

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUCAS DE ALENCAR ANDREOTTI

**Caracterização microestrutural, cristalográfica e supercondutora de fitas
supercondutoras de MgB₂ com adição de VB₂**

Lorena

2021

LUCAS DE ALENCAR ANDREOTTI

**Caracterização microestrutural, cristalográfica e supercondutora de fitas
supercondutoras de MgB₂ com adição de VB₂**

**Monografia apresentada como requisito
parcial para a Conclusão de Graduação
do Curso de Engenharia Física**

**Orientador: Prof. Dr. Lucas Barboza
Sarno da Silva**

Lorena

2021

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Andreotti, Lucas de Alencar
Caracterização microestrutural, cristalográfica e
supercondutora de fitas supercondutoras de MgB2 com
adição de VB2 / Lucas de Alencar Andreotti;
orientador Lucas Barboza Sarno da Silva. - Lorena,
2021.
80 p.

Monografia apresentada como requisito parcial
para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia
Física - Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo. 2021

1. Diboreto de magnésio. 2. Fitas
supercondutoras. 3. Diboreto de vanádio. 4.
Supercondutividade. I. Título. II. Silva, Lucas
Barboza Sarno da, orient.

AGRADECIMENTOS

Em especial, aos meus pais e “portos seguros” Paulo Roberto Andreotti e Ana Cristina de Alencar Andreotti, os quais tanto amo. Aos meus irmãos Guilherme e Caio, que estiveram comigo durante toda essa trajetória.

À Sabrina, que sempre me apoiou, independente da distância.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Lucas Barboza Sarno da Silva, a quem devo essa oportunidade de trabalho de conclusão de curso, e com quem tenho aprendido e crescido muito.

Ao técnico da sala de metalografia, Sérgio Oliveira, que esteve presente em todas as etapas de preparação das amostras utilizadas no presente trabalho, me ajudando e se disponibilizando sempre que precisava.

Ao meu amigo e doutorando, Pérsio Mozart Pinto, que me ajudou desde os primeiros instantes na preparação das amostras e também nas análises micrográficas.

Ao meu amigo e doutorando, Alexandre Dutra Golanda, que me ajudou na caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao meu amigo Fernando Froes, que me auxiliou na caracterização das amostras por Difratometria de raios X.

À Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização da iniciação científica.

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

Larry Norman

RESUMO

DE ALENCAR ANDREOTTI, LUCAS. **Caracterização microestrutural, cristalográfica e supercondutora de fitas supercondutoras de MgB₂ com adição de VB₂**. 2021. 80p. Trabalho de conclusão de curso - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

A descoberta da supercondutividade do MgB₂, em 2001, foi um grande resultado da busca por supercondutores de alta temperatura. Tal material possui grande importância estratégica do ponto de vista tecnológico devido ao seu alto campo magnético crítico e temperatura crítica suficientes para substituir outros materiais mais caros na aplicação de altos campos. Entretanto, a sua densidade de corrente crítica decai muito rapidamente com o aumento do campo magnético em relação aos outros supercondutores. O objetivo principal desse trabalho é a caracterização microestrutural, cristalográfica e supercondutora de fitas supercondutoras de MgB₂, e a análise da influência de diferentes concentrações de VB₂ nesse material, os quais funcionarão como defeitos para aprisionamento de fluxo. A caracterização microestrutural desse material foi realizada por microscopia óptica e por microscopia eletrônica de varredura. Já a caracterização cristalográfica foi realizada por difratometria de raios X, e a caracterização supercondutora por meio do *Physical Property Measurement System* (PPMS) acoplado com um *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM). Os resultados foram analisados de forma a determinar a influência da adição de VB₂ nas propriedades da fita supercondutora. Dentre 4 perfis de adição de VB₂ na fita de MgB₂ (1%at. VB₂, 2%at. VB₂, 5%at. VB₂ e 10%at. VB₂), o que apresentou a melhor otimização na densidade de corrente foi o com adição de 5% de VB₂.

Palavras-chave: Diboreto de magnésio. Fitas supercondutoras. Diboreto de vanádio. Supercondutividade.

ABSTRACT

DE ALENCAR ANDREOTTI, LUCAS. **Microstructural and crystallographic characterization of superconducting tapes of MgB₂ with addition of VB₂.** 2021. 80p. Completion of course work - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2021.

The discovery of superconductivity of MgB₂, in 2001, was a major result of the search for high temperature superconducting. Such material has great strategic importance from a technological point of view due to its high critical magnetic field and critical temperature sufficient to replace other more expensive materials in the application of high fields. However, its critical current density decays very quickly with increasing magnetic field compared to other superconductors. The main objective of this work is the microstructural, crystallographic and superconducting characterization of superconducting MgB₂ tapes and the analysis of the influence of different VB₂ concentrations on this material, which will function as defects for flux pinning. The microstructural characterization of this material was performed by optical microscopy and scanning electron microscopy. The crystallographic characterization was performed by X-ray diffractometry, and the superconducting characterization by the Physical Property Measurement System (PPMS) coupled with a Vibration Sample Magnetometer (VSM). The results were analysed in order to determine the influence of the VB₂ addition on the properties of the superconducting tapes. Among 4 VB₂ addition profiles on the MgB₂ tapes (1%at. VB₂, 2%at. VB₂, 5%at. VB₂ and 10%at. VB₂), the one that presented the best optimization in current density was the addition of 5%at. VB₂.

Keywords: Magnesium diboride. Superconducting tapes. Vanadium diboride. Superconductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da formação dos pares de Cooper (atração dos elétrons).....	18
Figura 2. Estrutura Cristalina do MgB ₂	19
Figura 3. Efeito Meissner. No estado supercondutor ($T < T_c$), as linhas de campo são	21
Figura 4. Curva de magnetização de um supercondutor do tipo I	22
Figura 5. Diagrama de fases de um supercondutor do tipo II.....	23
Figura 6. Resistividade, ρ , pela temperatura medida nas direções c e ab.....	24
Figura 7. Estrutura cristalográfica do YBCO.	24
Figura 8. Linha de irreversibilidade indicada em um diagrama de fases H(T)	25
Figura 9. Interface entre região normal ($x < 0$) e região supercondutora ($x > 0$).	27
Figura 10. Parâmetro de ordem (densidade de elétrons) em uma distância x.....	27
Figura 11. Representação do núcleo de um vórtice em um supercondutor	28
Figura 12. Relação dos comprimentos característicos em supercondutores.....	30
Figura 13. Magnetização de uma amostra pelo campo magnético aplicado.	33
Figura 14. Comparação da densidade de corrente crítica do MgB ₂ puro com o MgB ₂	36
Figura 15. Curvas de FC e ZFC para aquisição da T _c	38
Figura 16. Fluxograma de preparação das amostras supercondutoras.....	39
Figura 17. Forno utilizado no tratamento térmico.	40
Figura 18. Amostras de MgB ₂ com 2% VB ₂ e 5% VB ₂ embutidas.....	41
Figura 19. Linhas de Risco da amostra MgB ₂ + 5% VB ₂ . Aproximação de 40x obtida	42
Figura 20. MEV Hitachi TM3000.	43
Figura 21. DRX.....	44
Figura 22. PPMS.....	45
Figura 23. Análise feita por MEV de uma amostra MgB ₂ + 1% VB ₂ (600°C/2h). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).	47
Figura 24. Análise feita por MEV de uma amostra MgB ₂ + 1% VB ₂ (800°C/30min). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).	48
Figura 25. Análise feita por MEV de uma amostra MgB ₂ + 2% VB ₂ (600°C/2h). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).	50

Figura 26. Análise feita por MEV de uma amostra MgB ₂ + 2% VB ₂ (800°C/30min). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).	51
Figura 27. Análise feita por MEV de uma amostra MgB ₂ + 5% VB ₂ (600°C/2h). Observa-se três aproximações em torno da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).	51
Figura 28. Análise feita por MEV de uma amostra MgB ₂ + 5% VB ₂ (800°C/30min). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).	52
Figura 29. Análise feita por MEV de uma amostra MgB ₂ + 10% VB ₂ (600°C/2h). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).	53
Figura 30. Análise feita por MEV de uma amostra MgB ₂ + 10% VB ₂ (800°C/30min). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).	54
Figura 31. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 1% VB ₂ (600°C/2h).	58
Figura 32. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 1% VB ₂ (700°C/1h).	58
Figura 33. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 1% VB ₂ (800°C/30min).	59
Figura 34. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 2% VB ₂ (600°C/2h).	60
Figura 35. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 2% VB ₂ (700°C/1h).	60
Figura 36. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 2% VB ₂ (800°C/30min).	61
Figura 37. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 5% VB ₂ (600°C/2h).	61
Figura 38. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 5% VB ₂ (700°C/1h).	62
Figura 39. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 5% VB ₂ (800°C/30min).	63
Figura 40. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 10% VB ₂ (600°C/2h).	64
Figura 41. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 10% VB ₂ (700°C/1h).	64
Figura 42. Difratograma refinado com o pó da amostra MgB ₂ + 10% VB ₂ (800°C/30min).	65
Figura 43. Comparaçao dos difratogramas das amostras tratadas a 700°C/1h.	66
Figura 44. Magnetização DC nos modos FC e ZFC, medidas a 30 Oe, para as amostras tratadas	68
Figura 45. Magnetização DC nos regimes FC e ZFC, medidas a 30 Oe, para as amostras.	69
Figura 46. Susceptibilidade magnética real pela temperatura, considerando o envoltório de Nb.	70

Figura 47. Susceptibilidade magnética real pela temperatura, considerando apenas a fase MgB ₂	71
Figura 48. Momento magnético pelo campo aplicado para as amostras MgB ₂ + 1% VB ₂ (700°C/1h).....	72
Figura 49. Momento magnético pelo campo aplicado para as amostras MgB ₂ + 2% VB ₂ (700°C/1h).....	72
Figura 50. Momento magnético pelo campo aplicado para as amostras MgB ₂ + 5% VB ₂ (700°C/1h).....	73
Figura 51. Momento magnético pelo campo aplicado para as amostras MgB ₂ + 10% VB ₂ (700°C/1h).....	73
Figura 52. Momento magnético em função do campo magnético aplicado medidos em 5K.	74
Figura 53. Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos em 5K, acima do Hc2 do Nb (faixa de 0,3 T – 2,9 T)	74
Figura 54. Momento magnético em função do campo magnético aplicado medidos em 5K.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Temperatura crítica (K) de metais de boretos binários.....	20
Tabela 2 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 23c.	48
Tabela 3. Análise por EDS do ponto amarelo na figura 24c.....	49
Tabela 4 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 25c.	50
Tabela 5 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 28c.	52
Tabela 6 - Análise por EDS do ponto vermelho na figura 28c.	53
Tabela 7 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 29c.	54
Tabela 8 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 30c.	55
Tabela 9 - Informações cristalográficas das fases contidas no pó em análise	55
Tabela 10 - Dados refinados do experimento de DRX para cada amostra.	56
Tabela 11 - Tamanho dos cristalitos de VB_2	67
Tabela 12 - Dados estruturais das amostras para a caracterização supercondutora.....	67
Tabela 13 - Temperaturas críticas e meia largura de transição supercondutora de cada amostra.....	70
Tabela 14 - Susceptibilidade magnética real pela temperatura, considerando o envoltório de Nb.....	71
Tabela 15 - H_{irr} e comprimento de coerência de cada amostra.	76

LISTA DE SIGLAS

DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
DRX	Difratômetro de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
FC	Field Cooled
HTS	High temperature superconductors
LTS	Low temperature superconductors
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
PPMS	Physical Property Measurement System
USP	Universidade de São Paulo
VSM	Vibrating Sample Magnetometer
ZFC	Zero Field Cooled
%at.	% atômica

LISTA DE SÍMBOLOS

B	Boro
B	Campo magnético (T)
CaB_6	Hexaboreto de cálcio
C	Carbono
Fe	Ferro
F_L	Força de Lorentz (N)
F_P	Força de Aprisionamento (N)
H	Campo magnético aplicado (A/m)
H_c	Campo magnético Crítico (A/m)
H_{c1}	Campo magnético Crítico inferior (A/m)
H_{c2}	Campo magnético Crítico superior (A/m)
H_{c2}^{ab}	Campo magnético Crítico superior paralelo ao plano ab (A/m)
H_{c2}^{c}	Campo magnético Crítico superior paralelo ao plano c (A/m)
H_{irr}	Campo magnético irreversível (A/m)
J_c	Densidade de Corrente Crítica (A/m ²)
Mg	Magnésio
MgB_2	Diboreto de Magnésio
MgO	Óxido de Magnésio
Nb	Nióbio
n_s	Densidade de super elétrons
T_c	Temperatura Crítica (K)
VB_2	Diboreto de Vanádio
ϕ	Parâmetro de ordem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivos	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	O MgB ₂	17
2.2	Teoria BCS.....	17
2.3	Estrutura eletrônica do MgB ₂	19
2.4	Temperatura crítica	20
2.5	Efeito Meissner	20
2.6	Supercondutores do Tipo I e II.....	21
2.7	Anisotropia do MgB ₂	23
2.8	Campo de irreversibilidade	25
2.9	Comprimento de Coerência.....	26
2.10	Comprimento de penetração	29
2.11	Susceptibilidade magnética	30
2.12	Densidade de corrente crítica	32
2.13	Aprisionamento das linhas de fluxo	34
2.14	Efeito da adição de novos elementos em MgB ₂	35
2.15	Efeito do MgO.....	36
2.16	Experimentos de zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC)	37
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1	Preparação metalográfica	41
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	43
3.3	Difratometria de raios X.....	43
3.4	Análise Supercondutora	45
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
4.1	Caracterização microestrutural.....	47
4.1.1	Amostras MgB ₂ + 1% VB ₂	47
4.1.2	Amostras MgB ₂ + 2% VB ₂	49
4.1.3	Amostras MgB ₂ + 5% VB ₂	51
4.1.4	Amostras MgB ₂ + 10% VB ₂	53
4.2	Caracterização cristalográfica	55
4.2.1	Amostras MgB ₂ + 1% VB ₂	57

4.2.2	Amostras MgB ₂ + 2% VB ₂	59
4.2.3	Amostras MgB ₂ + 5% VB ₂	61
4.2.4	Amostras MgB ₂ + 10% VB ₂	63
4.3	Caracterização supercondutora.....	67
4.3.1	Medidas de magnetização pela temperatura em regime de ZF e ZFC.....	68
4.3.2	Medidas de momento magnético pelo campo aplicado	72
	CONCLUSÃO	77
	REFERÊNCIAS.....	78

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Costa e Pavão (2012), pesquisadores contemplaram, há mais de 100 anos, a supercondutividade, um dos fenômenos mais intrigantes da natureza. A primeira observação veio por meio de um trabalho de Heike Kamerlingh-Onnes com o Hg, observando que esse elemento, abaixo de uma certa temperatura, não apresentava nenhuma resistência aparente ao transporte de corrente elétrica, a qual podia persistir por um tempo indeterminado (BRANÍCIO, 2001). Após tal descoberta, a comunidade científica passou a ter cada vez mais interesse nesse fenômeno e nas suas implicações.

Em janeiro de 2001, foi encontrada a supercondutividade no diboreto de magnésio (MgB_2) por Nagamatsu, com temperatura crítica (T_c) surpreendentemente alta de 39K e com notórios valores de campo magnético crítico superior (H_{c2}) de até 40T (NAGAMATSU *et al.*, 2001). A T_c do MgB_2 se tornou notável por estar em uma posição entre os supercondutores de baixa temperatura crítica (LTS), como o NbTi e Nb₃Sn (RAFIEAZAD; BALCI; ACAR; SOMER, 2017), e os supercondutores de alta temperatura crítica (HTS), por exemplo YBCO e Bi-2212, com temperaturas críticas maiores que 77K (BEDNORZ; MULLER, 1988).

Os valores apresentados por Nagamatsu mostram uma possível utilização do MgB_2 em altos campos, substituindo o Nb₃Sn, composto que possui um custo de fabricação e operação maior. Além disso, de acordo com Branício (2001), outra vantagem do composto é que o seu mecanismo de supercondutividade obedece à teoria BCS, desenvolvida por Bardeen, Cooper e Schrieffer, a qual explica com bastante sucesso as diversas características e comportamentos dos supercondutores. Somado a isso, como a T_c do material é de 39K, a utilização de hélio líquido para sua refrigeração não é necessária, reduzindo ainda mais os custos de operação.

Apesar dessas características, a densidade de corrente crítica (J_c) do MgB_2 puro policristalino decai muito rápido com o aumento do campo magnético em relação aos supercondutores baseados em Nb (ZHANG *et al.*, 2006).

Umas das formas de aumentar o campo crítico superior (H_c) e a densidade de corrente crítica do MgB_2 é a introdução de defeitos em sua rede cristalina (ZHANG *et al.*, 2006). Uma variedade de compostos foi testada como forma de melhorar as características supercondutoras do MgB_2 , como a dopagem de ZrB₂ (ZHANG *et al.*, 2006), La (SHEKHAR *et al.*, 2004), TaB₂ (RODRIGUES JUNIOR *et al.*, 2009), ZrSi₂, WSi₂ (MA; KUMAKURA; A MATSUMOTO; HATAKEYAMA; TOGANO, 2003) e VB₂ (SILVA *et*

al., 2011), que apresentaram melhorias na J_c em altos campos em relação ao composto puro. Dessa forma, o estudo sobre a supercondutividade do diboreto de magnésio e a influência da adição de novos compósitos nesse material se torna necessária.

No presente trabalho, foram analisadas fitas supercondutoras de MgB_2 com adição de VB_2 em diferentes concentrações e tipos de tratamento térmico, por meio das seguintes técnicas de caracterização: microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios X e análise supercondutora em *Field Cooled* (FC) e *Zero Field Cooled* (ZFC). A microscopia óptica e a microscopia eletrônica de varredura foram responsáveis pela análise da morfologia, composição elementar e distribuição das fases na matriz supercondutora, enquanto a difratometria de raios X determinou os parâmetros cristalográficos da amostra e a composição atômica de cada fase, e a análise supercondutora estudou o comportamento e as características supercondutoras das amostras.

As amostras foram analisadas com o intuito de conhecer a influência da adição de diferentes concentrações de VB_2 nas propriedades microestruturais, cristalográficas e supercondutoras em fitas supercondutoras de MgB_2 . O entendimento dessas características torna possível o entendimento do comportamento das propriedades supercondutoras desses novos materiais, os quais podem ser utilizados na preparação de cabos, fios e fitas supercondutoras.

1.1 Objetivos

O presente trabalho teve por objetivo principal analisar e entender as características microestruturais, cristalográficas e supercondutoras de amostras supercondutoras de MgB_2 com adição VB_2 nas mais diversas concentrações. Ademais, o aprendizado sobre a manipulação e entendimento de instrumentos de medidas como o microscópio óptico, Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Difratômetro de raios X (DRX) e Physical Property Measurement System (PPMS), também foram objetivos desse documento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O MgB₂

Existem algumas versões de como a supercondutividade no MgB₂ foi descoberta pelo grupo de Akimitsu. De acordo com Cava (2001), a descoberta teria ocorrido durante um estudo do grupo de Akimitsu para a produção de um semicondutor com a química do hexaboreta de cálcio (CaB₆), no qual um dos reagentes utilizados para a sua produção seria o MgB₂. Enquanto Canfield e Crabtree (2003) mostram que o grupo pesquisava o diagrama de fases do sistema ternário titânio-boro-magnésio dentro de um projeto que procurava compostos ricos em elementos leves que possibilitariam elevadas vibrações de redes. Independentemente da versão, em 2001, um supercondutor simples, com elementos leves e uma temperatura crítica elevada foi encontrado, o MgB₂ (PINHO, 2007).

De acordo com Pinho (2007), além da temperatura crítica elevada que permite a sua utilização com sistemas de refrigeração menos custosos por não precisar do hélio líquido, outras vantagens do MgB₂ seriam o seu baixo custo, a abundância de matéria prima (Mg e B) e a sua menor densidade (aproximadamente 2,6 g/cm³).

Apesar das diversas vantagens do material MgB₂, um dos seus obstáculos reside na sua produção para aplicações tecnológicas, por se tratar de um material policristalino, granular, poroso e frágil (PINHO, 2007).

Ademais, quando comparado com os óxidos de cobre supercondutores, que apresentam T_c maiores que o MgB₂, o MgB₂ tem a vantagem de não possuir problemas de ligações fracas (*weak-links*) em suas fronteiras granulares (MA; KUMAKURA; A MATSUMOTO; HATAKEYAMA; TOGANO, 2003), apresentando uma maior conectividade entre os grãos e funcionando como eficazes centros de ancoragem de vórtices (PINHO, 2007). É justamente por isso que existem diversas pesquisas acerca da dopagem e adição de novos elementos na matriz supercondutora de MgB₂.

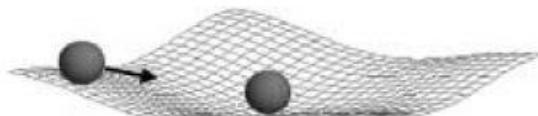
2.2 Teoria BCS

De acordo com Serway (1992), a teoria BCS foi desenvolvida nos anos 50 por J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, a qual tinha por objetivo explicar o fenômeno da supercondutividade em temperaturas próximas a 0K por meio da mecânica quântica.

De forma simplificada, a teoria retrata a criação de forças atrativas elétron-elétron no momento em que um elétron passa por íons positivos da rede cristalina do supercondutor, a qual provoca uma distorção em toda a rede e forma uma concentração de carga positiva por volta do elétron. É essa concentração de cargas positivas que faz com que um segundo elétron seja atraído, formando um par de Cooper (PINHO, 2007). Os pares de Cooper se comportam de maneira muito diferente dos elétrons isolados, os férmiões (partículas com spin fracionário), atuando como bósons, isto é, partículas com spin inteiro e que podem se condensar em um mesmo nível de energia (BRANÍCIO, 2001).

De acordo com Branício (2001), a formação dos pares de Cooper, ou seja, a atração dos elétrons por meio da rede cristalina, podem ser comparados a duas bolas de boliche nas bordas de um colchão de água, como mostra a Figura 1. Da mesma forma como uma bola de boliche na borda de um colchão é atraída por uma segunda bola de boliche no centro de um colchão de água, um segundo elétron seria atraído pela deformação da rede cristalina do material, provocada por um primeiro elétron com spin e momentos contrários.

Figura 1 - Representação da formação dos pares de Cooper (atração dos elétrons).



Fonte: (BRANÍCIO, 2001)

Algo importante de ser ressaltado é que tal atração elétron-elétron (par de Cooper) é fraca, dessa forma, qualquer incitação térmica pode romper a ligação, sendo esse um dos motivos da teoria BCS se aplicar para corpos perto da temperatura do zero absoluto (PINHO, 2007).

