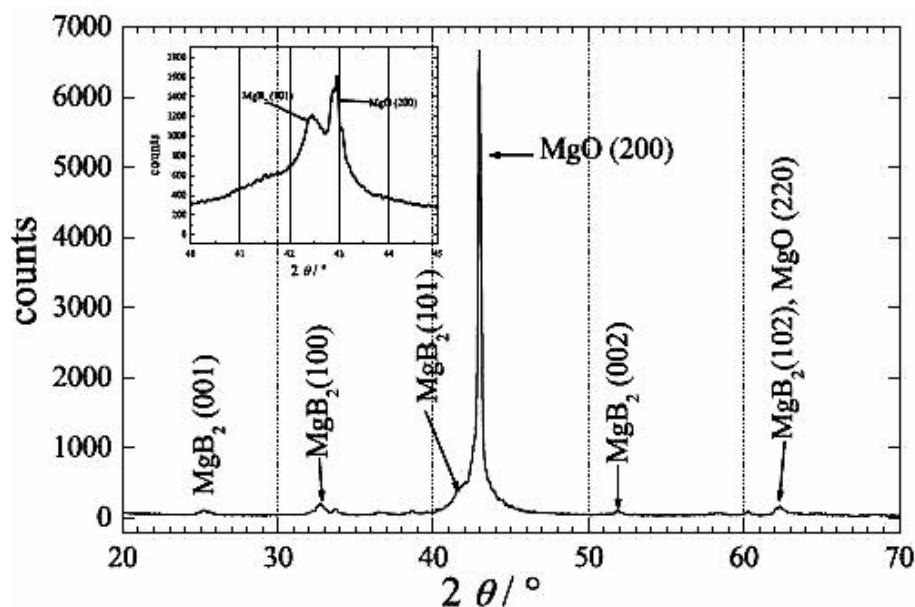


Figura 3.2: Difratograma de um filme de MgB_2 com índices de Miller (KÜHBERGER et al, 2005)

Neste trabalho a análise de difração de raios X foi realizada com uma varredura de 20 a 100 graus (2θ) e com uma velocidade de 0,2%/minuto em um difratômetro Rigaku modelo AFC-7 acoplado ao gerador de raios X de fonte de radiação CuK α .

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram submetidas à análise microestrutural em um MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) marca FEI, modelo Quanta 200.

A Figura 3.3 mostra uma micrografia típica de uma amostra de filme de MgB_2 depositado através da técnica de PLD.

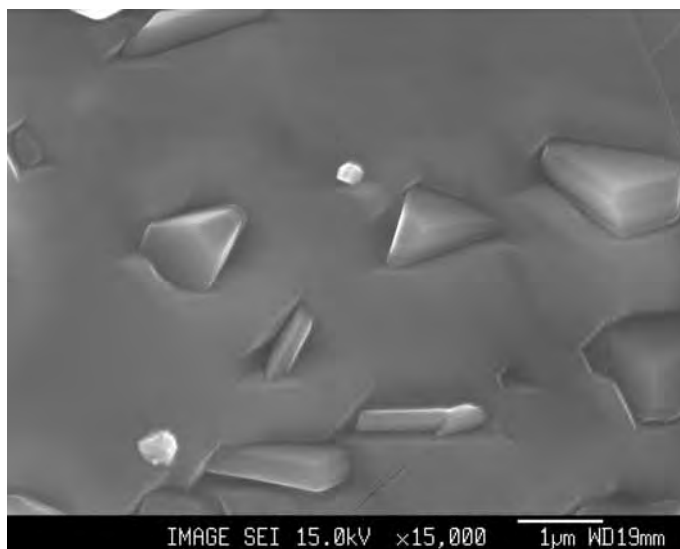


Figura 3.3: Micrografia de um filme fino de MgB₂ crescido em substrato de MgO através da técnica de PLD (LEE, 2007)

Outra ferramenta largamente utilizada é a microanálise que permite a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. A técnica está baseada na captação dos raios x emitidos pela amostra, oriundos da interação com o feixe eletrônico. Dessa forma é possível determinar a composição química de regiões com cerca de 1 μm de diâmetro, além de ser uma técnica não destrutiva que pode determinar quantidades de 1 a 2% dos elementos químicos presentes na amostra. A detecção dos raios X emitidos pela amostra pode ser efetuada tanto pela medida de sua dispersão de energia (EDS) como de seu comprimento de onda (WDS), no entanto, os detectores baseados na dispersão de energia são os mais utilizados, pois apresentam rapidez na avaliação dos elementos químicos. Através da microanálise é possível obter o mapa composicional da região em observação, podendo-se confrontar a imagem obtida pelo MEV com as informações provenientes do mapeamento detalhado. A técnica descrita é conhecida como *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) e geralmente é efetuada junto ao MEV através da instalação de um detector específico no mesmo equipamento (MALISKA, [20--]).

3.3 Susceptibilidade Magnética e Magneto-Transporte

Um dos equipamentos utilizados para efetuar ensaios de susceptibilidade é o PPMS (*Physical Property Measurement System*), desenvolvido pela empresa

Quantum Design. Basicamente o sistema é composto por fontes de corrente AC constante, controlador de temperatura, amplificador lock-in, computador e um conjunto de bobinas onde é gerado o campo magnético e captada a resposta magnética da amostra.

A investigação das propriedades elétricas de um material é de grande importância para a compreensão dos mecanismos que controlam um dado fenômeno. Dentre as propriedades elétricas analisadas pode-se analisar a resistividade elétrica de um material ou composto, que é uma propriedade intrínseca de cada material, independente de sua geometria e que pode ser traduzida como a dificuldade que os portadores de carga enfrentam ao atravessarem o material. O método de quatro terminais é muito útil, pois se trata de uma técnica simples de ser empregada. Na área de supercondutores a técnica é muito utilizada em amostras cerâmicas, *bulks* e filmes finos (GIROTTI; SANTOS, 2002). A Figura 3.4 mostra o esquema básico utilizado para a medida de resistividade.

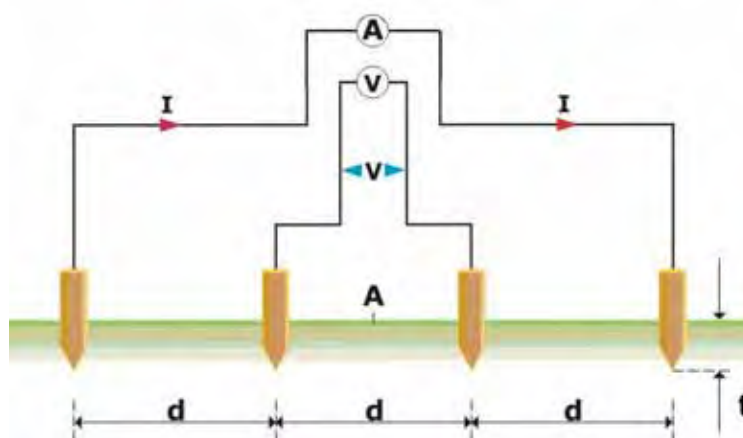


Figura 3.4: Arranjo para medida da resistividade pelo método dos quatro terminais (Extraído de http://www.microlab.berkeley.edu/ee143/Four-Point_Probe/)

Nos terminais externos deve ser conectada uma fonte de corrente, de forma que o circuito formado seja fechado através da amostra. Se a fonte de corrente for controlada digitalmente não haverá a necessidade de inserir um amperímetro em série para medir a corrente elétrica. Além disso, é necessário um voltímetro que será conectado aos terminais internos e que efetuará a medida da diferença de potencial que será utilizada para o cálculo da resistividade.

Para amostras *bulk* (onde a espessura é muito maior que a distância entre os terminais), considerando o contato do terminal com a amostra infinitesimal, a amostra semi-infinita e uma distribuição de corrente esférica nos terminais mais externos, pode-se escrever que:

$$\Delta R = \frac{\rho \cdot dx}{A} \quad (3.2)$$

Considerando iguais as distâncias entre os terminais, como mostra a Figura 3.4 e integrando entre os terminais internos, pode-se escrever a resistência como:

$$R = \int_d^{2d} \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot x^2} dx \quad (3.3)$$

Devido à superposição existente, para a corrente, nos terminais externos e isolando a resistividade, obtém-se:

$$\rho = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot \frac{V}{I} \quad (3.4)$$

onde:

A: área da secção transversal

ρ : resistividade

d: distância entre os terminais

V: diferença de potencial

I: corrente elétrica

Para o caso de filmes finos (onde $t \ll d$) o cálculo da resistividade possui algumas modificações. Deve-se considerar que a corrente distribui-se em círculos ao invés de esferas e dessa forma o elemento de área utilizado na integral será:

$$A = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot x \quad (3.5)$$

Utilizando-se da mesma equação diferencial para a resistência pode-se obter o valor da resistividade para filmes finos através da integração, de forma que:

$$R = \int_d^{2d} \frac{\rho}{2 \cdot \pi \cdot x \cdot t} dx \quad (3.6)$$

Resolvendo a integral e considerando a superposição obtém-se:

$$\rho = \frac{\pi \cdot t}{\ln(2)} \cdot \frac{V}{I} \quad (3.7)$$

Analisando a Equação 3.7 percebe-se que a resistividade em filmes finos não depende da distância entre os terminais, mas é função da espessura t do filme (CHAN, 1994).

Para casos especiais onde não é possível por algum motivo a fixação de quatro terminais, pode-se utilizar do método dos dois terminais utilizando-se das mesmas ferramentas matemáticas descritas acima com algumas adaptações. Novamente deve-se considerar uma distribuição circular das correntes, porém como os terminais estão sobrepostos pode-se utilizar a segunda lei de Ohm considerando a área:

$$A = 2 \cdot \pi \cdot d \cdot t \quad (3.8)$$

Dessa forma, considerando a superposição das correntes, o valor da resistividade para filmes finos através do método de dois terminais é dado por:

$$\rho = \pi \cdot t \cdot \frac{V}{I} \quad (3.9)$$

Esta técnica não é muito empregada, pois apresenta algumas dificuldades. Com apenas dois terminais, a injeção da corrente elétrica é efetuada pelos mesmos contatos onde é feita a leitura da diferença de potencial. Através deste procedimento a resistividade obtida representa não somente o valor da amostra, mas também a resistividade dos terminais e dos contatos. Dessa forma, para se obter o valor real

da resistividade é necessário separar as contribuições resistivas e muitas vezes esta tarefa não é muito simples. As medidas de resistividade efetuadas no presente trabalho foram obtidas através do método de dois terminais devido ao tamanho das amostras e das limitações técnicas locais, onde se tornou impossível fixar quatro terminais em uma superfície com menos de 9 mm^2 .

O equipamento utilizado para medidas de magneto-transporte não possui como acessório um suporte para amostras com dimensões tão reduzidas e também não é preparado para medidas onde não se utiliza epóxi prata para confecção de contatos elétricos. Outra limitação do trabalho era a de não contaminar as amostras, pois se tratavam dos únicos espécimes de filmes, além do fato de serem utilizados em outros trabalhos de pós-graduação. Dessa forma, qualquer tentativa de limpar os filmes, além de comprometer sua integridade, tornaria impossível sua posterior utilização nos demais trabalhos.

Para vencer os desafios foi necessário desenvolver um sistema de fixação de amostras que se adaptasse ao equipamento de magneto-transporte e que utilizasse contatos fixados por pressão. De posse dos dados dimensionais máximos foi possível construir uma placa de circuito impresso que encaixasse perfeitamente no suporte do equipamento. Para os contatos foram utilizadas agulhas desenvolvidas com uma liga de ouro e paládio, concedendo assim aos terminais a flexibilidade necessária para se fazer o ajuste de pressão aplicada na amostra sem conferir deformação permanente aos terminais. A Figura 3.5 ilustra o aparato desenvolvido.

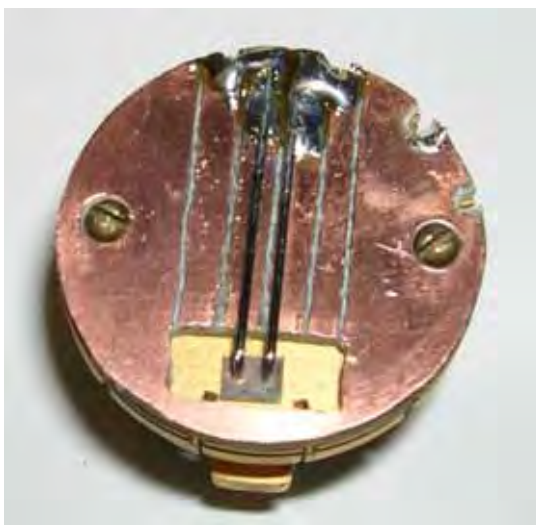


Figura 3.5: Sistema de fixação de amostras

O ajuste de pressão é efetuado através dos dois parafusos que impõe à amostra certa pressão através das agulhas (terminais). Trata-se de um ajuste delicado, onde se pode destruir a superfície da amostra caso manuseado sem cautela. Para efetuar o devido ajuste é necessário a cada aperto verificar a continuidade do sistema através de um ohmímetro, de forma que não deve haver variação de resistência sob condições de vibração.

Ainda que a resistência demonstre estar constante em temperatura ambiente, é possível que, em baixas temperaturas, a pressão na amostra diminua como efeito da contração das partes metálicas envolvidas. Para corrigir o problema é necessário aumentar a pressão através dos parafusos laterais até que o sistema se torne estável.

O equipamento utilizado para ensaios de magneto-transporte é o PPMS já citado anteriormente. A técnica é largamente utilizada para estudar o comportamento da resistividade em amostras supercondutoras, tanto no estado normal como supercondutor. Para isso é possível efetuar ensaios somente com corrente elétrica e também com a aplicação de campos magnéticos de magnitude elevada, sendo possível fazer a caracterização do material obtendo a T_c , valor de resistividade e também J_c .

3.4 Modelo de *Bloch-Grüneisen*

Matematicamente, a dependência da resistividade com a temperatura para os metais é dada pela expressão generalizada de *Bloch-Grüneisen* (MAMEDOV; ASKEROV, 2006):

$$\rho(T) = \rho_0 + \left(\frac{c}{\theta_D}\right) \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^m \cdot J_m\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \quad (3.10)$$

$$J_m\left(\frac{T}{\theta_D}\right) = \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^m}{(e^x - 1) \cdot (1 - e^{-x})} dx \quad (3.11)$$

onde:

c: constante

θ_D : temperatura de Debye [K]

T: temperatura absoluta [K]

m: coeficiente de interação

ρ_0 : resistividade residual [$\mu\text{Ohm.cm}$]

O valor de m está relacionado com a natureza da interação que dá origem à resistividade elétrica nos materiais, onde para m=2 a contribuição contabilizada é a da interação elétron-elétron e para m=5 é predominante o espalhamento dos elétrons pelos fônons. Há ainda um terceiro tipo de espalhamento eletrônico, aquele chamado de espalhamento de largo ângulo que é determinado por valores de m=3 e que é facilmente confundido quando se considera uma sobreposição dos dois casos descritos anteriormente (GASPAROV et al, 2004).

Para os materiais supercondutores, as propriedades de transporte eletrônico podem auxiliar no entendimento da condução no estado normal, da estrutura eletrônica e dos mecanismos de interação elétron-fônon. Contudo, o MgB_2 pode ser analisado como um simples metal e a utilização do modelo matemático de *Bloch-Grüneisen* é de grande utilidade para a investigação das propriedades de transporte eletrônico deste composto e, por consequência das diferenças e semelhanças do MgB_2 com materiais supercondutores tradicionais (PUTTI et al, 2002).

Para o MgB_2 , a expressão utilizada, para a dependência da resistividade com a temperatura, possui algumas alterações:

$$\rho(T) = \rho_0 + (m - 1) \cdot \rho' \cdot \theta_D \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^m \cdot J_m\left(\frac{T}{\theta_D}\right) \quad (3.12)$$

onde ρ' é o coeficiente térmico da resistividade [$\mu\text{Ohm.cm.K}^{-1}$]. Os valores de ρ_0 e ρ' estão diretamente relacionados à microestrutura da amostra e também com a qualidade dos materiais utilizados na preparação do composto.

Com o objetivo de modelar a resposta resistiva das diferentes amostras estudadas neste trabalho, foi utilizado o modelo de *Bloch-Grüneisen* que estabelece o comportamento da resistividade elétrica em função da temperatura.

Para aplicar o modelo de *Bloch-Grüneisen* em medidas de resistividade elétrica em função da temperatura, obtidas para as amostras de filmes finos, é necessário resolver a Eq. 3.12. Para tal, é necessário discretizar a Eq. 3.11, pois a resolução da mesma na forma contínua torna-se numericamente inviável para valores de m não inteiros.

