ESTUDO DAS PROPRIEDADES FÍSICA DE SISTEMAS SUPERCONDUTORES COM BASE EM $Ni_{1-x}Fe_xTe_2$.

Mariana Braga Marciniak (PIBIC/Fundação Araucária/UEPG), Alcione Roberto Jurelo (Orientador)

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Física, Av. Gen. Carlos Cavalcanti 4748, 84.030-000, Ponta Grossa, Paraná, Brasil.

Área: Física; Subárea: Física da Matéria Condensada – Supercondutividade.

Palavras-chave: $NiTe_2$; Supercondutor; Síntese; Análise estrutural.

Resumo

Neste trabalho foi estudado a microestrutura de amostras com base em $NiTe_2$ produzidas com diferentes concentrações de Te e gradiente térmico. Grandes cristais foram obtidos através do método conhecido como auto fluxo. Utilizando microscopia eletrônica com micro análise e difração de raios x, duas fases foram identificadas dentro do sistema Ni-Te. Para a amostra sem excesso de telúrio, o composto possui uma estrutura com parâmetros de rede iguais a $a = b = 3.8581(2)$ Å e $c = 5.2644(3)$ Å. Através da microscopia eletrônica e raios-x, verificou-se que o volume da fase de $NiTe_2$ preparado sem gradiente térmico e excesso de Te aumentou em relação ao obtido empregando outros métodos.

Introdução

Uma grande parte dos elementos químicos conhecidos como metais de transição reagem com átomos calcogênicos para dar os dicalcogênicos MX_2 (X = S, Se, Te), mas pouco é conhecido sobre os teluretos. Alguns deles apresentam estruturas em camadas (2D) simples e similares, que permite a compreensão das interações cátion/ânion. Em particular, no grupo do Ni, diteluretos como $NiTe_2$, têm atraído muita atenção devido a suas propriedades eletrônicas, estruturais peculiares e também devido à possibilidade de aplicações tecnológicas em vários campos [1]. A estrutura cristalina dos diteluretos é do tipo CdI2 (grupo espacial *P - 3m1*) [2,3]. Os átomos metálicos são coordenados octaedricamente com seis átomos calcogênicos e cada camada do cristal é composta por uma matriz bidimensional, intercalados entre duas camadas semelhantes de átomos calcogênicos [3].

Materiais e Métodos

Foram preparadas três amostras (amostras I, II e III) de $NiTe_2$, usando o método de reação de estado sólido e auto fluxo. As amostras com excesso de Te foram obtidas pelo método de auto fluxo de Te.

Amostra I foi preparada usando excesso de Te. Para tal, foram utilizados pós de Ni e Te de alta pureza, onde foram misturados nas quantidades adequadas (composição de 30 % de peso de Ni + 70 % de peso Te) e maceradas durante uma hora. Depois disso, foram selados aplicando uma pressão de cerca de 600 MPa e então aquecidos em um tubo de quartzo evacuado e selado. O tubo foi aquecido a 900 ^{0}C em uma hora e a temperatura foi abaixada 2-3 ^{0}C/h até 600 ^{0}C. Depois disto, a temperatura caiu a ambiente naturalmente.

Uma segunda amostra foi preparada exatamente nas mesmas proporções e condições térmicas que a primeira, mas sem excesso de Te (amostra II). Depois de

misturado em quantidades adequadas ($NiTe_2$) e maceradas durante uma hora, os pós passaram pelos mesmo processo que a amostra anterior, como foi dito.

Uma terceira amostra, (amostra III) foi preparada com excesso de Te e sob um gradiente térmico aproximado de 60 ^{0}C. Usando Ni e Te de alta pureza, com composição de 30% de peso em Ni + 70% de peso de Te, o composto foi macerado por uma hora. Depois, o pó foi prensado em uma pressão de 600 MPa. Então, em um tubo de quartzo evacuado e selado, a amostra foi aquecida até 900 ^{0}C durante uma hora e, em seguida, a temperatura foi abaixada 2-3 ^{0}C/h até 600 ^{0}C e após baixada até a temperatura ambiente de forma natural.

Resultados e Discussão

A Figura 1(a)-(c) exibe o padrão de difração de raios X em temperatura ambiente das três amostras preparadas através de diferentes rotas térmicas. Os picos indexados confirmam que o material sintetizado foi altamente cristalino e indica que a fase $NiTe_2$ exibe uma estrutura cristalina trigonal. Os símbolos acima dos picos de difração representam as fases identificadas.

A Figura 1(a) mostra o padrão XRD para a amostra II. Para identificar possíveis distorções estruturais ou impurezas, realizamos o refinamento dos dados, bem como o uso do cartão JCPDS padrão (figura (a)). A fase principal $NiTe_2$ foi identificada (cerca de 69 % em volume), bem como NiO (25 %), Ni (6 %) e Te (0 %). Os parâmetros de rede obtidos para a fase principal usando o refinamento Rietveld foram $a = b = 3.8581$ (2) Å, $c = 5.2644$ (3) Å e $V = 67.864$ (8) Å^3, com os números entre parênteses indicando o desvio padrão.