Mesmo com o grande sucesso da teoria BCS e a sua capacidade de explicar um mecanismo supercondutor nos materiais, a teoria é incapaz de explicar o comportamento de supercondutores de altas temperaturas críticas. Trabalhos baseados na BCS indicavam uma temperatura crítica limite para supercondutores de 30 K, que foi superada em 1986 pelo sistema $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$ (LBCO) (COSTA, PAVÃO, 2012). Recentemente, temperaturas tão altas quanto 289 K, ou seja, a temperatura ambiente, já existem em gases $CH_4-H_2S-H_2$ sob pressões de 267 GPa (FELNER, 2011).

Apesar da temperatura crítica no MgB_2 ser acima dos 30 K, temperatura estabelecida como limite na teoria BCS, a supercondutividade no MgB_2 pode ser explicada

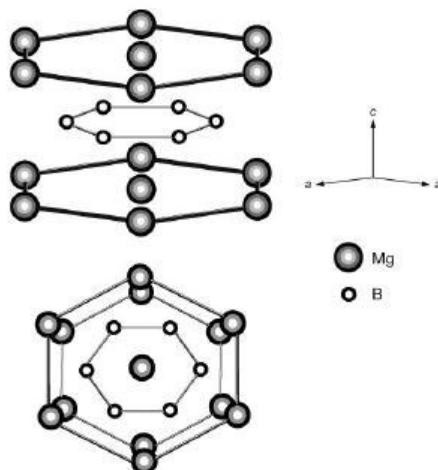
satisfatoriamente pela teoria BCS, o que o torna ainda mais interessante, pois é considerado um supercondutor convencional (PINHO, 2007).

2.3 Estrutura eletrônica do MgB₂

O MgB₂ é um simples boreto binário que está cristalizado em uma estrutura conhecida como tipo AlB₂ (PINHO, 2007). De acordo com Silva (2013), o supercondutor MgB₂ possui estrutura cristalina hexagonal C32, formada por planos hexagonais de B e Mg intercalados, e grupo espacial P6/mmm. Cada átomo de Mg possui 6 vizinhos de Mg, 6 vizinhos de B na camada acima e 6 vizinhos de B na camada abaixo, como mostra a Figura 2.

Teoricamente, os parâmetros de rede do MgB₂ têm os seguintes valores: $a=3,045$, $b=3,480$ e $c\sim3,5$ Å e a distância entre os planos de B-B com os planos Mg-Mg é o dobro da distância intraplanar B-B (PINHO, 2007).

Figura 2 - Estrutura Cristalina do MgB₂



Fonte: (NAGAMATSU *et al.*, 2001)

A comunidade científica acredita, comparando com os planos de cobre nos supercondutores cerâmicos, que os planos de boro têm uma função relevante nas propriedades supercondutoras desse material. Além disso, acredita-se que a ocorrência da supercondutividade nesse material é essencialmente devido à natureza metálica dos planos de B, enquanto as camadas de Mg só fornecem os portadores de carga (SILVA, 2013). Dessa forma, os átomos de Mg, estando completamente ionizados, fornecem os elétrons para a banda de condução, os planos de B, provocando uma atração de Coulomb entre as camadas de B e as camadas de Mg (PINHO, 2007).

2.4 Temperatura crítica

Existem muitos boretos supercondutores já existentes na literatura, sendo que a temperatura crítica de algum deles é apresentada na Tabela 1. É notável como o MgB_2 se destaca dentre esses elementos e esse é um dos fatores no qual o MgB_2 tem recebido bastante destaque na comunidade científica, para aprimorar as suas propriedades supercondutoras com potenciais aplicações. A temperatura crítica do MgB_2 é muito próxima ao valor previsto pela teoria BCS, portanto o material policristalino MgB_2 pode ser considerado um supercondutor convencional (RAFIEAZAD; BALCI; ACAR; SOMER, 2017).

Tabela 1 - Temperatura crítica (K) de metais de boretos binários

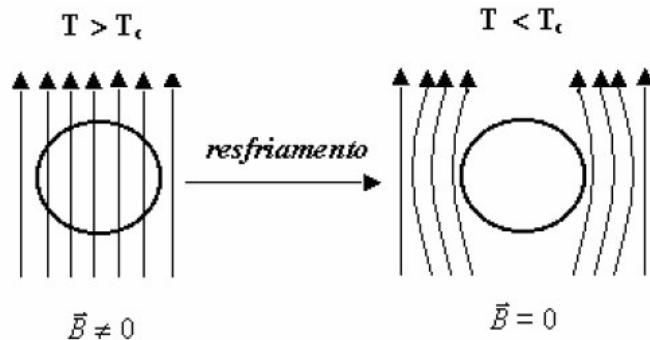
Composição Química	Temperatura crítica (K)
MgB_2	39
TaB_2	9.5
$Nb_{0.76}B_2$	9.2
$MoB_{2.5}$	8.1
$NbB_{2.5}$	6.4
ZrB_2	5.5
BeB_2	0.79
NbB_2	0.62

Fonte: (RAFIEAZAD; BALCI; ACAR; SOMER, 2017)

2.5 Efeito Meissner

O efeito Meissner foi encontrado após um estudo do comportamento de amostras de estanho na presença de um campo magnético feito por Walther Meissner. Nesse estudo, foi observado que, quando um campo de pequena intensidade é aplicado sobre um material supercondutor no estado normal ($T > T_c$), existe a penetração de campo magnético no interior da amostra. Entretanto, ao ocorrer o resfriamento abaixo da temperatura crítica ($T < T_c$), ou seja, ao levar o material ao seu estado supercondutor, ocorreu uma expulsão abrupta das linhas de fluxo magnético no interior do material. Tal fenômeno ficou conhecido como Efeito Meissner (SILVA, 2007). O efeito é mostrado na Figura 3.

Figura 3 - Efeito Meissner. No estado supercondutor ($T < T_c$), as linhas de campo são expulsas do interior do material.



Fonte: (SILVA, 2013)

Dessa forma, pode-se concluir que, além de um condutor perfeito ($\rho=0$), com resistência nula, os supercondutores do Tipo I são também materiais diamagnéticos perfeitos. Logo, a magnetização do material, M , é diretamente contrária ao campo magnético aplicado (H) cancelando-o (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007):

$$M = -H \quad (1)$$

2.6 Supercondutores do Tipo I e II

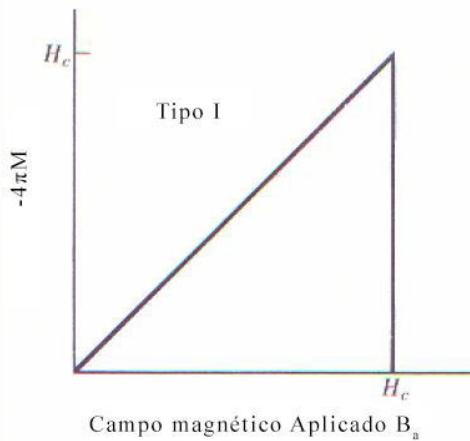
Os supercondutores podem ser classificados em dois tipos: os supercondutores do tipo I (também chamados de moles) e os supercondutores do tipo II (também chamados de duros). Essa classificação se deve às propriedades de expulsão de fluxo magnético dos materiais (SASS, 2011).

De acordo com SASS (2011), os supercondutores do Tipo I são aqueles que apresentam o efeito Meissner completo, ou seja, sob a aplicação de um campo magnético, o material repele todo fluxo magnético de seu interior até um campo magnético máximo, denominado campo magnético crítico (H_c), dependente da temperatura (PINHO, 2007). Acima do H_c , o material perde as suas propriedades supercondutoras, ou seja, passa a se encontrar no Estado Normal. Como esse campo crítico H_c , em materiais do tipo I, é normalmente muito baixo, os supercondutores do Tipo I não apresentam muita aplicação prática (SASS, 2011). De acordo com Pinho (2007), são criadas correntes de blindagem na superfície do supercondutor que provocam o aparecimento de campos magnéticos contrários ao campo magnético aplicado, fazendo com que o fluxo se anule em seu interior. Os

supercondutores do tipo I possuem, portanto, dois estados, o Estado Meissner (fase supercondutor) e o Estado Normal.

Na Figura 4 está representado a curva de magnetização $M(H)$ de um material supercondutor do tipo I. É possível reparar que conforme o campo magnético aplicado aumenta, aumenta a magnetização que o material “expulsa” de seu interior, até o valor crítico de H_c .

Figura 4 - Curva de magnetização de um supercondutor do tipo I

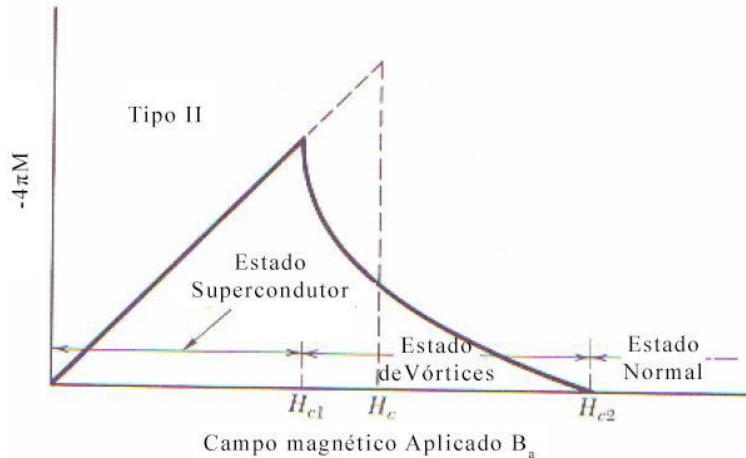


Fonte: Adaptado de Pinho (2007).

Já nos supercondutores do Tipo II é apresentado um novo estado, denominado estado Misto. Esses tipos de supercondutores possuem 2 campos críticos, o campo crítico inferior (H_{c1}) e o campo crítico superior (H_{c2}). Para campos magnéticos aplicados abaixo de H_{c1} , o estado que o material se encontra é o Estado Meissner, enquanto para campos aplicados entre H_{c1} e H_{c2} , o material se encontra no estado misto e, por fim, acima de H_{c2} , o material perde as suas propriedades supercondutoras (SASS, 2011). O estado Misto é aquele no qual existe a penetração parcial do fluxo magnético no interior do material, o que se dá no formato de finos filamentos de fluxo, denominados vórtices. Nesse estado, há no material uma mistura de zonas normais (vórtices) e zonas supercondutoras (PINHO, 2007).

A Figura 5 mostra a curva de magnetização de um supercondutor do tipo II. É possível notar o estado supercondutor, estado misto (ou de vórtices) e o estado normal. O diagrama representa a magnetização que acontece no interior do material conforme se aumenta o campo magnético aplicado, dessa forma, é possível reparar nas variações que acontecem em H_{c1} e H_{c2} , além da comparação com o campo crítico H_c de um supercondutor do tipo I.

Figura 5 - Diagrama de fases de um supercondutor do tipo II. A linha tracejada representa uma comparação com o supercondutor do tipo I.



Fonte: Adaptado de Pinho (2007).

Vale ressaltar que o campo H_{c2} , que é necessário para eliminar o estado supercondutor de um tipo II, é muito maior que o H_{c1} , o qual é suficiente para extinguir o estado supercondutor de um tipo I. São esses altos valores de campo crítico superior que tornam possível e viável a aplicação de supercondutores do tipo II em aplicações magnéticas (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007).

2.7 Anisotropia do MgB₂

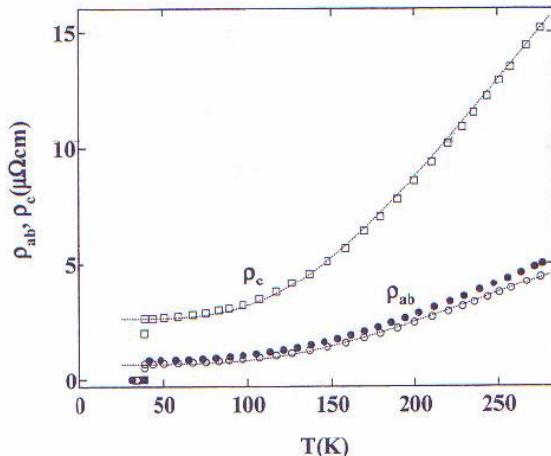
De acordo com Pinho (2007), após medidas realizadas em cristais, verificou-se que a resistividade do MgB₂, em temperatura ambiente, era diferente dependendo da direção de medição, sendo que a relação da resistividade na direção paralela ao eixo c e paralela ao plano ab seria $\rho_c/\rho_{ab} \sim 3,5$. Na figura 6, podemos observar a relação da resistividade do material em ambas as direções até a temperatura crítica do MgB₂, em que apresentam praticamente a mesma temperatura. As medidas foram realizadas em campo magnético nulo.

Em especial, o material MgB₂ também é anisotrópico para o campo crítico, ou seja, os valores de campo crítico superior variam dependendo da direção de aplicação do campo magnético sobre a amostra. A anisotropia se dá em duas direções, uma paralela ao plano ab do cristal ($H_{c2}^{\parallel ab}$) e outra paralela ao eixo c ($H_{c2}^{\parallel c}$) (PINHO, 2007).

Em medidas de efeito Hall, foram observadas indicações de um coeficiente negativo para campos magnéticos aplicados ao plano ab, $H^{\parallel ab}$, e um coeficiente positivo para campos magnéticos aplicados ao plano perpendicular c, $H^{\parallel c}$. Além da anisotropia, esse fato também

mostra a presença dos dois tipos de portadores de carga no supercondutor MgB_2 , os elétrons e as lacunas (PINHO, 2007).

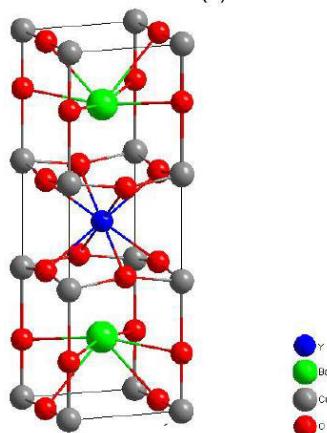
Figura 6 - Resistividade, ρ , pela temperatura medida nas direções c e ab.



Fonte: (PINHO, 2007)

Apesar da presença de anisotropia no MgB_2 , a intensidade dessa anisotropia é muito pequena quando comparada com os supercondutores de altas temperaturas (HTS) com a estrutura cristalina do tipo perovskita, o que o torna ainda mais interessante para aplicações tecnológicas (MOTTA, 2009). A Figura 7 mostra a estrutura cristalográfica do YBCO, na qual é possível perceber uma maior complexidade em relação à simples estrutura do MgB_2 , mostrada na Figura 2.

Figura 7 - Estrutura cristalográfica do YBCO.



Fonte: Adaptado de WILLIANS *et al* (1988).

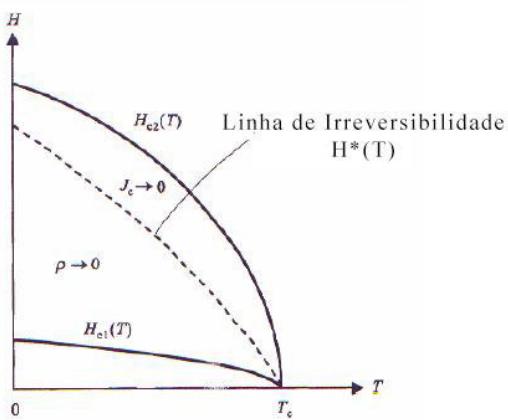
2.8 Campo de irreversibilidade

Em supercondutores do tipo II, existe uma propriedade característica denominada histerese (irreversibilidade) magnética que aparece quando este se encontra no estado misto. Tal propriedade acontece devido à ancoragem dos vórtices em defeitos ou impurezas presentes no material, ou seja, devido à origem de um aprisionamento de um fluxo magnético permanente. A histerese magnética é desfeita quando esses vórtices se movem através do supercondutor sem impedimentos (PINHO, 2007).

O campo de irreversibilidade é aquele acima do qual a densidade de corrente crítica se torna nula em um supercondutor do tipo II, ou seja, é ele que influencia diretamente na capacidade de transporte de corrente dos supercondutores do tipo II e, logo, na aplicabilidade desses materiais em fios, fitas e solenoides (PINHO, 2007). O valor do campo de irreversibilidade é sempre inferior ao campo crítico H_{c2} e é dependente da temperatura. Para campos compreendidos entre o campo de irreversibilidade (H_{irr}) e H_{c2} , os vórtices presentes do estado misto podem se mover livremente e a irreversibilidade desaparece.

Na Figura 8, é possível notar a linha de irreversibilidade (em pontilhado) presente entre as linhas dos campos críticos $H_{c1}(T)$ e $H_{c2}(T)$. Abaixo da linha de irreversibilidade, a resistividade do material é nula, portanto, o material se encontra em seu estado supercondutor e a densidade de corrente é maior do que zero. Já acima da linha, a densidade de corrente se torna zero, devido ao movimento livre dos vórtices, e a matriz supercondutora não está mais presente no material.

Figura 8 - Linha de irreversibilidade indicada em um diagrama de fases $H(T)$ de um supercondutor do tipo II.



Fonte: Adaptado de Pinho (2007).

Especificamente, no supercondutor MgB_2 , estudos sugerem que o campo de irreversibilidade nesse material é essencialmente dominado pelo campo crítico superior e sua anisotropia, e não pela desancoragem dos vórtices como em óxidos de cobre supercondutores. Isso se daria principalmente devido à aleatoriedade da orientação dos grãos no material policristalino do MgB_2 , pois cada grão está orientado de maneira diferente em relação à direção do campo aplicado, ocasionando em propriedades de transporte diferentes para cada grão (PINHO, 2007).

Além disso, como o valor do campo crítico no supercondutor MgB_2 policristalino na direção $H_{c2}^{||c}$ é inferior em relação ao campo crítico na direção $H_{c2}^{||ab}$, os primeiros grãos dentro do supercondutor a transitarem para o estado normal é determinada exatamente pelo valor de $H_{c2}^{||c}$, logo, é o $H_{c2}^{||c}$ que limita a capacidade de transporte de corrente do MgB_2 policristalino em campos magnéticos (PINHO, 2007).

2.9 Comprimento de Coerência

Outro fator característico de um supercondutor que foi introduzido em 1953 por Pippard é o comprimento de coerência, ξ . Tal parâmetro, intrínseco de supercondutor puro e independente da temperatura, está relacionado com a limitação de distância que a densidade de elétrons pode variar com a posição dentro de um supercondutor (PINHO, 2007). De acordo com Serway (1992), é possível imaginar o comprimento de coerência como a menor dimensão da qual pode se estabelecer ou destruir a supercondutividade do material ou, até mesmo, como o comprimento do qual os pares de Cooper permanecem unidos, ou seja, que os pares de Cooper mantém uma relação.

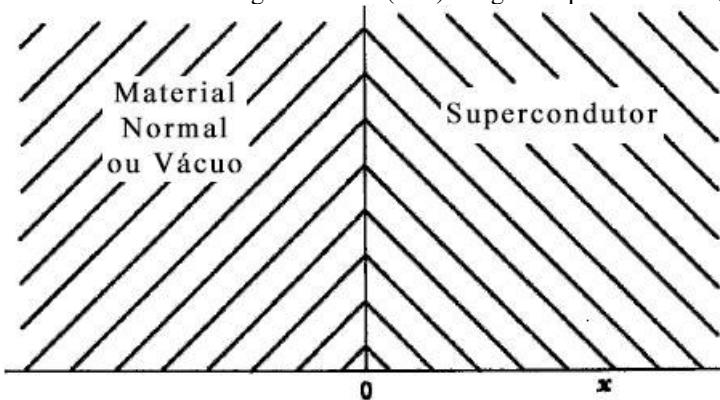
Para entender melhor o conceito do comprimento de coerência, é introduzido o conceito de densidade de super elétrons, ou densidade de pares de Cooper. A densidade de super elétrons (n_s) é uma ordem existente apenas no estado supercondutor. Dessa forma, para $T > T_c$, $n_s = 0$, pois essa ordem desaparece no estado normal. Na teoria de Ginzburg-Landau, é formulado um parâmetro de ordem complexo (ϕ) que está relacionado com a densidade de super elétrons pela relação:

$$n_s = |\phi|^2 \quad (2)$$

Pode-se notar, então, que o parâmetro ϕ é zero acima de T_c e aumenta continuamente conforme a temperatura vai diminuindo abaixo de T_c , até um valor máximo de ϕ_∞ (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007).

Dessa forma, considera-se uma interface entre uma região normal e uma região supercondutora e x a variável de posição nessa interface, em que, caso $x < 0$, o material está no estado normal e, caso $x > 0$, no estado supercondutor, como mostra a Figura 9.

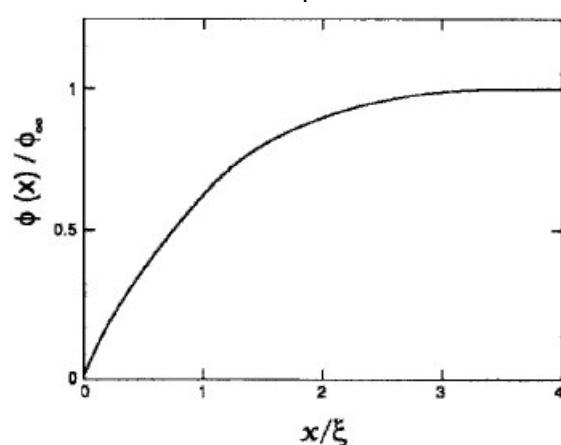
Figura 9 - Interface entre região normal ($x < 0$) e região supercondutora ($x > 0$).



Fonte: Adaptado de Poole Junior, Farach, Creswick e Prozorov (2007).

Dessa forma, podemos compreender melhor o conceito do comprimento de coerência na Figura 10. É possível notar que a relação de $\phi(x)$ com ϕ_∞ varia de 0 (região normal), para $x \leq 0$, até 1, conforme a posição é cada vez mais interna à região supercondutora. Ou seja, a densidade de super elétrons é mínima na região normal e, após um comprimento ξ , internamente à região supercondutora, a densidade de super elétrons se torna máxima.

Figura 10 - Parâmetro de ordem (densidade de elétrons) em uma distância x dentro de um supercondutor.



Fonte: (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007)

Em supercondutores puros, a teoria BCS apresenta o comprimento de coerência ξ pela equação 3 (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007).