Assim, a Eq. 3.11 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$J_m \left(\frac{T}{\theta_D} \right) = \int_0^{\theta_D/T} x^m \cdot e^{-x} \cdot (1 - e^{-x})^{-2} \cdot dx \quad (3.13)$$

Uma proposta para a discretização da Eq. 3.11 é a aplicação do Teorema de Expansão Binomial que pode ser visto na Eq. 3.14 (MAMEDOV; ASKEROV, 2006).

$$(x \pm y)^n = \sum_{m=0}^{\infty} (\pm 1)^m \cdot F_m(n) \cdot x^{n-m} \cdot y^m \quad (3.14)$$

Onde a função F_m pode ser escrita conforme a Eq. 3.15 e complementada pela Eq. 3.16, que podem ser visualizadas a seguir.

$$F_m(n) = \begin{cases} \frac{n!}{m!(n-m)!}, & n \text{ inteiro} \\ \frac{(-1)^m \cdot \Gamma_{(m-n)}}{m! \Gamma_{(-n)}}, & n \text{ não inteiro} \end{cases} \quad (3.15)$$

$$\Gamma(\sigma) = \int_0^{\infty} t^{\sigma-1} \cdot e^{-t} \cdot dt \quad (3.16)$$

Substituindo as Equações 3.14, 3.15 e 3.16 na Eq. 3.13 pode-se obter uma função discretizada, mostrada na Eq. 3.17 abaixo.

$$J_m\left(\frac{T}{\theta_D}\right) = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=0}^N (-1)^i \cdot F_i(-2) \cdot \frac{\gamma\left(m+1, \frac{(i+1) \cdot \theta_D}{T}\right)}{(i+1)^{m+1}} \quad (3.17)$$

onde o termo infinito é substituído pelo termo N referente ao número de termos a serem inclusos no somatório e $\gamma(\alpha, x)$ é conhecida como função gama incompleta, como na Eq. 3.18.

$$\gamma(\alpha, x) = \int_0^x t^{\alpha-1} \cdot e^{-t} \cdot dt \quad (3.18)$$

Outra opção para simplificar a integral na Eq. 3.13 se dá através de uma aproximação utilizando uma série infinita, de forma que a função seja válida para os valores de temperatura utilizados e que também ofereça boa precisão quando se utiliza um valor reduzido de termos na série (DEUTSCH, 1987). Desta forma tem-se:

$$e^{-x} \cdot (1 - e^{-x})^{-2} = Z \cdot (1 - Z)^{-2} \quad (3.19)$$

onde $Z = e^{-x} < 1$ para todos os valores finitos de temperatura.

Nestas condições é possível substituir na Eq. 3.13 a expansão em série a seguir, proposta por Gradshteyn e Ryzhik em 1980 (DEUTSCH, 1987).

$$Z \cdot (1 - Z)^{-2} = \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot Z^k \quad (3.20)$$

Assim pode-se obter a versão final simplificada da Eq. 3.11, a saber:

$$J_m\left(\frac{T}{\theta_D}\right) = \sum_{k=1}^{\infty} k \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^m \cdot e^{-k \cdot x} \cdot dx \quad (3.21)$$

Para efetuar a simulação foi elaborado um código na linguagem de programação *Mathematica* versão 5.0 (ver código numérico em Apêndice I) por ser um programa de alto nível, com poderosos recursos gráficos e ferramentas para cálculos avançados.

Inicialmente foram utilizadas no código desenvolvido as Equações 3.12, 3.17 e 3.18, porém após algumas análises percebeu-se que os resultados obtidos não concordavam com a literatura (MAMEDOV; ASKEROV, 2006) . Sendo assim, um novo código foi escrito levando-se em consideração a solução em série, exposta na Eq. 3.20, de forma que para a simulação computacional utilizou-se da Eq. 3.22, que pode ser vista a seguir.

$$\rho(T) = \rho_0 + (m-1) \cdot \rho' \cdot \theta_D \cdot \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^m \cdot \sum_{k=1}^N k \cdot \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} x^m \cdot e^{-k \cdot x} \cdot dx \quad (3.22)$$

onde N é o número de iterações utilizadas pela simulação e está diretamente relacionado com a precisão dos resultados obtidos.

Utilizando a Eq. 3.22 foram simulados valores de temperatura de 5 a 100K com variação de 5K para que o tempo de simulação não fosse demasiadamente extenso e obtivesse o mínimo de pontos necessários para a aplicação do modelo.

PARTE II RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de filmes finos utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo professor Sung-Ik Lee do *National Creative Research Initiative Center for Superconductivity* do Departamento de Física da *Pohang University of Science and Technology* na Coréia do Sul. Foram analisados quatro filmes finos de diboreto de magnésio (MgB_2), sendo que dois crescidos pelo método de PLD e os demais através da técnica de HPCVD. Todos os filmes foram crescidos em substrato de Al_2O_3 . A Tabela 4.1 fornece informações sobre cada um dos filmes finos utilizados.

Tabela 4.1 - Características das amostras de filmes finos

Amostra	Técnica de Deposição	Espessura [nm]
A	PLD	200
B	PLD	200
C	HPCVD	100
D	HPCVD	400

As amostras A e B foram utilizadas nas análises microestruturais, nos ensaios de magneto-transporte, nas medidas magnéticas e na aplicação do modelo matemático. Já as amostras C e D foram enviadas para estudo em fase já avançada deste trabalho, sendo utilizadas para enriquecer a aplicação do modelo matemático. Desta forma, não serão apresentadas análises detalhadas das amostras C e D, apenas medidas de resistividade em função da temperatura, que serão utilizadas no modelamento da resistividade.

4.1 Análise Microestrutural

As análises que se seguem, tem o intuito de investigar a composição química, bem como a conformação microestrutural das amostras utilizadas.

A micrografia da Figura 4.1 mostra a superfície da amostra A. O filme apresenta uma microestrutura homogênea com pequenas imperfeições e pequenas rachaduras.

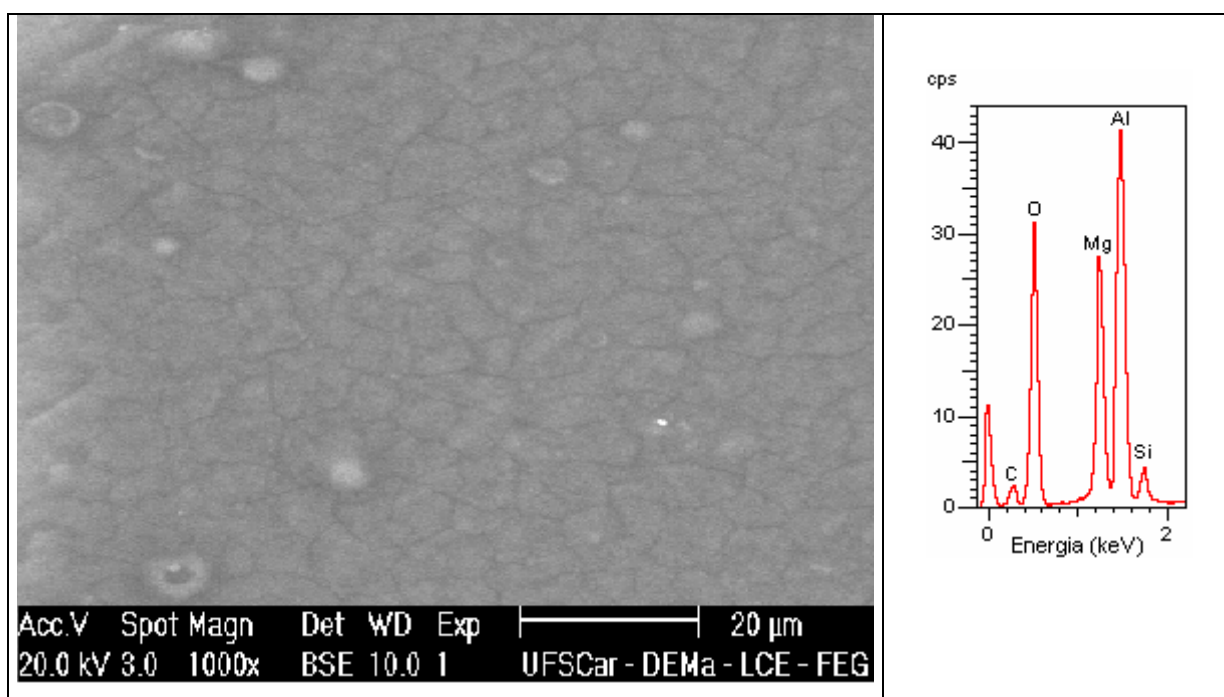


Figura 4.1 - Micrografia e análise EDS da Amostra A

A técnica de EDS apresenta limitações para elementos com número atômico igual ou inferior a cinco, que é o caso do boro ($Z=5$). Desta forma o detector não é capaz de captar os sinais provenientes deste elemento químico.

Através da espectroscopia de EDS foi possível fazer o mapeamento de elementos químicos presentes nas amostras e calcular quantitativamente a composição dos diferentes filmes. O resultado está mostrado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Análise quantitativa de elementos químicos por EDS

Amostra A			Amostra B		
Elemento Químico	Intensidade	% Atômica	Elemento Químico	Intensidade	% Atômica
C _K	0.364	16.79	C _K	0.343	8.68
O _K	1.109	57.93	O _K	1.249	63.78
Mg _K	0.912	9.68	Mg _K	0.905	7.99
Al _K	0.813	14.31	Al _K	0.837	19.56
Si _K	0.712	1.30	Si _K	—	—
Total		100.00	Total		100.00

4.2 Propriedades Magnéticas

As medidas magnéticas foram cedidas pelo Grupo de Supercondutividade e Magnetismo da Universidade Federal de São Carlos que estuda as propriedades magnéticas das amostras aqui utilizadas. Estas medidas são apresentadas aqui para termos de caracterização magnética das amostras e em termos de comparação com os ensaios de magneto-transporte.

A medida de susceptibilidade magnética da Figura 4.2 mostra duas componentes do sinal, a parte real χ' e a parte imaginária χ'' . Uma análise da Figura 4.2 mostra que, apesar do filme de MgB₂ ser policristalino, a resposta magnética possui apenas uma transição, resposta que é geralmente encontrada em amostras monocristalinas, ou seja, com ausência de material intergranular e com características supercondutoras pobres.

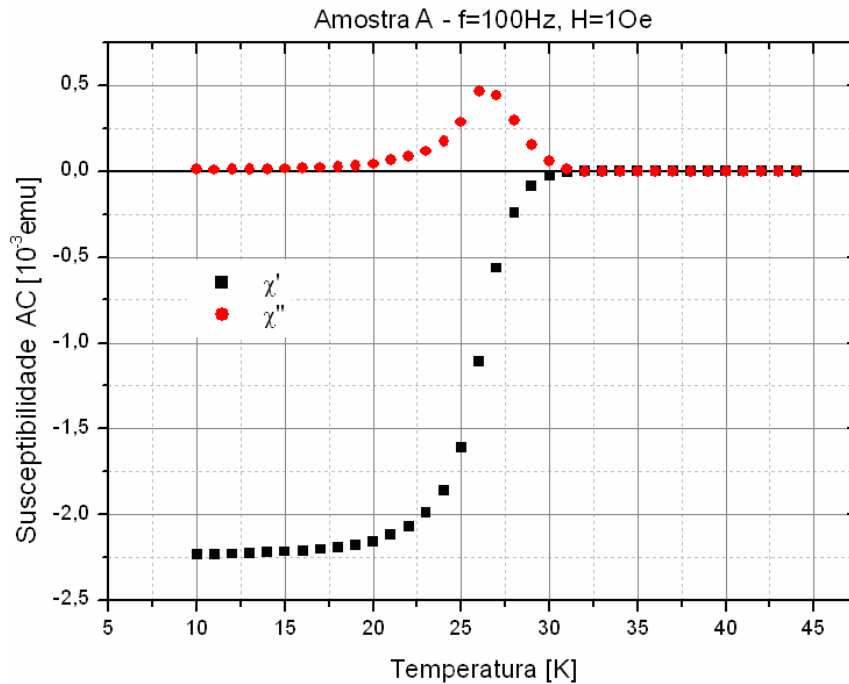


Figura 4.2 - Medida de Susceptibilidade da Amostra A (COLAUTO, 2007)

A Figura 4.3 mostra as diferenças existentes entre as curvas de magnetização, obtidas através das técnicas FC e ZFC. A resposta está de acordo com a obtida em materiais policristalinos, onde os defeitos e os contornos de grão exercem a função de fixar os vórtices, impedindo que os mesmos se movimentem na amostra, devido ao campo magnético alternado e ou corrente elétrica alternada. A diferença entre as curvas ZFC e FC existe devido ao aprisionamento de campo magnético na amostra que ocorre durante o procedimento FC.

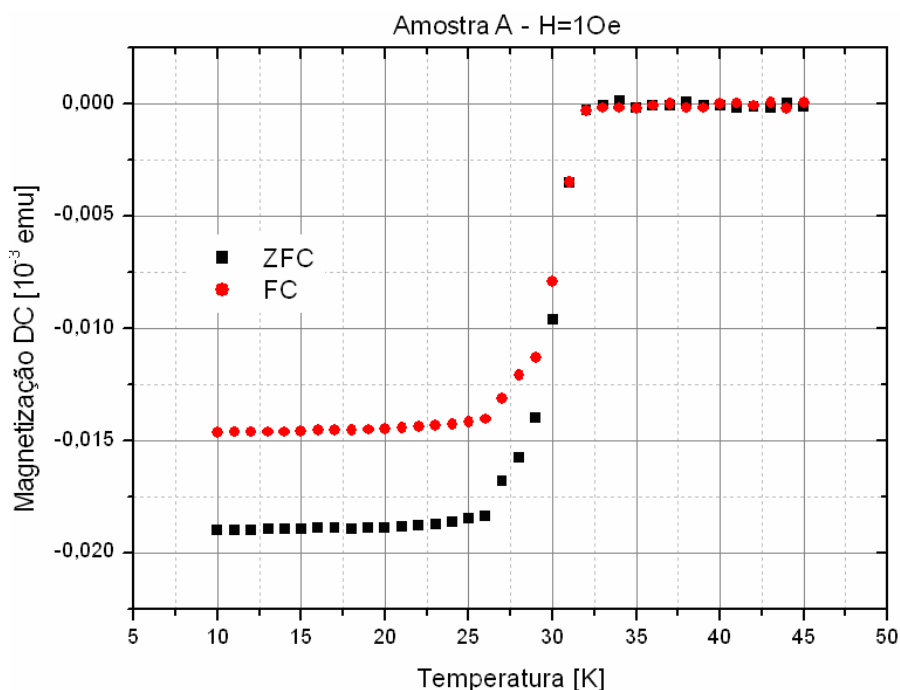


Figura 4.3 - Medida de Magnetização da Amostra A (COLAUTO, 2007)

A curva de susceptibilidade da Figura 4.4, para a amostra B, exibe uma resposta composta com duas transições distintas. O comportamento é muito comum em materiais policristalinos com mais de uma fase cristalográfica, onde a primeira transição é atribuída ao intragrão, com T_c mais elevada, e a segunda atribui-se ao intergrão. No entanto, a análise das micrografias não fornece evidências de outras fases distintas da MgB_2 . Uma possível explicação, relatada pela literatura, seria a existência de regiões deficientes em Mg, fator que permite a existência de diferentes valores de T_c e de resistividade no estado normal (SHARMA et al, 2002). Outros fatores a favor da hipótese de deficiência de Mg é o fato da T_c da amostra B estar levemente inferior ao relatado pela literatura, que é cerca de 39K, e também pela diferença entre as resistividades das amostras A e B.

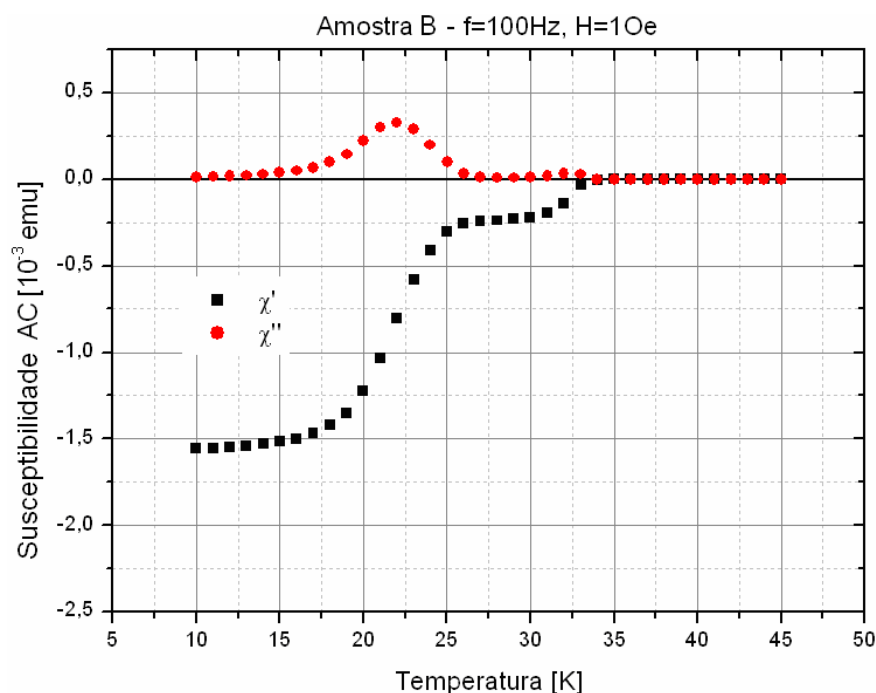


Figura 4.4 - Medida de Susceptibilidade da Amostra B (COLAUTO, 2007)

A Figura 4.5 mostra as curvas de magnetização para a amostra B onde é possível observar o aprisionamento de campo magnético em duas regiões distintas. Conforme já foi citado, existem evidências de que regiões deficientes em Mg se comportem magneticamente de forma diferenciada.

