



**Ricardo José da
Cruz Alves de Pinho**

**Propriedades do supercondutor cerâmico diboreto
de magnésio- MgB_2**



**Ricardo José da
Cruz Alves de Pinho**

**Propriedades do supercondutor cerâmico diboreto
de magnésio-MgB₂**

dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada, realizada sob a orientação científica do Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral, Professor Associado com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e da Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Apoio financeiro do POCTI no âmbito
do III Quadro Comunitário de Apoio.
Projecto POCTI/CTM/39340/2001

Apoio financeiro da FCT e do FSE no
âmbito do III Quadro Comunitário de
Apoio.

Dedico este trabalho aos meus pais.

o júri

presidente

Doutor João de Lemos Pinto

professor catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral

professor associado com agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Doutor João Pedro Esteves de Araújo

professor auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutora Florinda Mendes da Costa

professora auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Este trabalho insere-se no projecto “Boretos supercondutores: Propriedades e Processamento de Materiais”, desenvolvido numa colaboração entre a Universidade de Aveiro, a Associação para o Desenvolvimento da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e o Instituto Tecnológico e Nuclear, apoiado pela FCT (POCTI/CTM/39340/2001), a que quero agradecer. Estou grato aos meus orientadores, Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral e Doutora Florinda Mendes da Costa, pela confiança transmitida durante a realização deste trabalho. Agradeço também ao Doutor Armando Lourenço e ao Mário Reis, Jorge Monteiro, Fátima Carrasco e Daniel Marinha pela colaboração prestada.

palavras-chave

Supercondutor, propriedades eléctricas, propriedades magnéticas, diboreto de magnésio, corrente crítica

resumo

O presente trabalho é um estudo de algumas propriedades eléctricas e magnéticas fundamentais do composto supercondutor binário intermetálico diboreto de magnésio-MgB₂ produzido pelos métodos de prensagem isostática a quente-HIP de pó comercial de MgB₂ e sinterização reactiva de pós de Mg e B-SR. O estudo das propriedades eléctricas consistiu na medição da resistência em função da temperatura- R(T) e da tensão em função da corrente para várias temperaturas fixas-V(I) utilizando o método padrão dos quatro contactos que permitiram obter parâmetros como a temperatura crítica T_c, com valores típicos de ≈35-37K, e a largura de transição ΔT_c. A partir das medidas V(I) determinou-se a sua densidade de corrente crítica-J_c. O estudo das propriedades magnéticas consistiu na medida da magnetização (M) em função do campo (H) e da temperatura e da susceptibilidade magnética χ=M/H em função da temperatura-χ(T) após arrefecimento em campo nulo. Foram realizados ciclos de histerese na fase supercondutora (T≤35K).A J_c magnética foi determinada a partir do modelo do estado crítico.

Os valores de J_c típicos de transporte situam-se entre ≈7-15 A/cm² para T=13K e são muito inferiores aos valores de J_c(T) magnético, que variam entre ≈ 0.5 e 4x10⁶ A/cm² para T=10K. Os valores máximos obtidos de J_c(H) são de ≈10⁵-10⁶ A/cm². O comportamento quantitativo e qualitativo de J_c(T) e J_c(H) magnético bem como o dos parâmetros obtidos das medidas R(T) é semelhante ao reportado na literatura. Pelo contrário, os valores de J_c de transporte são cerca de 5-6 ordens de grandeza inferiores possivelmente devido à existência de “weak-links” nas fronteiras de grão.

Os resultados das medidas χ(T) indicam uma T_c≈37K, em acordo com as medidas de transporte, e que a maior parte do volume das amostras (≈90%) se encontra no estado supercondutor. Observou-se também que as propriedades magnéticas variam com as dimensões das amostras (descontando os efeitos da desmagnetização). Este comportamento é uma consequência da existência de supercorrentes de blindagem em diferentes escalas de comprimento devido à existência de vazios e regiões não supercondutoras no interior das amostras. Os valores do campo de irreversibilidade-H_{irr} a 20K variam entre ≈35 kOe e 55 kOe. Estes resultados são também semelhantes aos tipicamente reportados. Não foi possível tirar conclusões relativamente ao campo crítico superior H_{c2} devido às limitações no campo máximo alcançável nas medidas magnéticas.

Os dados experimentais sugerem que embora o cerne das amostras se encontre na sua maior parte no estado supercondutor a ligação entre os grãos é ainda deficiente.

keywords

Superconductor, electrical properties, magnetic properties, magnesium diboride, critical current

abstract

The present work focus on the electric and magnetic properties of the intermetallic binary superconducting compound magnesium diboride-MgB₂. produced by the methods of hot isostatic pressing-HIP of commercial MgB₂ powder and reactive sintering of Mg and B powders-SR. The study of the electric properties consisted on the measurement of the resistance as a function of temperature- R(T) and the voltage as a function of the current for some fixed temperatures- V(I) using the standard 4-point probe technique. From these measurements parameters like the critical temperature-T_c, with typical values between 35-37K, and the transition width-ΔT_c were obtained. From the V(I) measurements the critical current density-J_c was determined. The study of the magnetic properties consisted on the measurement of the magnetization (M) as a function of the magnetic field (H) and temperature and of the magnetic susceptibility $\chi=M/H$ as a function of temperature, after zero field cooling procedure. Hysteresis cycles were performed in the superconducting phase (T≤35K). The magnetic J_c was determined using a critical state model.

The transport J_c values obtained are ≈7-15 A/cm² for T=13K and the magnetic J_c values ≈ 0.5 a 4x10⁶ A/cm² for T=10K. The maximum J_c(H) values are ≈10⁵-10⁶ A/cm². The quantitative and qualitative behaviour of both J_c(T) and J_c(H) as well as the parameters obtained from the R(T) measurements are similar to the usually reported for HIPed samples. In contrast the transport J_c values are 5-6 orders of magnitude lower possibly because of the existence of weak-links on the grain boundaries.

The results of the $\chi(T)$ measurements indicated a T_c≈37K, in agreement with the transport measurements, and that most of the samples volume (≈90%) is in the superconducting state. It was observed that the magnetic properties depend on the sample dimensions (besides demagnetising effects). This behaviour is a consequence of magnetic screening in different length scales due to the existence of voids and non superconducting regions inside the samples. The H_{irr} values at 20K are between ≈35 kOe and 55 kOe. These results are also similar to the usually reported. No conclusions were reached regarding the upper critical field-H_{c2} due to limitations in the maximum applied field obtainable.

The experimental data indicate that most of the bulk of the samples becomes superconducting but the linking between the grains is still deficient.

Índice

Capítulo 1 - Introdução

1.1. A descoberta da supercondutividade no MgB ₂	2
1.2. MgB ₂ e os supercondutores metálicos tradicionais	3
1.3. MgB ₂ e os óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura	3
1.4. Aplicações do MgB ₂	4
1.5. O MgB ₂ e a economia de hidrogénio	5

Capítulo 2 - Propriedades estruturais e electrónicas

2.1 Estrutura cristalina	8
2.2 Estrutura electrónica	9
2.3 Supercondutividade com duplo hiato	11
2.4 Efeito isotópico	14

Capítulo 3 - Propriedades físicas

3.1. Propriedades do estado normal	18
3.1.1. Resistividade no estado normal	18
3.1.2. Efeito Hall	19
3.1.3. Propriedades magnéticas	19
3.2. Propriedades do estado supercondutor	20
3.2.1. Aspectos teóricos	20
3.2.1.1. Propriedades fundamentais	25
3.2.1.2. Propriedades de ancoragem de vórtices - influência nas medidas de transporte	27
3.2.1.3. Teoria BCS	28
3.2.1.4. Constante de acoplamento electrão-fonão	29
3.2.1.5. Efeito isotópico	30
3.2.1.6. Hiato supercondutor	32
3.2.1.7. Efeito túnel	33
3.2.1.8. Comprimento de coerência	34
3.2.1.9. Comprimento de penetração	35
3.2.1.10. Parâmetro de Ginzburg- Landau	36
3.2.1.11. Dependência J _c (T)	37
3.3. Propriedades físicas do MgB ₂	37
3.3.1. Densidade de corrente crítica - J _c	38
3.3.1.1. Alguns métodos utilizados para aumentar J _c (H) no MgB ₂	40
3.3.2. Campo crítico superior – H _{c2}	40
3.3.2.1. Anisotropia de H _{c2}	43
3.3.2.2. Aumento de H _{c2}	44
3.3.2.2.1. Aumento de H _{c2} e substituição química parcial	45
3.3.3. Campo crítico inferior- H _{c1}	45
3.3.3.1. Anisotropia do campo crítico inferior	47
3.3.4. Campo de irreversibilidade - H _{irr} (T)	49
3.3.5. Temperatura crítica- T _c	50
3.3.5.1. Aumento da temperatura crítica	51
3.3.5.2. Temperatura crítica e pressão	

Capítulo 4 - Produção de MgB₂

4.1. Introdução	56
4.2. Produção de cristais	56
4.2.1. Método de reacção sob alta pressão no sistema Mg-B-N	57
4.3. Produção de material policristalino	58
4.3.1. Reacção no estado sólido	58
4.3.2. Deformação a quente	59
4.3.3. Síntese e sinterização a elevadas pressões	60
4.3.4. Prensagem isostática a quente (HIP)	61
4.3.5. Difusão de magnésio	63
4.3.6. Formação mecânica de ligas / prensagem a quente	64
4.3.7. Infiltração de metal líquido	64
4.3.8. Nanodispersão de Mg numa matriz de MgB ₂	65
4.4. Produção de fios e fitas	65
4.4.1. Método de difusão de magnésio	66
4.4.2. Processo pó em tubo-PIT	67
4.4.3. PIT/HIP	68
4.5. Produção das amostras	69
4.5.1. Amostras HIPed	69
4.5.2. Sinterização reactiva de pós de Mg e B	73

Capítulo 5 – Estudo experimental das propriedades eléctricas

5.1. Introdução	76
5.2. Método experimental	77
5.2.1. Descrição geral das medidas eléctricas	77
5.2.1.1. Medidas R(T)	77
5.2.1.1.1. Resistividade em função da temperatura - $\rho(T)$	78
5.2.1.3. Medidas V(I)	78
5.2.2. Montagem experimental	79
5.2.2.1. Automatização das medidas	79
5.2.2.2. Regulação e medida da temperatura	79
5.2.2.3. Sistema criogénico	80
5.2.2.4. Contactos eléctricos	81
5.2.2.4.1. Obstáculos experimentais e método de colocação	82
5.3. Determinação resistiva da corrente crítica- I_c	83
5.3.1. Descrição geral	83
5.4. Incerteza experimental	85
5.4.1. Incerteza experimental na determinação da resistividade	85
5.4.2. Incerteza experimental na determinação da densidade de corrente crítica – J_c	87
5.4.3. Incerteza experimental na determinação da temperatura crítica	89
5.5. Resultados experimentais	90
5.5.1. Resistividade vs temperatura- $\rho(T)$	90
5.5.2. Resumo dos resultados experimentais $\rho(T)$	91
5.5.3. Tensão em função da corrente -V(I)	92
5.5.3.1. Gráficos V(I) e $J_c(T)$	92
5.5.3.2. Resumo das medidas V(I)	102
5.5.4. Discussão dos resultados	103
5.5.4.1. $\rho(T)$	103
5.5.4.1.1. Temperatura crítica - T_c	103
5.5.4.1.2. Largura de transição- ΔT_c	105
5.5.4.1.3. Resistividade no estado normal - $\rho(290K)$	106
5.5.4.1.4. Resistividade residual - $\rho(40K)$	108
5.5.4.1.5. Razão de resistividade residual – RRR	108
5.5.4.1.6. Resistividade vs temperatura- $\rho(T)$	109

5.5.4.2. V(I)	111
5.5.4.2.1. Comportamento característico das curvas V(I) nas amostras	111
5.5.4.2.2. Estrutura característica das curvas V(I) nas amostras	112
5.5.4.2.3. Curvas V(I) e propriedades de ancoragem de vórtices no MgB ₂	114
5.5.4.2.4. Valor-n e J _c	116
5.5.4.2.5. Valor-n e temperatura	118
5.5.4.2.6. J _c (T) de transporte	119
5.5.4.2.7. Possíveis causas dos reduzidos valores de J _c de transporte	121
5.5.4.2.8. Dependência J _c (T)	126

Capítulo 6 - Estudo experimental das propriedades magnéticas

6.1. Considerações teóricas	128
6.1.1. Susceptibilidade magnética em função da temperatura - $\chi(T)$	129
6.1.2. J _c magnético (H,T)	130
6.1.3. Efeito das dimensões das amostras em J _c (H)	131
6.1.4. Critérios para a determinação de H _{irr} e H _{c2}	131
6.2. Método experimental	133
6.3. Resultados experimentais	134
6.3.1. $\chi(T)$	134
6.3.1.1. Cálculo da fracção volúmica supercondutora	135
6.3.2. Ciclos de histerese	138
6.3.3. J _c (T)	139
6.3.4. J _c (H)	140
6.4. Discussão dos resultados	142
6.4.1. J _c (T)	142
6.4.2. J _c (H)	143
6.4.2.1. Efeito das dimensões das amostras em J _c (H)	147
6.4.3. H _{irr} (T)	148
6.4.4. H _{c2} (T) e diagrama de fases H(T)	150

Capítulo 7 – Considerações finais

7.1. Resumo e conclusões	154
7.2. Sugestões de trabalho futuro	155

Referências	158
--------------------	-----

Anexos

1- Gráficos $\rho(T)$	172
2- Correção dos valores da temperatura nas amostras MB1-3,6,10 e SR	177

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Introdução

Diboreto de magnésio - MgB_2

Em Janeiro de 2001, o grupo de Jun Akimitsu da Universidade Aoyama Gakuin no Japão [1] comunicou a descoberta de supercondutividade no composto binário intermetálico diboreto de magnésio MgB_2 . As medições de resistividade e magnetização indicaram uma temperatura crítica, T_c , de ~ 39 K, a mais elevada atingida por um supercondutor intermetálico. Até então os supercondutores intermetálicos com T_c mais elevada eram o Nb_3Ge com $T_c=23.2$ K e o $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ com $T_c=23$ K.