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_f}{\pi \Delta(0)} \quad (3)$$

Em que ξ_0 é o comprimento de coerência intrínseco, \hbar a constante de Planck reduzida, v_f a velocidade de Fermi e $\Delta(0)$ a energia de gap para $T = 0K$. Já em um supercondutor impuro, o comprimento de coerência se torna dependente da temperatura, $\xi(T)$, e da pureza do material, sendo cada vez menor com a presença de impurezas. (PINHO, 2007).

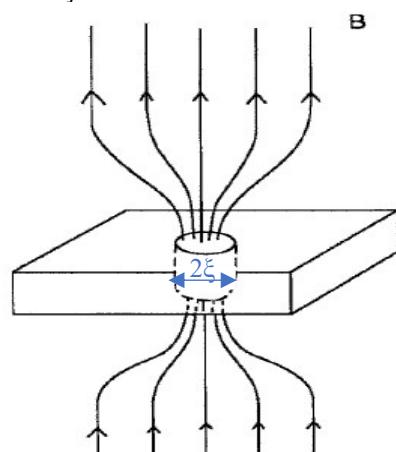
Uma forma de obter o comprimento de coerência em supercondutores do tipo II, de acordo com Poole Junior, Farach, Creswick e Prozorov (2007), é por meio do campo crítico superior, H_{c2} , por meio da equação a seguir:

$$\xi = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi H_{c2}}} \quad (4)$$

Em que $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,0679 * 10^{-15} \text{ Tm}^2$ é o quantum de fluxo magnético (SILVA, 2013).

O comprimento de coerência para o MgB_2 , de acordo com Pinho (2007), também é anisotrópico, apresentando valores característicos de $\xi_{ab}(0) = 10 \pm 2 \text{ nm}$ e $\xi_c(0) = 2-3 \text{ nm}$.

Figura 11 - Representação do núcleo de um vórtice em um supercondutor



Fonte: Adaptado de Poole Junior, Farach, Creswick e Prozorov (2007).

Em supercondutores do tipo II no estado Misto, no qual há a penetração de campo magnético quando o material está sob a aplicação de um campo, o raio do núcleo desses vórtices é igual ao comprimento de coerência (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007), como mostra a Figura 11.

2.10 Comprimento de penetração

Outro comprimento fundamental da supercondutividade, juntamente com o comprimento de coerência, é o comprimento de penetração (λ_L). O comprimento de penetração é o parâmetro que indica a profundidade de penetração do campo magnético aplicado em uma amostra supercondutora (PINHO, 2007). O comprimento de penetração pode ser definido da seguinte maneira (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007):

$$\lambda_L^2 = \frac{m^*}{\mu_0 e^{*2} |\phi|^2} \quad (5)$$

Em que m^* é a massa dos pares de Cooper, μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo, e^{*2} a carga dos pares de Cooper e $|\phi|^2$ a densidade dos pares de Cooper.

No zero absoluto, de acordo com Pinho (2007), valores típicos do comprimento de penetração variam entre 10^{-5} e 10^{-6} cm, sendo que no MgB₂, o comprimento de penetração é anisotrópico e os valores típicos em 0K são: $\lambda_{ab}(0) = 110\text{-}130$ nm e $\lambda_c(0) = 210\text{-}280$ nm.

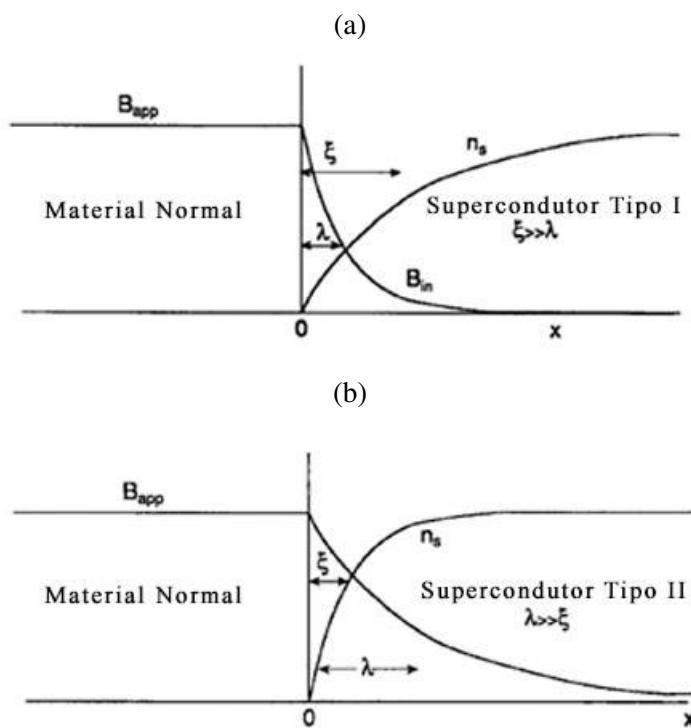
Quando comparados os dois comprimentos fundamentais, λ e ξ , se o comprimento de coerência for maior que o comprimento de penetração, o supercondutor será do tipo-I, enquanto, quanto maior a razão λ/ξ , a supercondutividade do tipo-II será favorecida.

Outra análise que pode ser feita em relação aos dois comprimentos é que eles dependem do percurso médio dos elétrons no estado normal, que pode ser afetado com a adição de impurezas no material. Dessa forma, quando é adicionado impurezas em um material, o comprimento de penetração aumenta e o comprimento de coerência diminui, tornando possível a transição de um supercondutor do tipo-I para o tipo-II quando adicionados elementos de liga (SERWAY, 1992).

A Figura 12 retrata bem os conceitos dos dois comprimentos característicos. A figura mostra a dependência de n_s e de B_{in} , campo magnético externo no interior do supercondutor, com a distância da fronteira normal/supercondutor de um material. Na Figura 12a, em um

supercondutor do tipo I, pode-se notar que o comprimento de coerência é maior que o comprimento de penetração, mostrando que a supercondutividade não é afetada sob a presença de um campo magnético externo e é mantida por relativamente grandes distâncias dentro da amostra. Já na Figura 12b, para o supercondutor do tipo II, o comprimento de penetração é maior que o comprimento de coerência, sendo que o campo magnético externo consegue penetrar na amostra em algumas ordens de grandeza em relação ao comprimento de coerência. Pode-se reparar que, nesse caso, existe a coexistência de campo magnético com concentrações altas de superelétrons, representando muito bem o estado misto.

Figura 12 - Relação dos comprimentos característicos em supercondutores
do a) tipo I e b) tipo II.



Fonte: Adaptado de Poole Junior, Farach, Creswick e Prozorov (2007).

2.11 Susceptibilidade magnética

De acordo com Ribeiro (1996), a susceptibilidade magnética é uma propriedade que representa a tendência de um material interagir ou distorcer um campo magnético que está sendo aplicado sobre ele. Em outras palavras, quando um material sofre a ação de um campo magnético externo (H), a sua magnetização M pode variar, sendo que a susceptibilidade magnética pode ser considerada uma função resposta da magnetização do material em relação a esse campo magnético aplicado (ROSA, 2010). É comum representar a

susceptibilidade magnética pela equação sem dimensão (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007):

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (6)$$

Em que χ é a susceptibilidade magnética, M o momento magnético por unidade de volume e H o campo magnético aplicado. Logo, para supercondutores do tipo I, devido ao efeito Meissner, a susceptibilidade é $\chi = -1$, ou seja, apresenta o diamagnetismo perfeito.

Em supercondutores do tipo II, no estado Misto, existe a presença de vórtices – regiões normais – em uma matriz supercondutora, dessa forma, também pode-se afirmar que existem regiões que não apresentam o diamagnetismo perfeito, o que causa a diminuição global do módulo da susceptibilidade magnética do material (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007). Com isso, existe uma relação direta da susceptibilidade magnética com a fração supercondutora do material.

Ao ser aplicado um campo sobre um material, o corpo magnetizante produz um campo desmagnetizante H_d em seu interior, sobreposto ao campo aplicado H_a . Tal campo magnetizante é dado por nM , em que M é a magnetização e n é um fator que depende unicamente da geometria do material. Esse fator geométrico tem influência no resultado real da susceptibilidade magnética (PINHO, 2007). Logo, de acordo com Poole Junior, Farach, Creswick e Prozorov (2007), a susceptibilidade intrínseca, χ , pode ser dada por:

$$\chi = \frac{\chi_{exp}}{(1 - N\chi_{exp})} \quad (7)$$

Em que χ_{exp} representa a susceptibilidade medida experimentalmente e N o fator de desmagnetização relacionado à geometria da amostra.

Para uma amostra no formato retangular – fitas supercondutoras – em que o campo magnético é aplicado paralelamente à altura da amostra, o fator N_z é dado pela equação (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007):

$$N_z = \frac{1}{(2n + 1)} \quad (8)$$

Em que n é a razão entre a largura e a altura da amostra.

De acordo com Pinho (2007), com o material no estado normal, a susceptibilidade magnética do MgB₂ é quase independente da temperatura, sendo que o seu valor é de aproximadamente $16,2 \times 10^{-6}$ emu/mol.

2.12 Densidade de corrente crítica

Assim como foi mostrado que o supercondutor pode retornar ao estado normal sob a aplicação de um campo magnético suficientemente alto (campo crítico), existe uma densidade de corrente de transporte que induzirá um campo crítico na superfície do material e o levará ao estado normal (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007). O Valor máximo que uma densidade de corrente de transporte pode atravessar um supercondutor sem afetar as suas propriedades supercondutoras, ou seja, sem provocar uma dissipação de calor por efeito Joule, é denominada de Densidade de corrente crítica, $J_c(H,T)$. O valor de densidade de corrente crítica diminui tanto com o aumento da corrente crítica, quanto com o aumento do campo aplicado, e é um dos fatores mais importante para as aplicações dos supercondutores, sendo que ela depende de diversos fatores como a natureza, a porosidade e a distribuição de impurezas na matriz supercondutora (PINHO, 2007).

Como a T_c do MgB₂ é de aproximadamente 39 K, ele se tornou um material promissor para aplicações que necessitam de um alto campo magnético superior, H_{c2} , e da habilidade de transportar altas correntes na presença de altos campos magnéticos (RAFIEAZAD; BALCI; ACAR; SOMER, 2017). Entretanto, a densidade de corrente crítica do MgB₂ cai muito rapidamente quando está sob a ação de um campo magnético se for comparado com os supercondutores com base em Nb (ZHANG *et al.*, 2006). A densidade de corrente de fitas de MgB₂ possuem valores entorno de 10^4 - 10^6 A/cm² para temperaturas de 4,2K e sem campo externo aplicado, enquanto para temperaturas de 20 K, os maiores valores são da ordem de 10^5 A/cm² (FLÜKIGER *et al.*, 2003).

A densidade de corrente que atravessa um supercondutor pode ser encontrada em análises experimentais por meio das curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, como mostra a Figura 13. É possível notar dois laços na imagem, um com a magnetização positiva e outro com a magnetização negativa. Com isso, existe uma equação geral para determinar o valor da densidade de corrente crítica por meio de um modelo de Estado Crítico, conhecido também como Modelo de Bean (BEAN, 1962), dada por:

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

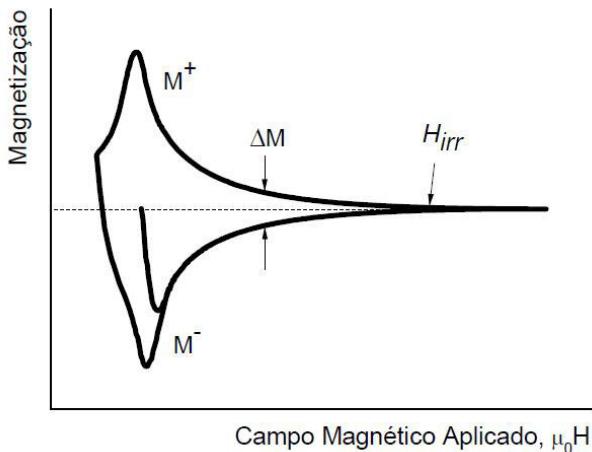
Em que ΔM é a diferença entre os dois laços de magnetização, s é um valor dependente do formato da amostra e d é a largura ou o diâmetro da amostra onde existe supercondutividade.

De forma mais específica, de acordo com Silva (2013), para amostras no formato de paralelepípedos em que o campo magnético é aplicado paralelo ao eixo x, a expressão acima é dada pelo Modelo de Bean por:

$$J_c = \frac{20\Delta M}{a_1 \left(1 - \frac{a_1}{3a_2}\right)} \quad (10)$$

Em que a_1 é a espessura e a_2 a largura da amostra, além de $a_1 < a_2$.

Figura 13 - Magnetização de uma amostra pelo campo magnético aplicado.



Fonte: Adaptado de Silva (2013).

Como um dos fatores principais na aplicação de supercondutores é a sua alta capacidade de transporte de corrente, o aprimoramento dessa característica é algo de grande interesse da comunidade científica. Existem diversas técnicas que influenciam na mudança das características supercondutoras de um material como a adição de defeitos e a dopagem com novos materiais. Em especial, para os materiais policristalinos como o MgB₂, as características que são relevantes para o aprimoramento da densidade de corrente são a densificação e a conectividade dos grãos, as quais podem ser influenciadas pela forma como

é feita a produção das amostras e também com a adição de defeitos na matriz supercondutora (SILVA *et al.*, 2011), sendo que este último será explicado na próxima seção.

2.13 Aprisionamento das linhas de fluxo

Em supercondutores do tipo II, nos quais o diamagnetismo não é perfeito (SERWAY, 1992), quando o material se encontra no estado misto, para campos compreendidos entre H_{c1} e H_{c2} , existe a penetração de linhas de fluxo magnético no supercondutor, também chamados de quantum de fluxo. Dessa forma, são formadas regiões normais dentro de uma matriz supercondutora. De acordo com Pinho (2007), essas regiões, denominadas de vórtices, interagem mutuamente formando uma estrutura ordenada, a qual é chamada de rede de vórtices.

Diferentemente de como acontece nos supercondutores do tipo I, ao ser aplicada uma corrente em um supercondutor no estado Misto, as correntes de transporte não circulam apenas pela superfície do material, mas também passam por seu interior (PINHO, 2007). Dessa forma, quando aplicada uma corrente no supercondutor do tipo II sob a aplicação de um campo magnético, haverá a interação dessa corrente de transporte com as linhas de fluxo magnético presentes nos vórtices, traduzindo em uma força eletromagnética de Lorentz, como mostra a equação 11:

$$F_L = J\Phi_0 \sin \theta \quad (11)$$

Em que F_L é a força de Lorentz por unidade de comprimento que atua em cada vórtice, J_c representa a densidade de corrente que atravessa o material, Φ_0 a quantidade de fluxo que atravessa cada vórtice ($2,0678 \times 10^{-15}$ Wb) e θ o ângulo entre a direção da corrente e do campo magnético aplicado (PINHO, 2007).

Essa força de Lorentz age em favor do movimento da rede de vórtices, provocando o aparecimento de uma resistência no material e fazendo com que, por efeito Joule, o material passe para o estado normal. Contudo, para que a força de Lorentz seja capaz de movimentar a rede de vórtices, ela precisa superar uma força contrária, denominada Força média de ancoragem, F_p , a qual age para manter os vórtices fixos no material, ou seja, age em favor da supercondutividade do material (PINHO, 2007).

Silva (2013) mostra que a adição de defeitos e inhomogeneidades no material agem como aprisionadores das linhas de fluxo, fenômeno conhecido como ancoragem de vórtices,

o que faz com que F_p aumente, possibilitando o aperfeiçoamento das propriedades supercondutoras do material, por exemplo a densidade de corrente crítica.

A intensidade dessa força é determinante no valor de J_c sob certo campo magnético aplicado H . Esse valor depende expressivamente dos defeitos na microestrutura do material supercondutor. Para o MgB_2 puro, altamente granular, o mecanismo mais relevante de aprisionamento de fluxo é devido aos contornos de grão. Logo, uma das formas de aumentar esse aprisionamento é a introdução de fases normais intragranulares e intergranular ou com propriedades supercondutoras distintas na fase supercondutora (SILVA, 2013)

Vale ressaltar, também, que as variações espaciais provocadas pelas forças de ancoragem provocam variações nos parâmetros supercondutores como o comprimento de coerência, ξ , a profundidade de penetração, λ e o campo crítico. (PINHO, 2007)

2.14 Efeito da adição de novos elementos em MgB_2

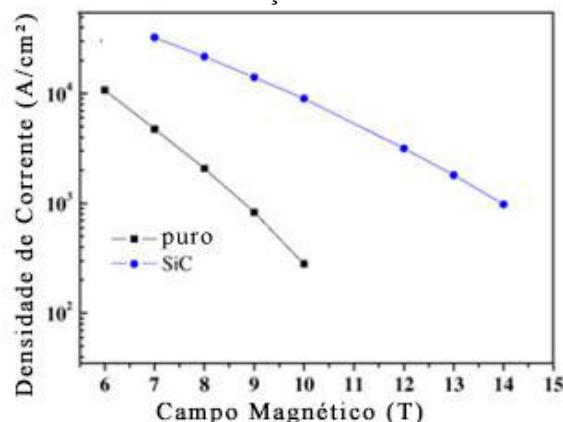
A adição de defeitos na estrutura do MgB_2 provoca a diminuição do livre caminho médio dos elétrons normais, o que está diretamente ligado à diminuição do comprimento de coerência e ao aumento de H_{c2} , que é um dos fatores limitantes nas propriedades supercondutoras do MgB_2 (RAFIEAZAD; BALCI; ACAR; SOMER, 2017). Além disso, para o MgB_2 puro, os valores de J_c são pequenos quando comparados aos supercondutores de baixa temperatura, (MA; KUMAKURA; A MATSUMOTO; HATAKEYAMA; TOGANO, 2003), o que torna interessante o estudo da adição de imperfeições e dopagem no material em busca do aperfeiçoamento dessa característica.

Estudos sobre a influência na densidade de corrente crítica pela adição de diferentes elementos na matriz do MgB_2 têm sido feitos extensivamente, sendo que dentro deles, foi revelado que o C é um dos elementos com maior efetividade nesse objetivo sob altos campos magnéticos. Na dopagem com C, o elemento pode permanecer em uma região intersticial ou no limite dos grãos, podendo atuar como um centro de aprisionamento extrínseco, ajudando a incrementar os valores de H_{irr} , H_{c2} e J_c . O aumento dessas propriedades também pode ser provocado pela dopagem substitucional de C por B na estrutura cristalográfica do MgB_2 . Dessa forma, diversos grupos passaram a estudar a influência da adição de diferentes fontes de carbono como grafite, nano tubos de carbono e diamantes (RAFIEAZAD; BALCI; ACAR; SOMER, 2017).

Além do carbono, Rafieazad, Balci, Acar e Somer (2017) mostra que o Carbeto de Silício, SiC, é outro elemento que também pode ser utilizado para melhorar J_c e H_{c2} do MgB_2 ,

o que ocorre graças ao aumento da conexão intergranular e dos centros de aprisionamento, como é possível ver na Figura 14.

Figura 14 - Comparação da densidade de corrente crítica do MgB₂ puro com o MgB₂ com adição de SiC.



Fonte: Adaptado de Rafieazad; Balci; Acar e Somer (2017).

Existem, hoje, alguns trabalhos acerca da adição de elementos com estruturas cristalinas AlB₂, como ZrB₂ e TaB₂. Nesses casos, de acordo com Silva *et al.* (2011), a adição dos diboretos foi efetiva na otimização das propriedades de aprisionamento de fluxo magnético e, portanto, das propriedades de transporte do supercondutor. Já a substituição do MgB₂ com alguns elementos como Al e Fe que obtiveram efeitos negativos nos valores de J_c (SILVA, 2013). Zhang (2006) nos mostra que J_c do MgB₂ foi aprimorado também com a dopagem de 5% de ZrB₂, quando sinterizados em 600°C.

De acordo com Silva *et al.* (2011), em um estudo acerca da adição em matrizes supercondutoras de MgB₂ de VB₂, TaB₂, ZrB₂, AlB₂ e SiC, mostrou que o VB₂ apresentou os melhores valores de densidade de corrente crítica em 5K e 20K. Não foi encontrado nenhum sinal de dopagem do VB₂ na estrutura de MgB₂, sendo que as melhorias em J_c pode ser explicada pela melhoria em sua conectividade de grãos e a densificação.

2.15 Efeito do MgO

A densidade de corrente crítica em um supercondutor depende das condições na qual o material é feito, como o método e as condições de produção (PINHO, 2007). Dessa forma, outro fator que requer atenção é a formação do contaminante MgO, como resultado dos processos de preparação das fitas e fios supercondutores de MgB₂. Isso acontece devido a

possível reação com H_2O e CO_2 , potencializada com a reatividade do magnésio e do oxigênio (SILVA *et al.*, 2011).

O MgO , quando formado na superfície do MgB_2 , pode limitar a conexão intergranular entre grãos e, consequentemente, piorar as propriedades supercondutoras do material, principalmente na densidade de corrente crítica, devido à camada não supercondutora formada. Entretanto, foi descoberto que a formação do MgO pode também ter um efeito positivo quando se torna uma dopagem leve, favorecendo a conectividade de grãos e, consequentemente, aprimorando a densidade de corrente crítica (RAFIEAZAD; BALCI; ACAR; SOMER, 2017).

Mas, por outro lado, se existir um excesso de MgO , pode acontecer um bloqueio dos contornos de grãos e as propriedades supercondutoras do MgB_2 novamente piorarem. É por isso que a quantidade de MgO também entra como um fator de otimização para o aprimoramento das propriedades supercondutoras do MgB_2 .

2.16 Experimentos de zero Field Cooled (ZFC) e Field Cooled (FC)

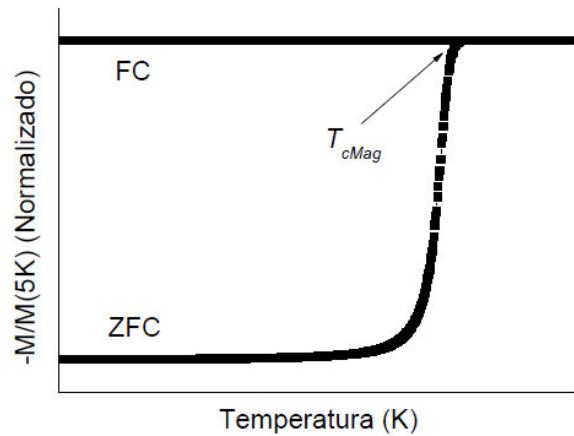
De acordo com Poole Junior, Farach, Creswick e Prozorov (2007), existem duas abordagens para analisar o diamagnetismo em supercondutores. A primeira, também denominada de exclusão do fluxo *ou Zero Field Cooled* (ZFC), é aquela que, quando um material é resfriado para temperaturas abaixo de T_c , transitando para o estado supercondutor, sem a presença de campo magnético externo, o campo vai ser excluído do supercondutor. Essa abordagem apresenta um fenômeno chamado de blindagem diamagnética.