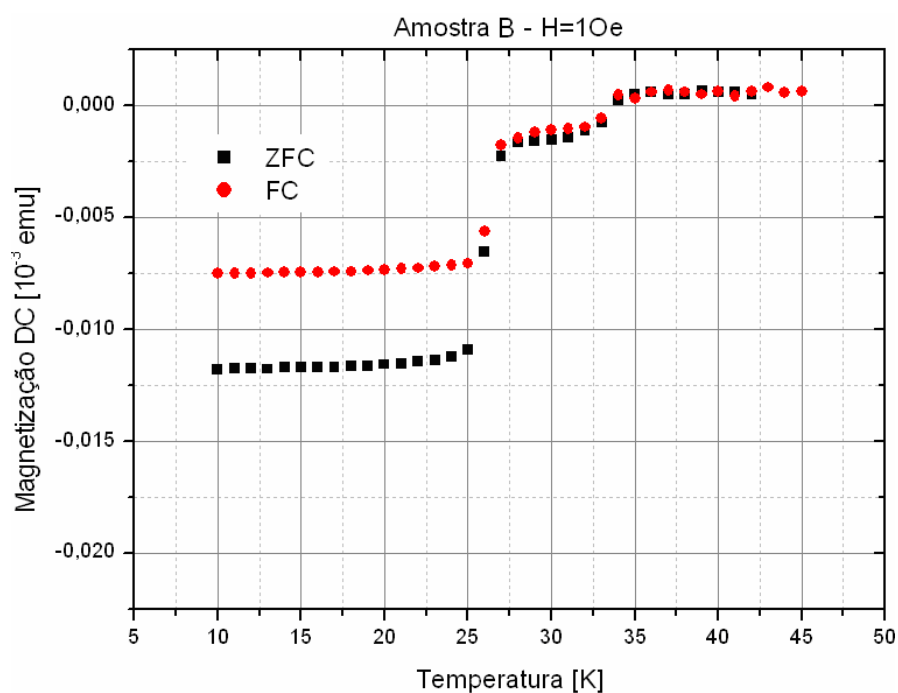


Figura 4.5 - Medida de Magnetização da Amostra B (COLAUTO, 2007)

4.3 Propriedades de Magneto-Transporte

As Figuras 4.6, 4.8 e 4.10 mostram curvas de resistividade em função da temperatura para a amostra A e as Figuras 4.7, 4.9 e 4.11 seus respectivos detalhes nas regiões que sucedem e antecedem a transição supercondutora.

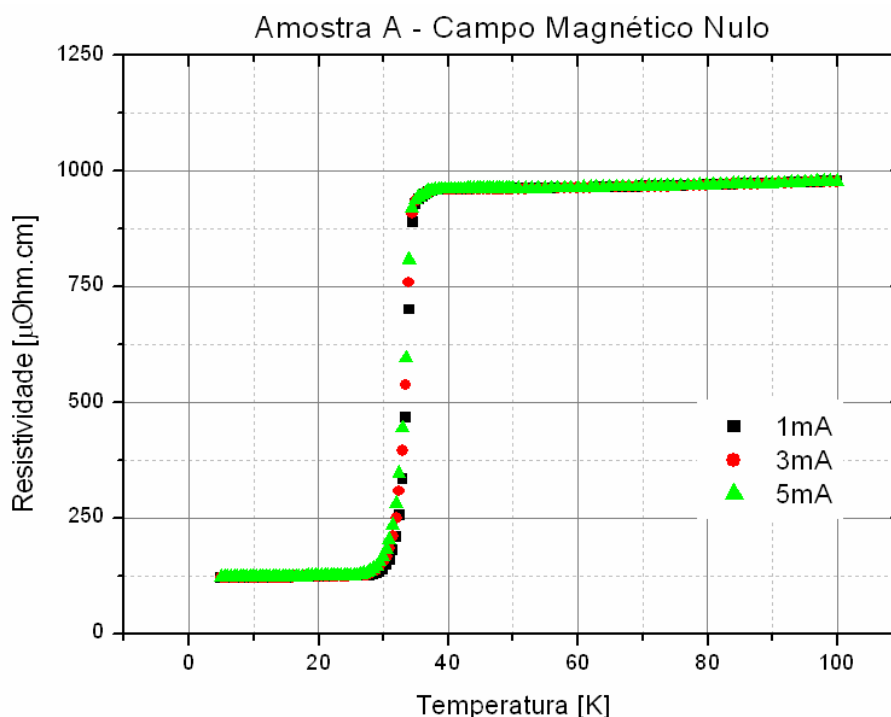


Figura 4.6 - Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra A com Várias Correntes e Campo Magnético Nulo

É possível observar, através das Figuras 4.6 e 4.7, que a transição supercondutora é bem estreita, o que está diretamente relacionado com a qualidade da amostra. Além disso, mesmo para pequenos valores de corrente elétrica, é possível notar que ocorre redução de T_c , de forma que quanto maior a corrente elétrica, menor o valor da temperatura crítica.

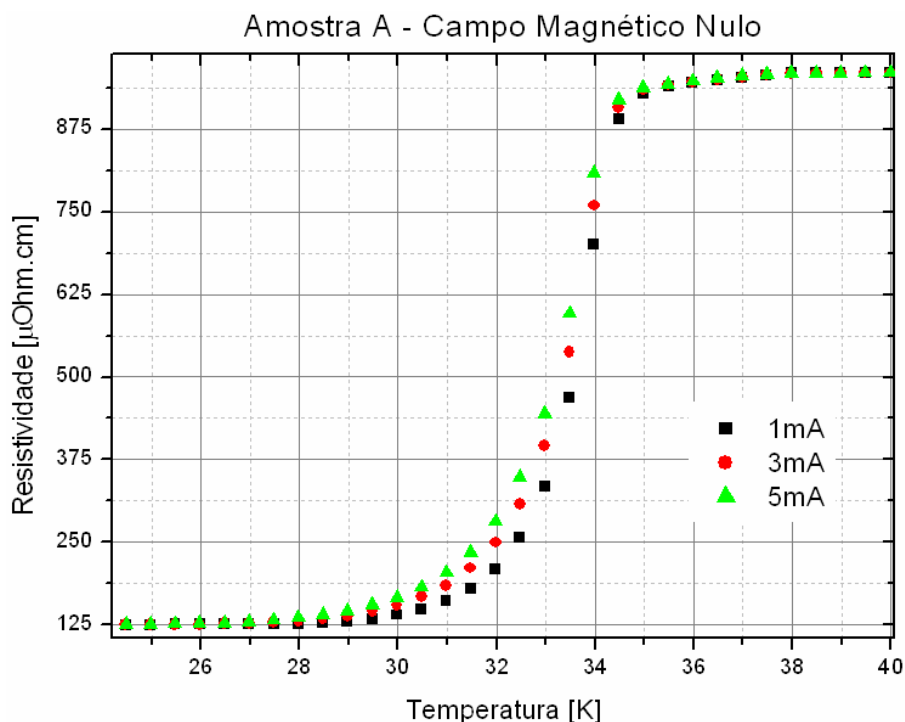


Figura 4.7 – Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra A com Várias Correntes e Campo Magnético Nulo

Com a aplicação de campo magnético, como pode ser visto nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11, o efeito destrutivo dos mesmos sobre a supercondutividade, fica muito evidente. À medida que o campo magnético é elevado, o valor de T_c é reduzido. Na Figura 4.10, com $H=90$ kOe, a transição supercondutora fica larga. A largura de temperatura na transição mostra que, seja pela aplicação de campo externo ou pela aplicação de uma corrente elétrica, as diferenças existentes entre os grãos supercondutores que compõe a amostra são evidenciados. O fato de a corrente elétrica e o campo magnético causarem redução de T_c está relacionado com a dependência do campo magnético e da corrente elétrica com a temperatura.

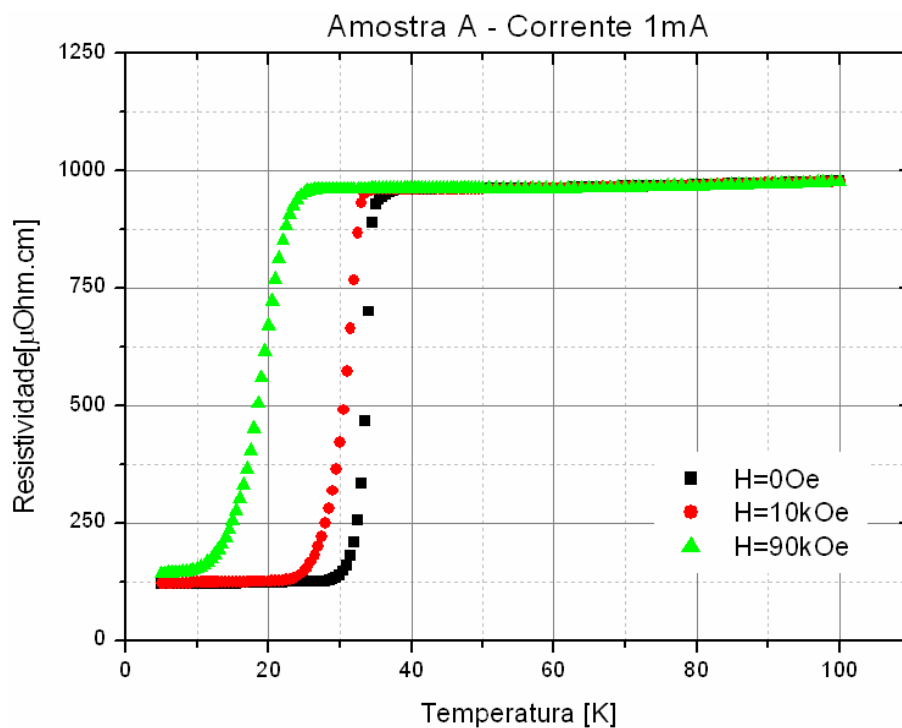


Figura 4.8 - Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra A com Vários Campos Magnéticos

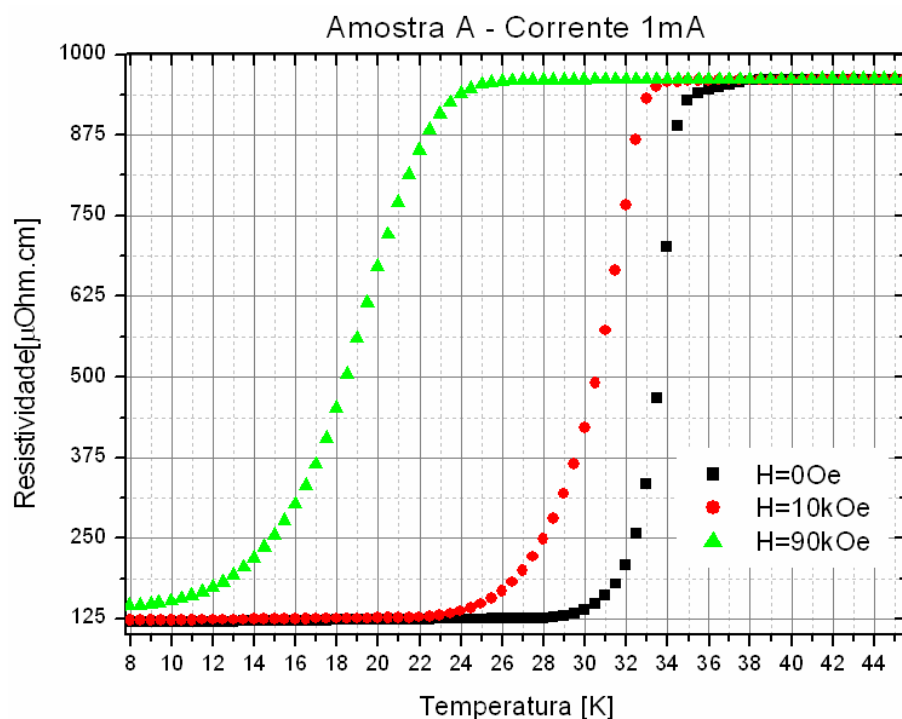


Figura 4.9 – Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra A com Vários Campos Magnéticos

É possível observar que em todas as curvas o valor da resistividade no estado normal não sofreu alterações significativas, apresentando sempre um caráter

metálico acima de T_C , como pode ser visto nas Figuras 4.7, 4.9 e 4.11, fator que está de acordo com o que a literatura relata para o MgB_2 (MUCHA et al, 2003).

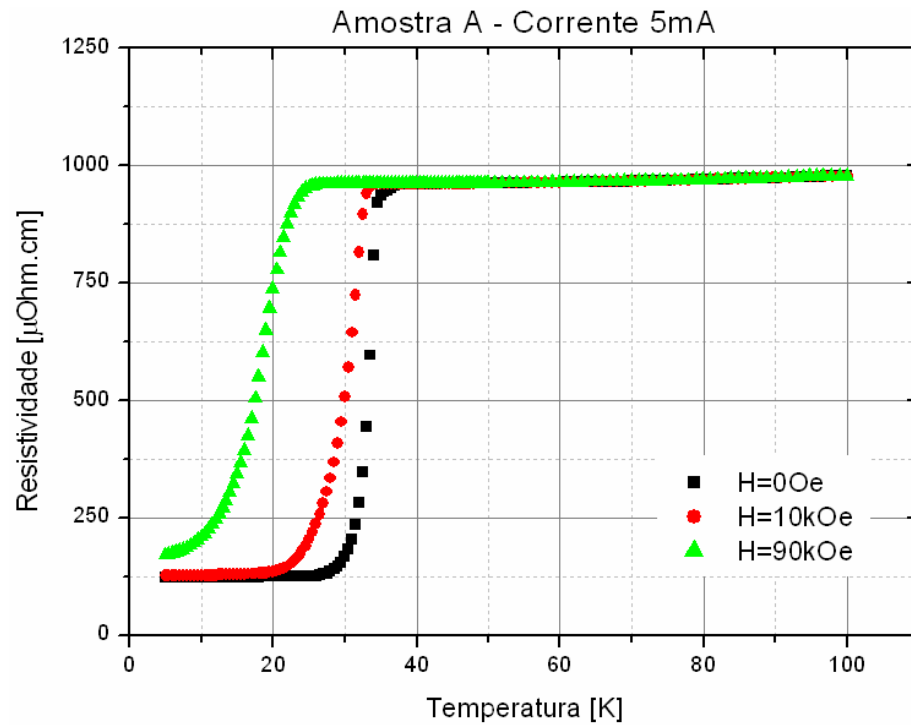


Figura 4.10 - Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra A com Vários Campos Magnéticos

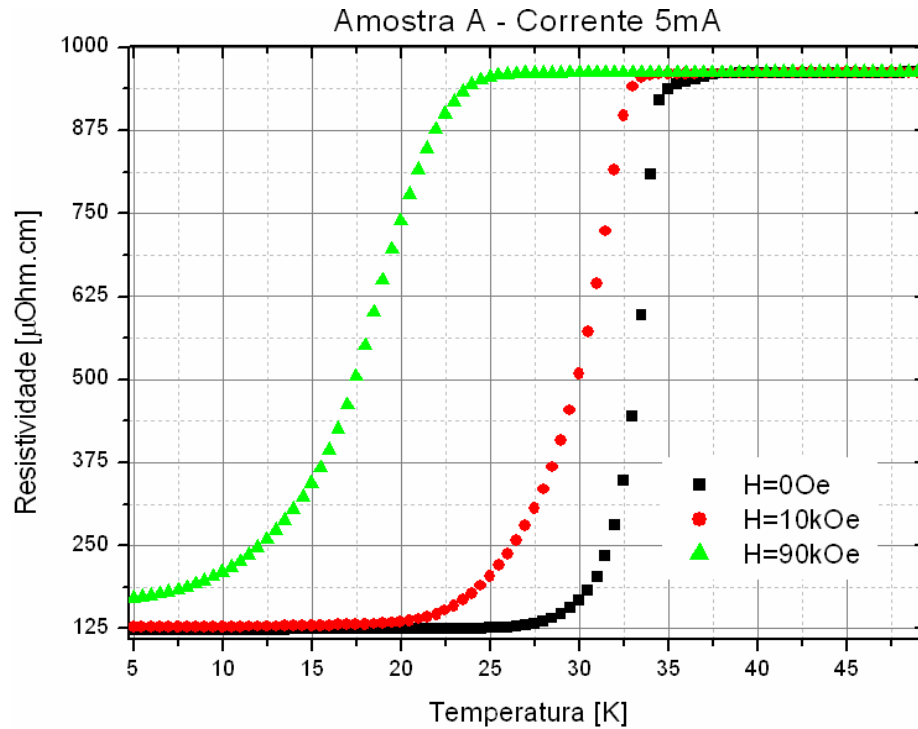


Figura 4.11 – Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra A com Vários Campos Magnéticos

A Figura 4.12 mostra o detalhe na região do estado normal para a amostra A com aplicação de campo magnético.