No entanto o MgB_2 não era de modo algum um novo composto pois era conhecido desde 1953 [2] e está disponível comercialmente em quantidades relativamente elevadas. A supercondutividade no MgB_2 poderia mesmo ter já sido descoberta na década de 50 a partir de medições do calor específico [3].

1.1. A descoberta da supercondutividade no MgB_2

Existem versões aparentemente contraditórias sobre a descoberta da supercondutividade no MgB_2 . De acordo com R.J.Cava [2], a supercondutividade no MgB_2 terá sido descoberta quando o grupo de Akimitsu tentava produzir um semicondutor com a química do CaB_6 . O grupo de Akimitsu tentou substituir o Ca por Mg, o elemento que se situa imediatamente acima na tabela periódica. Para produzir este composto um dos reagentes utilizados era o MgB_2 .

P.C.Canfield e G.W.Crabtree [3] referem que Akimitsu e o seu grupo da Universidade Aoyama Gakuin no Japão pesquisavam o diagrama de fases do sistema ternário titânio-boro-magnésio. De acordo com P.C.Canfield e G.W.Crabtree [3] esta pesquisa inseria-se na procura de compostos ricos em elementos leves como o Li, B, C e Mg que possibilitam elevadas frequências de vibração da rede e conseqüentemente, segundo a teoria BCS, elevadas temperaturas críticas. Akimitsu e o seu grupo encontraram um composto supercondutor mais simples constituído por elementos leves e com uma elevada temperatura crítica - o MgB_2 .

1.2. MgB₂ e os supercondutores metálicos tradicionais

As principais vantagens do MgB₂ relativamente aos supercondutores metálicos tradicionais são:

- Maior temperatura crítica. Praticamente o dobro da T_c do Nb₃Ge (T_c=23.2 K). A elevada T_c do MgB₂ permite a utilização de sistemas de refrigeração eléctricos [2] menos dispendiosos que os sistemas utilizados nos supercondutores metálicos tradicionais, que requerem hélio líquido.
- Baixo custo e abundância das matérias-primas: Mg e B.
- Menor densidade, ~ 2,6 g/cm³ [179].

1.3. MgB₂ e os óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura

Apesar da temperatura crítica do MgB₂ ser baixa quando comparada com a dos óxidos de cobre supercondutores (com um valor máximo de ~138 K para o composto Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba₂Ca₂Cu₃O_{8.33} à pressão ambiente [4] e ~160 K sob pressão [3]) o MgB₂ apresenta diversas vantagens comparativas:

- Baixo custo e abundância das matérias-primas: Mg e B.
- Maior simplicidade química e estrutural.
- Menos problemas de interface.
- Menor anisotropia.
- Maior comprimento de coerência ($\xi \sim 5$ nm) [5].
- As fronteiras granulares não actuam geralmente como “weak-links” e funcionam como eficazes centros de ancoragem de vórtices.
- Menor resistividade no estado normal [3].
- Menor densidade, ~ 2.6 g/cm³ [182].

Um dos principais obstáculos iniciais para a aplicação tecnológica do MgB_2 , especialmente na produção de condutores é o facto de o MgB_2 policristalino ser um material granular, poroso, frágil e quebradiço semelhante aos supercondutores cerâmicos de alta temperatura.

Por outro lado o MgB_2 puro possui relativamente poucos centros de ancoragem de vórtices intrínsecos e valores baixos de H_{c2} e H_{irr} [6], o que limita a performance do MgB_2 puro em campos magnéticos elevados.

Outro problema inicialmente levantado pelo MgB_2 é a dificuldade na sua produção pelos métodos convencionais pois o Mg é um elemento volátil e tanto o Mg como o B oxidam facilmente.

Estes problemas foram sendo satisfatoriamente resolvidos utilizando processos de produção que simultaneamente melhoram as propriedades supercondutoras (introduzindo centros de ancoragem de vórtices adicionais por exemplo) e as propriedades mecânicas do MgB_2 policristalino, como a prensagem isostática a quente (**HIPing**).

Actualmente já se produzem fios e solenóides de MgB_2 com performances comparáveis às dos supercondutores tradicionais. Em 2005 K.Tanaka *et al.* [7] construíram um solenóide supercondutor com potencial para ser aplicado nos aparelhos de imagiologia por ressonância magnética-IRM.

O baixo custo e a simplicidade do MgB_2 podem, a curto ou médio prazo, tornar os dispositivos supercondutores construídos com este material competitivos com os construídos usando os supercondutores tradicionais de baixas temperaturas como as ligas de Nb-Ti e o Nb_3Sn ou com os óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura como o Bi-2223.

1.4. Aplicações do MgB_2

O MgB_2 é um material promissor para aplicações tecnológicas tanto em grande escala (como fios condutores e solenóides) como em pequena escala (electrónica).

A capacidade de transporte de corrente dos fios e fitas de MgB_2 tem vindo a aumentar progressivamente. Os fios e fitas de MgB_2 têm um elevado potencial para aplicações em campos magnéticos com intensidades até alguns Tesla e temperaturas entre 4.2 K e 20 K [7]. K.Vigod *et al.* [179] sugerem que o MgB_2 é o material mais promissor para a próxima geração de solenóides de campo magnético elevado e que será um forte competidor com o NbTi e o Nb_3Sn . Actualmente o MgB_2 é especialmente adequado para aplicações entre 20-25K e campos entre 1-2T [179].

O MgB_2 é especialmente promissor na electrónica pois levanta menos dificuldades na preparação de junções de Josephson de boa qualidade do que os óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura [5].

O MgB_2 é vantajoso relativamente aos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura, no que diz respeito ao fabrico de junções de Josephson uma vez que [5]:

- Apresenta uma maior simplicidade química e estrutural
- Possui uma menor anisotropia
- Tem menos problemas de interface
- Apresenta um maior comprimento de coerência ($\xi \sim 5$ nm)

1.5. O MgB_2 e a economia de hidrogénio

O MgB_2 pode vir a desempenhar um papel importante na futura economia de hidrogénio. O conceito desenvolvido por cientistas norte-americanos de uma super rede eléctrica continental, que consiste na distribuição simultânea de electricidade sem perdas e de hidrogénio utilizando um “pipeline” supercondutor poderá vir a ser um dos aspectos da futura economia de hidrogénio [159], [160]. K.Cooper *et al.* [159] sugerem que o MgB_2 pode vir a tornar possível este conceito uma vez que, contrariamente aos supercondutores metálicos clássicos como o NbTi e o Nb_3Sn , que requerem a dispendiosa refrigeração utilizando hélio líquido, a temperatura de transição mais elevada do MgB_2 permite a utilização de hidrogénio líquido como refrigerante. Por outro lado, o baixo custo das matérias-primas e a maior simplicidade do MgB_2 tornam-no vantajoso relativamente aos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura para aplicações em larga escala.

CAPÍTULO 2

PROPIEDADES ESTRUCTURAIS E ELECTRÓNICAS

2.1. Estrutura cristalina do MgB_2

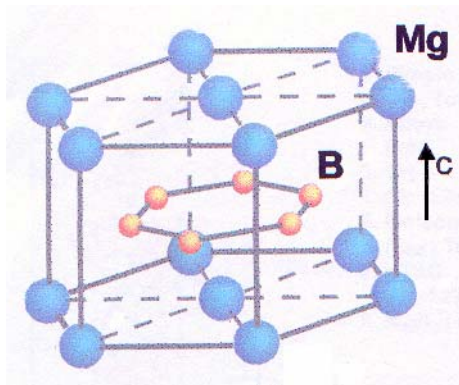


Figura 1: Estrutura cristalina do MgB_2 (adaptado de [8]).

O MgB_2 apresenta uma estrutura cristalina do tipo AlB_2 partilhada por um grande número de compostos [9]. Esta consiste em camadas do tipo “favo-de-colmeia” de átomos de boro, semelhantes às da grafite, situadas entre camadas hcp de átomos de magnésio [8]. Os átomos de magnésio estão localizados entre os planos dos átomos de B por cima dos centros dos hexágonos formados por estes [10].

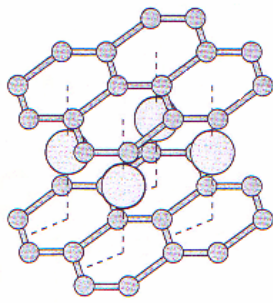


Figura 2: Estrutura cristalina do MgB_2 evidenciando a localização dos átomos de Mg [10].

Os parâmetros estruturais teóricos do MgB_2 são $\mathbf{a}=3.045$; $\mathbf{b}=3.480$ [9]; $\mathbf{c}\sim 3.5$ angstrom [11]. As ligações intra planares B-B são muito mais curtas que a distância inter planar: a distância inter planar é o dobro da distância intra planar das ligações B-B [11].

2.2. Estrutura electrónica

O MgB_2 possui três bandas ligantes σ e duas bandas π (ligante e anti-ligante) [12]. As bandas σ são originadas a partir das orbitais híbridas sp^2 , sp_xp_y , no plano dos átomos de B [12]. Os estados ligantes σ são responsáveis pelas fortes ligações covalentes σ intraplanares entre os átomos de boro [10]. Estas bandas têm um carácter essencialmente bidimensional.

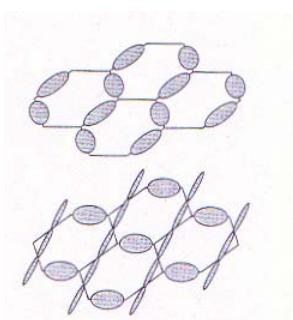


Figura 3: Estados ligantes σ originados a partir das orbitais p_x e p_y do boro [10].

As bandas π são formadas a partir das orbitais p_z deslocalizadas do boro [12].

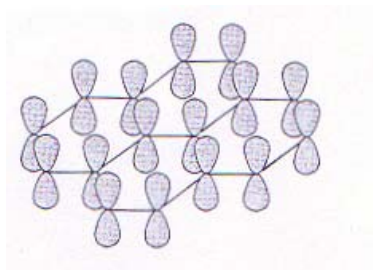


Figura 4: Um estado ligante π originado a partir das orbitais p_z do boro [10].

Estas bandas ligam camadas de átomos de boro adjacentes pelo que a sua densidade de carga estende-se tanto nas direcções paralelas como nas perpendiculares ao plano dos átomos de B dando origem a estados de condução tridimensionais [3].

Os átomos de Mg estão completamente ionizados fornecendo os seus electrões às bandas de condução associadas aos átomos de B [11]. Praticamente todo o excesso de carga proveniente do Mg fica confinado ao plano dos átomos de B provocando uma atracção de Coulomb entre as camadas de átomos de B e as camadas de átomos de Mg [13].

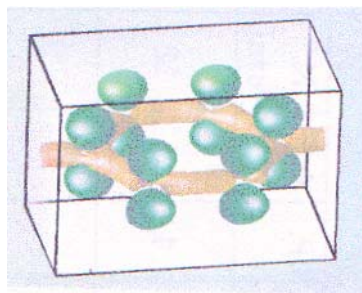


Figura 5: Contornos de densidades constantes de carga do MgB_2 . A zona a dourado está associada às bandas σ e os lobos verdes estão associados às bandas π [3].

A carga no plano dos átomos de B distribui-se essencialmente no eixo entre os átomos de B resultando daqui o carácter covalente das ligações B-B [13].