Já a segunda abordagem é a expulsão do fluxo, também chamado de *Field Cooled* (FC). Quando um material no estado normal ($T > T_c$) é exposto a um campo magnético externo, o campo penetrará totalmente no material. Após isso, ao ser provocado o resfriamento do material abaixo de T_c , o campo será expulso do material. Esse fenômeno é o chamado efeito Meissner, já apresentado nesse documento (POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007).

Mesmo que as duas abordagens levem para o mesmo resultado aparente - a falta de presença do campo magnético internamente ao material abaixo de T_c - os dois processos não são equivalentes. Existe uma diferença na capacidade de exclusão do fluxo entre os dois casos, sendo que no experimento de ZFC, a expulsão de fluxo é maior do que em FC. Isso acontece porque, no experimento em FC, existe a formação de fluxos aprisionados, o que faz com que a resposta diamagnética no caso do FC tenha um módulo menor que a do ZFC

(POOLE JUNIOR; FARACH; CRESWICK; PROZOROV, 2007). Na Figura 15, pode-se notar o comportamento das curvas em regime de FC e ZFC.

Figura 15 - Curvas de FC e ZFC para aquisição da T_c .



Fonte: (SILVA, 2013)

Por meio dessas curvas, mostrada na Figura 15, é possível determinar o valor de susceptibilidade magnética da amostra analisada, por meio da equação 6. Além disso, como visto na seção 2.11, a geometria da amostra em análise também interfere no valor da susceptibilidade magnética. As curvas de susceptibilidade magnética são usadas para determinar a fração supercondutora das amostras (SILVA, 2013).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização das caracterizações microestruturais, cristalográficas e supercondutoras, foram disponibilizadas, primeiramente, amostras de fitas supercondutoras compostas por MgB₂ com adição de VB₂ produzidas no Centro Atômico de Bariloche.

As fitas supercondutoras foram produzidas pelo método *ex-situ*, em que foram utilizados pós de MgB₂ e VB₂ pré-reagidos. O fluxograma da Figura 16 apresenta os processos utilizados na produção das amostras, desde a mistura dos pós até o tratamento térmico.

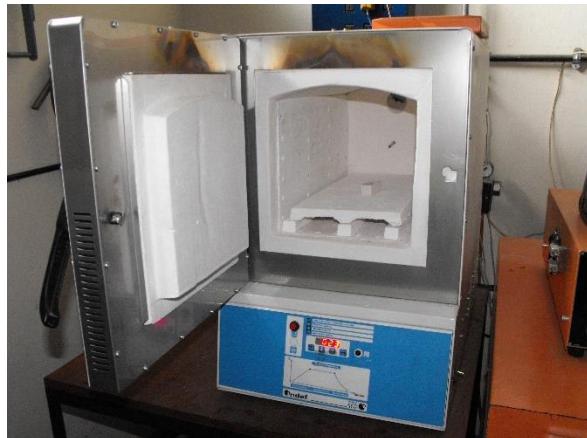
Figura 16 - Fluxograma de preparação das amostras supercondutoras.



Fonte: Autoria própria.

Basicamente, a produção seguiu as seguintes etapas: a primeira etapa do processo foi a mistura simples do pó de cada amostra em um moinho. Em seguida, foi empregada a técnica de PIT (*Powder In Tube*), a qual consiste no preenchimento de um tubo, utilizado como envoltório, com o pó supercondutor. O material do tubo utilizado nesse trabalho foi Nb. Após fechar o tubo para isolamento do pó por meio da fusão das suas pontas, iniciou o processo de deformação mecânica em forja rotativa (*Rotary Swage*) da marca FENN, cujo intuito foi a formação de um fio monofilamentar. Em seguida, ainda na etapa de deformação mecânica, foi feita a trefilação, a qual teve como objetivo reduzir o diâmetro do processo anterior. Após isso, realizou-se a laminação dos fios supercondutores, em que o objetivo foi a formação das fitas supercondutoras utilizadas nesse trabalho. Por fim, as fitas foram encapsuladas em tubos de quartzo em uma atmosfera de Argônio e foram tratadas termicamente nos perfis 600°C/2h, 700°C/1h e 800°C/30min. Na Figura 17, é possível ver o forno utilizado nesse último processo.

Figura 17 - Forno utilizado no tratamento térmico.



Fonte: Autoria própria.

Foram produzidas 12 amostras, as quais estão divididas em 4 concentrações diferentes de adição de VB_2 e, dentro de cada concentração, três perfis de tratamentos térmicos diferentes. As amostras, disponibilizadas em um envoltório de Nb, são as seguintes:

- $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ at. VB}_2$
 - 600°C/2h
 - 700°C/1h
 - 800°C/30min
- $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ at. VB}_2$
 - 600°C/2h
 - 700°C/1h
 - 800°C/30min
- $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ at. VB}_2$
 - 600°C/2h
 - 700°C/1h
 - 800°C/30min
- $\text{MgB}_2 + 10\% \text{ at. VB}_2$
 - 600°C/2h
 - 700°C/1h
 - 800°C/30min

O trabalho foi dividido em quatro vertentes principais: preparação metalográfica, caracterização microestrutural, caracterização cristalográfica e caracterização supercondutora. Todas os procedimentos foram realizados nas dependências do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR), em Lorena.

3.1 Preparação metalográfica

A fase de preparação metalográfica foi dividida em corte, embutimento, lixamento e polimento. A importância dessa etapa está na caracterização microestrutural, utilizando microscopia eletrônica de varredura.

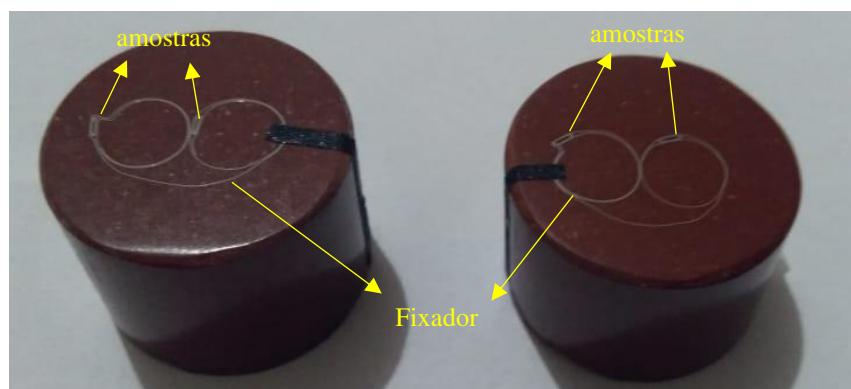
3.11 Corte

A princípio, cortou-se todas as amostras disponíveis em pedaços de 5, 10 e 15mm de comprimento. Nessa fase, foi utilizada a ferramenta IsoMet® 1000 Precision Saw da marca Buehler. As amostras foram cortadas para que fosse possível a sua utilização experimental nos equipamentos de MEV, DRX e PPMS.

3.12 Embutimento

Com as amostras cortadas, realizou-se o processo de embutimento das amostras com o objetivo de caracterizá-las por MEV/EDS. As amostras utilizadas foram as produzidas com tratamentos térmicos a 800°C/30min e 600°C/2h de tamanho 10mm de comprimento.

Figura 18 - Amostras de MgB₂ com 2% VB₂ e 5% VB₂ embutidas.



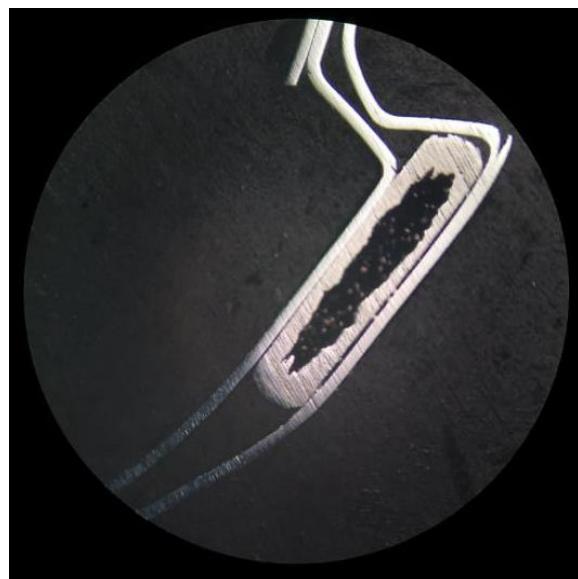
Fonte: Autoria própria.

O embutimento foi realizado na máquina de embutimento a quente Pantec Panpress-30, na qual as amostras, fixas por um suporte na posição vertical, foram unidas com uma resina de baquelite e inseridas no equipamento, local onde ficaram em torno de 15 minutos sob pressão. O fixador das amostras se trata de uma estrutura metálica flexível formado por duas superfícies que mantém fixa a seção longitudinal da amostra, deixando a amostra em pé e expondo apenas a região a ser analisada. O resultado desse procedimento está apresentado na Figura 18.

3.13 Lixamento e Polimento

Em seguida, as amostras embutidas foram submetidas a um processo de lixamento, utilizando uma politriz. As lixas utilizadas foram as de granulação 200, 400, 500, 800, 1000, 1200 e 2400, nessa ordem. Durante esse processo, o microscópio óptico Olympus CX31 foi utilizado para a visualização das linhas de risco da lixa. Sempre que a amostra apresentava um ordenamento em todo o material dos riscos, trocava-se a lixa e a orientação da amostra. A Figura 19 mostra a visão obtida durante o lixamento, mostrando as linhas de risco ordenadas em uma amostra com concentração de 5% VB_2 .

Figura 19 - Linhas de Risco da amostra $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$. Aproximação de 40x obtida pelo microscópio óptico.



Fonte: Autoria própria.

Após a realização do lixamento, as amostras foram sujeitas ao processo de polimento com solução de suspensão sílica para a retirada dos riscos provenientes do lixamento, os quais podem interferir nas análises de microscopia.

Na etapa do polimento, a observação precisou ser realizada por meio do microscópio óptico Leica DM500 com o auxílio de imagens feitas por computador com aumento de até 100x para evitar a presença de qualquer risco nas amostras.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Com as amostras devidamente polidas e lixadas, as baquelites foram levadas ao MEV com a finalidade de se obter as características microestruturais do material. Para que fosse realizada a análise composicional das amostras, utilizou-se também o sistema EDS, Espectroscopia de Energia Dispersiva.

Figura 20 - MEV Hitachi TM3000.



Fonte: (CORPORATION, 2017)

Foram utilizados o MEV de bancada Hitachi TM3000, mostrado na Figura 20, e o EDS Hitachi SwiftED3000. Dessa forma, foram obtidas imagens com ampliações de 50, 500 e 1500 vezes no MEV e realizadas análises em EDS para as imagens de 1500x, com tensão de feixe de 15kV.

3.3 Difratometria de raios X

A caracterização cristalográfica foi realizada a partir do DRX Empyrean Alpha-1 da PANalytical. Nesse processo, diferentemente dos realizados anteriormente, utilizou-se as amostras no formato em pó. As amostras cortadas com comprimento de 15 mm foram abertas

por meio da utilização de um alicate, fazendo com que o pó de MgB₂ com a adição de VB₂ fosse separado do envoltório de Nb. Todas as 12 amostras foram utilizadas nessa análise. Os pós obtidos foram colocados sobre um porta amostra de vidro, o qual foi colocado dentro do equipamento em uma posição favorável à incidência dos feixes de raios X. A radiação utilizada foi Cu-K α , com comprimento de onda médio de $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ e a varredura foi feita na faixa de 10° a 90° relacionados a 2 θ . A Figura 21 mostra uma foto do equipamento tirada nas dependências do DEMAR.

Figura 21 - DRX.



Fonte: Autoria própria.

Esse experimento tem por objetivo obter as concentrações de cada fase das amostras, além de suas características cristalográficas como os parâmetros de rede de cada fase e a influência da adição do VB₂ sobre o MgB₂. A análise dos resultados foram refinadas por meio do software Full Prof Suite.

Outra importante informação que pode ser extraída através dos dados obtidos em um experimento no DRX é o tamanho dos cristalitos das amostras. A extração desse parâmetro estrutural é possível graças a equação de Scherrer, mostrada a seguir (SANTOS, 2008):

$$G = \frac{0,9\lambda}{B(2\theta) * \cos(\theta)} \quad (12)$$

Em que G é o tamanho do cristalito (Å), λ é o comprimento de onda do raio X utilizado no DRX (Å), $B(2\theta)$ é a largura à meia altura de um pico determinado no difratograma, em radianos, e $\cos(\theta)$ o cosseno do ângulo do pico utilizado.

É preciso também considerar a contribuição experimental do instrumento utilizado, o que é feito através da equação:

$$[B(2\theta)_{total}]^2 = [B(2\theta)_{amostra}]^2 + [B(2\theta)_{instrumental}]^2 \quad (13)$$

Em que $[B(2\theta)_{total}]$ é a largura à meia altura extraída do difratograma, $[B(2\theta)_{amostra}]^2$ a real largura à meia altura a qual deve ser considerada na equação 12 e $[B(2\theta)_{instrumental}]^2$ a largura à meia altura proveniente da contribuição do equipamento utilizado no experimento, que neste caso é de $0,08^\circ$.

3.4 Análise das propriedades supercondutoras

A caracterização supercondutora das amostras foi realizada por meio do equipamento PPMS Ever Cool II da Quantum Design, como mostra a Figura 22. As amostras utilizadas nessa análise foram as produzidas com tratamento térmico de $700^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Foram realizadas medidas de magnetização DC da resposta magnética do material em função da temperatura em regimes de *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC) para estimar a temperatura crítica T_c e estimar a qualidade da fase supercondutora. Além disso, foram realizadas também medidas de magnetização DC das respostas magnéticas do material em função de um campo aplicado até 9 T, para as temperaturas de 5 K e 20 K.

Figura 22 - PPMS.



Fonte: (SILVA, 2013)

Além disso, é possível inferir da análise gráfica das curvas de momento magnético pelo campo aplicado o valor do campo de irreversibilidade magnética, H_{irr} , considerando o ponto de intersecção entre os laços de respostas magnéticas positivas e negativas (CANFIELD; BUD'KO; FINNEMORE, 2003), como mostra a Figura 13.

Como visto na equação 4, através dos valores de H_{c2} é possível determinar o comprimento de coerência de cada amostra. Entretanto, é possível obter o comprimento de coerência, como podemos ver na equação 14, por meio de valores de H_{irr} , diante da impossibilidade de obter o H_{c2} .

$$\xi = \sqrt{\frac{\phi_0}{2\pi H_{irr}}} \quad (14)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização microestrutural

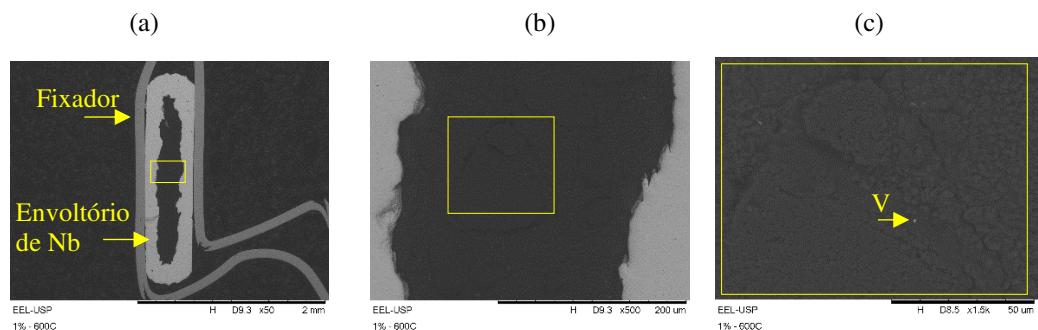
Todos os resultados para a caracterização microestrutural foram obtidos através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) em conjunto com o Sistema de Energia Dispersiva (EDS). As imagens de microscopia foram feitas por elétrons retroespalhados, ou seja, aqueles provenientes de colisões elásticas simples ou múltiplas com os elétrons mais internos da amostra, e, dessa forma, as imagens produzidas por esse tipo de interação apresentam maiores informações composicionais, pois a emissão dos elétrons retroespalhados está diretamente ligada ao número atômico dos elementos presentes nas amostras, sendo esse o principal causador do contraste nas imagens (MANNHEIMER, 2002).

As amostras analisadas nessa etapa foram as produzidas sob as condições térmicas de 600°C/2h e 800°C/30min. Em todas as imagens obtidas pelo MEV, quando aproximadas em 50x, é possível observar em tom mais claro, o fixador das amostras nas baquelites, apresentada na Figura 18, e os envoltórios de Nb, indicados na Figura 23.

4.1.1 Amostras MgB₂ + 1% VB₂

Os resultados obtidos após a análise no MEV/EDS para as amostras de MgB₂ com 1% VB₂ estão apresentados a seguir. A Figura 23 mostra a micrografia da amostra preparada a 600°C/2h.

Figura 23 - Análise feita por MEV de uma amostra MgB₂ + 1% VB₂ (600°C/2h). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).



Fonte: Autoria própria.

As imagens da Figura 23 mostram a morfologia das amostras $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$ ($600^\circ\text{C}/2\text{h}$). Quando utilizada a análise por EDS, na aproximação de 1500x apresentada pela Figura 23c, é possível perceber a presença de pequenos pontos claros, que são sinais da presença de V. Isso acontece, pois o elemento apresenta um alto número atômico em relação aos demais elementos presentes, ocasionando uma maior reflexão de elétrons retroespelhados durante a microscopia. A concentração de V é baixa de acordo com a imagem, como era de se esperar. As regiões escuras são formadas pelo elemento mais abundante, o Mg, da fase de MgB_2 . Além disso, também foi detectada a presença de O na região, proveniente da formação do MgO durante a produção das amostras.

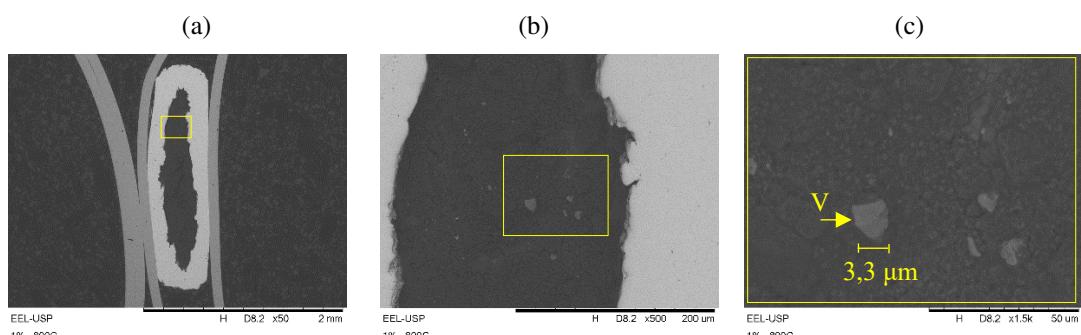
A análise ao longo de toda a amostra apresentou uma concentração relativamente alta de Nb, o que mostra que houve um possível desprendimento das partículas do envoltório durante a preparação das amostras (polimento ou lixamento). A análise da região delimitada pelo retângulo amarelo presente na Figura 23c por EDS é apresentada na Tabela 2, mostrando a grande presença de Nb. Apesar de ter sido detectado O, não é possível quantificar quanto existe de O devido ao efeito de florescência, sendo apenas relatar sua existência.

Tabela 2 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 23c.

Elemento	% peso	% atômica
Mg	73,87	71,19
V	0,50	0,23
O	18,25	26,72
Nb	7,39	1,86

Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Análise feita por MEV de uma amostra $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$ ($800^\circ\text{C}/30\text{min}$). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).



Fonte: Autoria Própria.

A Figura 24 representa as imagens obtidas em MEV para as amostras $\text{MgB}_2 + 1\% \text{VB}_2$ ($800^\circ\text{C}/30\text{min}$).

Assim como visto na análise anterior, as regiões mais claras da amostra, como mostra a Figura 24c, acontecem devido a presença de V. Nesse caso, a formação das fases de VB_2 foi favorecida, como é possível ver na formação de pequenas regiões mais claras, podendo chegar até em torno de $3,3\mu\text{m}$ e mostrando que o tratamento térmico $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ foi determinante nesse resultado. Além disso, nota-se da Figura 24b que a distribuição dos clusters de VB_2 não estão distribuídos de forma homogênea pela amostra. Novamente foi detectada a presença de O na amostra, decorrente da fase MgO . Tanto a amostra tratada em $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ quanto a em $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ de $\text{MgB}_2 + 1\% \text{VB}_2$ estavam na mesma baquelite, logo foram preparadas da mesma forma e apresentaram Nb em sua superfície.

Tabela 3. Análise por EDS do ponto amarelo na figura 24c.

Elemento	% peso	% atômica
Mg	96,48	98,29
V	3,52	1,71

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 24c, é possível observar um retângulo amarelo, região por onde foi feita uma análise por EDS. O seu resultado é representado na Tabela 3. Por apresentar concentrações muito elevadas, o Nb e o O foram desconsiderados dessa análise. É possível reparar uma concentração muito alta de Mg e uma concentração de V levemente maior que 1% at., por se tratar de uma região com um cluster com dimensão considerável.

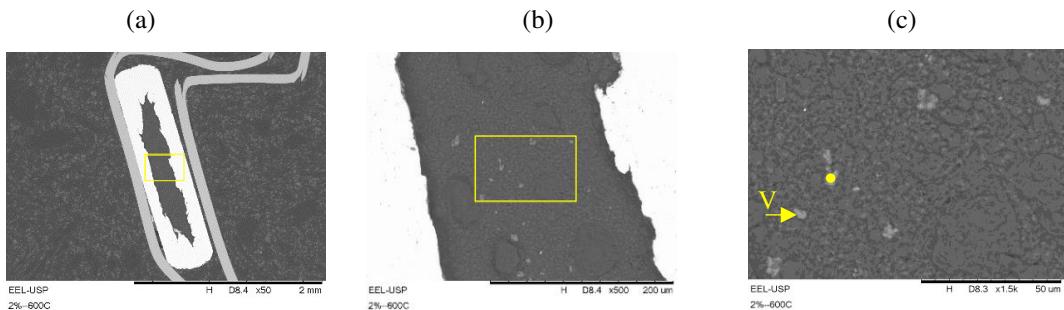
4.1.2 Amostras $\text{MgB}_2 + 2\% \text{VB}_2$

Os resultados obtidos após a análise no MEV/EDS para as amostras de MgB_2 com adição de 2% VB_2 estão apresentados a seguir. A Figura 25 mostra a micrografia da amostra preparada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$.