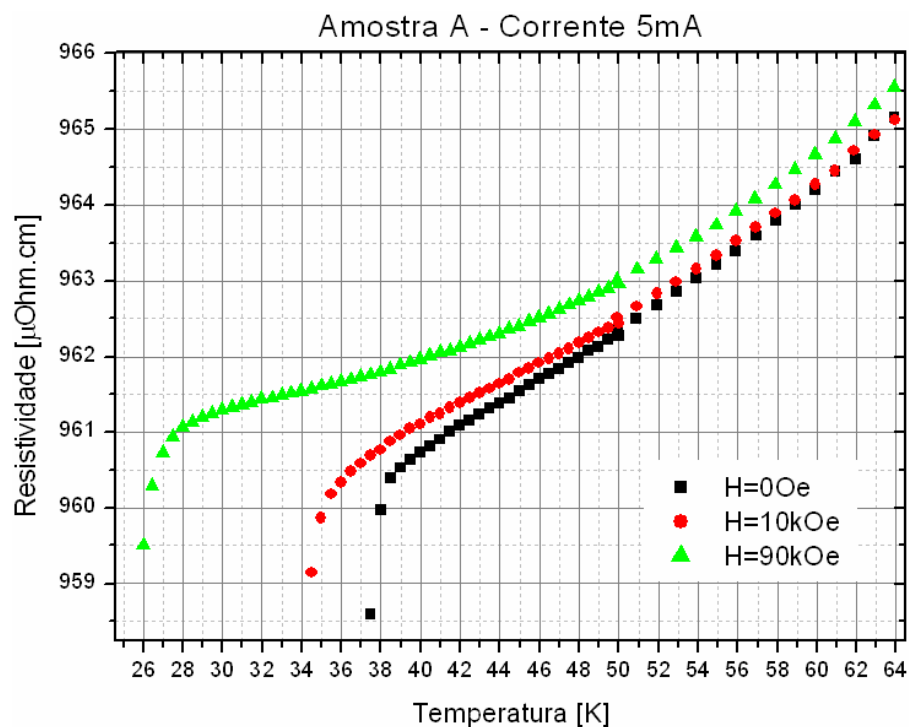


Figura 4.12 – Ampliação da Região do Estado Normal da Amostra A com Aplicação de Campo Magnético

Por intermédio da Figura 4.12 é possível observar que a aplicação de campo magnético gera um efeito magneto resistivo bem acentuado além de reduzir o valor de T_c .

As Figuras 4.13, 4.15 e 4.17 mostram curvas de resistividade em função da temperatura para a amostra B e as Figuras 4.14, 4.16 e 4.18 mostram detalhes da região onde ocorre a transição supercondutora.

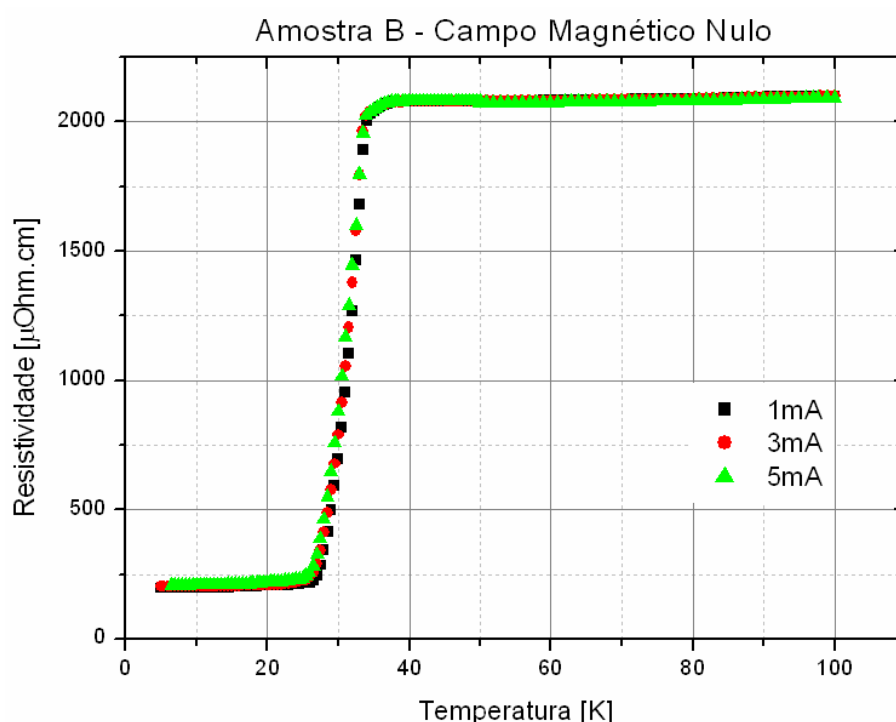


Figura 4.13 - Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra B com Várias Correntes e Campo Magnético Nulo

Através das Figuras 4.13 e 4.14 é possível notar que a transição supercondutora ocorre em uma faixa de temperatura maior, não tão estreita, quando comparada à amostra A. Pode-se verificar também que novamente a corrente tem um papel negativo no contexto da supercondutividade, causando a redução da temperatura crítica da amostra.

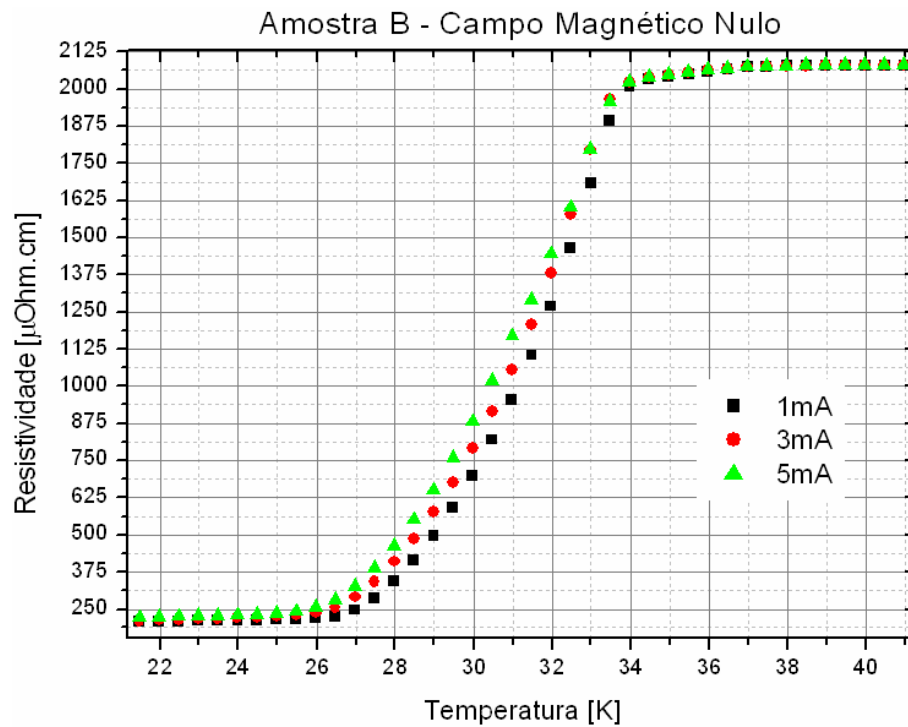


Figura 4.14 – Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra B com Várias Correntes e Campo Magnético Nulo

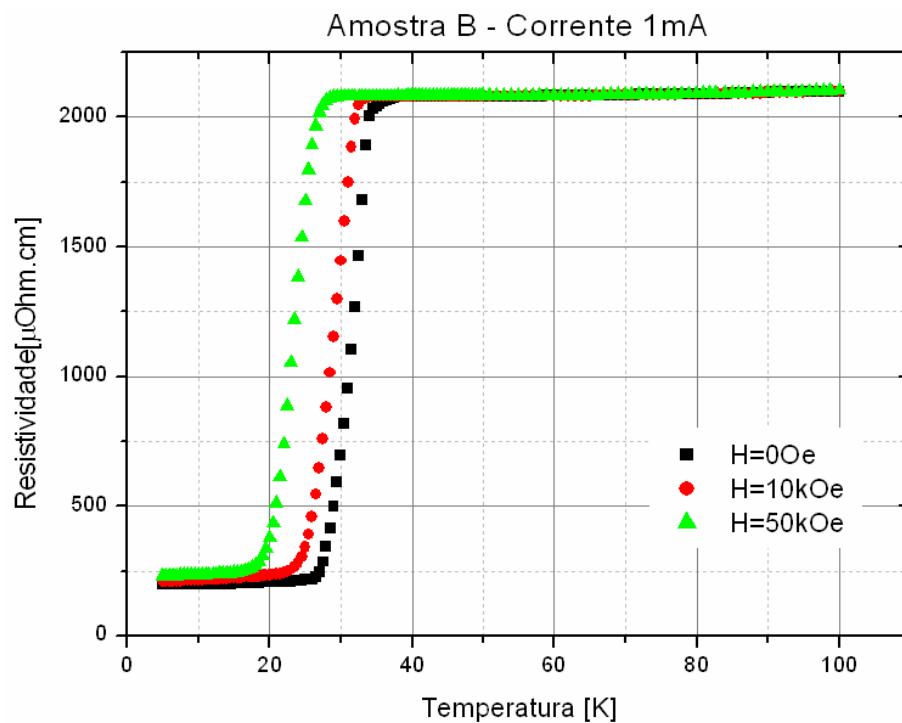


Figura 4.15 - Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra B com Vários Campos Magnéticos

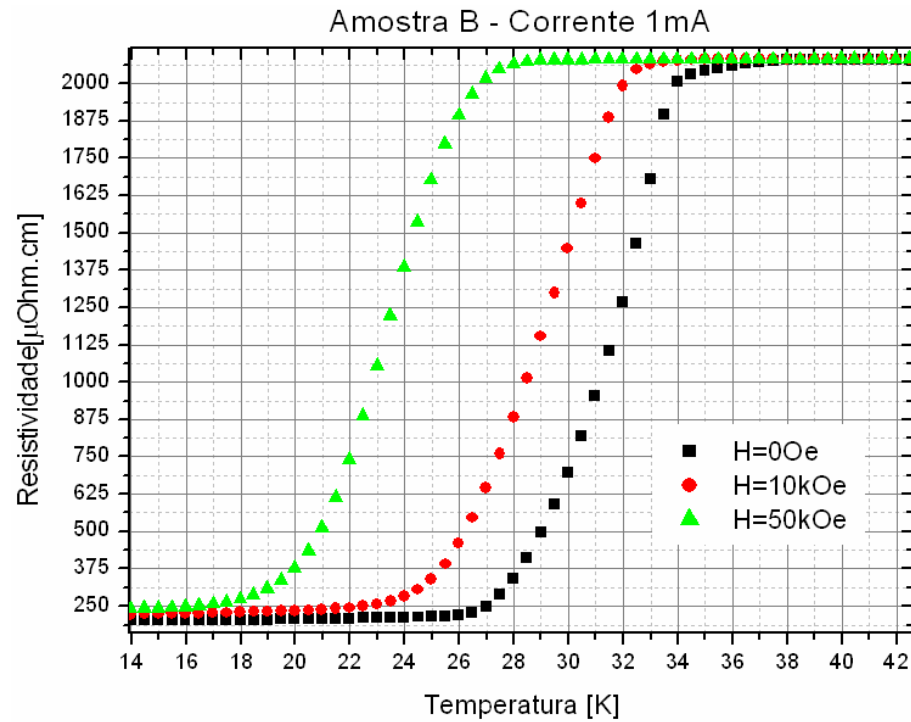


Figura 4.16 – Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra B com Vários Campos Magnéticos

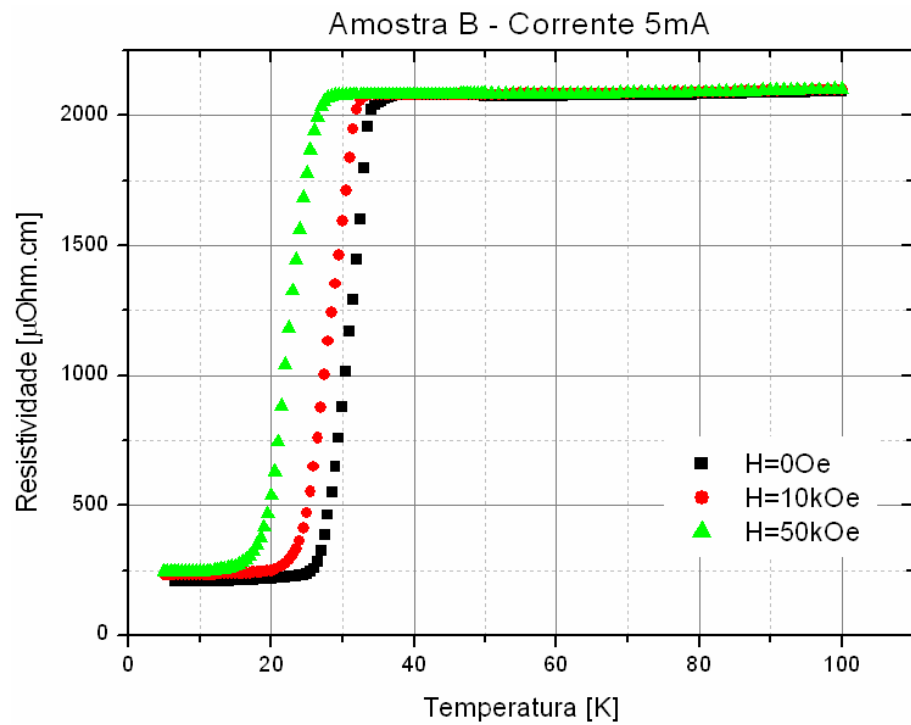


Figura 4.17 - Curvas de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra B com Vários Campos Magnéticos

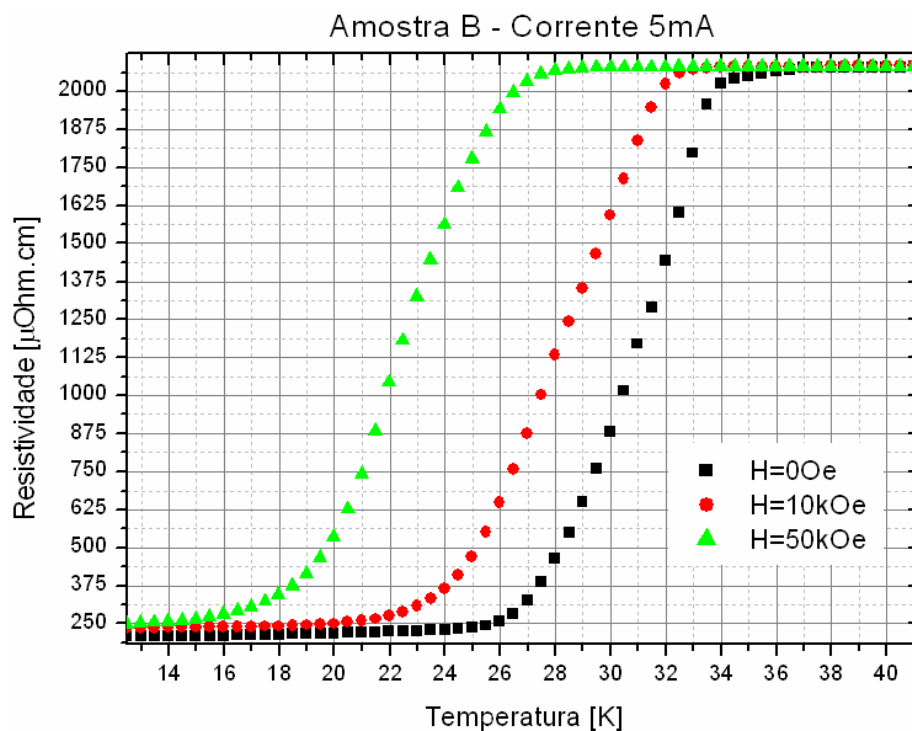


Figura 4.18 - Ampliação da Curva de Resistividade para a Amostra B com Vários Campos Magnéticos

As Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 mostram a relação da supercondutividade com o campo magnético. A aplicação de campo causa redução expressiva de T_c e a análise das Figuras 4.16 e 4.18 mostram em detalhes essa redução.

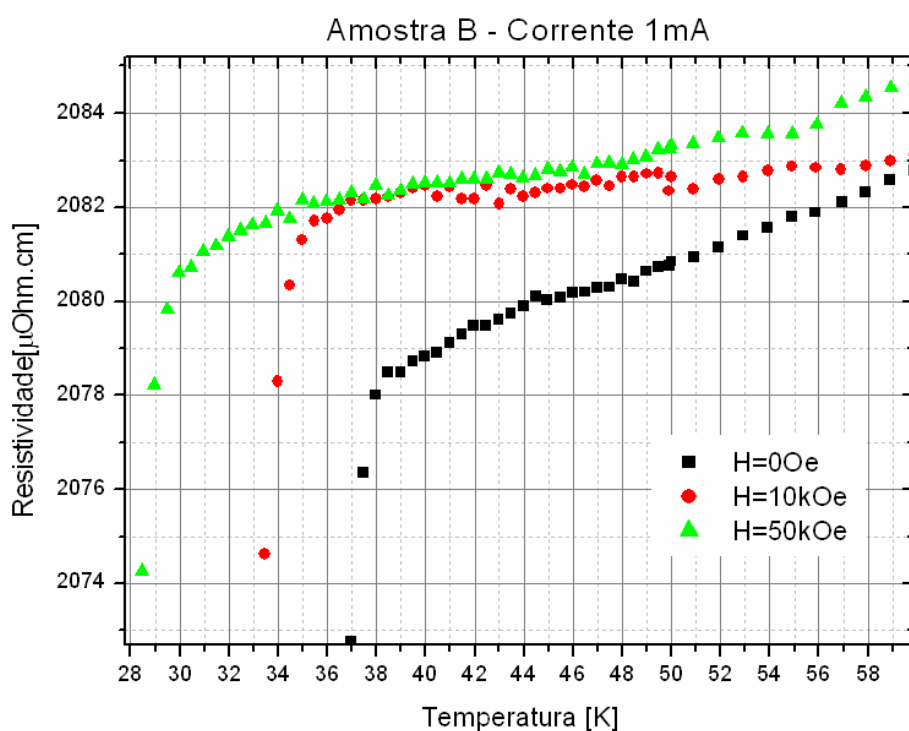


Figura 4.19 - Ampliação da Região do Estado Normal da Amostra B com Aplicação de Campo Magnético

Outro fator importante é a resistividade no estado normal, ilustrada na Figura 4.19, onde fica evidente a existência de magneto resistência crescente com a intensidade do campo magnético aplicado. Além disso, comparando as Figuras 4.6 com 4.13 é possível observar grande variação na resistividade do estado normal, cerca de duas vezes maior para a amostra B. A razão entre os valores está possivelmente relacionada com a qualidade das amostras e tem conexão direta com a conectividade dos grãos supercondutores.