Uma das características únicas do MgB_2 reside no facto de as duas bandas σ associadas às fortes ligações covalentes entre os átomos de B estarem incompletamente preenchidas [12]. O potencial atractivo dos iões Mg^{2+} induz a transferência de cargas das bandas σ para as bandas π [14] originando lacunas no topo das bandas σ . Estas lacunas estão localizadas dentro das camadas de átomos de B, enquanto que os electrões e as lacunas das bandas π estão deslocalizados sobre todo o cristal [12].

Deste modo o MgB_2 apresenta estados de condução bidimensionais covalentes e estados de condução tridimensionais do tipo metálico [12].

As bandas σ , apesar de estarem semipreenchidas mantêm o seu carácter covalente, actuando como ligações covalentes condutoras - uma das peculiaridades do MgB_2 [12].

Os portadores de carga nas bandas σ ligantes e na banda π ligante são lacunas enquanto que na banda π anti-ligante são electrões [10].

2.3. Supercondutividade com duplo hiato

No MgB_2 o movimento dos átomos de B no plano vai alterar a sobreposição com as orbitais bidimensionais planares σ . Deste modo ocorre um acoplamento electrão-fonão intenso entre os electrões das bandas σ e os modos de fonão associados ao movimento dos átomos de B no plano. Os electrões das bandas σ estão fortemente acoplados aos modos de fonões ópticos de elevada energia (~ 70 meV) [15], E_{2g} , associados com o movimento dos átomos de B dentro do plano (ver figura 6).

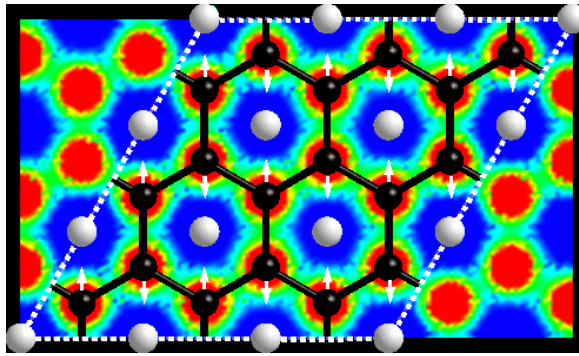


Figura 6: Modos de vibração E_{2g} (indicados pelas setas) no plano dos átomos de B e bandas σ (a verde) [16].

O acoplamento electrão-fonão é particularmente intenso para este modo de fonão [17]. Uma das causas da elevada temperatura crítica do MgB_2 [14] é o forte acoplamento das lacunas das bandas σ aos modos de vibração E_{2g} .

Deste modo o acoplamento electrão-fonão é mais intenso nas bandas bidimensionais σ que nas bandas tridimensionais π . A constante de acoplamento electrão-fonão nas bandas σ , λ_σ , é ~ 1 , [11] enquanto que nas bandas π , λ_π é de 0.44 [18].

Este facto dá origem à existência de dois hiatos supercondutores distintos associados às bandas σ e π .

O hiato com energia mais elevada, $\Delta_\sigma \sim 7.1$ meV (a 4.2 K) [18], em que o acoplamento electrão-fonão é mais intenso, está associado às bandas anisotrópicas σ quasi bidimensionais que ligam os átomos de boro. O outro hiato, com menor acoplamento electrão-fonão e portanto menor energia, $\Delta_\pi \sim 2.3$ meV (a 4.2 K) [18], está associado às bandas isotrópicas π tridimensionais que ligam camadas de boro adjacentes.

A superfície de Fermi do MgB_2 está representada no topo da figura 7. A zona central (azul e verde) constituída por redes tridimensionais tubulares está associada às bandas π . As secções cilíndricas nos cantos (vermelho e laranja) estão associadas às bandas σ [3].

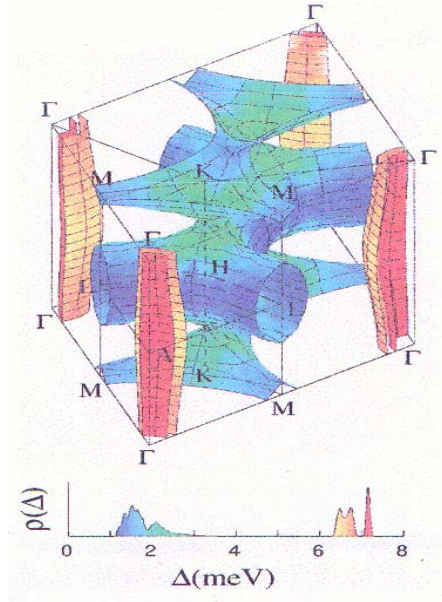


Figura 7: Em cima- Superfície de Fermi do MgB_2 Em baixo- Distribuição do hiato energético a 4K [10].

Os electrões das bandas σ e π não são independentes mas interagem, embora pouco intensamente [3]. Esta pequena interacção explica muitas das propriedades únicas do MgB_2 fazendo, por exemplo, com que ambas as bandas se tornem supercondutoras à mesma temperatura. Como se observa na figura 8 os dois hiatos diminuem com a temperatura desaparecendo numa temperatura de transição T_c comum [18].

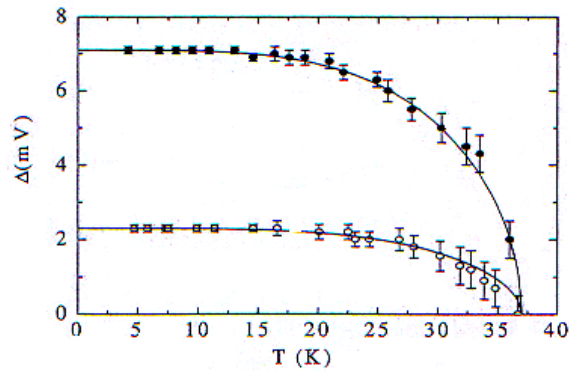


Figura 8: Hiatos supercondutores do MgB_2 em função da temperatura [18].

Uma interacção mais intensa entre os electrões das duas bandas diminuiria a distinção entre as bandas e os hiatos energéticos [3].

Vários tipos de experiências como as medições do calor específico, e.g. [19], a espectroscopia de fotoemissão, e.g. [20] ou a microscopia de efeito de túnel STM, e.g. [18], confirmam a existência de um duplo hiato supercondutor no MgB_2 .

F.Bouquet *et al.* [19] observaram que a variação da contribuição electrónica do calor específico do MgB_2 com a temperatura se desviava das previsões BCS. Em particular observaram uma proeminência a baixas temperaturas em campos magnéticos pouco intensos, indicada na seta da esquerda da figura 9. Os autores indicam que esta proeminência sugere a existência de um segundo hiato supercondutor com menor energia. Como se pode observar na figura 9 esta proeminência não é observada em campos magnéticos mais intensos.

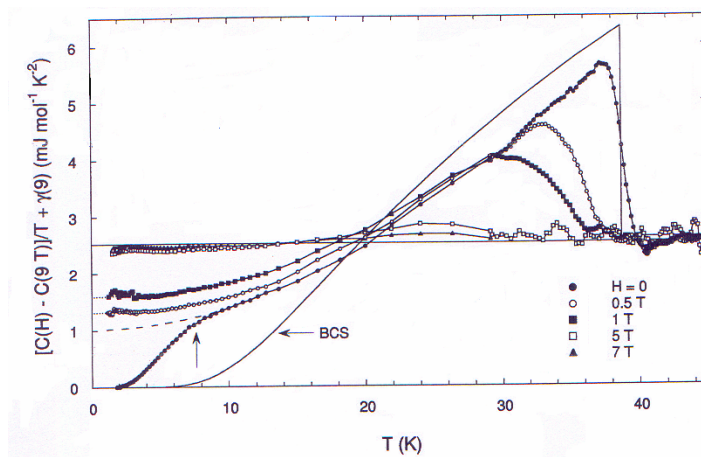


Figura 9: Contribuição electrónica do calor específico do MgB_2 em função da temperatura (adaptado de [19]).

M.Iavarone *et al.* [18] verificaram uma alteração do espectro de efeito túnel obtido por STM na fronteira entre dois grãos (1 e 2 da figura 10) com orientação cristalográfica diferente relativamente à direcção de tunelamento.

O espectro de efeito túnel do grão 2 mostra claramente a presença de dois picos, indicando a existência de dois hiatos supercondutores, sendo dominante o hiato de maior energia. Este espectro apresenta uma grande semelhança com o espectro típico obtido para filmes finos contendo grãos cristalinos com os eixos aleatoriamente orientados nas direcções cristalográficas a/b . Este facto indica que o efeito túnel na direcção a/b evidencia a contribuição das duas bandas σ e π . No espectro do grão 1 observa-se a presença dominante do hiato de menor energia sendo muito pequeno o contributo do hiato de maior energia. O espectro de efeito túnel do grão 1 é muito semelhante ao espectro típico obtido para filmes epitaxiais orientados na direcção c .

Este facto indica que no efeito túnel na direcção do eixo-c a contribuição das bandas tridimensionais π é dominante. Ver figura 10.

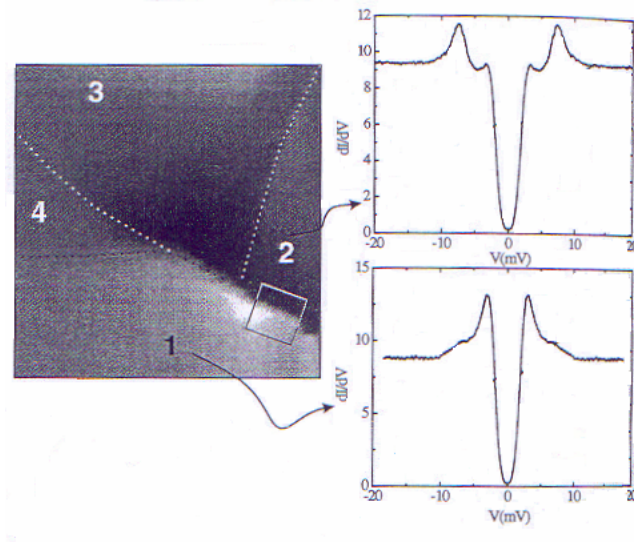


Figura 10: À esquerda- Imagem topográfica da superfície onde foi realizada a microscopia/espectroscopia por efeito túnel. À direita em cima: Espectro de efeito túnel do grão 2. À direita em baixo: Espectro de efeito túnel do grão 1. Adaptado de [18].

2.4. Efeito isotópico

Os estudos iniciais [16] do efeito isotópico do B na temperatura crítica indicaram que o MgB_2 é um supercondutor do tipo BCS com supercondutividade mediada por fonões.

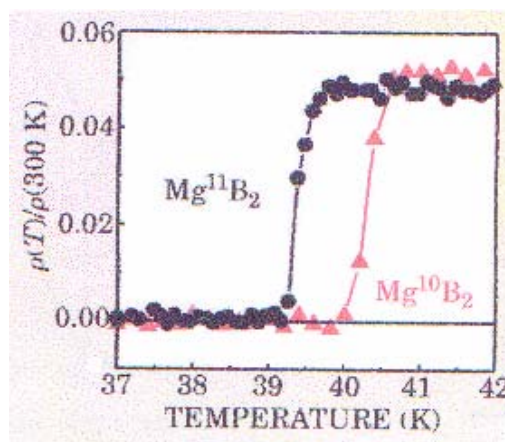


Figura 11: Resistividade normalizada em função da temperatura para o Mg^{11}B_2 e Mg^{10}B_2 [3].

Como se observa na figura 11 a substituição do ^{11}B por ^{10}B provoca um aumento de cerca de 1 K na temperatura crítica. Bud'ko *et al.* [21] mediram um coeficiente isotópico parcial do B, α_{B} , de ~ 0.26 .

Posteriormente Hinks *et al.* [22] observaram uma grande diferença nos efeitos da substituição isotópica do B e Mg, indicando um acoplamento electrão-fonão altamente selectivo. Hinks *et al.* [22] obtiveram um coeficiente isotópico parcial do Mg, α_{Mg} , de 0.02(1), um valor muito inferior ao coeficiente isotópico parcial obtido para o B, $\alpha_{\text{B}} = 0.30(1)$. Ver figura 12.

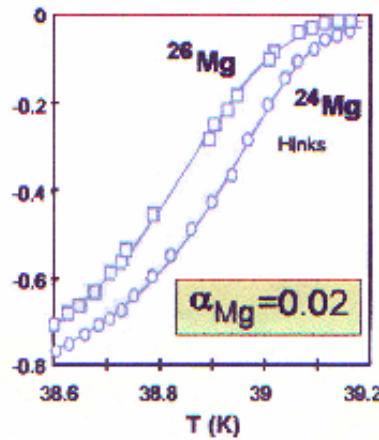


Figura 12: Efeito isotópico do magnésio. Adaptado de [8].