As imagens da Figura 25 mostram, por meio do MEV, a morfologia das amostras $\text{MgB}_2 + 2\% \text{VB}_2$ ($600^\circ\text{C}/2\text{h}$). Quando utilizada a análise por meio do EDS, no aumento de 1500x apresentada pela Figura 25c, é possível novamente observar a presença de V (manchas brancas) e do Mg (regiões escuras) graças a reflexão dos elétrons retroespalhados. A análise em EDS também detectou a presença de Nb, entretanto, em concentrações menores

quando comparadas com as amostras de $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$. Além da presença do O, da fase de MgO .

Figura 25 - Análise feita por MEV de uma amostra $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$ ($600^\circ\text{C}/2\text{h}$). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).



Fonte: Autoria própria.

É possível reparar também no maior volume das regiões mais claras, ou seja, de V, quando comparado aos da amostra de $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$, como era de se esperar.

A análise em EDS feita no ponto amarelo na Figura 25c é mostrada na Tabela 4. É possível reparar na pequena %at. do Nb e também na alta concentração de B na região, proveniente da fase matriz MgB_2 . A quantificação, tanto do B quanto do O, é mais difícil devido ao efeito de fluorescência.

Tabela 4 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 25c.

Elemento	% peso	% atômica
B	49,86	69,35
O	15,05	14,15
Mg	21,28	13,16
V	8,28	2,44
Nb	5,53	0,895

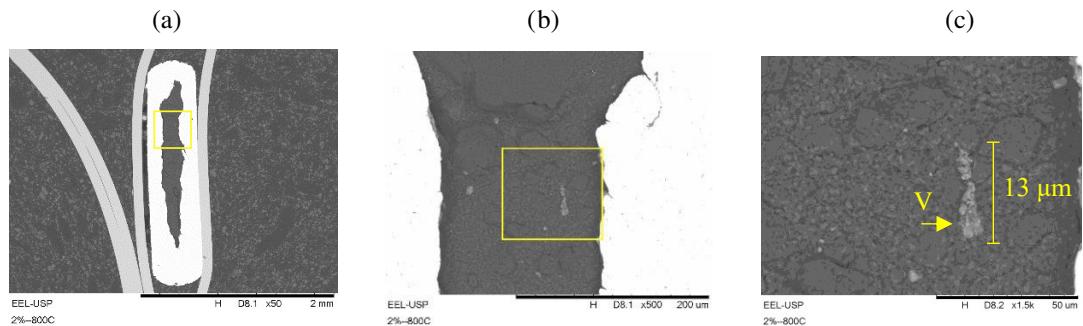
Fonte: Autoria própria.

A Figura 26 representa as imagens obtidas em MEV para a amostra $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$ ($800^\circ\text{C}/30\text{min}$).

Novamente, a mancha mais clara mostra a presença de V, enquanto a região escura apresenta uma grande concentração de Mg. Além disso, uma pequena porcentagem de partículas de Nb provenientes do envoltório foram novamente localizadas na região, o que

era esperado por estar na mesma baquelite que a amostra de $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$ tratada em $600^\circ\text{C}/2\text{h}$. Novamente, partículas de óxido foram detectadas na região.

Figura 26 - Análise feita por MEV de uma amostra $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$ ($800^\circ\text{C}/30\text{min}$). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).



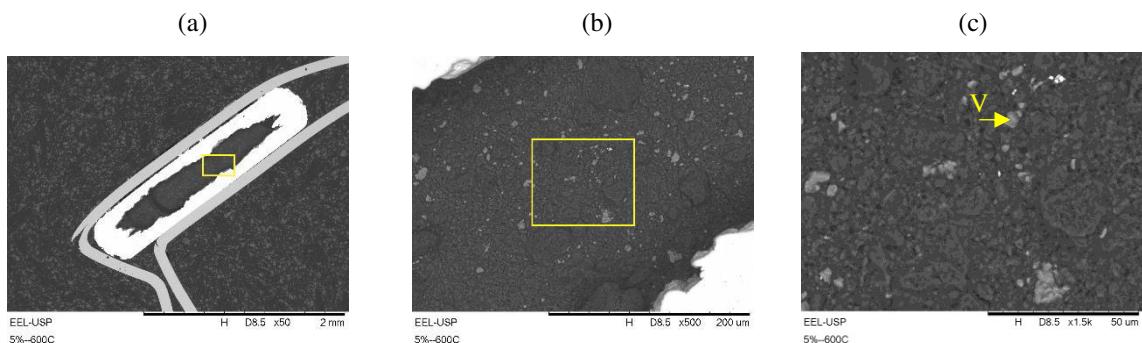
Fonte: Autoria Própria.

É possível observar na Figura 26c que o tratamento térmico a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ favoreceu a formação das fases de VB_2 em relação ao de $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, assim como no caso anterior, apresentando clusters de até por volta de $13 \mu\text{m}$.

4.1.3 Amostras $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$

Os resultados obtidos após a análise no MEV para as amostras de $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$ estão apresentados a seguir. A Figura 27 mostra a micrografia da amostra preparada a $600^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 27 - Análise feita por MEV de uma amostra $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$ ($600^\circ\text{C}/2\text{h}$). Observa-se três aproximações em torno da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).



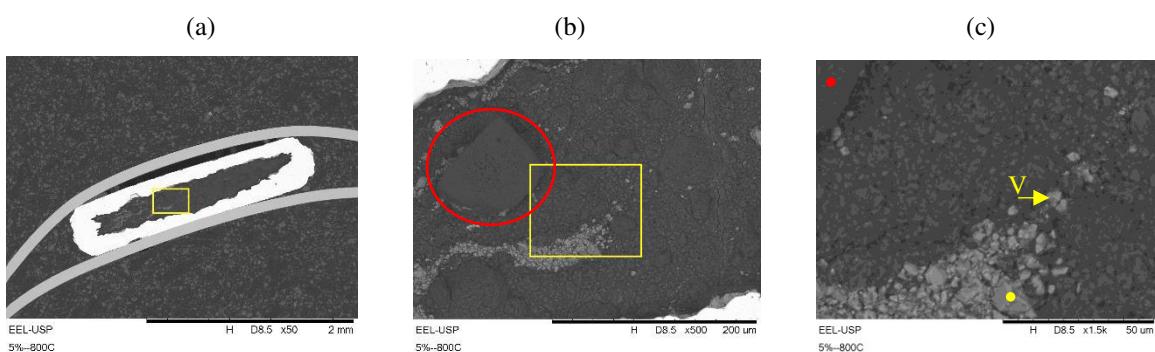
Fonte: Autoria própria.

A análise por EDS realizada mostrou uma maior concentração de V quando comparadas com as amostras anteriores ($\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$ e $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$), representadas

pelas manchas mais claras bem distribuídas pelas amostras, como se pode ver na Figura 27b. As regiões mais claras aparecem devido a reflexão dos elétrons retroespelhados durante a microscopia. Além disso, a análise detectou mais uma vez a presença de Nb e de O, decorrente dos processos de preparação e produção das amostras, respectivamente.

A Figura 28 representa as imagens obtidas em MEV para as amostras $MgB_2 + 5\% VB_2$ ($800^\circ C/30\text{min}$).

Figura 28 - Análise feita por MEV de uma amostra $MgB_2 + 5\% VB_2$ ($800^\circ C/30\text{min}$). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).



Fonte: Autoria própria.

A análise por EDS sobre a amostra da Figura 28 mostrou uma alta concentração de V, representada pela região clara da amostra, o que é visivelmente perceptível no aumento de 500x feita pelo MEV, como mostra a Figura 28b. Concentrações de Nb e O foram novamente detectadas.

O espectro do ponto amarelo presente na Figura 28c analisado por EDS é apresentado na Tabela 5. É possível perceber a presença dominante de B e V, mostrando a formação das fases de VB_2 concentradas em uma região.

Tabela 5 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 28c.

Elemento	% peso	% atômica
B	60,97	87,80
Mg	0,82	0,52
V	38,21	11,68

Fonte: Autoria própria.

O tratamento térmico de $800^\circ C/30\text{min}$ foi determinante na presença dessa grande região mais clara no decorrer da amostra, mostrando-se bem diferente das regiões mais claras

bem distribuídas na amostra tratada em 600°C/2h. A formação dessas regiões aconteceu devido à velocidade no tratamento térmico na temperatura de 800°C, o que não permitiu a distribuição e formação das fases de VB_2 .

Tabela 6 - Análise por EDS do ponto vermelho na figura 28c.

Elemento	% peso	% atômica
B	25,36	42,09
O	7,39	8,29
Mg	67,25	49,62

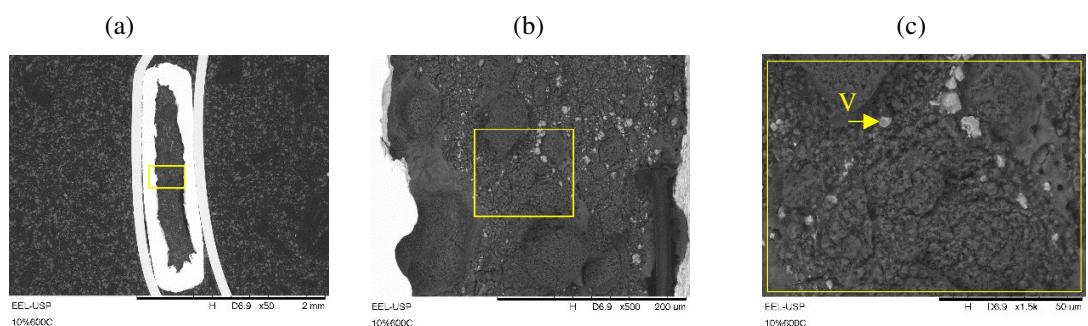
Fonte: Autoria própria.

Outro ponto de análise foi o do grande cluster escuro presente na Figura 28b, ressaltado pelo círculo vermelho. O ponto espectral analisado foi o ponto vermelho sobre esse cluster, visto na Figura 28c, e seus valores estão representados na Tabela 6, mostrando a grande concentração de Mg e B, da fase MgB_2 .

4.1.4 Amostras $\text{MgB}_2 + 10\% \text{ VB}_2$

Os resultados obtidos após a análise no MEV para as amostras de $\text{MgB}_2 + 10\% \text{ VB}_2$ estão apresentados a seguir.

Figura 29 - Análise feita por MEV de uma amostra $\text{MgB}_2 + 10\% \text{ VB}_2$ (600°C/2h). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).



Fonte: Autoria própria.

A Figura 29 mostra a micrografia da amostra preparada a 600°C/2h. É possível notar, pela Figura 29b, a presença frequente de pequenos clusters claros, devido à alta concentração de V para essas amostras, dispostas ao longo da região escura, onde se encontra a fase de Mg.

Novamente, como nas Figuras 21 e 22, a análise em EDS identificou uma concentração relativamente alta de Nb na superfície da amostra, como mostra a análise por EDS feita na região interna do retângulo amarelo da Figura 29c, e representada na Tabela 7. Além disso, foi detectada também a presença elevada de O, da fase MgO.

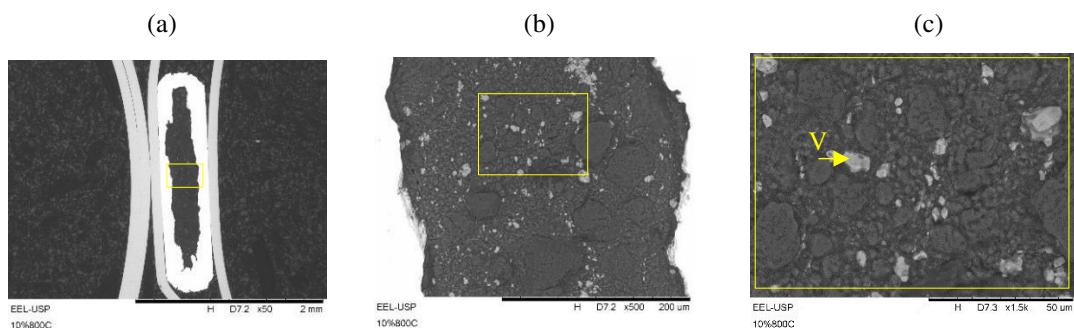
Tabela 7 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 29c.

Elemento	% peso	% atômica
Mg	49,49	58,20
V	5,13	2,88
O	16,87	30,15
Nb	28,50	8,77

Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 representa as imagens obtidas em MEV para as amostras $\text{MgB}_2 + 10\% \text{ VB}_2$ ($800^\circ\text{C}/30\text{min}$).

Figura 30 - Análise feita por MEV de uma amostra $\text{MgB}_2 + 10\% \text{ VB}_2$ ($800^\circ\text{C}/30\text{min}$). Observa-se três aproximações dentro da região amarela mostrada em 50x (a), 500x (b) e 1500x (c).



Fonte: Autoria Própria.

Foi possível observar por meio das imagens a alta concentração de V, como era esperado. A análise feita por EDS mostrou novamente a presença de uma alta concentração de Nb, proveniente do envoltório da amostra, como mostra a Tabela 8. A elevada presença de O também foi detectada nesse processo.

É possível observar, ao comparar as Figuras 29 e 30, que a amostra produzida com tratamento térmico a $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ favoreceu novamente a formação das fases de V.

Tabela 8 - Análise por EDS do ponto amarelo na figura 30c.

Elemento	% peso	% atômica
Mg	61,16	60,63
V	12,92	6,11
O	21,28	32,06
Nb	4,63	1,20

Fonte: Autoria própria.

4.2 Caracterização cristalográfica

A Tabela 9 apresenta os parâmetros de rede teóricos das fases esperadas nas amostras, ou seja, o MgB₂, o VB₂ e o MgO. Os dados foram obtidos por meio do software Pearson's Crystal Data e todas as 12 amostras foram analisadas.

Por meio da Tabela 10, observa-se uma variação insignificante dos parâmetros de rede de cada fase, mostrando que a adição de VB₂ na amostra supercondutora possui pouca influência na sua rede cristalográfica, ou seja, pode-se afirmar que não ocorre uma dopagem no MgB₂. Tal fato se deve principalmente à imiscibilidade do V-Mg, o que é possível confirmar por meio da microscopia eletrônica nas regiões mais claras, como visto na seção anterior.

Tabela 9 - Informações cristalográficas das fases contidas no pó em análise

Fases	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Referências
MgB ₂	3,085	3,085	3,520	(TSIRELSON <i>et al.</i> , 2003)
VB ₂	2,995	2,995	3,054	(L.N., 1972)
MgO	4,217	4,217	4,217	(H. <i>et al.</i> , 2002)

Fonte: Software Pearson's Crystal Data.

Como era de se esperar, o refinamento também confirmou que existe uma maior concentração de MgB₂ em relação aos outros dois compostos, com valores entre 77% a 91% em peso, quando observada todas as amostras.

Outro fator importante a ser observado é o surgimento da fase de MgO, como se pode ver na Tabela 10, a qual reside entre os valores de 5,04% a 15,87% de peso. Mesmo com os cuidados na preparação das amostras, a reatividade de Mg e O é muito alta, tornando o aparecimento dessa fase algo esperado, como visto na seção 2.15.

Tabela 10 - Dados refinados do experimento de DRX para cada amostra.

Amostras	Tratamento	Chi ²	Fases	Composição (%peso)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
<i>1%VB₂</i>	600°C/2h	12,6	MgB ₂	80.24	3,084	3,084	3,524
			VB ₂	4.99	2,995	2,995	3,055
			MgO	14.77	4,219	4,219	4,219
	700°C/1h	14,1	MgB ₂	88.97	3,084	3,084	3,522
			VB ₂	1.98	2,998	2,998	3,049
			MgO	9.05	4,226	4,226	4,226
	800°C/30min	12,8	MgB ₂	90.02	3,084	3,084	3,522
			VB ₂	1.55	2,994	2,994	3,058
			MgO	8.43	4,229	4,229	4,229
<i>2%VB₂</i>	600°C/2h	13,9	MgB ₂	90.33	3,083	3,083	3,521
			VB ₂	4.63	2,993	2,993	3,058
			MgO	5.04	4,219	4,219	4,219
	700°C/1h	20,4	MgB ₂	90.73	3,083	3,083	3,521
			VB ₂	1.41	2,995	2,995	3,047
			MgO	7.86	4,212	4,212	4,212
	800°C/30min	22,2	MgB ₂	84.06	3,084	3,084	3,522
			VB ₂	2.13	2,992	2,992	3,058
			MgO	13.81	4,226	4,226	4,226
<i>5%VB₂</i>	600°C/2h	18,8	MgB ₂	88.17	3,085	3,085	3,522
			VB ₂	4.31	2,997	2,997	3,055
			MgO	7.52	4,216	4,216	4,216
	700°C/1h	16,3	MgB ₂	86.41	3,083	3,083	3,522
			VB ₂	2.22	2,995	2,995	0.3056
			MgO	11.36	4,225	4,225	0.4225
	800°C/30min	14,6	MgB ₂	77.52	3,084	3,084	0.3523
			VB ₂	6.61	2,995	2,995	0.3056
			MgO	15.87	4,222	4,222	0.4222
<i>10%VB₂</i>	600°C/2h	12,3	MgB ₂	79.98	3,084	3,084	3,522
			VB ₂	4.91	2,997	2,997	3,055
			MgO	15.11	4,220	4,220	4,220
	700°C/1h	12,4	MgB ₂	89.53	3,085	3,085	3,523
			VB ₂	4.57	2,998	2,998	3,056
			MgO	5.90	4,228	4,228	4,228
	800°C/30min	13,7	MgB ₂	82.63	3,084	3,084	3,524
			VB ₂	5.57	2,997	2,997	3,056
			MgO	11.80	4,219	4,219	4,219

Fonte: Autoria própria.

Vale lembrar que em todas as amostras foram apresentadas pequenas presenças de Nb, o qual não era esperado e foi não considerado no refinamento. A presença desse elemento se deve ao desprendimento de partículas de Nb do envoltório das amostras ao realizar a abertura das fitas para a obtenção do pó. A não consideração do elemento no refinamento também é um dos responsáveis pelo alto valor de χ^2 .

Outros fatores importantes a serem considerados para a análise cristalográfica das amostras são os difratogramas resultantes, tanto do experimento do DRX, quanto do refinamento responsável pelos dados da Tabela 10. Todos os difratogramas serão mostrados e discutidos a seguir. Existem três traçados em cada difratograma: o traçado preto representa os dados experimentais retirados do experimento feito no DRX, enquanto o vermelho é referente ao refinamento realizado sobre os dados experimentais e o azul a diferença entre ambos os traçados.

4.2.1 Amostras MgB₂ + 1% VB₂

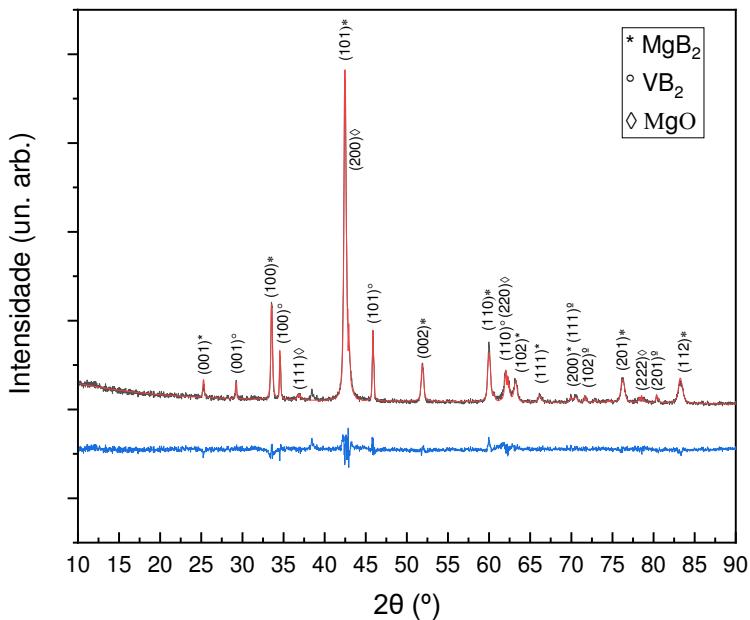
Os difratogramas obtidos no DRX e refinados no software FP_Suite_TB para as amostras MgB₂ + 1% VB₂ são mostrados nas figuras 31, 32 e 33.

É possível observar nas 3 figuras, através dos picos indexados de cada fase, que a intensidade dos picos do MgB₂ se destaca em relação ao VB₂ e ao MgO, retratado claramente pelo pico do plano 101, presente entre 40° e 45°. Isso se deve principalmente devido à maior abundância do composto nas amostras.

Quando comparados os três tipos de tratamento, pode-se notar que os picos de difração do VB₂ são mais discretos para as amostras produzidas em 700°C/1h e 800°C/30min, enquanto são mais destacados para as produzidas sob as condições de 600°C/2h. Isso acontece, como visto nas figuras 23 e 24, pois a distribuição das fases de VB₂ tratadas em 600°C/2h é mais homogênea que nos outros dois perfis.

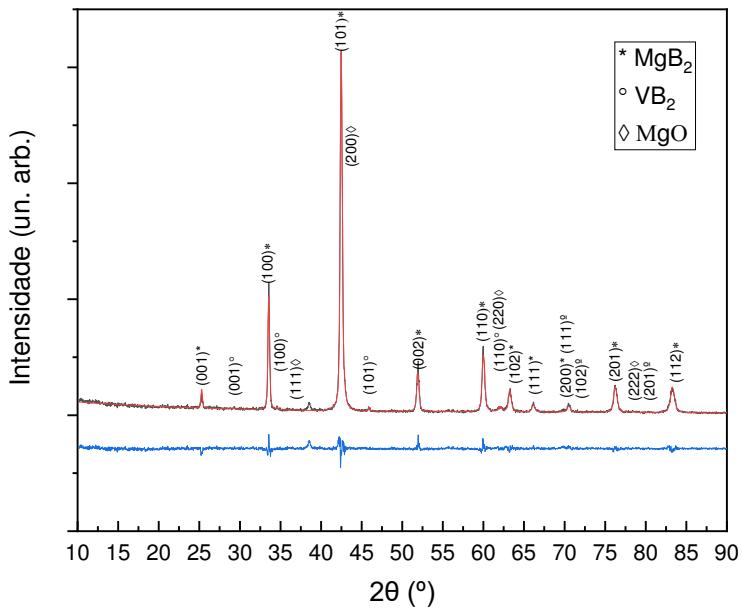
Além disso, é possível observar um pico entre 37,5° e 40° no traçado preto do difratograma que não foi refinado, ou seja, ele não existe no traçado vermelho. Esse pico se trata do Nb, que foi desconsiderado, assim como retratado na seção anterior.