Existe uma série de considerações acerca da variação dos valores da resistividade no estado normal para o MgB_2 , que estão relacionados com o intergrão. Para o caso do intergrão, uma primeira consideração refere-se à existência de precipitados isolantes na forma BO_x e MgO que podem estar presentes nos contornos de grãos e agem de maneira a dificultar a conexão dos grãos supercondutores, elevando o valor da resistividade. Outra possibilidade é a existência de porosidades que agem de forma a separar os grãos. Há ainda, segundo Sharma e colaboradores (SHARMA et al, 2002), a existência de fases ricas em deficiência de Mg que possuem caráter isolante e agem de forma a dificultar o contato entre os grãos supercondutores. Por último, a existência de Mg que não reagiu pode ocasionar uma sensível redução da resistividade no estado normal. Já para o intragrão a existência de pequenos precipitados de MgO , BO_x e MgBO nos grãos, faz com que a resistividade seja elevada, sendo o último caso resultado da substituição do boro por oxigênio. Além dos precipitados, a contaminação por carbono também tem sido relatada na literatura, e que segundo Ribeiro e colaboradores, a fase $\text{Mg}(\text{B}_{0.8}\text{C}_{0.2})_2$ possui T_c perto de 22K e apresenta elevação no valor da resistividade (ROWELL, 2003).

Em todas as figuras que mostram detalhes da região do estado normal, para as amostras A e B, é possível observar aumento da resistividade com a aplicação do campo magnético. Tal fenômeno ocorre devido a magnetoresistência das regiões que possuem quantidades de Mg que não reagiu. É possível observar uma elevação acentuada do valor da resistividade a partir de 50K, pois acima desta temperatura e sem aplicação de campo magnético a resistividade do Mg é muito menor que a do MgB_2 estequiométrico (JUNG et al, 2002).

As Figuras 4.20 e 4.21 ilustram medidas de resistividade em função da temperatura para a amostra C e D respectivamente.

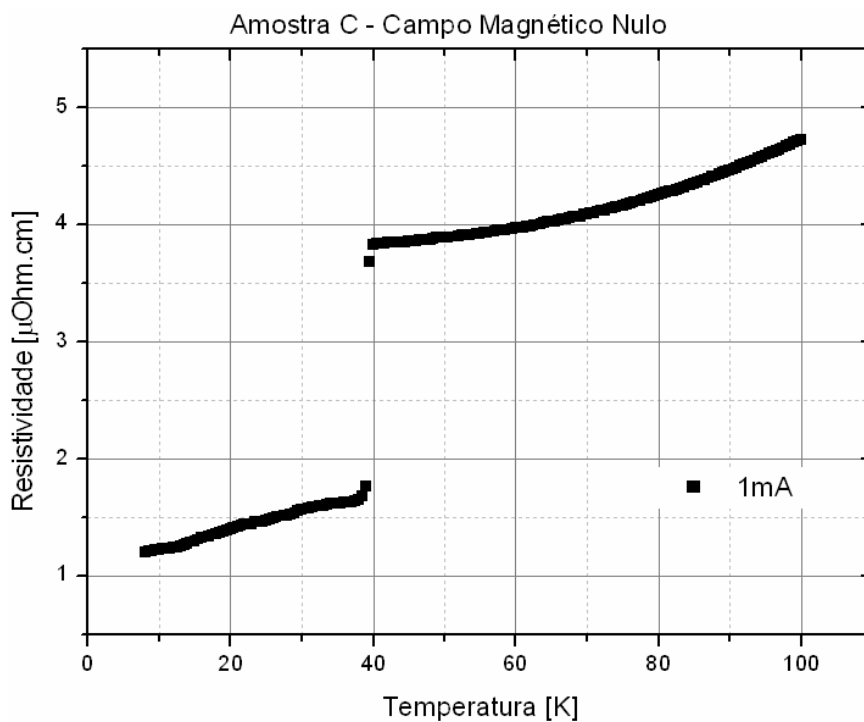


Figura 4.20 - Curva de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra C com Campo Magnético Nulo

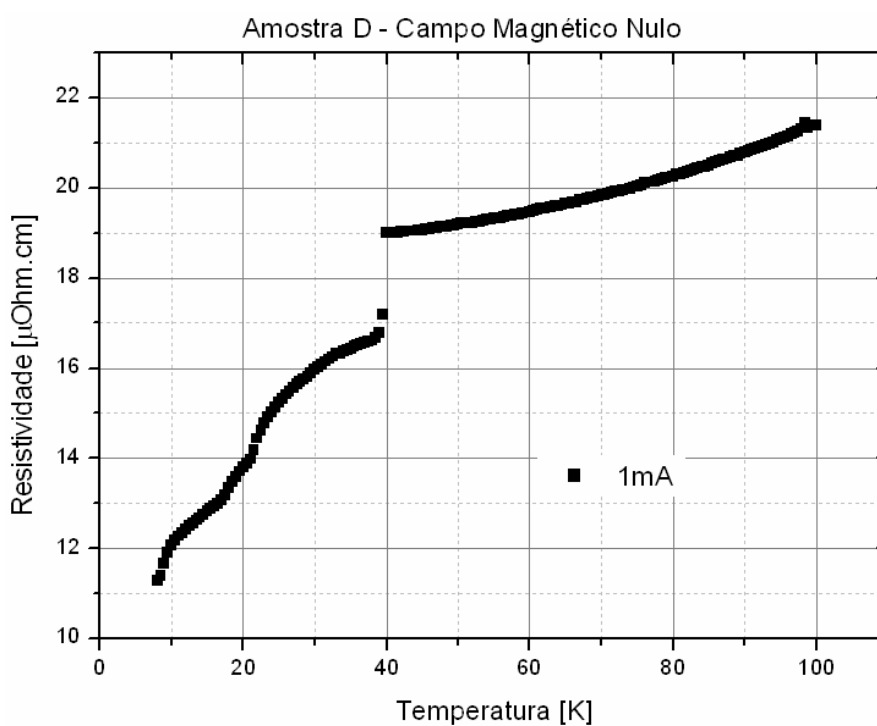


Figura 4.21 - Curva de Resistividade em Função da Temperatura para a Amostra D com Campo Magnético Nulo

É possível observar que as amostras C e D, crescidas pela técnica de HPCVD, apresentam caráter metálico na região do estado normal e transição

supercondutora abrupta, com pequena largura de transição. A Tabela 4.3 mostra os dados experimentais das amostras.

Tabela 4.3 - Dados experimentais das amostras A, B, C e D

Amostras	H [kOe]	i [mA]	$T_{c\text{-midpoint}}$ [K]	$\Delta T_{\text{transição}}$ [K]
A	0	1	33,97	6,53
A	0	3	33,98	6,99
A	0	5	33,48	8,52
A	10	1	31,97	12,16
A	10	5	31,99	15,35
A	90	1	18,98	18,05
A	90	5	18,49	21,43
B	0	1	32,98	8,49
B	0	3	32,48	9,45
B	0	5	32,46	9,48
B	10	1	29,97	11,05
B	10	5	27,47	12,50
B	50	1	23,48	11,98
B	50	5	21,99	15,56
C	0	1	39,46	0,50
D	0	1	39,46	0,51

Em todas as curvas de resistividade apresentadas anteriormente existe um valor residual referente ao sistema de fixação de amostras utilizado. A Figura 4.22 faz a comparação entre a resistividade do sistema de medida e a resistividade da amostra B. Os valores de resistividade, abaixo de T_c , estão em torno de $120\mu\Omega\cdot\text{cm}$, valor que está de acordo com a resistividade residual encontrada para a amostra B.

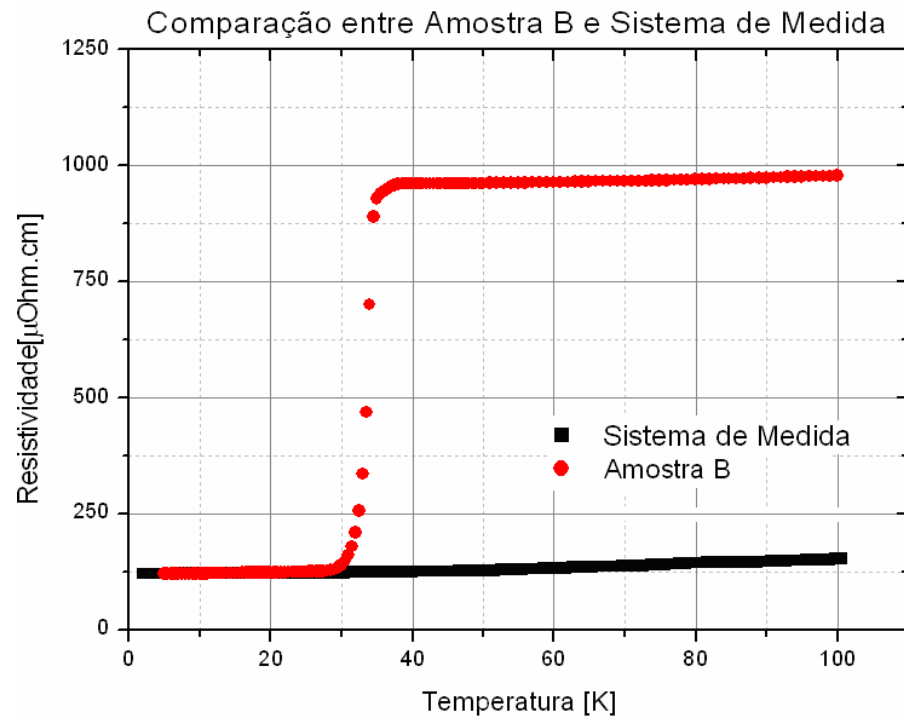


Figura 4.22 - Curvas de Resistividade em Função da Temperatura – Amostra B x Sistema de Medida

5. MODELAMENTO MATEMÁTICO

Com o intuito de explorar a resposta da Eq. 3.22, frente à variação de alguns parâmetros, uma série de simulações foi efetuada variando-se os valores de N , ρ_0 , ρ' , m e Θ_D . A Tabela 5.1 mostra os valores de cada parâmetro da Eq. 3.22, utilizados para gerar cada uma das curvas, levando-se em consideração que cada parâmetro assumiu três valores diferentes.

Tabela 5.1 - Valores dos parâmetros utilizados nas simulações

	Valor 1	Valor 2	Valor 3	ρ_0	ρ'	N	Θ_D	m
ρ_0	1000	1010	1020	X	1	700	1016	2
ρ'	0.75	1	1.25	1000	X	700	1016	2
N	100	700	1400	1	1000	X	1016	2
Θ_D	916	1016	1116	1	1000	700	X	2
m	2	3	5	1	1000	700	1016	X

Os gráficos a seguir ilustram as respostas obtidas em função dos valores simulados.

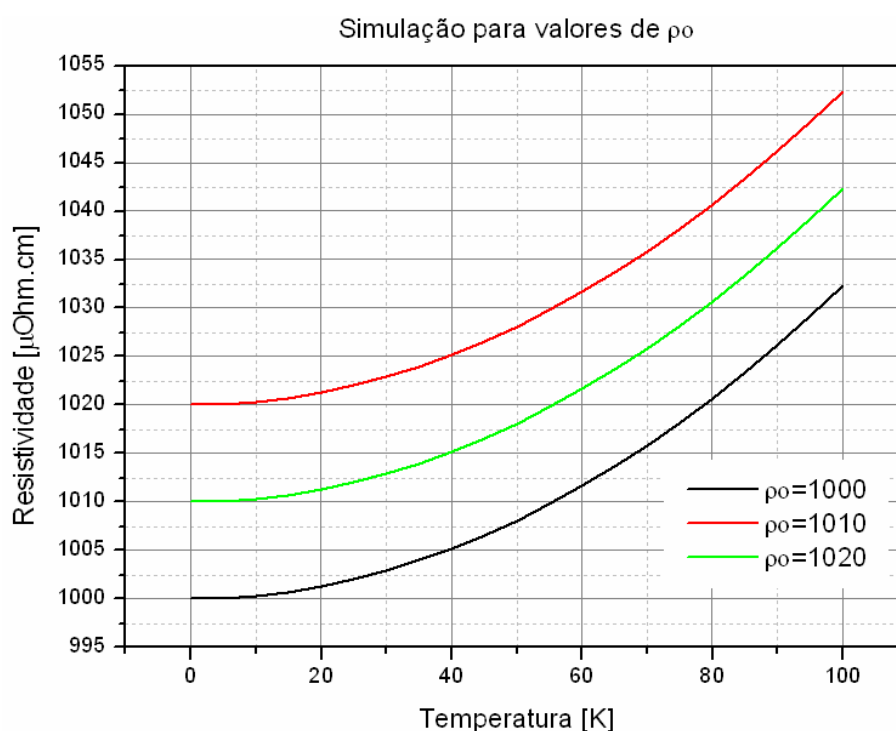


Figura 5.1 - Variação do valor de resistividade residual ρ_0

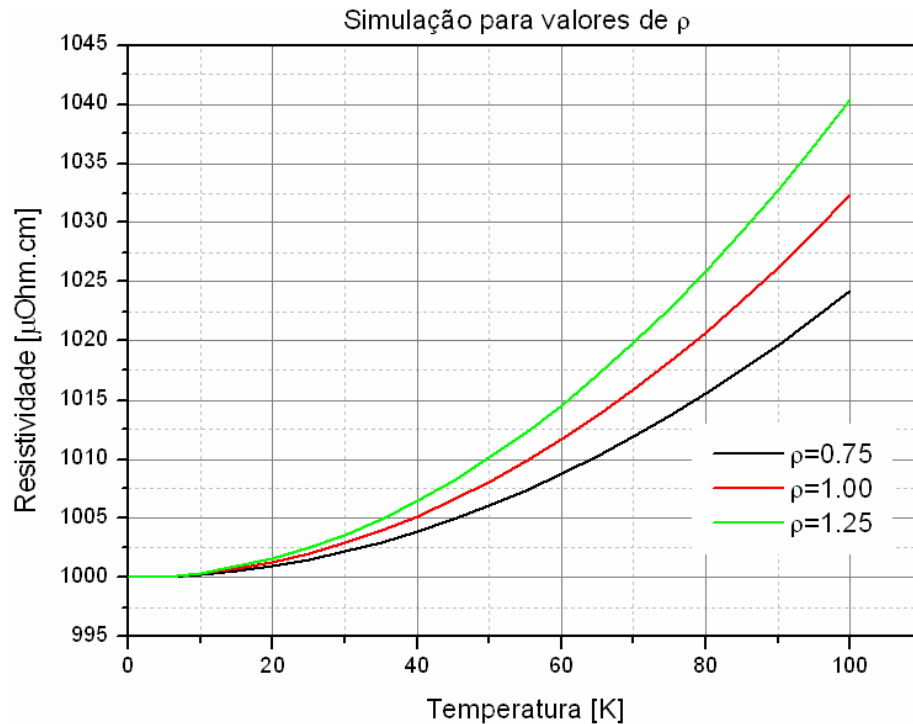


Figura 5.2 - Variação do valor do coeficiente térmico da resistividade ρ

A análise da Figura 5.1 mostra que a variável ρ_0 apenas faz com que as curvas sejam deslocadas na direção do eixo y, de forma que a diferença entre cada uma das curvas equivale à variação entre os valores de ρ_0 , desde 0 até 100K. Já a variação do coeficiente térmico da resistividade, na Figura 5.2, permite observar variações no valor da resistividade à medida que a temperatura assume valores mais elevados. De outra forma, se os valores de resistividade fossem os mesmos em 100K, as resistividades residuais assumiriam valores distintos.

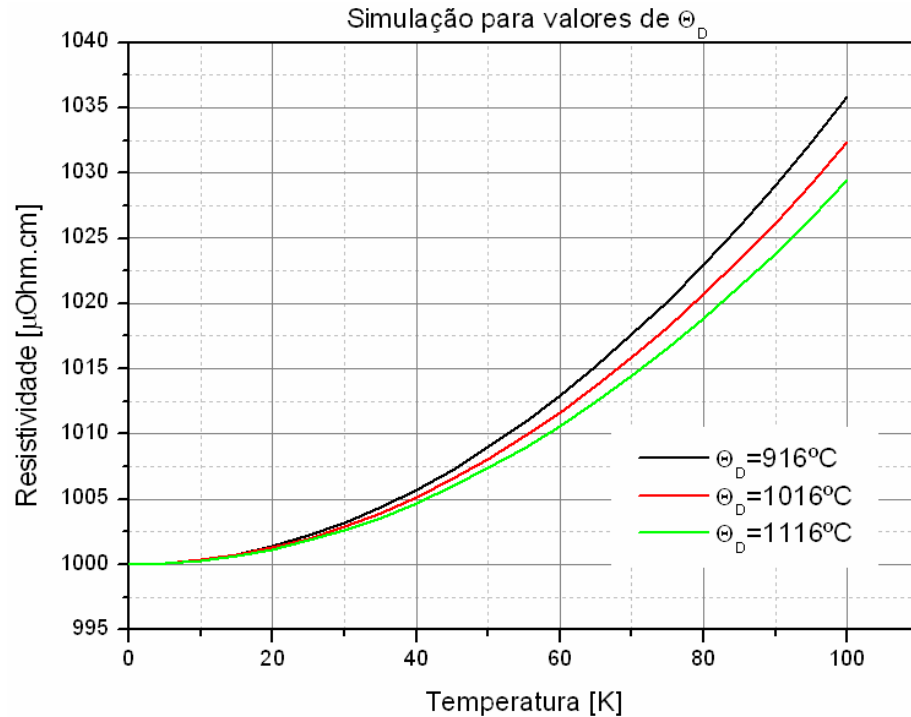


Figura 5.3 - Variação da temperatura de Debye Θ_D

De forma análoga, a temperatura de Debye, no modelo proposto, desempenha o mesmo papel, em termos de variação da resposta resistiva, que o coeficiente térmico da resistividade, como pode ser visto na Figura 5.3. O que se pode notar é que as variações necessárias de cada uma das variáveis, para obter as mesmas alterações no valor da resistividade, são diferentes. Os valores de Θ_D para amostras *bulk* de MgB_2 , utilizados em simulações, são 1016K (MAMEDOV; ASKEROV, 2006) e 900K (GASPAROV et al, 2004).