O coeficiente isotópico total, $\alpha_{\text{T}} = \alpha_{\text{B}} + \alpha_{\text{Mg}}$, obtido por Hinks *et al.* é portanto de 0.32. Este valor é significativamente inferior aos 0.5 previstos pela teoria BCS.

De acordo com Yildirim *et al.* [23] esta discrepância deve-se ao facto de os modos de fonão E_{2g} , que determinam a interacção electrão-fonão no MgB_2 , serem muito anarmónicos fazendo com que o acoplamento electrão-fonão seja não linear. Na aproximação harmónica admite-se que a resposta elástica de um cristal é uma função linear das forças [24] e consideram-se apenas os termos quadráticos na expansão da energia potencial em função dos deslocamentos interatómicos. Os termos superiores aos quadráticos são por isso designados termos anarmónicos [25]. Como se pode observar na figura 13 os modos de fonão E_{2g} apresentam um importante termo anarmónico (termo quártico) no potencial.

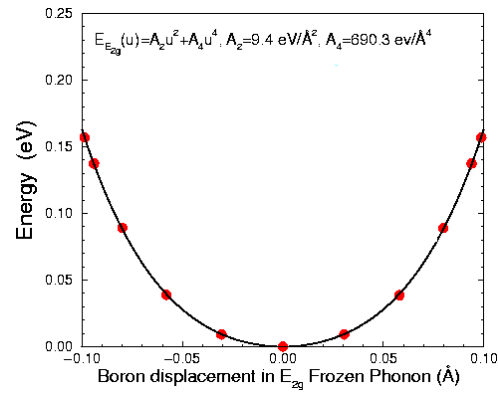


Figura 13: Curva da energia potencial em função do deslocamento dos átomos de B para o modo de fonão E_{2g} (adaptado de [16]).

De acordo com Yildirim et al. [23] esta elevada anharmonicidade faz com que as energias dos fonões não sejam, como na teoria harmónica BCS, proporcionais a $M^{-1/2}$, em que M é a massa isotópica, e portanto (ver introdução teórica) o coeficiente isotópico total α_t desvia-se do valor ideal BCS de 0.5.

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES FÍSICAS

3.1. Propriedades do estado normal

3.1.1. Resistividade no estado normal

Os valores da resistividade das amostras policristalinas dependem do método e das condições de produção. Os valores da resistividade no estado normal de amostras com temperaturas críticas próximas de 39 K variam entre $0.4 \mu\Omega\text{cm}$ e $\sim 10 \text{m}\Omega\text{cm}$ [26].

No entanto a resistividade à temperatura ambiente dos cristais de MgB_2 de elevada qualidade é bastante reduzida, cerca de $5\text{--}6 \mu\Omega\text{cm}$ [5]. Este valor é comparável ao do cobre $\rho(295\text{K}) = 1.70 \mu\Omega\text{cm}$ [24] e é significativamente inferior ao do supercondutor metálico Nb_3Sn de $\sim 80 \mu\Omega\text{cm}$.

Esta baixa resistividade à temperatura ambiente é o contrário do que seria de esperar para supercondutores metálicos. Nestes uma elevada temperatura crítica está associada a uma elevada resistividade à temperatura ambiente provocada pela elevada dispersão dos electrões em consequência da forte interacção electrão-fonão.

A explicação para esta característica inesperada do MgB_2 é uma consequência da existência de duas bandas distintas com diferentes intensidades de acoplamento electrão-fonão.

Y.Eltsev *et al.* [27], em medidas realizadas em cristais, verificaram que a resistividade no MgB_2 é anisotrópica tendo encontrado uma razão entre a resistividade à temperatura ambiente na direcção paralela a c e paralela a ab , ρ_c/ρ_{ab} , de ~ 3.5 . Por outro lado, como se pode observar na figura 14, a dependência de ρ_{ab} e ρ_c com a temperatura é muito semelhante tendo ambas um comportamento que indica como mecanismo determinante da resistividade o acoplamento electrão-fonão [27].

Este facto sugere que no estado normal a resistividade é essencialmente determinada pelas bandas π de carácter tridimensional, com menor acoplamento electrão-fonão.

Deste modo as bandas π , com acoplamento electrão-fonão menos intenso (e consequentemente menor dispersão electrão-fonão e menor resistividade dependente da temperatura), terão um papel dominante na resistividade a elevadas temperaturas enquanto que a supercondutividade se deverá essencialmente às bandas σ com maior acoplamento electrão-fonão [3].

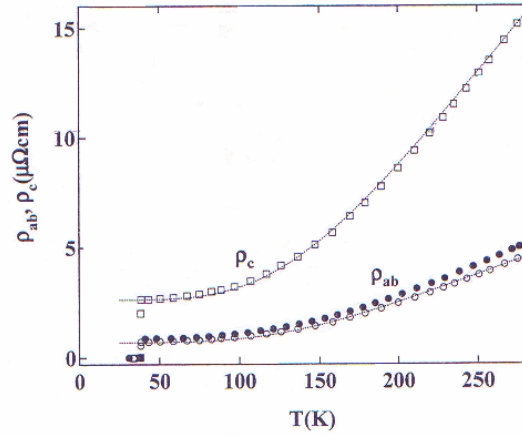


Figura 14: Dependência da resistividade com a temperatura em campo magnético nulo para correntes eléctricas aplicadas perpendicularmente, ρ_c , e paralelamente, ρ_{ab} , ao plano **ab** do cristal. As linhas a tracejado representam o comportamento esperado a partir de uma expressão de Bloch-Gruneisen para $\rho(T)$. Adaptado de [27].

3.1.2. Efeito Hall

O efeito Hall permite-nos obter informação acerca do sinal e da densidade dos portadores de carga num dado material.

No MgB_2 as medições realizadas em cristais por Y.Eltsev *et al.* [27] indicam um coeficiente de Hall negativo para campos magnéticos aplicados paralelamente ao plano **ab**, $H^{//ab}$, e um coeficiente de Hall positivo para campos aplicados perpendicularmente a este, $H^{//c}$.

Este facto indica que ambos os tipos de portadores de carga (electrões e lacunas) estão presentes. Este resultado está de acordo com os modelos teóricos da estrutura electrónica do MgB_2 , e.g.[11], que apontam no sentido da presença dos dois tipos de portadores no âmbito de uma supercondutividade multibandas no MgB_2 [27].

3.1.3. Propriedades magnéticas

O MgB_2 é paramagnético no estado normal com uma susceptibilidade magnética quase independente da temperatura. Este facto reflecte a predominância do comportamento paramagnético de Pauli.

O valor da susceptibilidade magnética do MgB_2 é de $\sim 16.2 \times 10^{-6}$ emu/mole [5].

3.2. Propriedades do estado supercondutor

3.2.1 Aspectos teóricos

Os materiais supercondutores transitam do estado normal para o estado supercondutor quando são arrefecidos abaixo de uma determinada temperatura característica: Temperatura de transição supercondutora ou temperatura crítica- T_c . Para temperaturas inferiores a T_c o material entra no estado supercondutor que é definido por duas propriedades essenciais:

- **Resistividade eléctrica nula** em corrente contínua. Este facto é comprovado pela possibilidade de fazer circular corrente eléctrica contínua sem qualquer atenuação mensurável- correntes persistentes.
- **Diamagnetismo perfeito:** Em 1933, W.Meissner e R.Ochsenfeld observaram que metais supercondutores (estanho e chumbo) arrefecidos até temperaturas inferiores a T_c sob um campo magnético aplicado pouco intenso expulsam o fluxo magnético do seu interior - Efeito Meissner. Deste modo estes metais supercondutores comportam-se como materiais diamagnéticos perfeitos, i.e., um campo magnético (abaixo de uma certa intensidade), não consegue penetrar no seu interior (abaixo de uma certa espessura).

3.2.1.1. Propriedades fundamentais do estado supercondutor

No que diz respeito ao comportamento perante um campo magnético aplicado os supercondutores podem ser agrupados em duas classes fundamentais:

- Supercondutores do tipo-I
- Supercondutores do tipo-II

Supercondutores do tipo-I

Os supercondutores do tipo-I apresentam diamagnetismo perfeito (Efeito Meissner completo) até um campo magnético máximo- campo crítico $H_c(T)$. Para campos superiores a $H_c(T)$ o material regressa na sua totalidade ao estado normal. O campo crítico diminui com o aumento da temperatura, anulando-se na temperatura de transição.

O diamagnetismo perfeito revela-se de duas maneiras: pela exclusão de fluxo e pela expulsão de fluxo. A primeira ocorre quando o material é arrefecido até temperaturas inferiores a T_c na ausência de um campo aplicado. Se for então aplicado um campo magnético (inferior ao valor crítico) este será excluído do interior do supercondutor. A segunda ocorre quando o material no estado normal é arrefecido até temperaturas inferiores a T_c sob um campo aplicado (inferior ao valor crítico). Quando o material transita para o estado supercondutor o fluxo magnético é expulso do seu interior- Efeito Meissner [28]. Verifica-se que são criadas correntes de blindagem na superfície do supercondutor que geram campos magnéticos que cancelam o campo aplicado fazendo com que o fluxo magnético se anule no seu interior.

Um material no estado supercondutor pode regressar ao estado normal pela aplicação de um campo magnético com uma intensidade suficientemente elevada. A temperatura crítica é definida como a temperatura a que ocorre a transição do estado normal para o estado supercondutor na ausência de um campo magnético aplicado. A aplicação de um campo magnético desvia a transição supercondutora para temperaturas mais baixas [25].

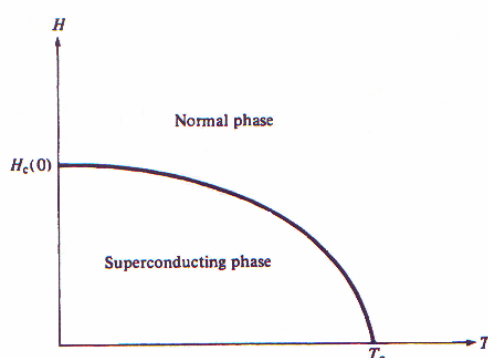


Figura 15: Diagrama de fases de um supercondutor do tipo-I [29].

A curva de magnetização $M(H)$ característica dos supercondutores do tipo-I é apresentada na figura 16.

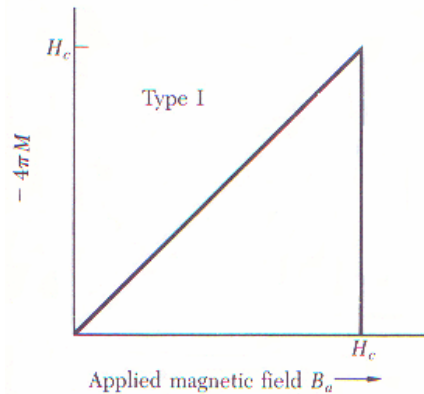


Figura 16: Curva de magnetização para um supercondutor do tipo-I [24].

As correntes eléctricas DC podem atravessar um supercondutor sem dissipação de energia por efeito Joule. O valor máximo da densidade de corrente de transporte que pode atravessar um supercondutor (sem dissipação por efeito Joule) designa-se **densidade de corrente crítica- $J_c(H,T)$** . Nos supercondutores do tipo-I para densidades de corrente de transporte superiores a $J_c(H,T)$ o campo magnético total produzido na superfície atinge o valor crítico, H_c , e provoca o surgimento de uma resistência- Regra de Silsbee.

Nos supercondutores do tipo-I as correntes de transporte apenas podem fluir na superfície dentro de uma espessura característica para cada material.

O valor de $J_c(H,T)$ diminui portanto com o aumento do campo aplicado e (uma vez que o campo crítico diminui com a temperatura) também com o aumento da temperatura. Os supercondutores do tipo-I são na sua maioria elementos puros.

Supercondutores do tipo-II

Os supercondutores do tipo-II apresentam efeito Meissner completo para campos magnéticos inferiores a **$H_{c1}(T)$ -campo crítico inferior**. Para campos compreendidos entre **$H_{c1}(T)$ -campo crítico inferior** e **$H_{c2}(T)$ -campo crítico superior**, o fluxo magnético entra parcialmente no interior do material supercondutor sob a forma de finos filamentos de fluxo – **vórtices**, pelo que o material apresenta um efeito Meissner dito incompleto. Para campos magnéticos na região compreendida entre $H_{c1}(T)$ e $H_{c2}(T)$ o material é constituído por uma mistura de zonas normais (vórtices) e zonas supercondutoras sendo por este motivo este estado designado como *estado misto* ou *estado de vórtices*.

Em torno de cada filamento de fluxo circula uma corrente persistente no sentido oposto ao das correntes superficiais responsáveis pelo diamagnetismo das zonas supercondutoras [30]. Cada vórtice é atravessado por uma quantidade de fluxo $\Phi_0 = 2.0678 \times 10^{-15}$ Wb, designada *quantum* de fluxo ou **fluxão**.