Figura 31 - Difratograma refinado com o pó da amostra $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$ ($600^\circ\text{C}/2\text{h}$).



Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - Difratograma refinado com o pó da amostra $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$ ($700^\circ\text{C}/1\text{h}$).

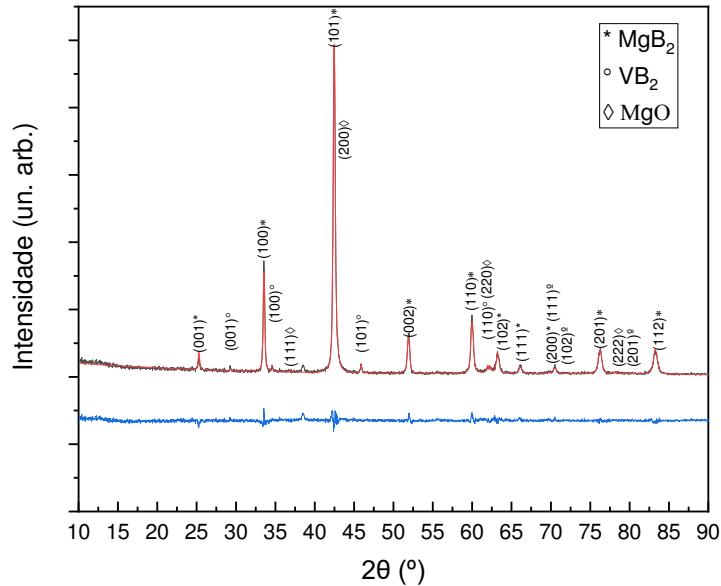


Fonte: Autoria própria.

Vale-se ressaltar que o valor da intensidade, representada no eixo y, não é relevante em módulo e sim para que seja feita uma análise comparativa entre os picos difratados nas amostras. Além disso, como existem picos de fases diferentes muito próximos entre si, como no plano 101 do MgB_2 e 200 do MgO entre 40° e 45° , ocorreu a sobreposição dos picos no

refinamento, o que pode interferir nos dados de quantidade de composição da amostra e χ^2 , mostrados na Tabela 10.

Figura 33 - Difratograma refinado com o pó da amostra $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$ ($800^\circ\text{C}/30\text{min}$).



Fonte: Autoria própria.

4.2.2 Amostras $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$

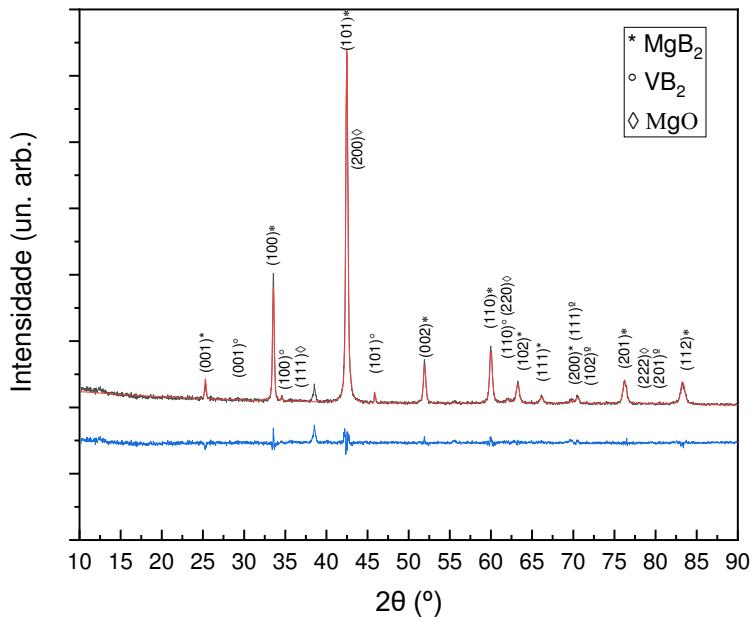
As figuras 34, 35 e 36 mostram os difratogramas para as amostras de $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$, tratadas termicamente em $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ respectivamente.

Novamente, é possível observar nas 3 figuras os picos indexados de cada fase, sendo que a intensidade dos picos do MgB_2 se destaca em relação ao VB_2 e ao MgO , retratado pelo pico do plano 101, presente entre 40° e 45° .

Em geral, a intensidade dos picos de difração da fase de VB_2 se apresentam discretos, como era de se esperar devido a sua baixa porcentagem aditiva. Em específico, as intensidades dos planos 101 dessa fase para as amostras tratadas em $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $800^\circ\text{C}/30\text{min}$ são mais discretas quando comparadas à intensidade do mesmo plano da amostra tratada em $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, algo que aconteceu também para as amostras de $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$. Isso acontece, pois a distribuição da fase de $600^\circ\text{C}/2\text{h}$ é mais homogênea, o que pode ser visto nas figuras 25 e 26. Isso pode ser verificado observando a Tabela 10 na coluna de composição das fases, a qual a amostra tratada em $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ apresenta os menores valores em porcentagem de VB_2 entre as amostras de $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$ e, por isso, a intensidade do pico dessa fase também é menor.

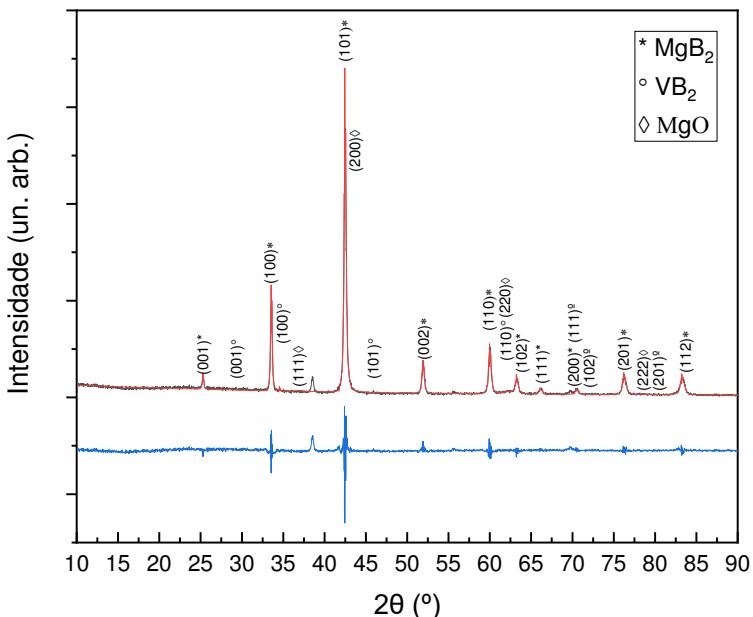
O pico de Nb, presente entre $37,5^\circ$ e 40° no traçado preto, novamente aparece em todas as amostras, mas a fase não foi utilizada para o refinamento (traçado vermelho).

Figura 34 - Difratograma refinado com o pó da amostra $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$ ($600^\circ\text{C}/2\text{h}$).



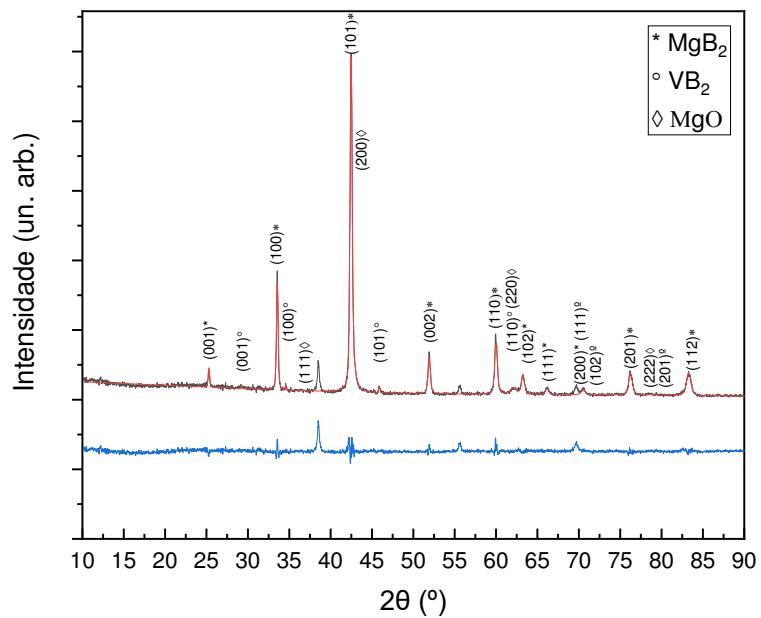
Fonte: Autoria própria.

Figura 35 - Difratograma refinado com o pó da amostra $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$ ($700^\circ\text{C}/1\text{h}$).



Fonte: Autoria própria.

Figura 36 - Difratograma refinado com o pó da amostra $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$ ($800^\circ\text{C}/30\text{min}$).

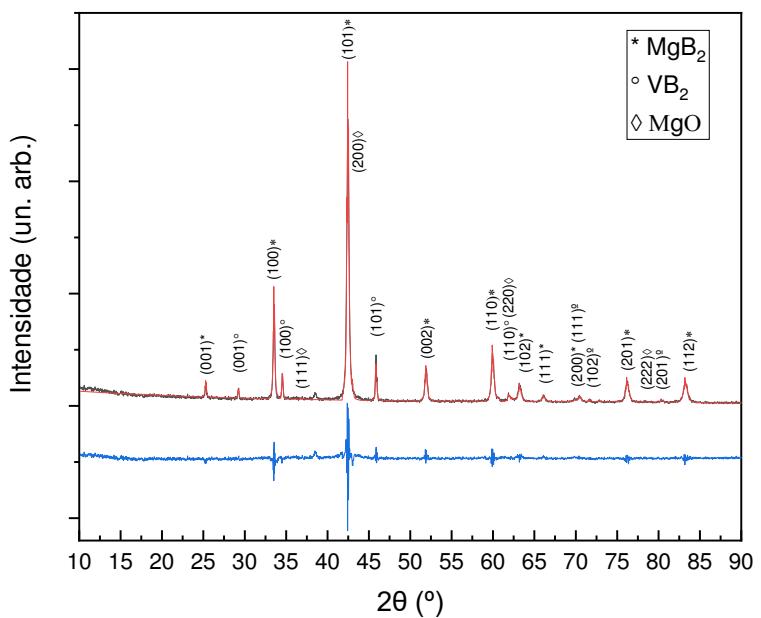


Fonte: Autoria própria.

4.2.3 Amostras $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$

As figuras 37, 38 e 39 mostram os difratogramas para as amostras de $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$, tratadas termicamente em $600^\circ\text{C}/2\text{h}$, $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ e $800^\circ\text{C}/30\text{min}$, respectivamente.

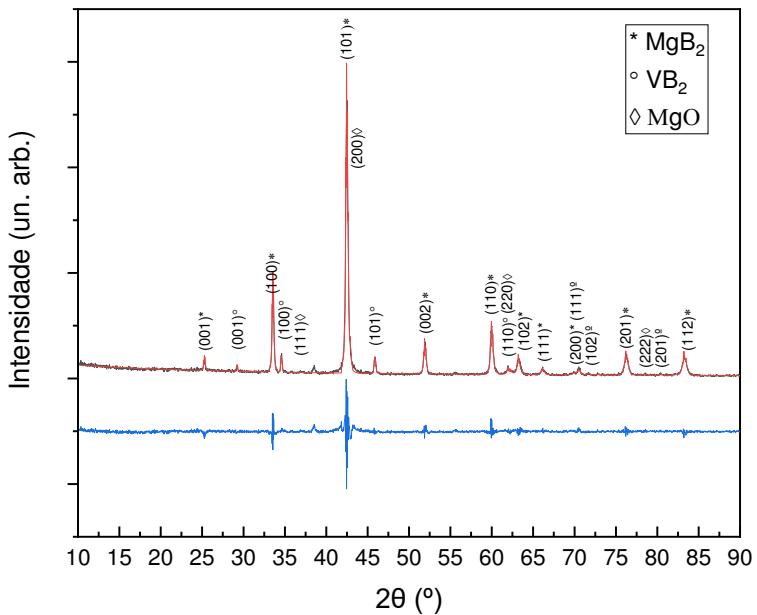
Figura 37 - Difratograma refinado com o pó da amostra $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$ ($600^\circ\text{C}/2\text{h}$).



Fonte: Autoria própria.

Novamente, é possível observar nas 3 figuras os picos indexados de cada fase, sendo que a intensidade dos picos do MgB_2 se destaca em relação ao VB_2 e ao MgO , retratado pelo pico do plano 101, presente entre 40° e 45° .

Figura 38 - Difratograma refinado com o pó da amostra $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$ ($700^\circ\text{C}/1\text{h}$).

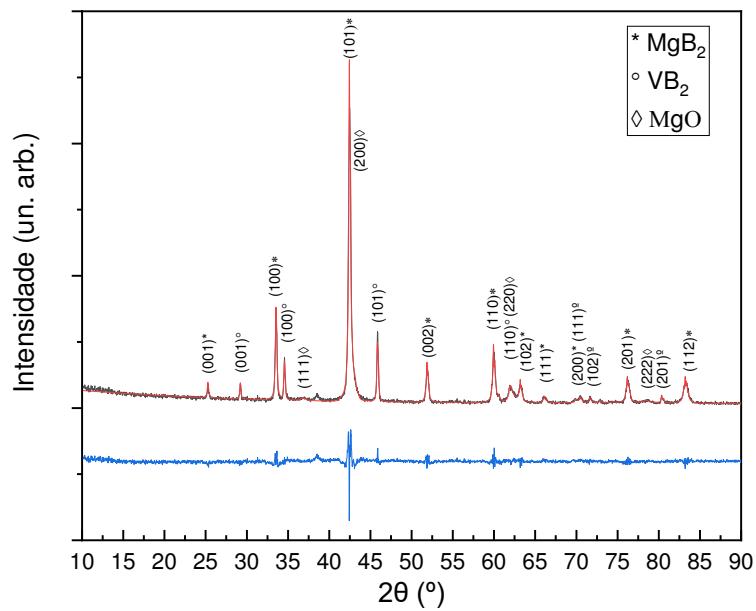


Fonte: Autoria própria.

Para as amostras com adição de 5% de VB_2 , é possível perceber como a intensidade dos picos da fase do VB_2 começam a se destacar mais, principalmente nos planos 101 e 100. Além disso, é possível notar que a intensidade desses planos para a amostra tratada em $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ é mais discreto quando comparado aos outros dois tratamentos térmicos, algo que aconteceu também para as amostras de $\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$ e com as amostras de $\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$. Essa diferença de intensidade dos picos pode ser também verificada na Tabela 10, na qual a amostra tratada em $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ apresenta a menor porcentagem de composição dentre as 3 amostras de $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$.

O pico de Nb, presente entre $37,5^\circ$ e 40° no traçado preto, novamente aparece em todas as amostras, mas a fase não foi utilizada para o refinamento (traçado vermelho).

Figura 39 - Difratograma refinado com o pó da amostra MgB₂ + 5% VB₂ (800°C/30min).



Fonte: Autoria própria.

4.2.4 Amostras MgB₂ + 10% VB₂

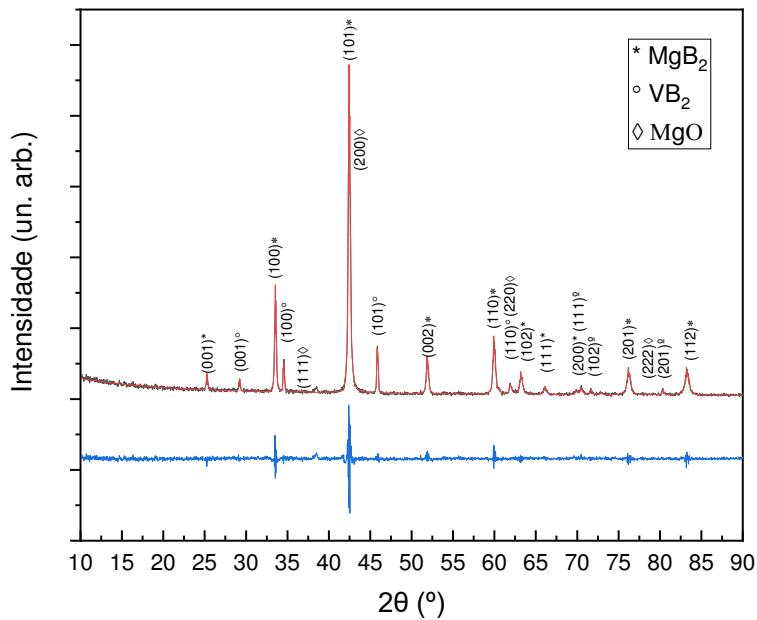
Os difratogramas obtidos pelo DRX para as amostras MgB₂ + 10% VB₂ tratadas termicamente em 600°C/2h, 700°C/1h e 800°C/30 min são mostrados nas figuras 40, 41 e 42, respectivamente.

Novamente, é possível observar nas 3 figuras os picos indexados de cada fase, sendo que a intensidade dos picos do MgB₂ se destaca em relação ao VB₂ e ao MgO, retratado pelo pico do plano 101, presente entre 40° e 45°.

Assim como nas amostras com adição de 5% de VB₂, é possível perceber como a intensidade dos picos da fase do VB₂ se destacam mais, principalmente nos planos 101 e 100. Entretanto, dessa vez os picos das amostras nos 3 tratamentos térmicos apresentam intensidade semelhantes, o que também é comprovado pela tabela 10, apresentando valores de composição dessa fase muito semelhantes, e também pelas figuras 29 e 30, as quais apresentam uma distribuição muito parecidas.

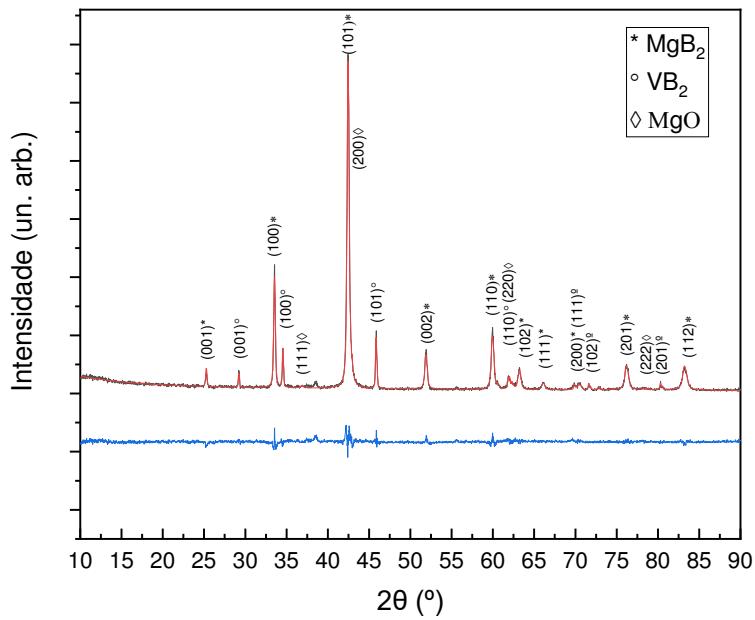
O pico de Nb, presente entre $37,5^\circ$ e 40° no traçado preto, novamente aparece em todas as amostras, mas a fase não foi utilizada para o refinamento (traçado vermelho).

Figura 40 - Difratograma refinado com o pó da amostra MgB₂ + 10% VB₂ (600°C/2h).



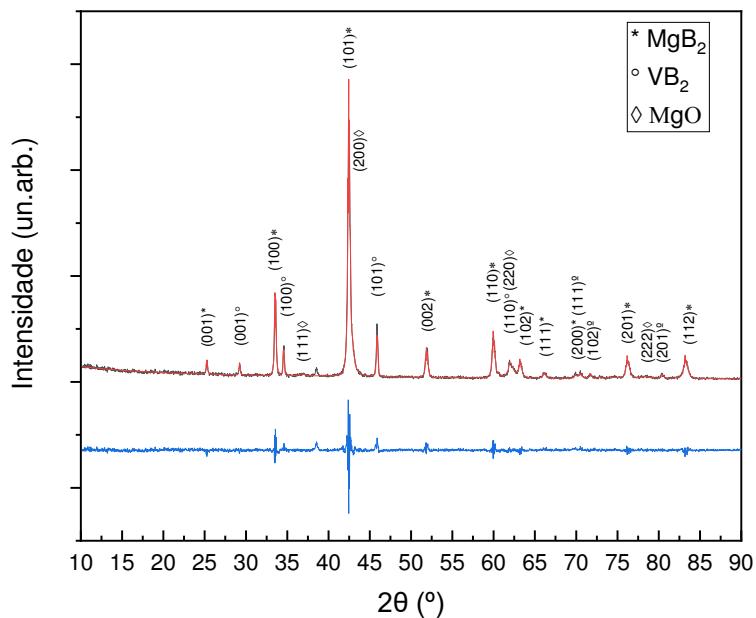
Fonte: Autoria própria.

Figura 41 - Difratograma refinado com o pó da amostra MgB₂ + 10% VB₂ (700°C/1h).



Fonte: Autoria própria.

Figura 42 - Difratograma refinado com o pó da amostra MgB₂ + 10% VB₂ (800°C/30min).



Fonte: Autoria própria.