Diferente das variáveis anteriores, o valor de m exerce uma função diferenciada no modelo. Além do fato de ter relação física com o tipo de interação eletrônica existente no material, faz com que as curvas de resistividade assumam formas diferenciadas em função de sua variação, como mostra a Figura 5.4, comportamento único dentre todas as variáveis do modelo.

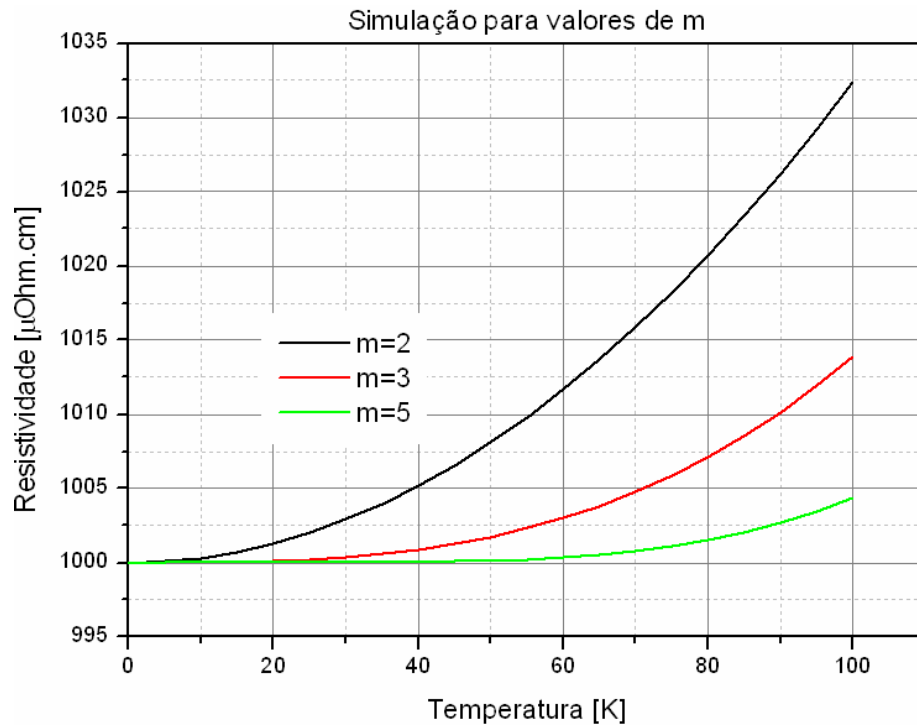


Figura 5.4 - Variação do parâmetro m

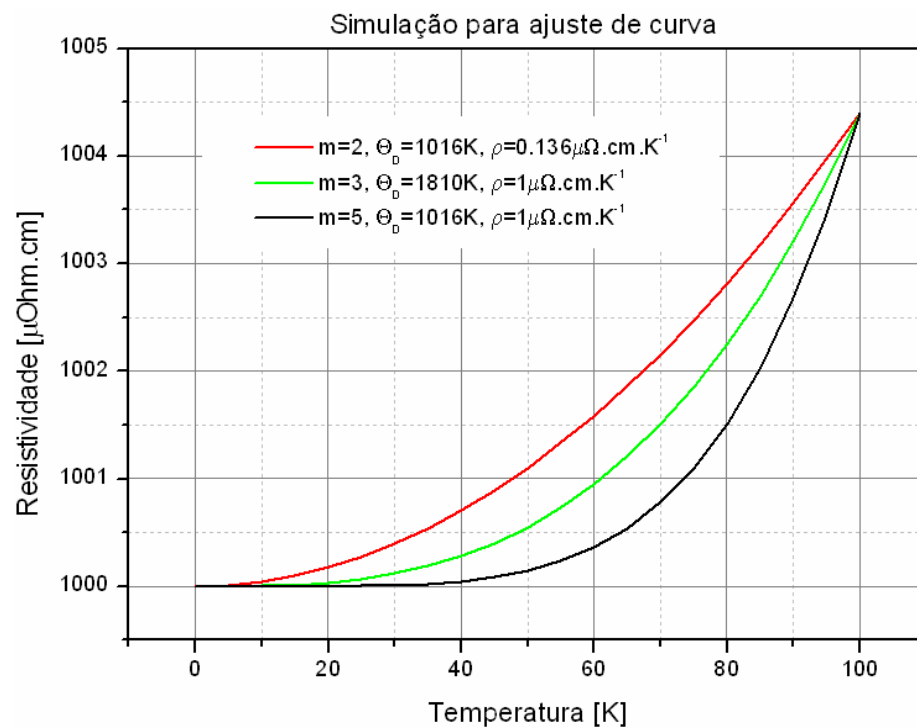


Figura 5.5 - Ajuste das curvas em função dos parâmetros m, θ_D e ρ

A Figura 5.5 ilustra três curvas que foram ajustadas, de acordo com os parâmetros do modelo, para que os valores da resistividade de cada curva, em 0K e 100K, fossem iguais, levando em consideração que a resistividade residual seja

idêntica. A possibilidade de obter valores extremos idênticos mostra que a única variável importante do modelo é o m , não somente pela sua significação física, mas também por ser uma variável independente de qualquer um dos demais parâmetros. Torna-se impossível sobrepor curvas que possuam valores de m distintos, de forma que a única possibilidade disso ocorrer é através de ajustes dos demais parâmetros do modelo.

Também foram realizadas simulações considerando-se alguns valores de N , conforme mostra a Figura 5.6. Uma vez que a solução proposta é discreta, é de grande importância estudar a qualidade dos resultados em função do número de termos considerados no cálculo matemático. Os resultados são bem claros em mostrar que o método não é tão sensível à variação do valor de N , pois as curvas obtidas para N igual a 20 e 700 estão praticamente sobrepostas. Com N igual a 1550 os valores divergem a partir de 20K e mesmo assim a variação não é expressiva. A Figura 5.7 mostra esta variação em detalhes.

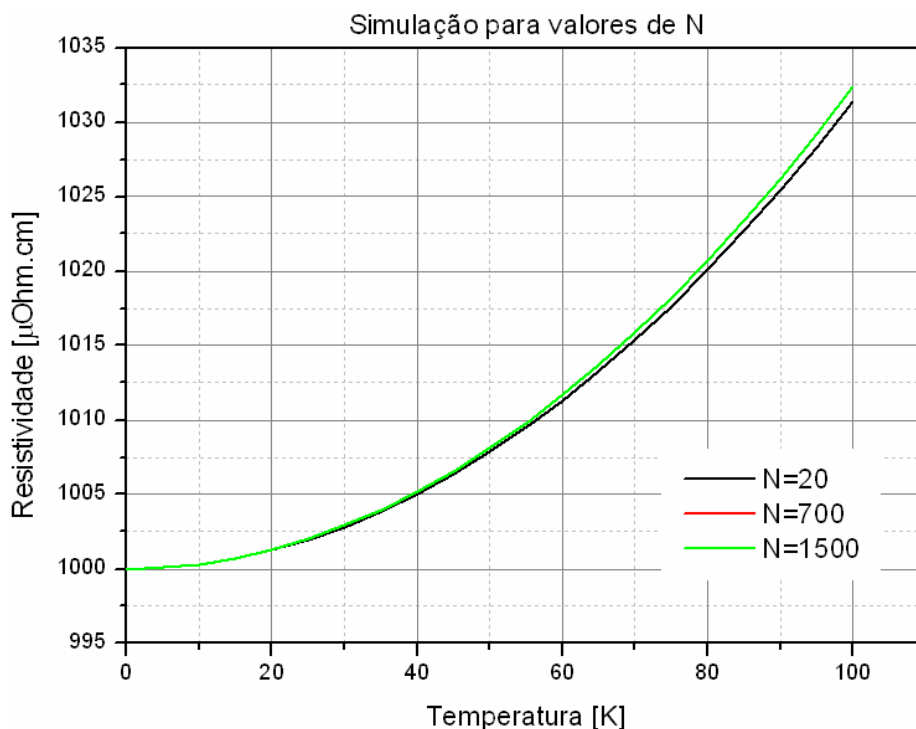


Figura 5.6 - Variação do parâmetro N

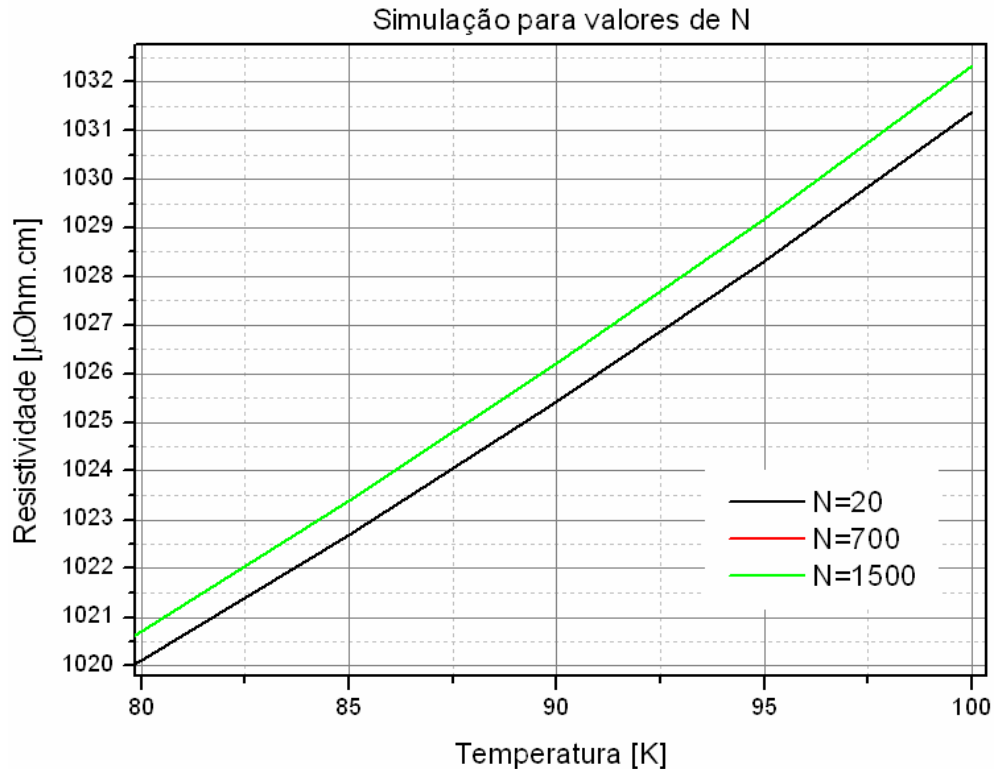


Figura 5.7 - Visualização detalhada das diferenças obtidas nas curvas de resistividade

Para a aplicação do modelo matemático nas curvas de resistividade foram efetuadas simulações utilizando-se dos valores de N e θ_D iguais aos sugeridos pela literatura, que são respectivamente 700 e 1016 K (MAMEDOV; ASKEROV, 2006). Neste estudo foram utilizados os mesmos valores de constantes propostos por Mamedov, porém a abordagem da discretização do modelo foi diferente, utilizando-se da solução proposta por Grandshteyn e Ryzhik em 1980, como foi citado anteriormente (DEUTSCH, 1987).

O procedimento de simulação consistiu em obter curvas iniciais partindo-se dos valores acima citados, com os valores de m e ρ' , inicialmente em 2 e $0.9 \mu\text{Ohm.cm.K}^{-1}$, respectivamente, sendo o último também sugeridos para amostras *bulk* de MgB_2 .

O valor de ρ_0 foi estimado no valor da resistividade no estado normal das amostras, cerca de 5K antes da transição supercondutora. Após a primeira simulação, iterativamente os valores dos parâmetros eram ajustados de forma a se obter novas curvas. O procedimento era realizado até a obtenção da curva de resistividade que se sobrepunha à curva medida experimentalmente.

As Figuras de 5.8 a 5.11 ilustram a aplicação do modelo matemático de Bloch-Grüneisen em medidas experimentais de resistividade elétrica em função da

temperatura para as amostras A e B, respectivamente, com e sem campo magnético aplicado. Como o modelo matemático é aplicado para a resistividade do estado normal, o valor da resistividade continua decrescendo após T_c e tende a assumir o menor valor ρ_0 em 0K.

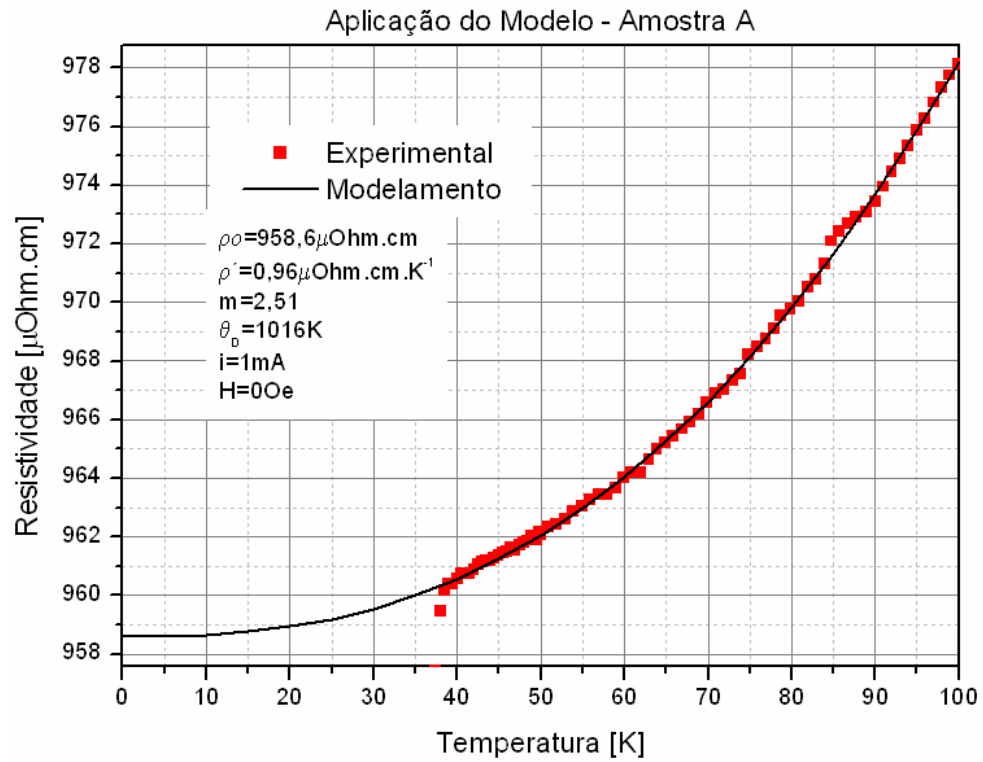


Figura 5.8 - Aplicação do Modelo de *Bloch-Grüneisen* para a amostra A com campo magnético nulo

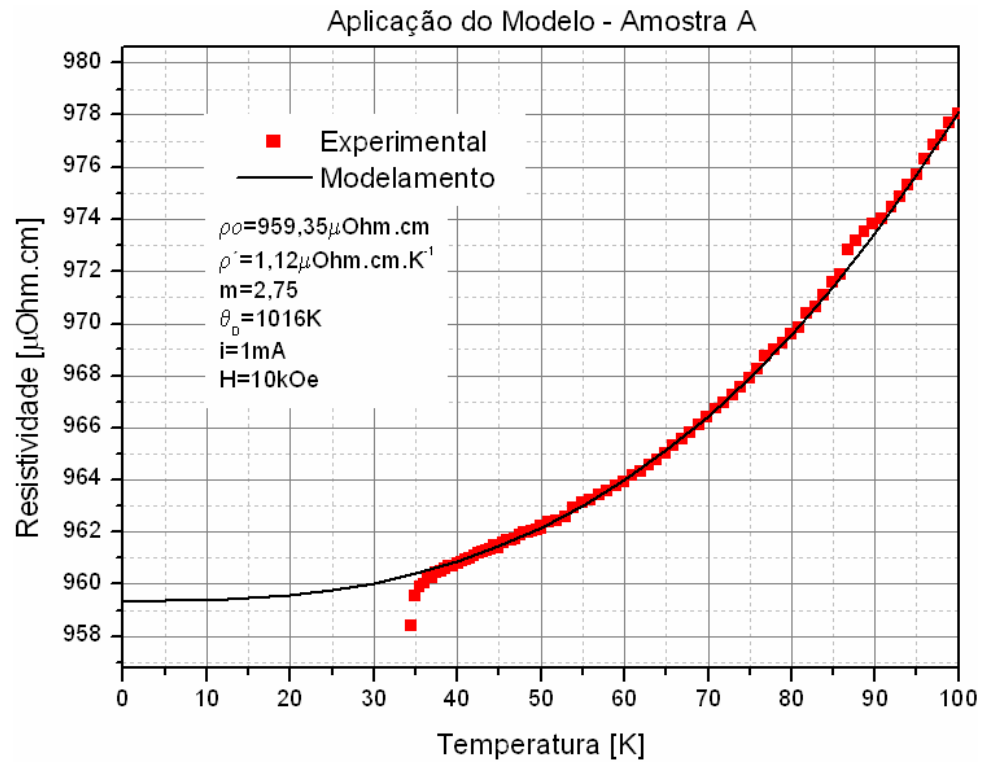


Figura 5.9 - Aplicação do Modelo de *Bloch-Grüneisen* para a amostra A com aplicação de campo magnético