Para campos superiores a $H_{c2}(T)$ o cerne do material supercondutor transita para o estado normal.

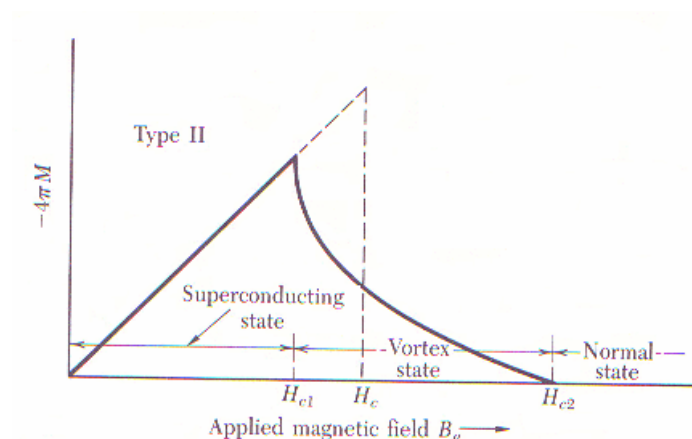


Figura 17: Curva de magnetização típica para um supercondutor do tipo-II [24].

Nos supercondutores metálicos clássicos uma supercondutividade superficial pode existir até um campo crítico mais intenso- $H_{c3}(T)$ [29].

Para os supercondutores do tipo-II não ideais (contendo impurezas e/ou defeitos) no arrefecimento sob um campo aplicado a expulsão de fluxo não é total. Este facto deve-se à fixação (ancoragem) dos vórtices pelas impurezas e/ou defeitos presentes no material que impedem a saída de fluxo magnético. Nos supercondutores do tipo-II (não perfeitamente puros e cristalinos) no estado misto verifica-se que a densidade de corrente crítica é geralmente determinada pelas imperfeições e impurezas do material [30].

Contrariamente ao que sucede nos supercondutores do tipo-I, nos supercondutores do tipo-II no estado misto as correntes de transporte não circulam apenas na superfície mas podem atravessar o interior do material. Deste modo a corrente de transporte vai interagir com o fluxo magnético que atravessa o interior das zonas normais (vórtices). Esta interacção traduz-se numa **força electromagnética de Lorentz**, F_L , entre a corrente e o fluxo dada pela expressão (3.1).

$$F_L = J\Phi_0 \sin\theta \quad (3.1)$$

F_L - Força de Lorentz/unidade de comprimento que actua sobre cada vórtice.

θ - Ângulo entre a direcção do campo magnético aplicado e a direcção da corrente de transporte.

Φ_0 - Fluxão = 2.0678×10^{-15} Wb

Os vórtices tendem a fixar-se em imperfeições ou impurezas presentes no material- este fenómeno é por isso designado como **ancoragem de vórtices**. A força de Lorentz provoca o movimento dos vórtices que não estejam fixos (ancorados) em imperfeições ou impurezas do material superconductor.

Os vórtices interagem repelindo-se mutuamente formando uma estrutura ordenada com uma certa rigidez (dependente da temperatura) designada **rede de vórtices**. Deste modo se uma fracção suficientemente elevada dos vórtices estiver ancorada a rede de vórtices estabiliza. Para que a rede de vórtices entre em movimento é necessário que a força de Lorentz seja superior à designada **força média de ancoragem** por vórtice, F_P , que mantém os vórtices fixos nos locais de ancoragem.

À medida que a intensidade da corrente de transporte aumenta, aumenta também a intensidade da força de Lorentz. Portanto para uma intensidade da densidade de corrente de transporte superior a um valor crítico a intensidade da força de Lorentz excede a força média de ancoragem por vórtice, F_P , e a rede de vórtices entra em movimento.

Quando os vórtices se deslocam têm que realizar trabalho contra uma força viscosa que se opõe ao seu movimento. Este trabalho é fornecido pela corrente de transporte pelo que o movimento dos vórtices provoca o surgimento de uma resistência no material [30]. Associado ao surgimento da resistência ocorre a dissipação térmica por efeito Joule e o consequente aquecimento do material. O movimento dos vórtices pode também ser provocado termicamente.

Deste modo, nos supercondutores do tipo-II (não perfeitamente puros ou cristalinos) o valor da densidade de corrente crítica, $J_c(H,T)$, é geralmente determinado pelo mecanismo da desancoragem de vórtices pelo que J_c aumenta com o aumento da força de ancoragem média [28].

Histerese da magnetização e campo de irreversibilidade - $H_{irr}(T)$ ou $H^*(T)$

A histerese (irreversibilidade) da magnetização é uma propriedade característica dos supercondutores do tipo-II no estado misto [29]. A histerese da magnetização nos supercondutores do tipo-II deve-se ao facto de os vórtices ficarem ancorados em defeitos ou impurezas do material

originando um fluxo magnético aprisionado permanente [30]. A histerese desaparece quando os vórtices contendo o fluxo magnético se podem mover sem impedimentos através do supercondutor.

Nos supercondutores de alta temperatura o surgimento de uma resistência (e portanto o anulamento da densidade de corrente crítica, J_c) ocorre devido à desancoragem de vórtices [31] e está portanto associado ao desaparecimento da histerese (irreversibilidade) da magnetização. Nestes supercondutores para campos magnéticos superiores ao **campo (ou limite) de irreversibilidade - $H_{irr}(T)$ ou $H^*(T)$** ocorre o movimento do fluxo magnético (vórtices) e o conseqüente anulamento da densidade de corrente crítica, J_c .

Os estudos realizados por M.Eisterer *et al.* [31] sugerem que nas amostras maciças policristalinas de MgB_2 a desancoragem de vórtices pode não ser o mecanismo determinante da sua linha de irreversibilidade.

3.2.1.2. Propriedades de ancoragem de vórtices - influência nas medidas de transporte

As forças de ancoragem podem resultar de variações espaciais na homogeneidade do material como impurezas, fronteiras de grão ou defeitos. Estas provocam variações locais em parâmetros supercondutores como o comprimento de coerência, ξ , o comprimento de penetração, λ e o campo crítico [153] que alteram localmente a energia livre por unidade de comprimento de uma linha de fluxo.

O movimento dos vórtices pode ser causado por um aumento da temperatura, quando a energia térmica é suficiente para que uma linha de vórtices ultrapasse uma barreira de potencial como um defeito no material onde estava fixa -movimento de vórtices termicamente activado. Deste modo o movimento dos vórtices pode ocorrer mesmo para valores muito baixos de densidade de corrente [29]. Este efeito é designado como “flux-creep” [33] e influencia a forma dos gráficos $R(T)$ e $V(I)$.

Quando a intensidade da força de ancoragem é pequena relativamente à força de Lorentz o movimento dos vórtices atinge um regime praticamente estacionário denominado “flux-flow” [153], caracterizado por uma resistividade de fluxo, ρ_f , comparável à resistividade do material no estado normal.

Para correntes elevadas as experiências iniciais indicaram que [33] a característica $V(I)$ torna-se linear e que a resistividade depende do campo magnético aplicado de acordo com a relação aproximada (3.2).

$$\rho_f = (H/H_{c2}) \rho_n \quad (3.2)$$

ρ_f - resistividade de fluxo

ρ_n - resistividade no estado normal

H - campo aplicado

H_{c2} - campo crítico superior

Esta região linear para correntes elevadas denomina-se regime de “flux-flow”.

Nos materiais supercondutores clássicos de baixas temperaturas, LTS, os vórtices são tridimensionais e com dimensões relativamente elevadas [29] o que facilita a sua ancoragem. Por outro lado a baixa temperatura de transição destes supercondutores minimiza o movimento de vórtices termicamente activado. Estas características reflectem-se na forma dos gráficos $V(I)$ e $R(T)$ que apresentam uma transição para o regime resistivo de “flux-flow” relativamente estreita.

Pelo contrário os óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura, HTS, possuem vórtices bidimensionais que dificultam a sua ancoragem e possuem temperaturas de transição bastante mais elevadas que favorecem o movimento de vórtices termicamente activado. Estas características reflectem-se na forma dos gráficos $V(I)$ e $R(T)$ que apresentam uma transição para o regime resistivo de “flux-flow” mais gradual [29].

A figura 18 mostra o comportamento característico dos gráficos do campo eléctrico em função da densidade de corrente, $E(J)$, (análogo a $V(I)$), para ambos os tipos de supercondutores.

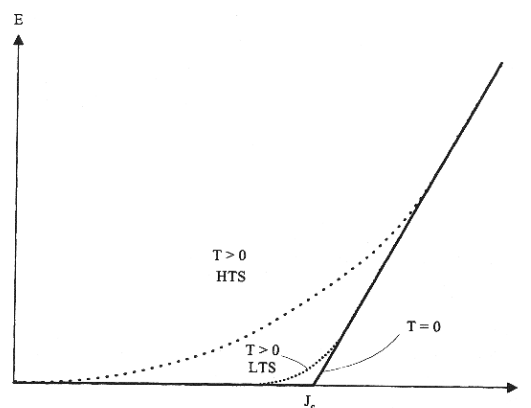


Figura 18: Comportamento característico $E(J)$ nos supercondutores de alta temperatura- HTS- e nos supercondutores de baixa temperatura - LTS. Adaptado de [29]. Os pontos indicam as tensões criadas pelo movimento de vórtices termicamente activado - “flux-creep”.

A figura 19 mostra o esquema geral da característica $V(I)$ típica de um fio supercondutor [33].

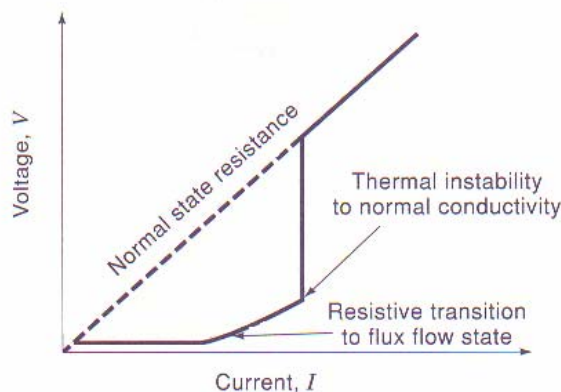


Figura 19: Esquema da característica $V(I)$ típica para um fio supercondutor [33].

Como se pode observar na figura 19, para pequenas intensidades da corrente a amostra está no estado supercondutor apresentando voltagem nula. A partir de um determinado valor da intensidade da corrente- **corrente crítica**, I_c , surge uma voltagem na amostra e o material entra no regime resistivo linear de “flux-flow”. Aumentando mais ainda a intensidade da corrente o aquecimento por efeito Joule eventualmente faz com que se ultrapasse a temperatura crítica da amostra fazendo com que esta transite para o estado normal apresentando a partir daí a resistência o comportamento do estado normal indicado na figura 19 pelo prolongamento da linha a tracejado.

3.2.1.3. Teoria BCS

Nos anos 50, J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer formularam uma teoria [24] - baptizada **BCS** devido às iniciais dos nomes dos criadores - que explicava o fenómeno da supercondutividade para temperaturas próximas do zero absoluto com base nos princípios fundamentais da mecânica quântica.

Na teoria **BCS** o fenómeno da supercondutividade é explicado como sendo a consequência da criação de forças atractivas entre os electrões, geradas pela interacção electrão-fonão.

De um modo extremamente simplificado pode dizer-se que à medida que um electrão passa pelos iões positivos da rede cristalina do supercondutor, vai provocar uma distorção da rede. Esta distorção faz com que sejam emitidos fonões que levam a uma concentração de carga positiva em torno do electrão. Antes que o electrão atravessasse essa zona e que a rede volte à sua posição inicial, um segundo electrão é atraído para a zona de concentração de carga positiva.

Este processo- **atração electrão-fonão**- faz com que dois electrões se juntem formando um **par de Cooper**.

A interacção atractiva electrão-electrão é pouco intensa pelo que uma pequena agitação térmica pode causar a destruição dos pares de Cooper. É por este motivo que a supercondutividade BCS só ocorre a temperaturas muito baixas (próximas do zero absoluto).

Os pares de Cooper são pares de electrões possuindo spins opostos e vectores de onda opostos. Deste modo actuam como bosões [32] uma vez que o seu spin total é zero e, para uma temperatura suficientemente baixa, todos os pares estão no mesmo estado quântico e têm a mesma função de onda.

A resistividade eléctrica nula deve-se ao facto de no estado superconductor todos os electrões dos pares de Cooper se moverem em conjunto e tenderem a ficar no mesmo estado quântico. Os electrões, individualmente, geram resistividade uma vez que são dispersos por colisões por exemplo com defeitos, átomos de impurezas ou fonões. No entanto, como no estado superconductor os electrões se comportam colectivamente e tendem a permanecer no mesmo estado quântico a dispersão de electrões individuais é praticamente nula [33]. Deste modo o momento total dos pares de Cooper permanece inalterado à medida que estes se deslocam através do cristal e a resistividade é nula [30].