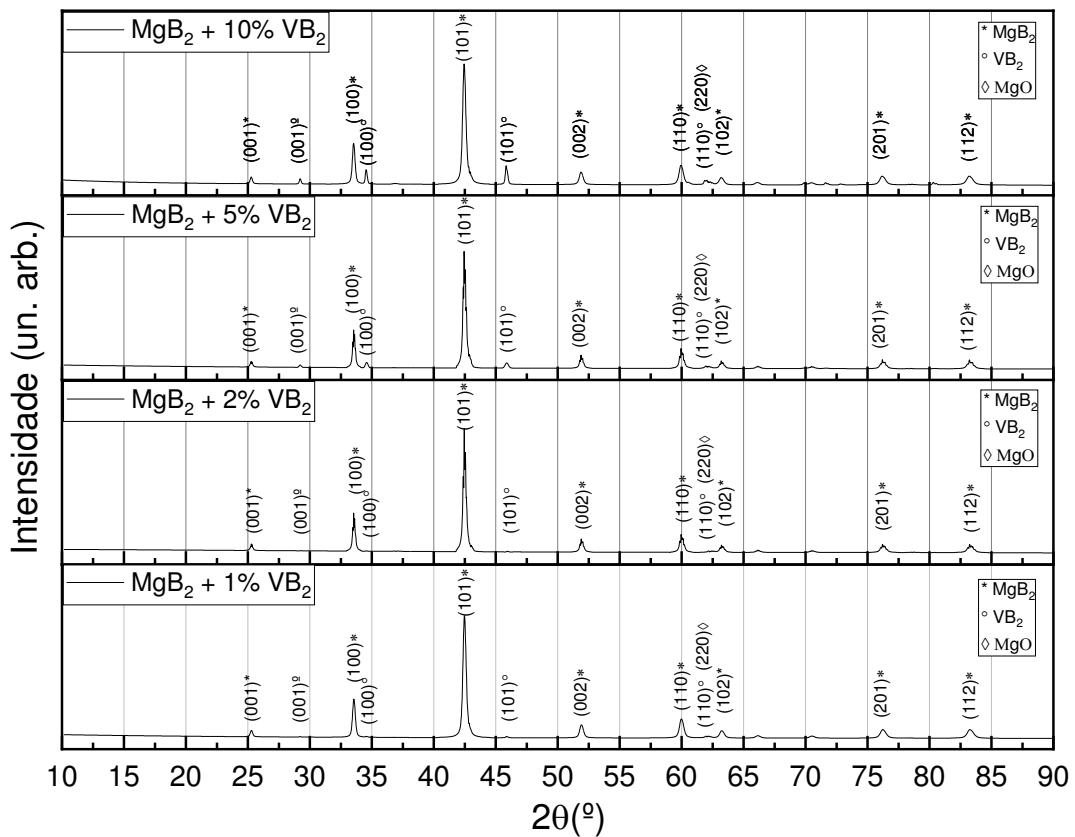
Além da análise dos difratogramas realizada acima, é possível também fazer uma comparação entre o comportamento dos difratogramas para as diferentes amostradas tratadas termicamente da mesma forma.

Na Figura 43, é apresentada o difratograma das amostras de MgB₂ + 1% VB₂, MgB₂ + 2% VB₂, MgB₂ + 5% VB₂ e MgB₂ + 10% VB₂, todas produzidas com um tratamento térmico à 700°C/1h. Os planos cristalográficos foram mantidos indexados nas imagens da mesma forma que foram apresentados nos difratogramas separados.

Primeiramente, é possível perceber como a intensidade dos picos da fase do VB₂ se comporta conforme é adicionado diferentes quantidades ao VB₂. É nítido o aumento da intensidade do pico 100, sendo mínimo na amostra MgB₂ + 1% VB₂ e crescendo gradualmente até a amostra MgB₂ + 10% VB₂. Entretanto, esse padrão não seguiu de forma bem definida em relação ao pico 101, em que a amostra MgB₂ + 2% VB₂ apresentou um pico quase imperceptível e relativamente menos intenso que o da amostra MgB₂ + 1% VB₂.

Por meio dessa análise, é possível também perceber o comportamento da posição angular dos picos cristalográficos. Todos os picos cristalográficos estão praticamente no mesmo valor de ângulo 2θ, o que indica que o VB₂ não interferiu diretamente na rede cristalográfica do MgB₂, logo não ocorreu uma dopagem no material e, sim, uma adição, como era esperado.

Figura 43 - Comparação dos difratogramas das amostras tratadas a 700°C/1h.



Fonte: Autoria própria.

Um parâmetro cristalográfico importante que é possível ser extraído dos difratogramas apresentados é o tamanho de grão, o qual pode ser feito através dos valores largura a meia altura dos picos das fases determinadas. Especificadamente, o tamanho de cristalito escolhido a ser calculado foi o das fases de MgB_2 e de VB_2 , através dos planos 100 da fase de MgB_2 e 101 da fase de VB_2 , por serem mais intensos e sem nenhuma sobreposição, representado nos difratogramas de todas as amostras. Essa característica cristalográfica de cada amostra está representada na Tabela 11.

É possível inferir da Tabela 11 que o tamanho do cristalito de MgB_2 apresenta valores praticamente constantes, o que é mais uma evidência de que o VB_2 não alterou a estrutura cristalina do MgB_2 , ou seja, acontece uma adição e não uma dopagem. Já os tamanhos dos cristalitos de VB_2 apresentam valores mais diversos em um intervalo de aproximadamente 0,2 nm a 1,1 nm, sendo que em algumas amostras essa dimensão é muito próxima ao tamanho do cristalito de MgB_2 .

Tabela 11 - Tamanho dos grãos de VB_2 .

Amostras	Tratamento térmico	Tamanho do grão de	Tamanho do grão de
		MgB_2 (nm)	VB_2 (nm)
$\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$	600°C/2h	36,99	37,50
	700°C/1h	38,12	26,84
	800°C/30min	37,08	41,26
$\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$	600°C/2h	38,89	38,17
	700°C/1h	32,68	11,04
	800°C/30min	37,89	27,30
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}$	600°C/2h	37,88	72,29
	700°C/1h	34,95	31,04
	800°C/30min	34,57	41,47
$\text{MgB}_2 + 10\% \text{ VB}_2$	600°C/2h	32,54	37,63
	700°C/1h	41,32	46,59
	800°C/30min	33,89	41,68

Fonte: Autoria própria.

4.3 Caracterização supercondutora

A Tabela 12 apresenta os parâmetros estruturais de comprimento, largura, espessura e volume de cada amostra utilizada na caracterização supercondutora. Para essa caracterização, foram utilizadas todas as amostras produzidas sob as condições de 700°C/1h.

Tabela 12 - Dados estruturais das amostras para a caracterização supercondutora.

Amostras	Comprimento (mm)	Largura (mm)	Espessura (mm)	Volume (mm ³)
$\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$	10,20	2,40	0,50	12,24
$\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$	9,05	2,40	0,50	10,86
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}$	5,50	2,40	0,50	6,60
$\text{MgB}_2 + 10\% \text{ VB}_2$	5,30	2,40	0,50	6,36

Fonte: Autoria Própria.

Foram realizados 2 experimentos para a caracterização supercondutora. Primeiro, realizou-se a análise de magnetização por temperatura, com campo externo constante de 30 Oe, aumentando a temperatura a partir dos 5 K até temperaturas maiores que a T_c do MgB_2 .

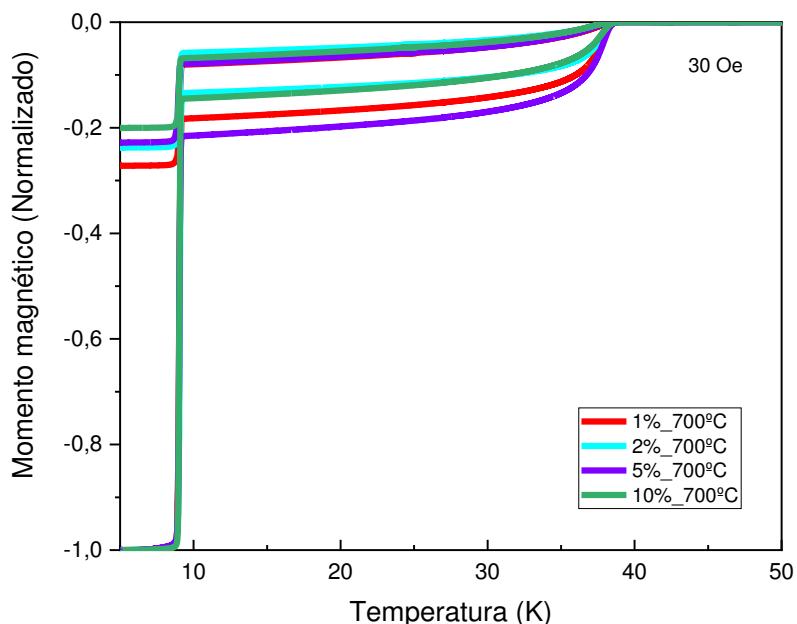
(em regime ZFC) e, em seguida, abaixou-se a temperatura até os 5 K a partir de temperaturas maiores que o T_c (em regime FC).

Após isso, realizou-se medidas de magnetização pelo campo aplicado, dessa vez com a temperatura constante em 5 K e 20 K, e observou-se o comportamento das amostras. O campo magnético aplicado atingiu valores até 9 T para essas medidas. A simbologia utilizada foi a de 1%_700°C para amostras de $\text{MgB}_2 + 1\% \text{VB}_2$, 2%_700°C para amostras de $\text{MgB}_2 + 2\% \text{VB}_2$, 5%_700°C para amostras de $\text{MgB}_2 + 5\% \text{VB}_2$ e 10%_700°C para amostras de $\text{MgB}_2 + 10\% \text{VB}_2$, tratadas a 700°C/1h.

4.3.1 Medidas de magnetização pela temperatura em regime de ZF e ZFC

A Figura 44 retrata o comportamento das amostras tratadas em 700°C/1h em regimes de *Field Cooled* (FC) e *Zero Field Cooled* (ZFC) no intervalo de temperaturas de 5 a 45 K. O gráfico da Figura 44 retrata o momento magnético normalizado em função da temperatura, o que torna possível analisar duas transições supercondutoras, a primeira por volta dos 39 K e a segunda por volta dos 9 K. A primeira transição aconteceu de forma esperada por se tratar da transição supercondutora do MgB_2 , já segunda surge devido à presença do envoltório de Nb nas amostras, o qual também é supercondutor com T_c próximo aos 9 K.

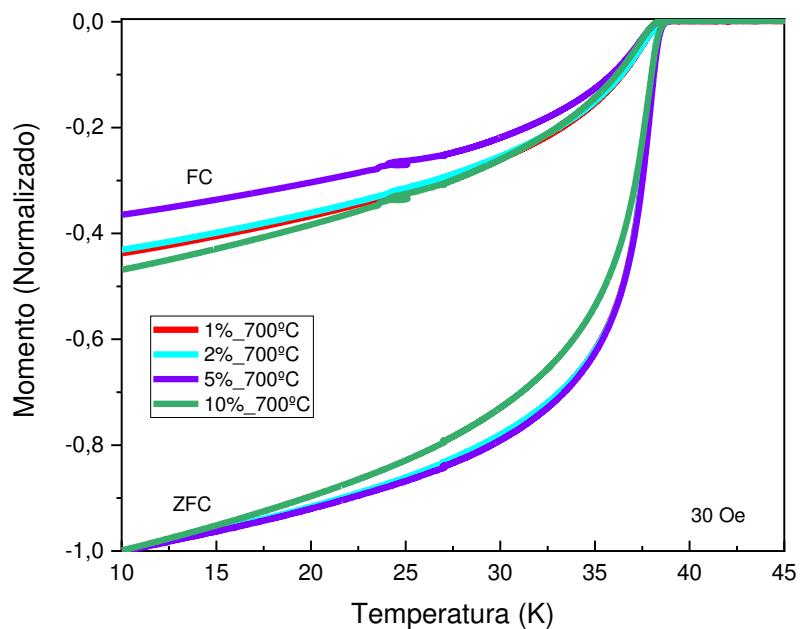
Figura 44 - Magnetização DC nos modos FC e ZFC, medidas a 30 Oe, para as amostras tratadas a 700°C/1h no intervalo de 5 a 45 K.



Fonte: Autoria própria.

Como a transição supercondutora do Nb não é o foco do presente projeto, uma análise foi feita da figura 44, mas focada apenas em temperaturas acima de 10 K, ou seja, acima da T_c do Nb, como mostra a Figura 45. Na Figura 45, é possível observar qualitativamente a falta de homogeneidade das fases supercondutoras das amostras devido a suas grandes larguras de transição, indicando uma baixa homogeneidade da fase supercondutora formada nas amostras.

Figura 45 - Magnetização DC nos regimes FC e ZFC, medidas a 30 Oe, para as amostras com tratamento térmico 700°C/1h.



Fonte: Autoria própria.

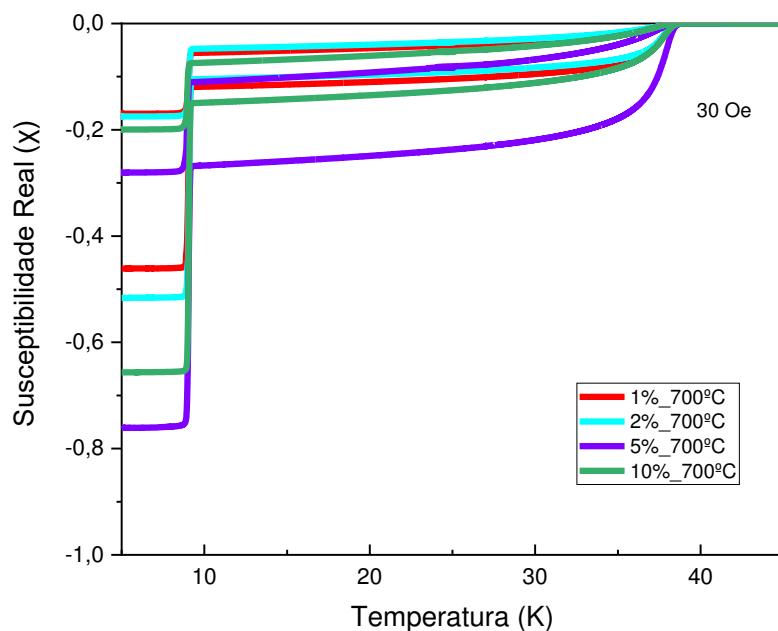
Além disso, é possível extrair da Figura 45 as temperaturas críticas de cada amostra, pois a temperatura crítica é aquela em que se inicia a divergência entre as curvas dos regimes de FC e ZFC. As temperaturas críticas e as larguras das transições supercondutoras estão representadas na Tabela 13. A largura de transição supercondutora foi determinada por meio da região mais linear da transição, que é a área entre 10% e 90% da altura de transição, sendo que a largura de transição ΔT_c é o valor à meia altura da transição no eixo das abscissas. Isso faz com que sejam eliminados os efeitos de curvatura no inicial e final da transição (SILVA, 2013). Pode-se dizer que a variação da temperatura crítica de cada amostra não variou muito, mantendo-se perto da T_c esperada de 39K.

Tabela 13 - Temperaturas críticas e meia largura de transição supercondutora de cada amostra.

Amostras	T _c (K)	ΔT _c (K)
MgB ₂ + 1% VB ₂	38,92	6,74
MgB ₂ + 2% VB ₂	38,93	6,94
MgB ₂ + 5% VB	39,15	5,53
MgB ₂ + 10% VB ₂	39,14	8,59

Fonte: Autoria Própria.

Por meio dos dados apresentados de momento magnético em função da temperatura sob a aplicação de um campo constante, a susceptibilidade magnética em função da temperatura pode ser extraída por meio da equação 6. Além disso, é preciso considerar também o fator geométrico das fitas das amostras, representados pelas equações 7 e 8, para então encontrar o valor da susceptibilidade real pela temperatura, retratado na Figura 46. Na equação 8, a relação da largura pela altura, dada por n, é considerada apenas para uma área quadrada (SATO; ISHII, 1989), dessa forma, foi realizada uma aproximação das amostras a uma área quadrada por meio da média entre a largura e a espessura.

Figura 46 - Susceptibilidade magnética real pela temperatura, considerando o envoltório de Nb.

Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 46, é possível notar novamente a influência da supercondutividade do Nb nos dados das medidas supercondutoras. No cálculo da susceptibilidade magnética, nesse

caso, foram consideradas as dimensões totais das amostras, ou seja, tanto a parte interna da amostra de $MgB_2 + VB_2$, quanto do envoltório de Nb, na seção transversal do corte.

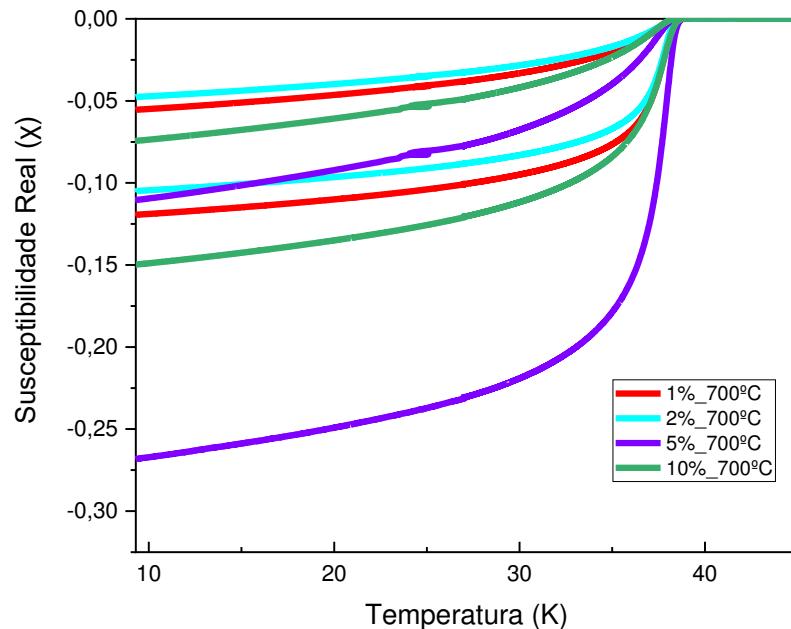
Como é possível obter a fração supercondutora de cada fase da amostra por meio da susceptibilidade magnética, pode-se observar a contribuição de cada fase na supercondutividade do material, como mostra a Tabela 14. Na Figura 47 é mostrado apenas a susceptibilidade magnética real relativa à fase do MgB_2 variando a temperatura de 9 K a 45 K, de onde também é extraído sua fração supercondutora apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 - Susceptibilidade magnética real pela temperatura, considerando o envoltório de Nb.

Amostras	Fração supercondutora	
	do MgB_2	do Nb
$MgB_2 + 1\% VB_2$	12,0%	34,1%
$MgB_2 + 2\% VB_2$	10,5%	41,1%
$MgB_2 + 5\% VB$	27,0%	49,1%
$MgB_2 + 10\% VB_2$	15,1%	50,5%

Fonte: Autoria Própria.

Figura 47 - Susceptibilidade magnética real pela temperatura, considerando apenas a fase MgB_2 .

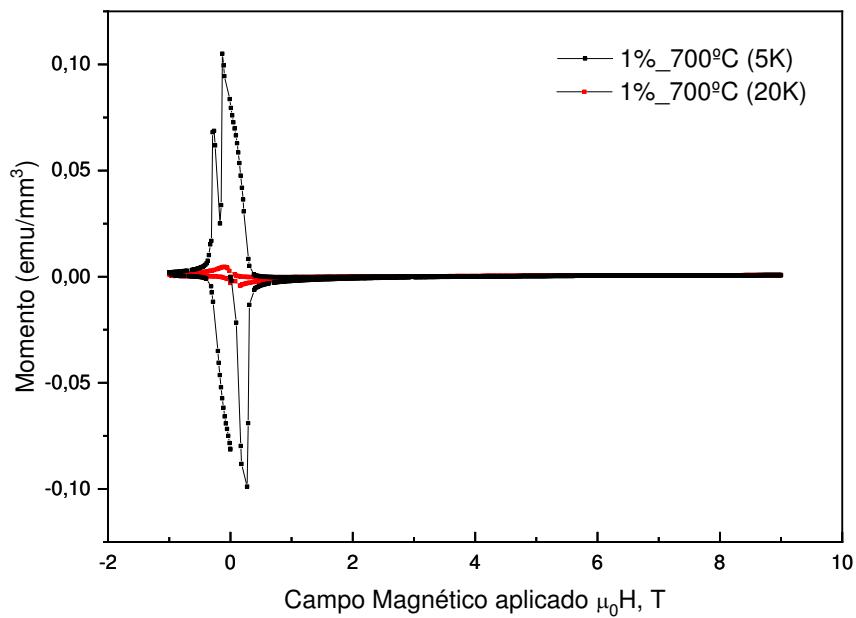


Fonte: Autoria Própria.

4.3.2 Medidas de momento magnético pelo campo aplicado

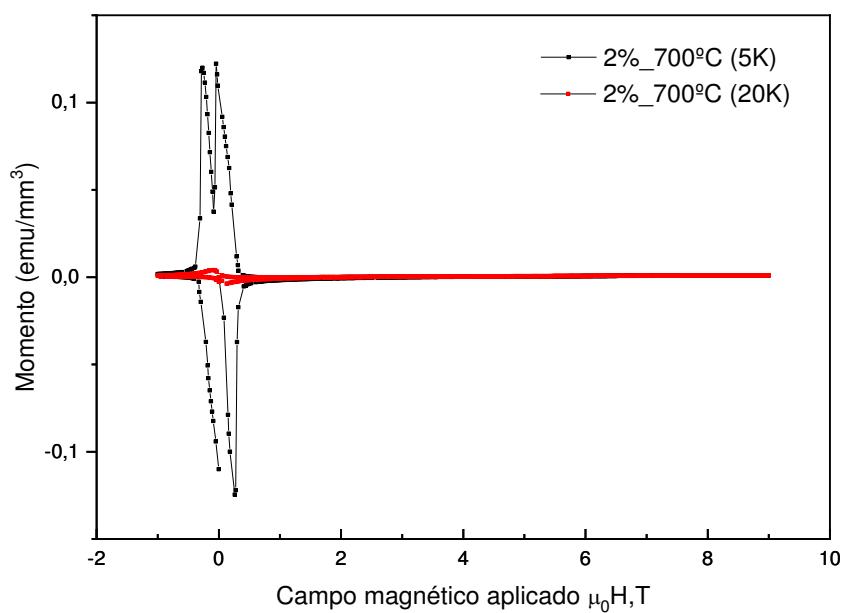
As medidas de magnetização pelo campo aplicado foram realizadas em duas temperaturas, 20K e 5K, para as 4 amostras tratadas termicamente em 700°C/1h. As medidas de cada amostra estão representadas nas figuras 48, 49, 50 e 51, como é possível notar a seguir.

Figura 48 - Momento magnético pelo campo aplicado para as amostras MgB₂ + 1% VB₂ (700°C/1h).



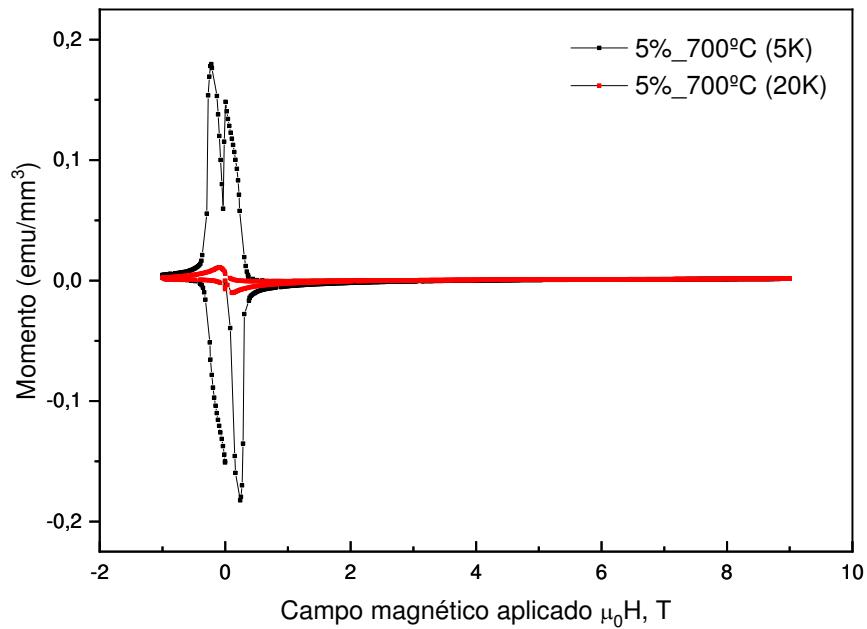
Fonte: Autoria própria.