A Figura 1(b) exibe os resultados da amostra I, preparadas com excesso de Te. A fase $NiTe_2$ estava presente, mas em menor volume (cerca de 20 %). O excesso de Te foi mais evidente (46 %) em comparação com a amostra mostrada na Figura 1(a). Além disso, as fases de NiO (27 %) e Ni (6 %) estavam presentes. Os parâmetros de rede para a amostra foram obtidos usando o refinamento $a = b =$ 3.8547 (3) Å, $c = 5.2595$ (4) Å e $V = 67.68$ (1) Å3. Na Figura 1(c), além do excesso de Te, a amostra também foi submetida ao gradiente térmico (cerca de 60 ^{0}C). O padrão foi dominado pela fase Te com uma pequena quantidade de fase $NiTe_2$.

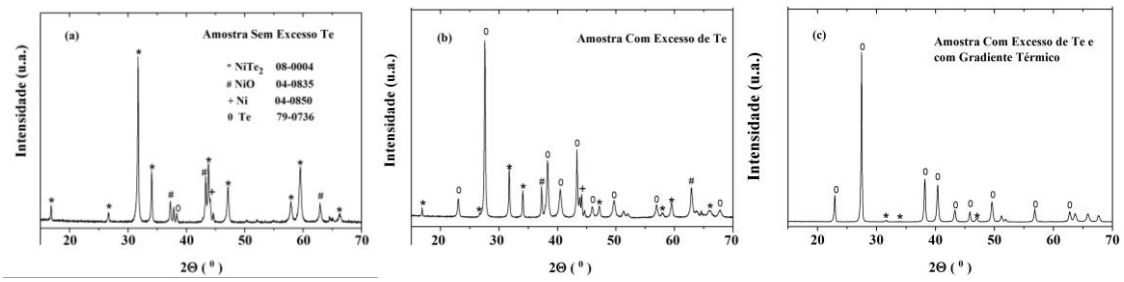


Figura 1: Difração de raios-X do $NiTe_2$ preparado em diferentes rotas térmicas: (a) amostra II, (b) amostra I e (c) amostra III.

A Figura 2(a)-(c) mostra o tamanho e a morfologia dos grãos da amostra II policristalina de $NiTe_2$, revelado pelo microscópio eletrônico de varredura. A partir das imagens, podemos observar uma estrutura granular da amostra, bem como a presença de duas fases (regiões marcadas A e B na figura (b)), mostrando que a amostra não é homogênea em escala microscópica. O mesmo padrão foi observado em toda a amostra. As Figuras 2(b)-(c) mostram mais claramente, em maior ampliação, as duas regiões presentes na amostra. Na região A, a estrutura em

camadas dos grãos é mostrada com mais detalhes na Figura 2(c). Além disso, na região A, os grãos foram aproximadamente superiores em tamanho a 10 μm na orientação planar e 100-500 nm (observados nas bordas lamelares), enquanto na região B foram observados grãos inferiores a 500 nm.

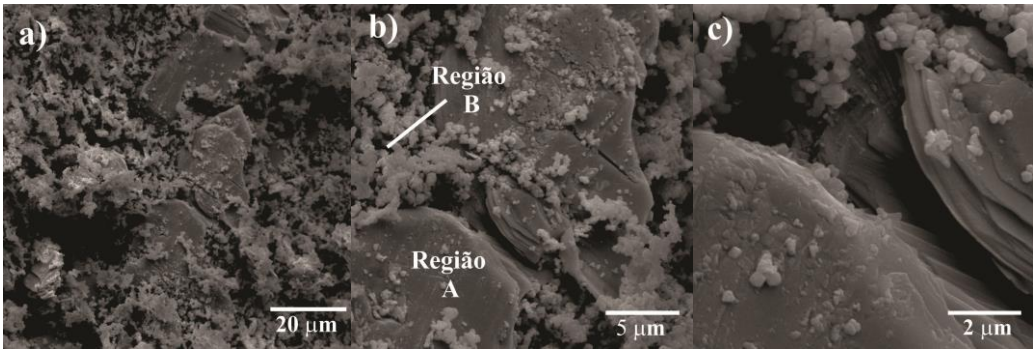


Figura 2: Microscopia eletrônica de amostras policristalinas preparadas sem excesso de Te.

Considerando as diferentes fases observadas a partir de raios-X e SEM, decidimos analisar a composição química usando micro análise (EDS). A composição local das duas regiões A e B foi determinada usando EDS em diferentes posições na superfície da amostra e dentro de um único grão. Para a região A, as medidas foram realizadas com áreas de 4x4 μm^2. A Tabela I mostra as composições medidas nas regiões A e B. Os resultados mostraram que houve variação na composição química entre as regiões A e B. A região B foi mais rica em Ni e mais pobre em Te do que na região A. A concentração esperada para $NiTe_2$ é de 19 % para Ni e 81% para Te. Portanto, a região A, é considerada como a mais provável para a fase $NiTe_2$, apresentando maior valor de Ni e menor valor de Te do que o esperado. Ou seja, a fase $NiTe_2$ presente nesta amostra foi mais rica em Ni. Estes resultados estão de acordo com os de XRD da Figura 1(a).