A teoria BCS explica satisfatoriamente a supercondutividade nos supercondutores clássicos de baixa temperatura e no MgB_2 . Para explicar a supercondutividade nos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura a atracção electrão-fonão não é suficiente sendo necessário recorrer a outros mecanismos explicativos.

3.2.1.4. Constante de acoplamento electrão-fonão $-\lambda$

A constante de acoplamento electrão-fonão, λ , é uma medida da interacção atractiva electrão-fonão. Este parâmetro pode ser definido como [187] :

$$\lambda = N(0)V_{ph} \quad (3.3)$$

$N(0)$ -Densidade de estados de spin um na energia de Fermi

V_{ph} - Interacção atractiva electrão-fonão

Os supercondutores podem ser classificados em três regimes distintos consoante o valor deste parâmetro [28]:

Regime de fraco acoplamento: $\lambda \ll 1$

Regime de acoplamento intermédio: $\lambda \sim 1$

Regime de forte acoplamento: $\lambda \gg 1$

O valor de λ varia entre 0.1 a 1.6 nos supercondutores não óxidos [187].

3.2.1.5. Efeito isotópico

Em 1950 Maxwell e, independentemente, Reynolds, Serin, Wright e Nesbitt observaram que a temperatura crítica de um supercondutor varia com a massa isotópica [30]. Este facto experimental sugeria que a transição para o estado supercondutor deveria estar de algum modo relacionada com a massa dos iões da rede cristalina. Os resultados indicaram uma relação entre a massa isotópica, M , e a temperatura crítica T_c com a seguinte forma:

$$T_c = kM^{-\alpha} \quad (3.4)$$

k -constante

α - coeficiente isotópico

O coeficiente isotópico α de um sistema composto por um só elemento é definido como [34]:

$$\alpha = -\frac{M}{T_c} \frac{\Delta T_c}{\Delta M} \quad (3.5)$$

M - Massa do elemento substituído pelo seu isótopo.

ΔT_c - Desvio na temperatura crítica provocado pela substituição de um elemento pelo seu isótopo.

ΔM - Diferença entre as massas dos isótopos

Na teoria BCS simplificada, baseada no modelo mais simples de um oscilador harmónico, a frequência dos fonões é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa atómica. Na equação BCS mais simples para a temperatura crítica esta é proporcional à frequência dos fonões e portanto proporcional a $M^{-1/2}$. Um valor próximo da estimativa BCS de $\alpha=0.5$ é obtido para alguns elementos metálicos tais como o Hg, Pb e Sn [28].

Os desvios relativamente ao valor BCS podem ser causados por vários factores tais como a interacção repulsiva electrão-electrão ou a anharmonicidade das vibrações da rede [22].

O coeficiente isotópico parcial, α_i , de um sistema composto por vários elementos é definido como [34]:

$$\alpha_i = -\frac{M_i}{T_c} \frac{\Delta T_c}{\Delta M_i} \quad (3.6)$$

O coeficiente isotópico total, α_t , do sistema corresponde à soma dos coeficientes isotópicos parciais de cada um dos elementos do sistema.

3.2.1.6. Hiato supercondutor

A interacção atractiva electrão-electrão mediada pela atracção electrão-fonão provoca a existência de uma hiato energético $E_g=2\Delta$ entre o estado fundamental supercondutor e o estado excitado mais baixo [30]. O hiato energético nos supercondutores é portanto de natureza diferente do dos isoladores, causado pela interacção que liga os electrões à rede cristalina [24]. A interacção atractiva electrão-electrão é pouco intensa originando um hiato energético BCS típico de $\approx 10^{-4}$ eV, cerca de três ordens de grandeza inferior ao hiato energético característico dos semicondutores [30].

A existência de um hiato energético supercondutor manifesta-se claramente nas medições do calor específico electrónico em função da temperatura. O calor específico electrónico no estado supercondutor a baixas temperaturas é dominado por um factor exponencial com a forma (3.5).

$$e^{-E_g/k_B T} \quad (3.7)$$

k_B - constante de Boltzmann

E_g - hiato energético

Este tipo de dependência exponencial com a temperatura é o comportamento característico para um sistema termicamente activado e portanto indica a existência de um hiato energético entre o estado fundamental supercondutor e os estados excitados termicamente.

Observando a figura 20 verifica-se que a temperaturas muito baixas o calor específico electrónico de um metal no estado supercondutor aumenta muito mais lentamente que o do mesmo material no estado normal. Isto ocorre porque a baixas temperaturas o número de excitações térmicas é muito pequeno. Para temperaturas próximas da temperatura crítica o número de excitações térmicas aumenta rapidamente e o calor específico no estado supercondutor ultrapassa o do estado normal.

Quando a temperatura crítica é atingida o material volta ao estado normal e a curva do calor específico volta de maneira abrupta ao comportamento linear do estado normal [29].

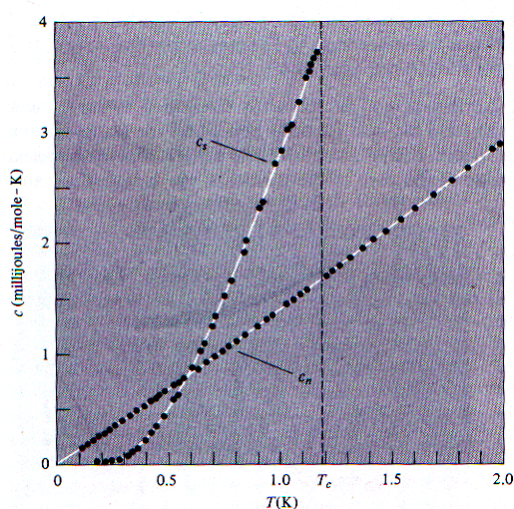


Figura 20: Calor específico electrónico a baixas temperaturas do alumínio no estado normal, c_n , e no estado supercondutor (em campo nulo), c_s . [25].

Como se pode comprovar pela observação da figura 20 verifica-se na temperatura crítica uma descontinuidade no calor específico electrónico no estado supercondutor.

Este facto é característico de uma transição de fase de 2ª ordem caracterizada pela ausência de calor latente e por uma descontinuidade no calor específico [25]. A transição de fase supercondutora é portanto uma transição de fase de 2ª ordem.

3.2.1.7. Efeito túnel

A existência de um hiato energético supercondutor manifesta-se também claramente em experiências baseadas no efeito túnel.

Na Física Quântica, contrariamente ao que sucede na Física Clássica, uma partícula tem sempre uma determinada probabilidade de ser transmitida através de uma barreira de potencial. Este efeito é denominado **efeito túnel**.

A probabilidade de electrões atravessarem uma barreira de potencial tal como uma camada de um material isolante, torna-se significativa quando a sua espessura é muito pequena. Por exemplo, quando dois metais no estado normal estão separados por uma camada isolante muito fina (com espessura da ordem de 10^{-7} cm [30]) os electrões podem atravessar a barreira isolante por efeito de túnel. Se for aplicada uma tensão não muito elevada nos metais gera-se uma corrente de tunelamento que obedece à Lei de Ohm.

Quando um metal normal está separado de um metal no estado supercondutor por uma fina camada isolante, idealmente, (para $T=0$ K quando não existe tunelamento por excitação térmica) uma corrente de tunelamento só ocorre a partir de um valor da tensão $V=\Delta/e$ [25], em que $V=E_g/2e$ [24] e E_g é o hiato energético do supercondutor. Isto acontece porque é necessário fornecer uma energia mínima E_g para romper um par de electrões [24] constituindo um par de Cooper formando-se electrões no estado normal. Deste modo é possível extrair directamente o valor do hiato energético $E_g=2\Delta$ de um supercondutor a partir das curvas I-V [30] (quando a medida é realizada a temperaturas muito baixas, próximas do zero absoluto).

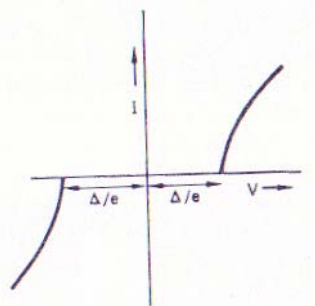


Figura 21: Curvas I-V para efeito túnel entre um metal normal e um supercondutor [30].

O efeito túnel é utilizado na microscopia/espectroscopia de efeito túnel STM/STS. Nesta técnica uma ponta metálica muito fina é colocada em contacto muito próximo (da ordem de 10^{-10} m) com a superfície plana de um material [35].

Ao variar a tensão entre a ponta metálica e a superfície da amostra (mantendo constante a separação entre a ponta metálica e a amostra) é possível medir a corrente em função da tensão, $I(V)$, e a condutância diferencial em função da tensão, $dI/dV(V)$.

O espectro de condutância diferencial de tunelamento, $dI/dV(V)$, permite a determinação directa dos hiatos energéticos de um supercondutor. A presença de hiato(s) energético(s) pode ser identificada pelas posições dos picos, que correspondem ao aumento brusco da corrente de tunelamento para uma tensão $V=\Delta/e$ (ver figura 22). O valor do hiato energético pode ser obtido a partir da tensão correspondente aos picos.

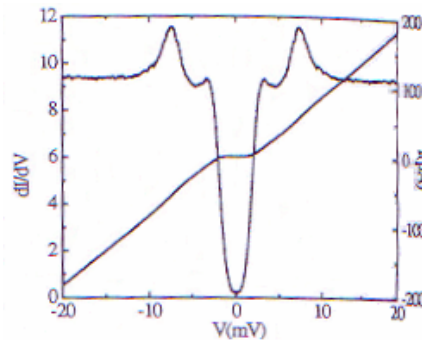


Figura 22: Espectro de condutância de tunelamento (na direcção a/b) dI/dV (V) e curva $I(V)$ para o MgB_2 mostrando a presença de dois hiatos supercondutores [18].

Como se pode verificar da observação da figura 22 os valores de Δ no MgB_2 são ambos inferiores a uma dezena de meV, tendo o maior destes, Δ_σ , uma energia característica de ~ 7.1 meV (a 4.2 K) [18] e o menor, Δ_π , uma energia característica de ~ 2.3 meV (a 4.2 K) [18].

3.2.1.8. Comprimento de coerência – ξ

Em 1953, Pippard introduziu o conceito de comprimento de coerência, ξ , um dos comprimentos característicos de um supercondutor. Este comprimento está relacionado com o facto de a densidade de superelectrões não poder variar rapidamente com a posição mas apenas numa distância característica [30]. O comprimento de coerência, ξ , é a escala de distância característica para a qual a concentração de superelectrões pode variar apreciavelmente [28].

O comprimento de coerência intrínseco, ξ_0 , é uma propriedade intrínseca de um supercondutor puro [30] sendo independente da temperatura. Os valores de ξ_0 variam entre alguns nm para os supercondutores de alta temperatura e as centenas de nm nos elementos supercondutores como o Sn ou o Al [28].

$$\xi_0 = \hbar v_f / \pi \Delta(0) \quad (3.8)$$

ξ_0 - Comprimento de coerência intrínseco

v_f - Velocidade de Fermi

\hbar - Constante de Plânck reduzida

$\Delta(0)$ - Energia de gap para T = 0K

Num supercondutor impuro o comprimento de coerência é designado, $\xi(T)$. Este depende da temperatura e da pureza do material diminuindo com a presença de impurezas. Para espécimes com uma elevada concentração de impurezas, caracterizados por um pequeno livre percurso médio, l_e , o comprimento de coerência diminui para um valor dado por $(\xi_0 l_e)^{1/2}$ [30]. No MgB₂ o comprimento de coerência é anisotrópico apresentando valores característicos (no zero absoluto) de $\xi_{ab}(0) = 10 \pm 2$ nm e $\xi_c(0) = 2-3$ nm [5].

3.1.2.9. Comprimento de penetração - λ

O comprimento de penetração é, juntamente com o comprimento de coerência, um dos comprimentos característicos de um supercondutor. Este parâmetro indica a profundidade a que um campo magnético penetra numa amostra supercondutora.

De acordo com a teoria de London da supercondutividade, numa amostra com uma espessura muito superior ao comprimento de penetração, a densidade de fluxo magnético decai exponencialmente à medida que entra num metal supercondutor [30]. O comprimento de penetração de London, λ_L , é dado pela expressão (3.9) [181]:

$$\lambda_L = (m_c / \mu_0 n_c q_c^2)^{1/2} \quad (3.9)$$

m_c – massa dos pares de Cooper

n_c - densidade de pares de Cooper

q_c - Carga dos pares de Cooper ($2e$)

λ_L - Comprimento de penetração de London

Os valores típicos do comprimento de penetração de London no zero absoluto variam entre 10^{-5} cm e 10^{-6} cm [117]. No MgB_2 o comprimento de penetração é anisotrópico e os valores característicos no zero absoluto são da ordem dos 10^{-5} cm: $\lambda_{ab}(0) = 110-130$ nm e $\lambda_c(0) = 210-280$ nm [5].