Figura 49 - Momento magnético pelo campo aplicado para as amostras MgB₂ + 2% VB₂ (700°C/1h).



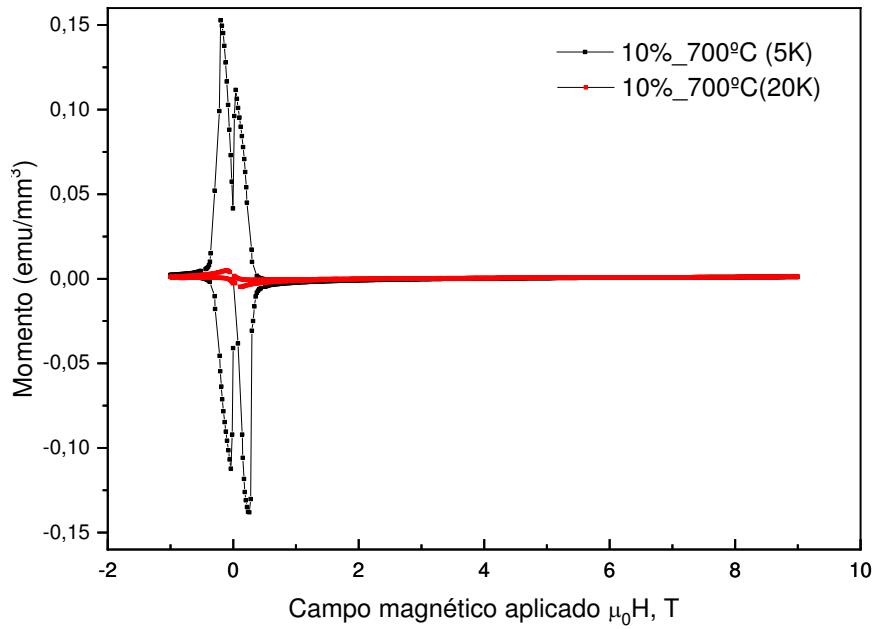
Fonte: Autoria própria.

Figura 50 - Momento magnético pelo campo aplicado para as amostras MgB₂ + 5% VB2 (700°C/1h).



Fonte: Autoria própria.

Figura 51 - Momento magnético pelo campo aplicado para as amostras MgB₂ + 10% VB₂ (700°C/1h).

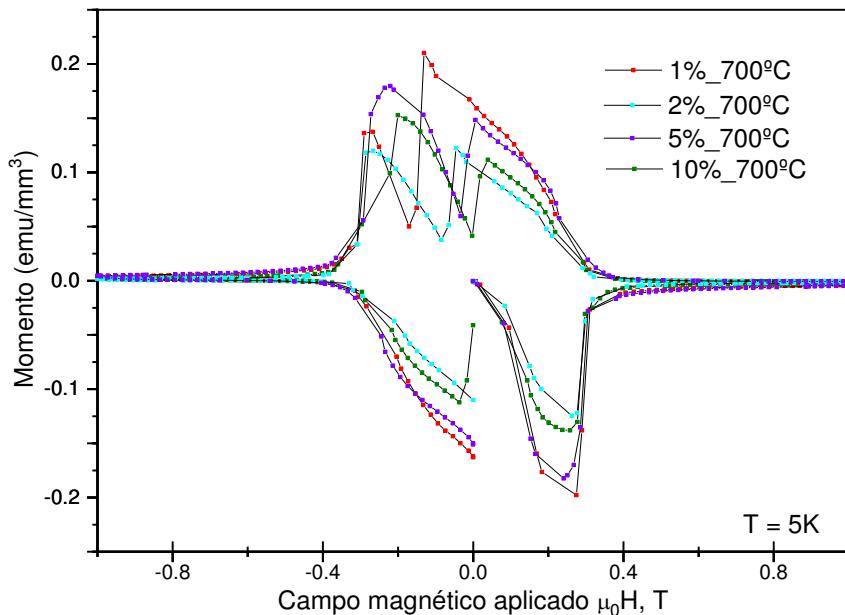


Fonte: Autoria própria.

Pode-se inferir que todas as amostras apresentaram um comportamento parecido quando comparadas na mesma temperatura, tanto em 5 K quanto em 20 K. Como o Nb se torna supercondutor a partir de temperaturas abaixo de 9 K, o comportamento dos gráficos em 5K é resultante principalmente devido à resposta magnética do Nb, pois a fração supercondutora das amostras de MgB₂ são pequenas, como visto na Tabela 14. Enquanto

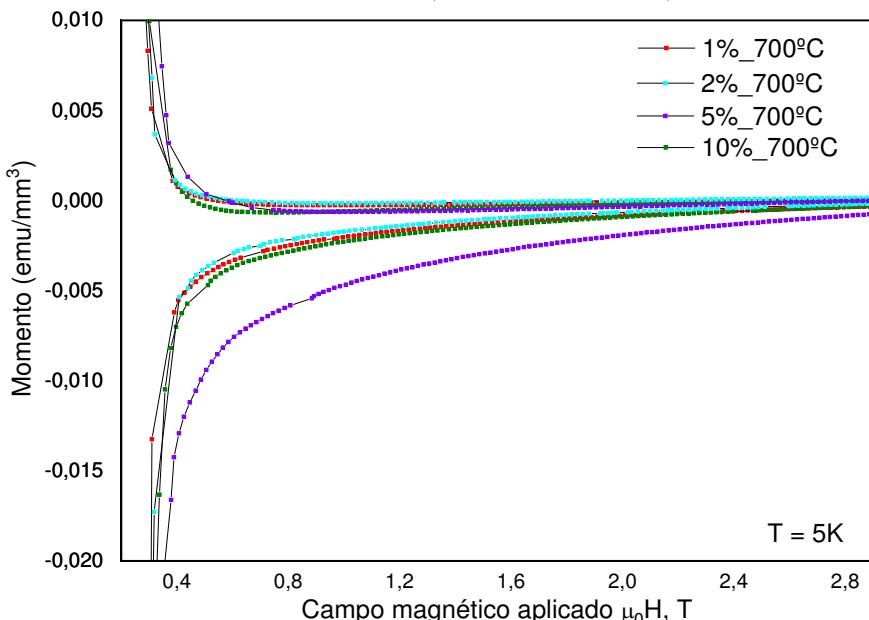
para os gráficos em 20K, o comportamento se deve à supercondutividade MgB_2 e a influência da fase normal do Nb.

Figura 52 - Momento magnético em função do campo magnético aplicado medidos em 5K.



Fonte: Autoria própria.

Figura 53 - Momento magnético em função do campo magnético aplicado, medidos em 5K, acima do H_{c2} do Nb (faixa de 0,3 T – 2,9 T).



Fonte: Autoria própria.

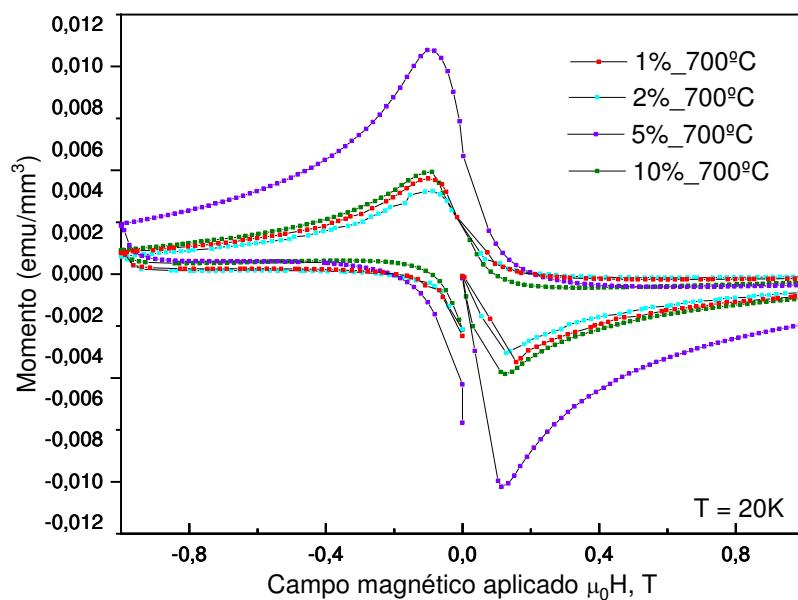
Na Figura 52, é possível notar o comportamento da resposta magnética das amostras em 5K, onde a supercondutividade do Nb é predominante sobre a do MgB_2 . De acordo com

Bahte, Herrman e Schmuser (1998), o campo crítico superior, H_{c2} , do Nb puro em 4,2 K é de 270 mT. Logo, é possível aproximar o gráfico da Figura 52 para valores acima do H_{c2} do Nb, onde essa fase deixa de ser supercondutora, e analisar apenas a influência da fase do MgB₂ na resposta magnética, como se pode ver na Figura 53.

É possível notar, na Figura 53, a diferença de intensidade do momento magnético entre as amostras de MgB₂ com as diferentes adições de VB₂, no qual a que apresenta a maior resposta magnética é a amostra de MgB₂ + 5% VB₂. Dessa forma, pode-se concluir que, como o ΔM para essa amostra é maior, a densidade de corrente crítica para essa amostra também é maior.

Quando é feita a análise do comportamento do momento magnético em função do campo aplicado para as amostras em 20K, apenas a supercondutividade do MgB₂ está presente, apesar disso, como a fração supercondutora do MgB₂ é pequena, como visto na Tabela 14, o comportamento dos materiais na fase normal influencia a resposta magnética da amostra, fazendo com que o comportamento dessas curvas não seja espelhado entre os laços positivos e negativos, como mostra a Figura 13. Na Figura 54, é possível observar tal comportamento.

Figura 54 - Momento magnético em função do campo magnético aplicado medidos em 5K.



Fonte: Autoria própria.

Como o comportamento das amostras em 20 K não é espelhado para os laços positivos e negativos de resposta magnética, encontrar o ΔM para determinar a densidade de corrente nas equações 9 e 10 não se torna possível. Dessa forma, pode-se fazer uma análise

da intensidade da resposta magnética na Figura 54 para concluir que aquela que maior apresenta densidade de corrente é a de $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$, por apresentar maior resposta magnética, ou seja, maior ΔM .

Além disso, devido à impossibilidade de se extrair o H_{c2} do MgB_2 das figuras 46, 47, 48 e 49, por causa da baixa fração supercondutora do material, a equação 14 foi utilizada para o cálculo do comprimento de coerência. Dessa forma, os valores de H_{irr} e do comprimento de coerência para cada amostra e temperatura são mostrados na Tabela 15. É possível notar maiores valores de H_{irr} na temperatura de 5 K em relação a 20 K, como era de se esperar. O campo magnético irreversível em 20K varia de 5,92 T a 8,45 T, enquanto para 5 K, o campo irreversível se mantém praticamente constante em torno 9 T para todas as amostras. Já o comprimento de coerência das amostras possui valores variando de 6,24 nm a 7,31 nm em 20 K e valores muito parecidos em 5 K, de 6,05 nm a 6,08 nm.

Tabela 15 - H_{irr} e comprimento de coerência de cada amostra.

Amostras	$H_{\text{irr}} (5\text{K})$ (T)	$H_{\text{irr}} (20\text{K})$ (T)	$\xi(5\text{K})$ (nm)	$\xi(20\text{K})$ (nm)
$\text{MgB}_2 + 1\% \text{ VB}_2$	9,00	6,16	6,05	7,31
$\text{MgB}_2 + 2\% \text{ VB}_2$	9,00	5,92	6,05	7,46
$\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}$	9,00	6,55	6,05	7,09
$\text{MgB}_2 + 10\% \text{ VB}_2$	8,89	8,45	6,08	6,24

Fonte: Autoria Própria

Além disso, é possível comparar o comprimento de coerência das amostras com o tamanho do cristalito de VB_2 , considerando que, caso o tamanho dos cristalitos de VB_2 sejam do tamanho dos comprimentos de coerência, eles podem ser considerados bons centros de aprisionamento de fluxo (RAFIEAZAD; BALCI; ACAR; SOMER, 2017). Entretanto, quando comparado o tamanho dos cristalitos das amostras tratadas em 700°C/1h da Tabela 11, pode-se observar uma diferença de aproximadamente 10x com o comprimento de coerência da Tabela 15.

CONCLUSÃO

Pode-se concluir do presente trabalho a importância das diferentes técnicas de caracterização de amostras supercondutoras, pois é a partir dos resultados das mais diferentes abordagens que, quando convergentes, é possível chegar a conclusões verossímeis. No presente trabalho, pode-se observar como os resultados dos diferentes experimentos se conectavam entre si.

Nas análises micrográficas foi possível perceber o aumento da concentração de VB_2 conforme a adição de VB_2 nas amostras de MgB_2 também aumentava. Isso também foi comprovado pelos picos de intensidade apresentados nos difratogramas.

Outra conclusão foi a de que não houve a dopagem do VB_2 sobre o MgB_2 . Na análise cristalográfica, os tamanhos de grãos do MgB_2 se mantiveram praticamente constantes, ao mesmo tempo em que os picos dos planos cristalográficos não apresentaram deslocamento angular e os parâmetros de redes não apresentaram grandes variações, resultados que mostram como a sua estrutura cristalina não foi alterada. Isso é de grande importância do presente trabalho, pois a função do VB_2 foi a de ser apenas um defeito estrutural na matriz de MgB_2 , servindo apenas como centro de aprisionamento de fluxo.

Na análise das propriedades supercondutoras das amostras, mesmo com a fração supercondutora baixa e a influência do Nb nos resultados, foi possível estimar as intensidades de densidade de corrente por meio da resposta magnética dos materiais. Logo, a amostra de $\text{MgB}_2 + 5\% \text{ VB}_2$ apresentou a melhor performance em relação ao objetivo do trabalho de aumentar a densidade de corrente das fitas supercondutoras. Outro fator relevante nessa análise foi o baixo grau de homogeneidade da fase supercondutora formada nas amostras, como é possível ver no gráfico de magnetização pela temperatura e, também, é comprovado pelas imagens em MEV.

Esse trabalho se apresenta de fundamental importância para o entendimento do comportamento das propriedades supercondutoras do MgB_2 com a influência da adição do VB_2 , além de permitir mostrar um melhor caminho para a otimização da densidade de corrente crítica, como mostra a adição de 5% at. de VB_2 . Além disso, o estudo apresentado nesse trabalho abre grandes possibilidades na implementação de outros centros de aprisionamento de fluxo e estudo de suas propriedades, sempre em busca dos melhores materiais para aplicações tecnológicas de fios e fitas supercondutoras.

REFERÊNCIAS

- BAHTE, M.; HERRMANN, F.; SCHMUSER, P.. **Magnetization and Susceptibility Measurements on Niobium samples for cavity production.** Particle Accelerators, Hamburg, v. 60, p. 121-133, jan. 1998.
- BEAN, C. P.. **Magnetization of hard superconductors.** Physical Review Letters, New York, v. 8, n. 6, p. 250-253, 15 mar. 1962.
- BEDNORZ, J. Georg; MULLER, K. Alex. **Perovskite-type oxides - The new approach to high-T_c superconductivity.** Reviews Of Modern Physics, Rüschlikon, v. 60, n. 3, p. 585-600, jul. 1988.
- BRANÍCIO, Paulo S. **Introdução à Supercondutividade, Suas Aplicações e a Mini-Revolução Provocada Pela Redescoberta do MgB₂: Uma Abordagem Didática.** Revista Brasileira de Ensino de Física, São Carlos, v. 23, n. 4, p.381-390, dez.
- CANFIELD, P.C.; BUD'KO, S.L.; FINNEMORE, D.K.. **An overview of the basic physical properties of MgB₂.** Physica C: Superconductivity, Ames, v. 385, n. 1-2, p. 1-7, mar. 2003. Elsevier BV.
- CANFIELD, Paul C.; CRABTREE, George W. **Magnesium Diboride: Better Late than Never.** Physics today, Ames, v. 56, n. 3, p. 34-40, 1 mar. 2003.
- CAVA, Robert J. **Genie in a bottle.** Nature, v. 410, p. 23-24, 1 mar. 2001.
- CORPORATION, H. H.-T. Hitachi TM3000. 2010. Acessado em 04 de dez de 2021. Disponível em: www.hitachi-hightech.com/global/about/news/2010/nr20100129.html.
- COSTA, Marconi B.s.; PAVÃO, Antonio C.. **Supercondutividade: um século de desafios e superação.** Revista Brasileira de Ensino de Física, Recife, v. 34, n. 2, jan. 2012.
- DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - Aplicações e preparação de amostras.** Porto Alegre: Edipucrs, 2007.
- FELNER, Israel. **Search for New High-T_c Superconductors at Elevated Temperatures.** Journal of Superconductivity and Novel Magnetism, 25 out. 2011.
- FUCHS, G. *et al.* **Upper critical field and irreversibility line in superconducting MgB₂.** Solid State Communications, Dresden, v. 118, p. 497-501, abr. 2001.
- FLÜKIGER, R. *et al.* **Superconducting properties of MgB₂ tapes and wires.** Physica C, Genève, v. 385, n. 1-2, p. 286-305, 2003.
- H., Vincent *et al.* **Crystal Structure Transformations of a Magnetoresistive La_{0.8}MnO_{3-d} Thin Film.** Journal Of Solid State Chemistry, v. 164, n. 2, p. 177-187, 2002.

L.N., Kugai. **Chemical stability of borides of transition metals of groups IV - VI in alkaline solutions.** Inorg. Mater., v. 4, p. 669-670, jan. 1972.

MA, Yanwei; KUMAKURA, H; A MATSUMOTO; HATAKEYAMA, H; TOGANO, K. **Improvement of critical current density in Fe-sheathed MgB₂ tapes by ZrSi₂, ZrB₂ and WSi₂ doping.** Institute Of Physics Publishing, Tsukuba, v. 16, p. 852-856, jul. 2003.

MANNHEIMER, Walter A.. **Microscopia dos Materiais:** uma introdução. Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2002. 221 p.

MOTTA, Maycon. **Inomogeneidades estruturais em amostras nanoscópicas de supercondutores de alta temperatura crítica.** 2009. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2009.

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

OSTERMANN, Fernanda et al. **SUPERCONDUTIVIDADE: Uma proposta de inserção no ensino médio.** Porto Alegre, 1998. 73 p.

PINHO, Ricardo José da Cruz Alves de. **Propriedades do supercondutor cerâmico diboreto de magnésio - MgB₂.** 2007. 178 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física Aplicada, Universidade de Aveiro, Portugal, 2007.

POOLE JUNIOR, Charles P.; FARACH, Horacio A.; CRESWICK, Richard J.; PROZOROV, Ruslan. **Superconductivity.** Columbia, South Carolina: Elsevier, 2007.

RAFIEAZAD, Mehran; BALCI, Özge; ACAR, Selçuk; SOMER, Mehmet. **Review on magnesium diboride (MgB₂) as excellent superconductor: effects of the production techniques on the superconducting properties.** Boron. Instabul, p. 87-96. 29 set. 2017.

RIBEIRO, Eduardo Parente. **Tomografia de susceptibilidade magnética com magnetômetro supercondutor SQUID.** 1996. 114 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

RODRIGUES JUNIOR, Durval *et al.* **Flux Pinning Optimization of MgB₂ Bulk Samples Prepared Using High-Energy Ball Milling and Addition of TaB₂.** IEEE Transactions On Applied Superconductivity, v. 19, n. 3, p. 2797-2801, jun. 2009.

ROSA, Diego Saldanha da. **Estudo da resposta magnética de materiais supercondutores por meio de medidas de susceptibilidade.** 2010. 32 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Física, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2010.

SANTOS, Felipe Antunes. **Verificação da eficiência de moagem de alta energia na incorporação do dopante ZrB₂ na fase MgB₂.** 2008. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena, 2008.

SASS, Felipe. **MANCAIS MAGNÉTICOS SUPERCONDUTORES UTILIZANDO FITAS DE SEGUNDA GERAÇÃO**. 2011. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

SATO, M.; ISHII, Y.. **Simple and approximate expressions of demagnetizing factors of uniformly magnetized rectangular rod and cylinder**. Journal Of Applied Physics, v. 66, n. 2, p. 983-985, 15 jul. 1989.

SERWAY, Raymond A. **FÍSICA 4 para Cientistas e Engenheiros**. 3. ed. Rio de Janeiro: Ltc - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1992.

SHEKHAR, C. et al. **On the synthesis and characterization of La doped MgB₂ superconductor**. Cryst. Res. Technol., v. 39, n. 8, p. 718-725, jul. 2004.

SILVA, Lucas B. S. da et al. **MgB₂ Superconductors With Addition of Other Diborides and SiC**. IEEE Transactions On Applied Superconductivity, v. 21, n. 3, p. 2639-2642, mai 2011.

SILVA, Lucas Barboza Sarno da. **Otimização das propriedades de transporte em supercondutores de MgB₂ com a adição de compostos de estrutura cristalina tipo AlB₂ e fontes distintas de carbono**. 2013. 218 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, Lorena, 2013.

SILVA, Simone Aparecida da. **Processamento e caracterização de amostras supercondutoras utilizando o concentrado de Xenotima**. 2007. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2007.

TSIRELSON, V. et al. **Features of the electron density in magnesium diboride: reconstruction from x-ray diffraction data and comparison with TB-LMTO and FPLD calculations**. Acta Crystallographica Section B Structural Science, v. 59, n. 5, p. 575-583, 25 set. 2003.

WILLIAMS, A.; KWEI, G. H.; DREELE, R. B. VON; LARSON, A. C.; RAISTRICK, I. D.; BISH, D. L. **Joint X-ray and neutron refinement of the structure of superconducting YBa₂Cu₃O_{7-x}: precision structure, anisotropic thermal parameters, strain and cation disorder**. PRBMD, ISSN: 0163-1829, v. 37, p. 7960-7962, 1988.

ZHANG, Xianping et al. **Improved critical current densities in MgB₂ tapes with ZrB₂ doping**. Applied Physics Letters, v. 89, n. 13, p. 132510, 25 set. 2006.