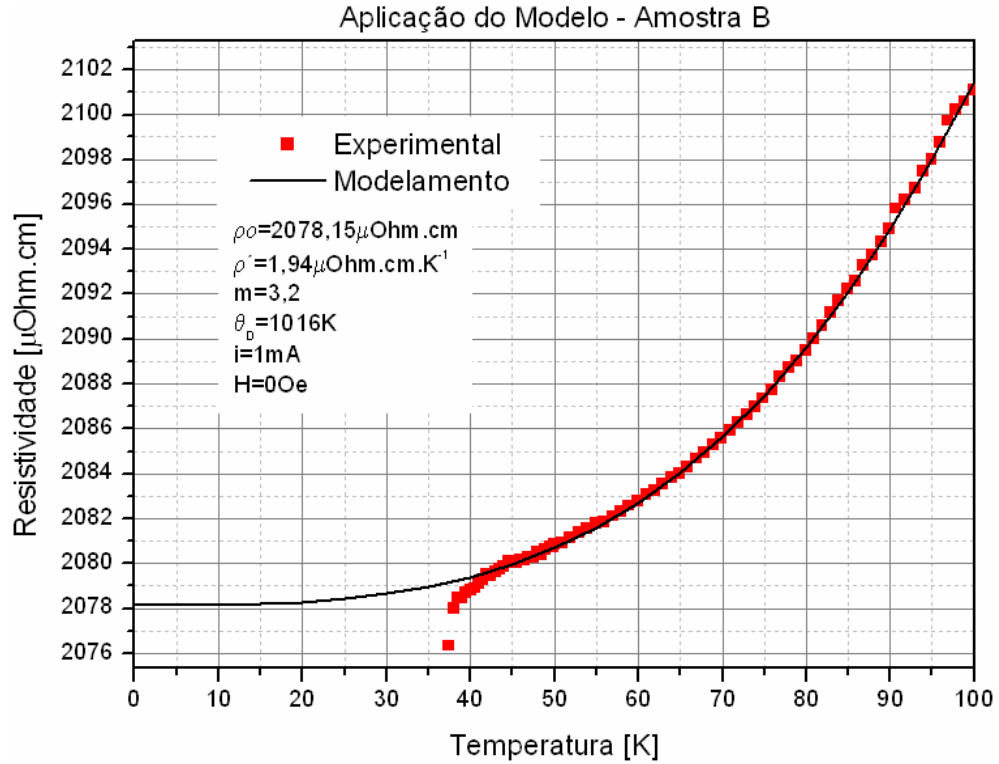


Figura 5.10 - Aplicação do Modelo de *Bloch-Grüneisen* para a amostra B com campo magnético nulo

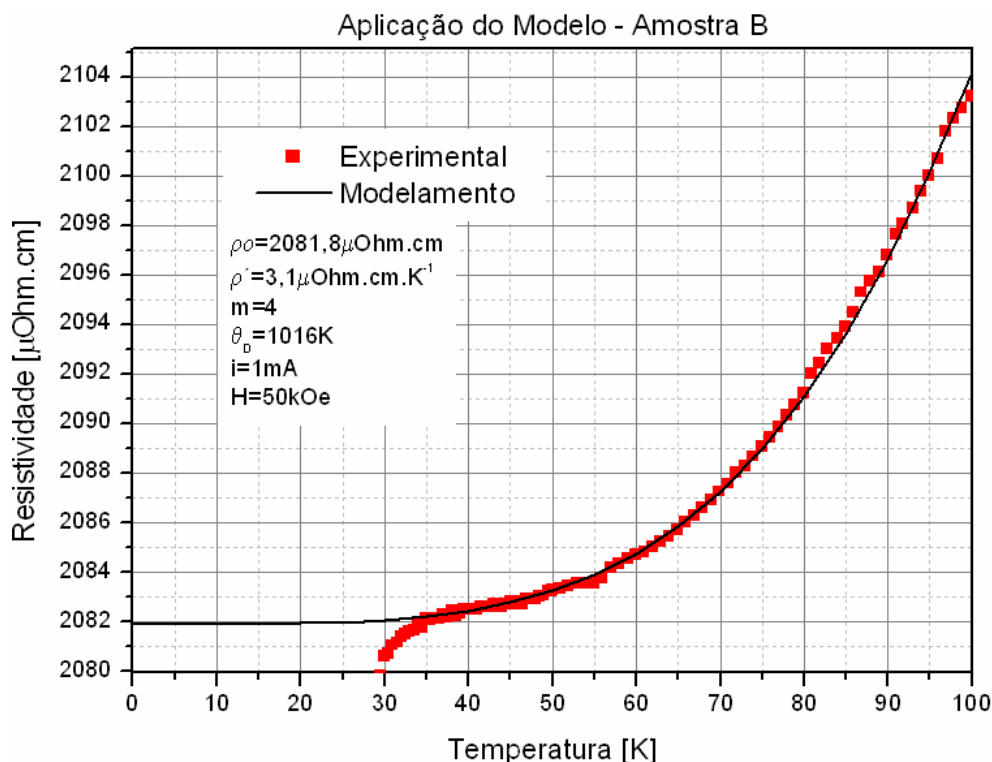


Figura 5.11 - Aplicação do Modelo de *Bloch-Grüneisen* para a amostra B com aplicação de campo magnético

Os resultados obtidos nas simulações para as amostras A e B, indicadas nas Figuras de 5.8 a 5.11, mostram que existem diferenças entre os valores dos parâmetros utilizados.

Um primeiro resultado diz respeito a variações no parâmetro m como também nos valores da resistividade residual para valores de corrente $i = 1 \text{mA}$ com campo magnético nulo. Estas variações estão associadas com as diferenças microestruturais existentes entre as amostras A e B. Também foi possível observar variações nos resultados obtidos devido à aplicação do campo magnético.

A amostra B possui grande sensibilidade nos parâmetros ρ' e m em função do campo magnético, diferentemente do que ocorre com a amostra A, onde a variação dos parâmetros é bem pequena.

Com o objetivo de relacionar o valor da variável m com as características microestruturais das amostras estudadas, o modelo matemático foi aplicado às amostras C e D. As Figuras 5.12 e 5.13 mostram os resultados obtidos.

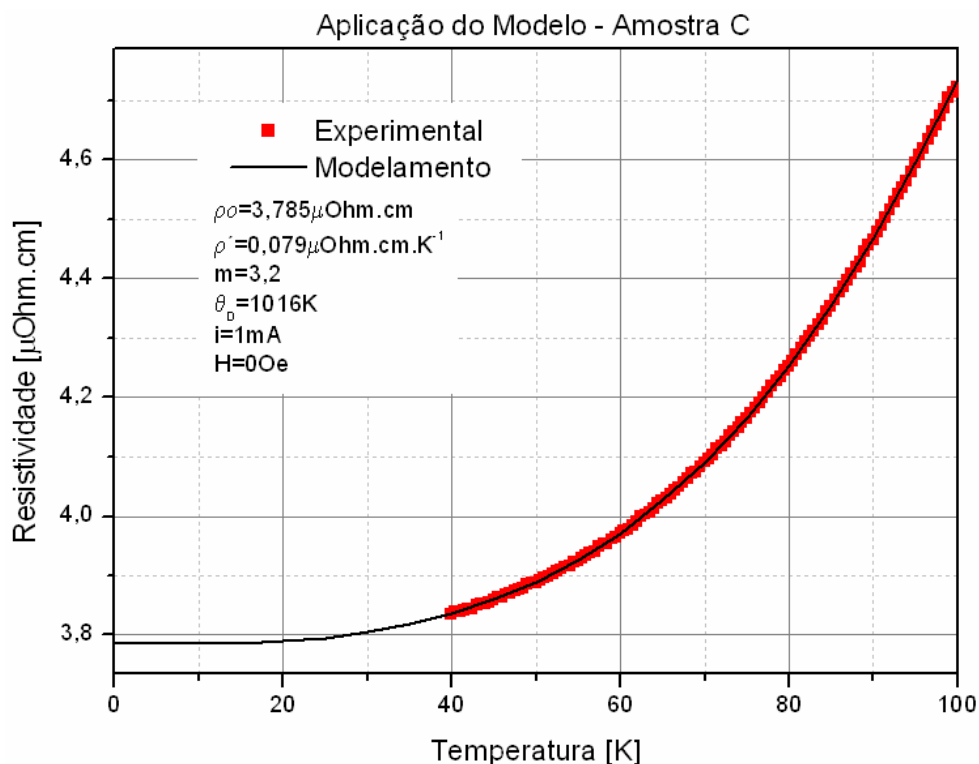


Figura 5.12 - Aplicação do Modelo de *Bloch-Grüneisen* para a Amostra C com campo magnético nulo

É importante notar que existe uma grande diferença entre os valores de resistividade das amostras C e D e que o valor de m difere substancialmente dos valores obtidos anteriormente.

Para efeito de comparação pode-se basear nas Figuras 5.4 e 5.5, onde é possível notar com clareza as diferenças existentes entre curvas com valores diferentes de m . Além disso, sabe-se que, como já foi citado, que a resistividade das amostras de MgB_2 está relacionada com a conectividade dos grãos supercondutores e que neste caso nos leva a crer que as amostras C e D possuem uma microestrutura diferenciada e tal fato também é observado quando se compara as amostras B e C (MUCHA et al, 2003).

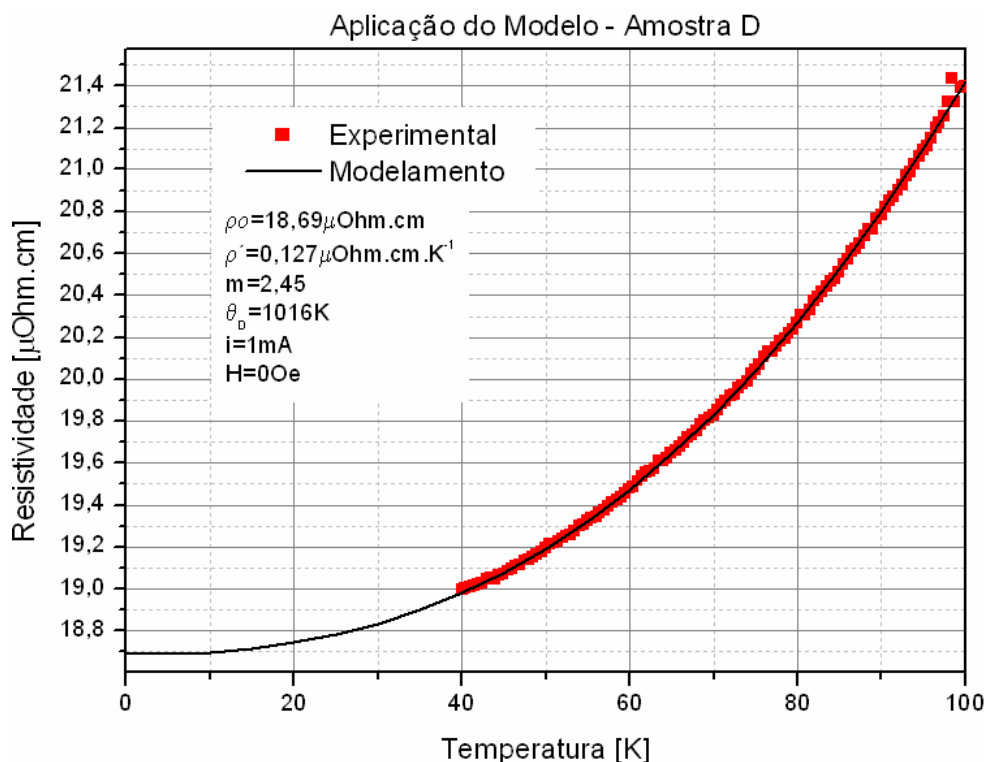


Figura 5.13 - Aplicação do Modelo de *Bloch-Grüneisen* para a Amostra D com campo magnético nulo

Com relação às diferenças encontradas para o valor de m , a literatura relata bons resultados de simulação para amostras *bulk* de MgB_2 , com valores de m entre 2.9 a 3.4 (PUTTI et al, 2002). Os valores de m , obtidos neste trabalho para filmes finos, estão em acordo com os citados pela literatura.

A Tabela 5.2 mostra os valores dos parâmetros encontrados para o *fitting* das curvas de resistividade para cada uma das amostras.

Tabela 5.2 - Quadro resumo da aplicação do modelo de *Bloch-Grüneisen*

Amostras	A		B		C	D
	H=0 [Oe]	H=10 [kOe]	H=0 [Oe]	H=50 [kOe]	H=0 [Oe]	H=0 [Oe]
ρ_0	958.600	959.350	2078.150	2081.800	3.785	18.690
ρ'	0.960	1.120	1.940	3.100	0.079	0.127
M	2.51	2.75	3.20	4.00	3.20	2.45

Com o intuito de efetuar comparações entre o método convencional de confecção de terminais, através de epóxi prata, e com o sistema de fixação de

amostras desenvolvido neste trabalho, aplicou-se o modelo de *Bloch-Grüneisen* à curva de resistividade da amostra A e o resultado pode ser visto na Figura 5.14.

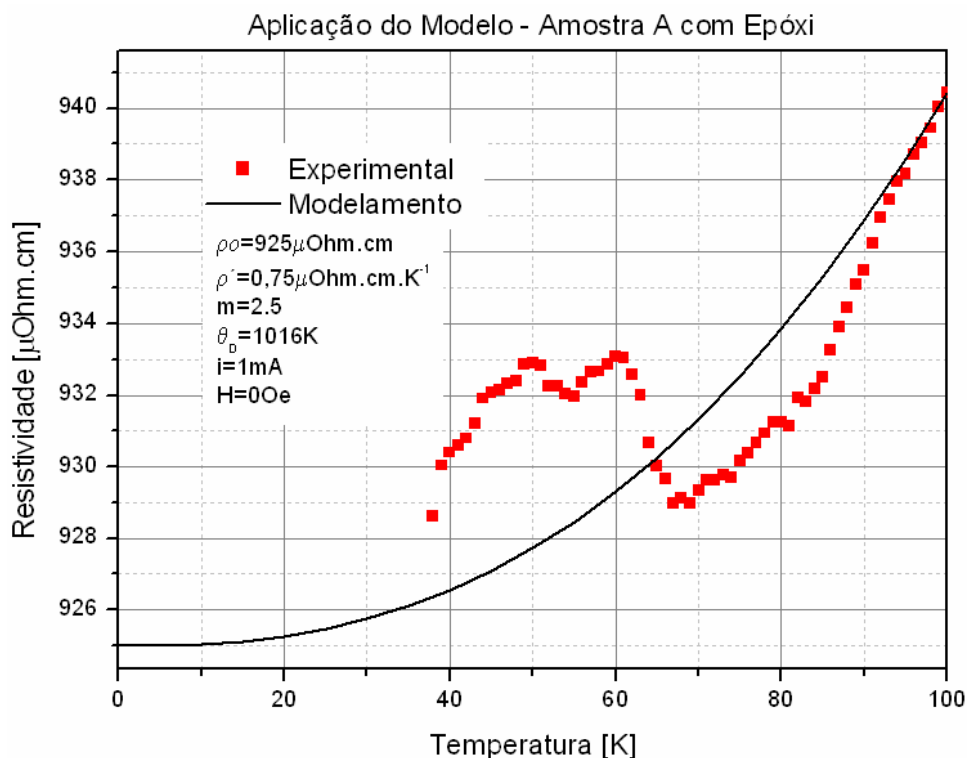


Figura 5.14: Aplicação do Modelo de Bloch-Grüneisen para a amostra A onde experimentalmente foram utilizados contatos elétricos com epóxi prata para o ensaio de transporte elétrico

A análise da Figura 5.14 leva a uma consideração muito importante, pois se percebe a dificuldade de modelar a curva de resistividade em função da temperatura, quando se utilizam contatos com epóxi prata, devido ao comportamento resistivo no estado normal. Outras medidas foram efetuadas nestas mesmas condições e em nenhuma hipótese foi possível a aplicação do modelamento matemático. A aplicação de epóxi prata na amostra foi possível somente depois de terem sido realizadas todas as medidas nas amostras, tanto as apresentadas neste trabalho como as dos demais grupos de estudo que as compartilhavam. A aplicação do epóxi prata durante os estudos inviabilizaria medidas magnéticas devido à inserção do comportamento do epóxi e por se tratarem de filmes finos o processo de remoção da substância danificaria a superfície dos filmes.

6. CONCLUSÕES

Para a análise das características elétricas dos filmes fez-se necessário o desenvolvimento do sistema de fixação de amostras que se adaptou perfeitamente ao PPMS e que, através das análises das curvas de resistividade, mostrou ser mais eficiente que o método convencional, onde se aplica epóxi prata na amostra, contaminando-a. A comparação entre os métodos mostrou que a deposição de terminais com epóxi insere características resistivas que não fazem parte do comportamento do material em teste e que, por conta disso, torna-se impossível efetuar um modelamento matemático da resistividade do material.