3.2.1.10. $\kappa = \lambda / \xi$ –parâmetro de Ginzburg- Landau

O parâmetro de Ginzburg-Landau, $\kappa(T)$, é definido como a razão entre o comprimento de penetração e o comprimento de coerência:

$$\kappa(T) = \lambda(T) / \xi(T) \quad (3.10)$$

$\lambda(T)$ -comprimento de penetração dependente da temperatura

$\xi(T)$ - comprimento de coerência dependente da temperatura

Este parâmetro é importante para um supercondutor uma vez que determina se este é do tipo-I ou do tipo-II. Um supercondutor do tipo-I apresenta um valor de $\kappa < (1/\sqrt{2})$ enquanto que um supercondutor do tipo-II apresenta um valor de $\kappa > (1/\sqrt{2})$ [28]. Por exemplo o elemento supercondutor Al apresenta um valor de $\kappa \approx 0.03$ sendo um caso extremo de um supercondutor do tipo-I. Por outro lado os supercondutores de alta temperatura, com comprimentos de penetração muito superiores ao comprimento de coerência, são casos extremos de supercondutores do tipo-II. Por exemplo o $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ apresenta um valor de $\kappa \approx 100$ [28].

No MgB_2 , tal como nos óxidos supercondutores de alta temperatura o parâmetro de Ginzburg- Landau é anisotrópico e apresenta valores típicos de $\kappa_{ab} \approx 10$ e $\kappa_c \approx 100$ (ver tabela 7).

3.2.1.11. Dependência $J_c(T)$

São utilizadas diversas expressões no ajuste dos dados experimentais, $J_c(T)$, mas todas assumem uma dependência baseada numa lei de potências em que a densidade de corrente crítica atinge um valor máximo para $T=0K$ e um valor nulo para $T= T_c$.

Para a análise dos resultados experimentais, $J_c(T)$, foi aplicada uma função com a forma (3.11) semelhante à utilizada por S.Y.Xu *et al.* [135] no estudo de medidas resistivas realizadas em filmes finos de MgB_2 .

$$J_c(T) = J_c(0) [1-(T/T_c)^2]^\alpha [1+(T/T_c)^2]^\beta \quad (3.11)$$

$J_c(0)$ – Densidade de corrente crítica para $T=0K$ (em A/cm^2)

T_c – Temperatura crítica em Kelvin

α e β – constantes

É possível obter informações acerca dos mecanismos de ancoragem de vórtices a partir da dependência $J_c(T)$ [135]. O conhecimento dos valores dos expoentes α e β da expressão (3.11) permite a identificação de alguns tipos de mecanismos de ancoragem de vórtices dominantes. Por exemplo é possível distinguir entre o mecanismo de ancoragem de vórtices que resulta de desordem no livre percurso médio dos portadores de carga na proximidade de defeitos daquele que resulta das flutuações espaciais da temperatura de transição. No primeiro caso $\alpha = 5/2$ e $\beta = -1/2$ enquanto que no segundo caso $\alpha = 7/6$ e $\beta = 5/6$. O primeiro destes modelos é mais favorável para a ancoragem de vórtices possibilitando um melhor desempenho $J_c(T)$.

Este tipo de análise foi utilizado no MgB_2 [192] em amostras maciças e em filmes finos. Os autores do estudo obtiveram um melhor ajuste aos dados experimentais com a função (3.11) para $\alpha = 7/6$ e $\beta = 5/6$ o que sugere que o mecanismo de ancoragem de vórtices no MgB_2 é fundamentalmente determinado pelas flutuações espaciais da temperatura de transição.

3.3. Propriedades físicas do MgB₂

3.3.1. Densidade de corrente crítica - J_c

A densidade de corrente crítica depende do tipo de amostra bem como do método e das condições de produção. Na tabela 1 mostram-se alguns valores típicos para vários tipos de amostras de MgB₂, de supercondutores metálicos clássicos e óxidos de cobre. Os valores de J_c mais elevados, ~10⁷ A/cm², para temperaturas próximas de 0K e campos magnéticos pouco intensos, são obtidos em filmes finos.

TABELA 1- J_c(T,H) para amostras de MgB₂, supercondutores metálicos e óxidos de cobre produzidas utilizando vários métodos.

Composto	Comentários	J _c (A/cm ²)	T(K)	H(T)
MgB ₂	HIPed P=200 MPa Ciclo DMCUP [127]	~1.4 x 10 ⁶	0	0
MgB ₂	HIPed P=100 MPa T=950°C [100]	1.3 x 10 ⁶	20	0
MgB ₂	HIPed P=200 MPa T _{máx} =1000°C Ciclo DMCUP [48]	1x10 ⁴	5	5
MgB ₂	Policristalina dopada com nanopartículas de SiC [51] (dopagem 10% em massa)	2.4 x 10 ⁵	20	2
MgB ₂	Policristalina (reação no estado sólido) e dopagem com Zr [54])Mg _{0,9} Zr _{0,1} B ₂	2.1 x 10 ⁶	5	0.56
MgB ₂	Policristalina (reação no estado sólido) dopada com Ti [55]	5 x 10 ⁴	5	5
MgB ₂	Fibra (método de difusão de Mg) [108]	~ 4x10 ⁵	5	0
MgB ₂	Filme fino [70]	~10 ⁷	0	0
Nb ₃ Sn	Fios [197] (Nb,Ti) ₃ Sn processados em bronze	~10 ⁵	4.2	12
NbTi	Compósito NbTi50/Cu [198]	3.4 x 10 ⁵	4.2	5
Y-123	Policristalina, J _c intragranular [117]	1.72 x 10 ⁷	4.2	1
Bi-2223	Filme fino [117]	10 ⁷	4.2	0
Hg-1223	Filme espesso [117]	2.4 x 10 ⁵	77	0

Inicialmente verificou-se que a densidade de corrente crítica nas amostras maciças policristalinas de MgB_2 sinterizadas à pressão ambiente diminuía rapidamente em campos magnéticos elevados. Uma das causas deste comportamento é a falta de centros de ancoragem de vórtices intrínsecos na estrutura do MgB_2 [42]. Deste modo um dos métodos mais utilizados para aumentar o desempenho $J_c(H)$ do MgB_2 é a introdução de centros de ancoragem de vórtices adicionais na estrutura do MgB_2 .

Outro método para aumentar o desempenho $J_c(H)$ do MgB_2 é a substituição química com elementos como o C, que substitui o B na rede cristalina. O ajuste das taxas de dispersão (scattering) nas bandas σ e π [43], [44] por substituição química selectiva do B ou Mg provoca um aumento de H_{c2} que se reflecte na melhoria da performance $J_c(H)$.

3.3.1.1. Alguns métodos utilizados para aumentar $J_c(H)$ no MgB_2

- **Irradiação com partículas de elevada energia:** Este método baseia-se na introdução de desordem na estrutura cristalina através do bombardeamento com partículas de elevada energia (e.g. prótons [42]). Este processo é no entanto pouco prático e dispendioso e provoca a diminuição da T_c [42].
- **Moagem de elevada energia** e.g., [45]: A moagem de elevada energia provoca a formação de um elevado número de fronteiras de grão que, como foi referido, funcionam como centros de ancoragem de vórtices.
- **Utilização de pressões elevadas:** A deformação dos grãos provocada pela prensagem isostática a quente (**HIPing**) origina uma elevada densidade de centros de ancoragem de vórtices intragranulares [46], [47].

Por outro lado a prensagem isostática a quente provoca a dispersão do MgO existente nas fronteiras de grão que é redistribuído sob a forma de pequenas partículas na matriz de MgB_2 [48]. Estas partículas actuam como centros eficazes de ancoragem de vórtices.

- **Dopagem química** com vários tipos de substâncias como por exemplo:

1) Carbono: A substituição do B com C aumenta H_{c2} [49] e melhora a ancoragem de vórtices [156]. No entanto para níveis elevados de dopagem a substituição com C provoca uma significativa redução da T_c [50].

2) **Nanopartículas de SiC** [51], [52]: Este demonstrou ser o método de dopagem mais eficaz para melhorar o comportamento $J_c(H)$ em amostras maciças policristalinas [53]. A dopagem com nanopartículas de SiC permite a obtenção das melhores performances $J_c(H)$ em temperaturas elevadas [52].

Os estudos realizados por S.X.Dou *et al.* [52] sugerem que existem dois mecanismos distintos mas relacionados que controlam a performance $J_c(H)$ do MgB_2 dopado com nanopartículas de SiC: o aumento do campo crítico superior H_{c2} e a melhoria da ancoragem de vórtices.

De acordo com S.X.Dou *et al.* [52] a dopagem com nanopartículas de SiC introduz um elevado número de precipitados nanométricos que actuam como centros de ancoragem de vórtices e também desordem nos locais do B e Mg na rede cristalina provocada pela substituição parcial do B pelo C na rede cristalina do MgB_2 .

Estes autores indicam que a substituição parcial do B pelo C provoca desordem nos locais da rede onde se situam os átomos de B aumentando a dispersão no plano dos átomos de B, associado às bandas σ . Por outro lado a variação do espaçamento entre o Mg e o B provoca desordem nos locais da rede onde se situam os átomos de B e Mg e a formação de nanodomínios. A conjugação destes efeitos provoca uma dispersão intensa tanto na direcção paralela como perpendicular ao plano dos átomos de B originando o aumento de H_{c2} numa gama alargada de temperaturas. Este aumento traduz-se na melhoria de $J_c(H)$ numa elevada gama de temperaturas.

Na figura 23 pode observar-se que a performance $J_c(H)$ a 4K do MgB_2 dopado com SiC é semelhante à do Nb_3Sn , o supercondutor metálico actualmente mais utilizado em aplicações industriais.

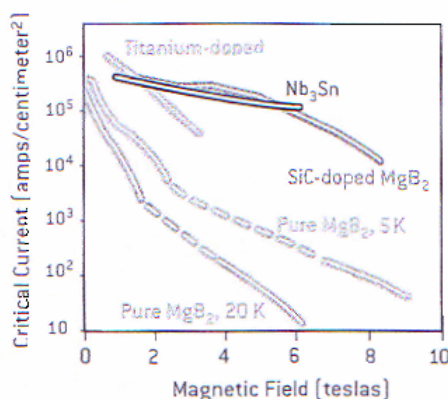


Figura 23: $J_c(H)$ (a 4K, excepto para o MgB_2 puro) para MgB_2 puro, dopado com Ti, dopado com SiC e Nb_3Sn [53].

3) **Zircónio Zr** [54], **Titânio Ti** [55], **Nanopartículas de Y_2O_3** [56] : A dopagem com Zr provoca a formação de pequenas partículas de ZrB_2 que actuam como centros de ancoragem de vórtices [54]. Do mesmo modo a dopagem com Ti [55] e com nanopartículas de Y_2O_3 origina a formação de pequenas partículas de fases secundárias e nanopartículas de YB_4 respectivamente, que funcionam como centros de ancoragem de vórtices [56]. Uma vantagem deste último método é o baixo custo das nanopartículas de Y_2O_3 [56].

- **Formação controlada de centros de ancoragem de vórtices no decorrer da síntese do MgB_2** [57],[58] : Neste caso formaram-se precipitados nanométricos de $Mg(B,O)$ através do arrefecimento lento numa atmosfera contendo traços de oxigénio [58]. A menor solubilidade do oxigénio no MgB_2 a baixas temperaturas provocou a formação destes precipitados no interior dos grãos que actuam como centros eficazes de ancoragem de vórtices.

3.3.2. Campo crítico superior – H_{c2}

O campo crítico superior, H_{c2} , corresponde ao valor do campo magnético para o qual, num supercondutor do tipo – II, o cerne da amostra transita para o estado normal. É portanto um parâmetro físico com importância fundamental nas aplicações dos supercondutores que envolvam o funcionamento em campos magnéticos elevados, como em fios ou solenóides.

O campo crítico superior no MgB_2 é anisotrópico sendo mais intenso na direcção paralela ao plano dos átomos de boro, $H_{c2}^{//ab}$, do que na direcção perpendicular a este, $H_{c2}^{//c}$.