Tabela I: Composição química local da amostra de $NiTe_2$, conforme determinado por EDS, em diferentes regiões. As amostras foram preparadas sem excesso de Te (amostra II) e com excesso de Te (amostra I). Os valores em cada região são dados em (%) e os números entre parênteses indicam o desvio padrão.

Com Excesso de Te (Amostra I)		
	Região A	**Região B**
Ni	34(2)	71(1)
Te	66(1)	29(2)
Sem Excesso de Te (Amostra II)		
	Região A	**Região B**
Ni	31(1)	71(2)
Te	69(2)	29(1)

Figuras 3(a)-(c) mostram a microestrutura da amostra III. Podemos observar que a amostra não é homogênea em escala microscópica e não é possível notar uma alteração significativa em relação aos resultados anteriores mostrados na Fig. 2. Além disso, neste caso, houve duas fases distintas, rotuladas de novo como região A e região B. Para esta amostra, os grãos presentes foram visivelmente maiores. Na região A, eles estavam acima dos 20 μm (na orientação planar),

enquanto na região B, cerca de 2 μm. A figura (c) mostra mais claramente, em maior ampliação, a região B presente na amostra. Os elementos químicos identificados a partir do EDS para as regiões A e B da amostra preparada com excesso de Te podem ser observados na Tabela I. A composição atômica média para Ni e Te foi de 34,1 e 65,9 % para a região A, respectivamente, e 71,1 e 28,9 % para a região B. Nossa análise mostrou novamente que a composição da fase $NiTe_2$ (região A), mesmo tendo em conta os erros associados com esta técnica, foi diferente da concentração esperada, sendo 19 % para Ni e 81% para Te. Também, a fase $NiTe_2$ também foi mais rica em Ni e mais pobre em Te do que o esperado. Em relação à região B, foi inesperado encontrar uma fase secundária, rica em níquel em vez de telúrio. Por algum motivo, o telúrio obstruiu a formação da fase $NiTe_2$ e, como resultado, o níquel foi deixado nos limites dos grãos. Estes resultados estão em acordo com os de XRD da Figura 1(b).

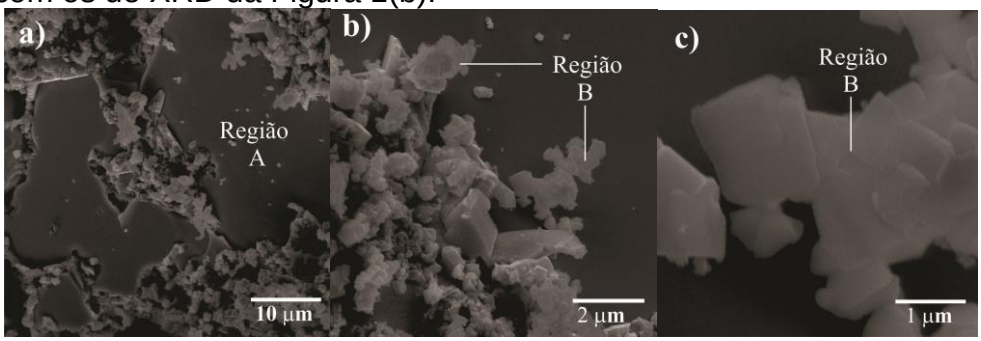


Figura 3: Imagem de microscopia eletrônica de uma amostra policristalina de $NiTe_2$ preparada com excesso de Te.

Conclusões

Amostras policristalinas com base em $NiTe_2$ foram preparadas a partir de rotas térmicas diferentes. Investigações detalhadas usando difração de raios x e microscopia eletrônica com micro análise foram realizadas na microestrutura das mesmas. Foi investigado o efeito da estequiometria do Te e do gradiente térmico na microestrutura. Resultados de micro análise permitiram a identificação de duas fases dentro do sistema Ni-Te, com composição química média de $NiTe_2$ e outro rico em Ni. O $NiTe_2$ foi caracterizado como tendo estrutura de tipo CdI2 com parâmetros de rede $a = b = 3.8581(2)$ Å e $c = 5.2644(3)$ Å. Verificou-se também que o volume da fase $NiTe_2$ aumentou para a amostra preparada sem gradiente térmico e excesso de Te. Desta forma, é claro que o excesso de Te não é necessário para a formação da fase $NiTe_2$.

Agradecimentos

Autores agradecem ao C-LABMU/UEPG pelas facilidades na caracterização das amostras. Esse trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq contrato n^0 472.746/2013-8.

Referências

1] J. Guo, Y. Shi, Y. Chu, T. Ma, Chem. Commun. 49 (2013) 10157.

[2] S. Furuseth, K. Selte, A. Kjekshus, Acta Chem. Scand. 19 (1965) 257.

[3] J. A. Wilson, A. D. Yoffe, Adv. Phys. 18 (1969) 193.