A análise dos resultados mostrou diferenças importantes entre as amostras B e C e os impactos nas medidas magnéticas e de magneto-transporte. As diferenças nas larguras de transição e na resistividade no estado normal devem-se à distinção microestrutural com relação à granularidade, homogeneidade e à conectividade dos grãos supercondutores das amostras B e C. Nos filmes de MgB_2 policristalinos a diferenciação entre as propriedades supercondutoras dos materiais intra e intergranulares é pouco significativa e não aparece evidente nem em medidas de magneto-transporte e tampouco em susceptibilidade, como é comum em materiais supercondutores cerâmicos, como o YBCO. Apesar de, na amostra C, a medida de susceptibilidade mostrar duas transições, não há evidências de ser causada por material intergranular e sim pela formação de regiões deficientes de Mg na amostra, na forma $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$, que respondem distintamente aos ensaios de susceptibilidade e magnetização. Se existissem outras fases na região do intergrão, a análise microestrutural seria enfática, porém existe grande dificuldade, através das micrografias, em se definir um contorno de grão, o que invalida a hipótese. Por último, a aplicação do campo faz com que haja redução de T_c , em ambas as amostras, o que está em pleno acordo com a teoria da supercondutividade. Outro fenômeno observado é o da elevação da resistividade para temperaturas abaixo de 50K que, segundo a literatura, ocorre devido à existência de Mg não reagente e que exhibe magneto-resistência. O efeito pode ajudar a entender as diferenças existentes entre as amostras B e C em termos de valores de resistividade.

As diferenças encontradas entre os filmes de PLD e de HPCVD referem-se diretamente ao valor da resistividade no estado normal, que para o caso do HPCVD é bem menor. Visto que as duas transições ocorrem em uma pequena faixa de

temperatura e a aproximadamente 39K como relata a literatura, acredita-se que as amostras de HPCVD possuam uma microestrutura com ausência de fases deficientes de Mg. Porém, a possível existência de Mg não reagente pode ser a razão pela qual as amostras apresentam valores reduzidos de resistividade no estado normal.

Através do modelo de *Bloch-Grüneisen* foi possível definir uma função matemática para cada amostra utilizada. Dentre os parâmetros do modelamento, o mais importante é o valor de m , pois tem relação direta com o comportamento da curva de resistividade. Os demais parâmetros permaneceram invariáveis, exceto a resistividade residual (ρ_0) que tem relação com a microestrutura das amostras. Os valores de m diferenciam-se de maneira significativa entre as amostra B e C e as de 100nm e 400nm, o que permite dizer que há evidências experimentais de que o mesmo possui relação direta com a microestrutura, porém o fato de o valor de m ser idêntico entre a amostra B e 400nm, confere ao mesmo um caráter global, já que as duas amostras são desenvolvidas por métodos completamente diferentes e possuem microestruturas diferenciadas, haja visto pela diferença existente entre os valores de resistividade no estado normal. Dessa forma supõe-se que m seja função de outros parâmetros microestruturais, os quais não são conhecidos até o presente estágio do trabalho.

O valor de m obtidos para as amostras C e a de 100nm estão dentro da faixa de valores citados pela literatura para amostras *bulk*, que estão entre 2.9 e 3.5 para a faixa de temperatura entre 40 e 100K, exceto para as amostras B e a de 400nm, onde o valor de m é 2.5.

O próximo passo deste trabalho consiste em fazer uma análise mais profunda em termos microestruturais e através dos dados obtidos estabelecer uma relação de m com a microestrutura das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRIKOSOV, A. A., Type II superconductors and the vortex lattice, **Reviews of Modern Physics**, v. 76, p. 975-979. 2004.

BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R., Theory of Superconductivity, **Physical Review**, v. 108, n. 5, 1957.

BEDNORZ, J.G., MULLER, K.A., Possible High-T_c Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System, **Zeitschrift fur Physik B-Condensed Matter** v. 64 p. 189-193, 1986

BUZEA, C; YAMASHITA, T. Review of superconducting properties of MgB₂, **Superconductors, Science & Technology**, v.14, p. R115-R146, 2001

CHAN, J. Four-Point Probe Manual. **EECS 143 Microfabrication Technology**, California, 1994. Disponível em: [http://www.microlab.berkeley.edu/ee143/Four-Point Probe/](http://www.microlab.berkeley.edu/ee143/Four-Point%20Probe/). Acesso em: 16/11/2007.

CHEN, X. H. et al. Correlation between the residual resistance ratio and magnetoresistance in MgB₂. **Physical Review B**, v. 65, n. 024502, 2001.

COLAUTO, F. Comunicação Reservada. 2007.

DEIMLING, C. V.; CAPARROZ, R; PASSOS, W. A. C.; LISBOA FILHO, P. N.; ORTIZ, W. A. Microstructure Effects in Magnetoresistance of YBCO. In: XXV ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2005, Santos.

DEUTSCH, M. An accurate analytic representation for the Bloch-Grüneisen Integral. **J. Phys. A**, v. 22 p. 811-813, 1987.

GASPAROV, V. A. et al. On Electron Transport in ZrB₁₂, ZrB₂, and MgB₂ in Normal State. **JETP Letters**, v. 80, n. 5, p. 330-334 e 376-380, 2004.

GIROTTI, Emerson M.; SANTOS, Ivair A. MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC EM SÓLIDOS: COMO EFETUÁ-LAS CORRETAMENTE, **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 639-647, 2002.

JUNG, C. U. et al. Effects of unreacted Mg impurities on the transport properties of MgB₂. **Physica C**, v.377, p. 21-25, 2002.

KIM, K H. P. et al. Negligible effect of grain boundaries on the supercurrent density in polycrystalline MgB₂. **Physica C**, v. 370,13-16, 2001.

KÜHBERGER, M. et al. Superconducting MgB₂ films on MgO substrates. **Applied Physics A**, v. 80, p. 127-129, 2005.

LEE, Sung-Ik. Disponível em: <http://www-psc.postech.ac.kr/indexen.html>. Acesso em: 25/10/2007.

LI, QI. Large Anisotropic Normal State Magnetoresistance in Clean MgB_2 Thin Films. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 96, n. 167003, 2006.

LISBOA FILHO, P. N. Comunicação Reservada. 2002.

MALISKA, A. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. São Carlos, [20--].

MAMEDOV, B. A.; ASKEROV, I. M. A new algorithm for accurate evaluation of the generalized Bloch-Grüneisen function and its applications to MgB_2 superconductor. **Physics Letters A**, v. 362, p. 324-326, 13 out. 2007.

MICROFABRICATION TECHNOLOGY. **Four-Point Probe Manual**, 1994. Disponível em [http://microlab.berkeley.edu/ee143/Four-Point Probe/](http://microlab.berkeley.edu/ee143/Four-Point%20Probe/). Acesso em: 12 março 2007.

MUCHA, J. et al. Magnetotransport study of MgB_2 superconductor. **Supercond. Sci. Technol.**, v. 16, p. 1167-1172, 2003.

NAGAMATSU, J. et al. Superconductivity at 39K in magnesium diboride. **Nature**, v. 410, p. 63-64, 2001.

NGUYEN, D N.; DOAN, Q. M. Superconductivity in MgB_2 . Tallahassee, [20--].

POOLE, Charles P. Jr.; FARACH, Horacio A.; CRESWICK, Richard J. **Superconductivity**. California: Academic Press, 1995. 620 p. ISBN 0-12-561456-X.

PUREUR, Paulo. **Estado Sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física UFRGS, 2001. 229 p.

PUTTI, M. et al. Electron transport properties of MgB_2 in the normal state. **Eur. Phys. J. B.** **25**, v. 25, p. 439-443, 2002.

ROWELL, John M. The widely variable resistivity of MgB_2 samples. **Supercond. Sci. Technol**, v. 16, p. 17-27, 2003.

SANTOS, Cássio Morilla dos. **Caracterização de Filmes Finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ E $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ Produzidos Via Síntese Química**. 2007. 114f.. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2007.

SEONG, W. K. et al. Growth of Epitaxial MgB_2 Thick Film with Columnar Structures by Using HPCVD. Korea, [20--].

SHARMA, P. A. et al. Percolative Superconductivity in $\text{Mg}_{1-x}\text{B}_2$. **PHYSICAL REVIEW LETTERS**, v. 89, n. 167003, 2002.

TINKHAM, Michael. **Introduction to Superconductivity**. USA: McGraw-Hill, 1996. 454 p. ISBN 0-07-064878-6.

URBANO, Ricardo Rodrigues. **Propriedades Magnéticas de Sistemas com Elétrons Fortemente Correlacionados:** MgB_2 supercondutor, CaB_6 semicondutor e, EuB_6 semi-metálico ferromagnético. 2004. 109f.. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2004.

VENKATESAN, T.; GREEN, Steven M. Pulsed Laser Deposition: Thin Films in a Flash, **The Industrial Physicist**, USA, 1996.

VINNIKOV, L. Ya. et al. Vortex structure in MgB_2 single crystals observed by the Bitter decoration technique. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 67 n. 092512, 2003.

WU, Y. F. Influence of Preparation Process on Microstructure, Critical Current Density and T_c of $\text{MgB}_2/\text{Fe}/\text{Cu}$ Wires. **arXiv:cond-mat/0607223**, China, v. 1, 10 jul. 2006. Publicado em BEIJING INTERNATIONAL MATERIALS WEEK, v.546 p. 2031-2034 , 2007.

APÊNDICE I

```
n = 700;
m = 2.5;
θ = 1016;
ρo = 0;
ρ = 0.9;
T = 5;
resposta = {};

For[p = 1, p ≤ 6, p++, {θ = 1016,

  For[k = 1, k ≤ 3, k++, {T = 5, PutAppend[{n, θ}, "E:\YETA.txt"],

    For[j = 1, j ≤ 20, j++,

      {J =  $\sum_{i=1}^n i \times \int_0^{\frac{\theta}{T}} x^n \times e^{-i \times x} dx$ , resistividade =  $N[\rho o + (n - 1) \times \rho \times \theta \times \left(\frac{T}{\theta}\right)^n \times J, 5]$ , AppendTo[resposta, {T, resistividade}], PutAppend[{T, resistividade}, "E:\YETA.txt"],

      T = T + 5}

    ], θ = θ + 50

  }

  ], n = n + 0.5

}

]
```

ListPlot[resposta, PlotJoined → True];

APÊNDICE II

amostra filme A escura

SEMQuant results. Listed at 11:16:24 AM on 10/25/2007

Operator: DEMA

Client: All ISIS users

Job: Demonstration data SiLi detector

Spectrum label:

Calibration data: Energy Resn. Area

Strobe: -7.3 69.65 57091

Calib. element: 7457.9 153.47 30403

Gain factor = 49.951

Livetime = 100.0 seconds

Sample data: Energy Resn. Area

Strobe: -7.2 68.15 60199

Total spectrum counts = 70164

Livetime = 100.0 seconds

System resolution = 73 eV

Geometry (degrees):

Tilt = 0.00

ED geometry (degrees):

Elevation = 45.00

Azimuth = 0.00

Entry angle = 0.00

Accelerating voltage = 20.00 kV

Quantitative method: ZAF (6 iterations).

Analysed all elements and normalised results.

Standards :

C K CaCO3 01/12/93

O K Quartz 01/12/93

Mg K MgO 01/12/93

Al K Al2O3 23/11/93

Si K Quartz 01/12/93

Elmt	Spect.	Apparent	Stat.	k Ratio	k Ratio
	Type	Conc.	Sigma		Sigma
C K	ED	5.627	0.253	0.46889	0.02110
O K	ED	78.919	0.743	1.48205	0.01395
Mg K	ED	16.466	0.204	0.27302	0.00339

Al K	ED	24.089	0.225	0.45502	0.00424
Si K	ED	1.994	0.092	0.04264	0.00197

Elmt	Spect.	Inten.	Std	Element	Sigma	Atomic
	Type	Corrn.	Corrn.	%	%	%
C K	ED	0.364	1.46	11.29	0.45	16.79
O K	ED	1.109	0.77	51.89	0.38	57.93
Mg K	ED	0.912	0.97	13.17	0.17	9.68
Al K	ED	0.813	0.97	21.61	0.22	14.31
Si K	ED	0.712	1.04	2.04	0.09	1.30
Total			100.00		100.00	

* = <2 Sigma

=====

filme A clara

SEMQuant results. Listed at 11:20:18 AM on 10/25/2007

Operator: DEMA

Client: All ISIS users

Job: Demonstration data SiLi detector

Spectrum label:

Calibration data: Energy Resn. Area
 Strobe: -7.3 69.65 57091
 Calib. element: 7457.9 153.47 30403
 Gain factor = 49.951
 Livetime = 100.0 seconds

Sample data: Energy Resn. Area
 Strobe: -7.3 68.06 59005
 Total spectrum counts = 86248
 Livetime = 100.0 seconds

System resolution = 73 eV

Geometry (degrees):
 Tilt = 0.00

ED geometry (degrees):
 Elevation = 45.00
 Azimuth = 0.00
 Entry angle = 0.00

Accelerating voltage = 20.00 kV

Quantitative method: ZAF (5 iterations).
 Analysed all elements and normalised results.

Standards :

C K CaCO3 01/12/93
O K Quartz 01/12/93
Mg K MgO 01/12/93
Al K Al2O3 23/11/93

Elmt	Spect.	Apparent	Stat.	k Ratio	k Ratio
	Type	Conc.	Sigma		Sigma
C K	ED	4.523	0.240	0.37686	0.01996
O K	ED	69.753	0.702	1.30992	0.01318
Mg K	ED	6.393	0.157	0.10600	0.00261
Al K	ED	53.570	0.307	1.01190	0.00581

Elmt	Spect.	Inten.	Std	Element	Sigma	Atomic
	Type	Corrn.	Corrn.	%	%	%
C K	ED	0.307	1.46	10.19	0.49	15.81
O K	ED	1.049	0.77	45.96	0.37	53.54
Mg K	ED	0.960	0.97	4.61	0.11	3.53
Al K	ED	0.944	0.97	39.25	0.31	27.11
Total			100.00		100.00	

* = <2 Sigma

=====

filme B parte clara

SEMQuant results. Listed at 11:40:00 AM on 10/25/2007

Operator: DEMA

Client: All ISIS users

Job: Demonstration data SiLi detector

Spectrum label:

Calibration data: Energy Resn. Area
Strobe: -7.3 69.65 57091
Calib. element: 7457.9 153.47 30403
Gain factor = 49.951
Livetime = 100.0 seconds

Sample data: Energy Resn. Area
Strobe: -7.2 68.15 59447
Total spectrum counts = 77506
Livetime = 100.0 seconds

System resolution = 73 eV

Geometry (degrees):
Tilt = 0.00

ED geometry (degrees):

Elevation = 45.00
Azimuth = 0.00
Entry angle = 0.00

Accelerating voltage = 20.00 kV

Quantitative method: ZAF (4 iterations).
Analysed all elements and normalised results.

2 peaks possibly omitted: 0.00, 12.84 keV

Standards :

O K Quartz 01/12/93
Mg K MgO 01/12/93
Al K Al₂O₃ 23/11/93

Elmt	Spect.	Apparent	Stat.	k Ratio	k Ratio
	Type	Conc.	Sigma		Sigma
O K	ED	71.178	0.701	1.33667	0.01315
Mg K	ED	4.073	0.137	0.06754	0.00227
Al K	ED	50.370	0.294	0.95145	0.00556

Elmt	Spect.	Inten.	Std	Element	Sigma	Atomic
	Type	Corrn.	Corrn.	%	%	%
O K	ED	1.252	0.77	49.86	0.29	62.46
Mg K	ED	0.958	0.97	3.73	0.12	3.07
Al K	ED	0.952	0.97	46.41	0.28	34.47
Total			100.00		100.00	

* = <2 Sigma

=====

filme B escuro

SEMQuant results. Listed at 11:43:17 AM on 10/25/2007

Operator: DEMA

Client: All ISIS users

Job: Demonstration data SiLi detector

Spectrum label:

Calibration data: Energy Resn. Area
Strobe: -7.3 69.65 57091
Calib. element: 7457.9 153.47 30403
Gain factor = 49.951
Livetime = 100.0 seconds

Sample data: Energy Resn. Area
Strobe: -7.4 67.50 60984
Total spectrum counts = 64131

Livetime = 100.0 seconds

System resolution = 72 eV

Geometry (degrees):

Tilt = 0.00

ED geometry (degrees):

Elevation = 45.00

Azimuth = 0.00

Entry angle = 0.00

Accelerating voltage = 20.00 kV

Quantitative method: ZAF (4 iterations).

Analysed all elements and normalised results.

Standards :

C K CaCO3 01/12/93

O K Quartz 01/12/93

Mg K MgO 01/12/93

Al K Al2O3 23/11/93

Elmt	Spect.	Apparent	Stat.	k Ratio	k Ratio
	Type	Conc.	Sigma		Sigma
C K	ED	2.250	0.205	0.18752	0.01705
O K	ED	80.210	0.737	1.50630	0.01384
Mg K	ED	11.080	0.175	0.18371	0.00291
Al K	ED	27.819	0.229	0.52547	0.00432

Elmt	Spect.	Inten.	Std	Element	Sigma	Atomic
	Type	Corrn.	Corrn.	%	%	%
C K	ED	0.343	1.46	5.64	0.49	8.68
O K	ED	1.249	0.77	55.26	0.40	63.78
Mg K	ED	0.905	0.97	10.52	0.17	7.99
Al K	ED	0.837	0.97	28.58	0.27	19.56
Total			100.00		100.00	

* = <2 Sigma

=====