A intensidade do campo crítico superior depende do tipo de amostra e das condições de produção. Os valores característicos de H_{c2} a 0K em cristais variam tipicamente entre 3T para o $H_{c2}^{//c}$ e 13-15T para o $H_{c2}^{//ab}$, [60], [61], [62]. Em amostras policristalinas **HIPed** os valores típicos de $H_{c2}(0K)$ são da ordem de 15T [127]. Os valores obtidos nos filmes finos de MgB_2 são consideravelmente mais elevados (40-60T para o $H_{c2}^{//ab}$ [65]) que em outros tipos de amostras. C.Ferdeghini *et al.* [59] obtiveram um valor extremamente elevado de H_{c2} (52 T a 4.2 K) num filme fino de elevada resistividade dopado com carbono.

3.3.2.1. Anisotropia de H_{c2}

Como foi descrito anteriormente uma das características mais importantes e distintivas do MgB_2 é o facto de este material possuir dois hiatos supercondutores de diferente dimensionalidade.

O hiato com energia mais elevada, $\Delta_{\sigma} \sim 7$ meV (a 4.2 K) [18], em que o acoplamento electrão-fonão é mais intenso, está associado às bandas anisotrópicas σ quasi bidimensionais que ligam os átomos de boro. Nas bandas σ a densidade de carga está limitada ao plano dos átomos de boro [3].

O outro hiato, com menor acoplamento electrão-fonão e portanto menor energia, $\Delta_{\pi} \sim 2.5$ meV (a 4.2 K) [15], está associado às bandas isotrópicas π tridimensionais que ligam camadas de boro adjacentes. Nestas bandas a densidade de carga distribui-se tanto pelas direcções paralelas como pelas direcções perpendiculares ao plano dos átomos de boro [3].

Deste modo o campo crítico superior no MgB_2 é anisotrópico uma vez que depende da direcção de aplicação do campo magnético. A existência de dois hiatos supercondutores distintos faz com que o campo crítico superior seja maior na direcção paralela ao plano ab do cristal, $H_{c2}^{\parallel ab}$, pois nesta direcção o acoplamento electrão-fonão é mais intenso, do que na direcção paralela ao eixo c do cristal, $H_{c2}^{\parallel c}$.

A razão entre $H_{c2}^{\parallel ab}$ e $H_{c2}^{\parallel c}$ é designada razão ou parâmetro de anisotropia, γ . Os efeitos da anisotropia são geralmente medidos utilizando cristais, grãos alinhados ou filmes epitaxiais [28].

Os campos críticos superiores e respectivas razões de anisotropia foram medidos para vários tipos de amostras como, cristais, e.g., [60], [61], [62], grãos alinhados, e.g. [63], amostras policristalinas, e.g., [64], [41] e filmes finos, e.g. [65], utilizando diversos métodos experimentais. As medições realizadas mostram que, tipicamente, o comportamento $H_{c2}(T)$ é linear numa gama alargada de temperaturas e que a curva $H_{c2}^{\parallel ab}(T)$ apresenta uma ligeira curvatura positiva próximo da temperatura crítica [66], como se observa na figura 24 a). Por outro lado, verifica-se que a razão de anisotropia depende da amostra [67] e é fortemente dependente da temperatura, ver figura 24 b), diminuindo sistematicamente com o aumento desta [66].

As figuras 24 a) e b) mostram o comportamento característico do campo crítico superior e da sua razão de anisotropia em função da temperatura [66]. As linhas a cheio são as previstas por cálculos teóricos, Miranovic *et al.* [68].

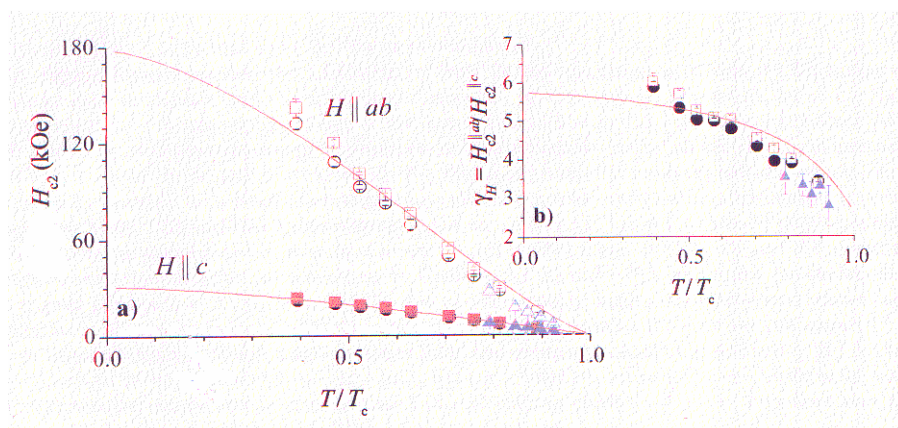


Figura 24: a) Campo crítico superior em função da temperatura. $H^{//ab}$ → Campo crítico superior na direcção ab. $H^{//c}$ → Campo crítico superior na direcção c. b) Razão de anisotropia do campo crítico superior em função da temperatura reduzida. [66]

Esta dependência com a temperatura pode ser interpretada satisfatoriamente tendo em conta a existência de dois hiatos supercondutores distintos em regime de acoplamento intermédio [15]. A baixas temperaturas e campos magnéticos elevados, a banda σ com maior hiato supercondutor e maior anisotropia é dominante, verificando-se portanto uma forte anisotropia. À medida que a temperatura aumenta (e os campos magnéticos diminuem) o hiato supercondutor mais pequeno e isotrópico associado às bandas π torna-se mais importante e a anisotropia diminui [15]. A transição entre os dois regimes (do dominado pela banda σ para o dominado pela banda π) é regular sugerindo um acoplamento intermédio entre as duas bandas [15].

Um acoplamento mais intenso entre as duas bandas teria atenuado a distinção entre estas e resultaria numa transição mais rápida entre os dois regimes.

TABELA 2- Campos críticos superiores e razões de anisotropia para vários tipos de amostras.

Amostra	$H_{c2}^{//ab}$ (T)	$H_{c2}^{//c}$ (T)	γ
Cristal [61]	~ 13 (0 K)	3.1 (0 K)	4.2 (0 K)
Cristal [60]	14.5 (0 K)	3.18(0 K)	4.6 (0 K)
Cristal [62]			
Pós finos [128]	~ 13 (5 K)	~ 3 (5 K)	~ 4-5 (5 K)
			6 – 9
Pós orientados aleatoriamente [129]			6 – 7
Grãos alinhados [63]			~ 1.7
Policristalina HIPed [127]	~ 15.5 (0 K)		
Policristalina densa [41]			4.5 (T~T _c)
Policristalina [130]	12.5 (0 K)		-----
Policristalina deformada a quente [64]	-----	-----	1.2
Filmes finos [65]	~ 42-57(0 K)	~13-24(0 K)	~2.3-3.2 (0 K)
Filmes finos de elevada resistividade dopados com C [59]	52 (4.2 K)		

3.3.2.2. Aumento de H_{c2}

No MgB_2 puro os valores de H_{c2} , em particular os valores do menor campo crítico superior, $H_{c2}^{//c}$, são relativamente pequenos [69]. Como se pode verificar da tabela 2 nos cristais de MgB_2 os valores típicos de $H_{c2}^{//c}$ situam-se em ~3-4 T (0 K) [5]. Os estudos realizados por M.Eisterer [69], [31] sugerem que a aplicabilidade das amostras policristalinas de MgB_2 em campos magnéticos é essencialmente limitada pelo valor reduzido de $H_{c2}^{//c}$.

Um dos métodos tradicionalmente utilizados para aumentar H_{c2} nos supercondutores metálicos clássicos é a introdução de impurezas e/ou defeitos. Estes podem provocar uma diminuição do comprimento de coerência, ξ , e conseqüentemente um aumento de H_{c2} . Nos supercondutores clássicos de baixas temperaturas (com um único hiato supercondutor) verifica-se que os valores de H_{c2} aumentam proporcionalmente ao aumento da resistividade no estado normal [59].

No caso do MgB_2 a situação é mais complexa uma vez que possui duas bandas e dois hiatos supercondutores. Apesar de nas amostras maciças policristalinas de MgB_2 se ter verificado que, em geral, H_{c2} aumenta com o aumento da resistividade [59], V.Ferrando *et al.* [65] e C.Ferdeghini *et al.* [59] mostraram que filmes finos de MgB_2 com uma gama alargada de valores da resistividade possuíam valores de H_{c2} semelhantes. Este facto sugere que num supercondutor com duplo hiato não existe uma relação directa entre a resistividade no estado normal e os valores de H_{c2} .

Por outro lado, A.Gurevich *et al.* [43] mostraram que a presença de um duplo hiato supercondutor no MgB_2 possibilita neste material um aumento muito mais significativo de H_{c2} através de dispersão por impurezas do que num supercondutor clássico (com um único hiato supercondutor). No MgB_2 o aumento de H_{c2} pode ser conseguido não apenas pelo tradicional aumento da resistividade no estado normal mas também pela optimização do peso relativo das taxas de dispersão das duas bandas σ e π por substituição selectiva do B ou Mg [43].

3.3.2.2.1. Aumento de H_{c2} e substituição química parcial

A substituição química parcial é outro dos métodos utilizados para aumentar os valores de H_{c2} no MgB_2 . Vários elementos químicos foram utilizados na tentativa de realizar substituições químicas parciais no MgB_2 no entanto poucas tiveram sucesso. Dois elementos químicos entram mais facilmente na estrutura do MgB_2 : O C, que substitui o B, e o Al que substitui o Mg [49]. Vários estudos realizados em amostras policristalinas e em cristais mostram que a substituição de B por C no MgB_2 produz aumentos significativos no valor de H_{c2} e diminui a anisotropia do campo crítico superior em cristais [49]. Por exemplo, C.Ferdeghini *et al.* [59] conseguiram valores extremamente elevados de H_{c2} (52 T a 4.2 K) em filmes finos de elevada resistividade dopados com C.

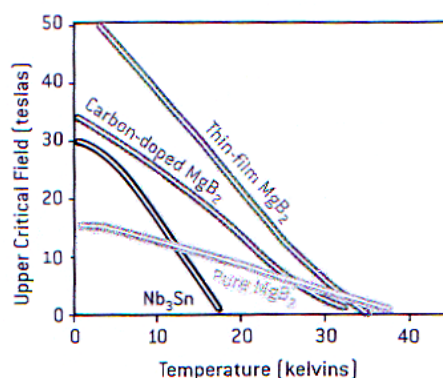


Figura 25: $H_{c2}(T)$ para o Nb_3Sn , MgB_2 puro, fios de MgB_2 dopado com C e filmes finos de MgB_2 [53].

Como se pode observar na figura 25 a performance $H_{c2}(T)$ de fios de MgB_2 dopados com C e filmes finos de MgB_2 é superior à do Nb_3Sn , o supercondutor metálico actualmente mais utilizado em aplicações industriais.

3.3.3. Campo crítico inferior- H_{c1}

O campo crítico inferior, H_{c1} , é o campo magnético para o qual o fluxo magnético inicia a penetração no interior de um supercondutor do tipo-II. Para este valor do campo o fluxo magnético entra no interior de um supercondutor do tipo-II sob a forma de vórtices dando-se a transição para o *estado misto* [28].

3.3.3.1. Anisotropia do campo crítico inferior

O campo crítico inferior é também anisotrópico. Os dados obtidos para a anisotropia do campo crítico inferior do MgB_2 são relativamente escassos [62]. Em medições efectuadas em cristais de elevada qualidade L.Lyard *et al.* [62] mostraram que, a baixas temperaturas, $H_{c1}^{//ab} \sim H_{c1}^{//c}$ e portanto $\gamma_{H_{c1}} = H_{c1}^{//c} / H_{c1}^{//ab} \sim 1$, ou seja o campo crítico inferior é quase isotrópico a baixas temperaturas.

Por outro lado, ao contrário do que sucede com H_{c2} , a anisotropia do campo crítico inferior aumenta com o aumento da temperatura. Ver figura 26:

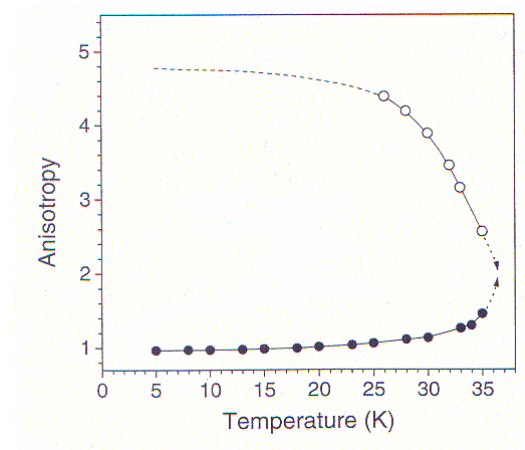


Figura 26: Anisotropia do campo crítico inferior, $\gamma_{H_{c1}}$, (círculos escuros) e anisotropia do campo crítico superior, $\gamma_{H_{c2}}$, (círculos claros) em função da temperatura [62].

O campo crítico inferior na direcção paralela ao plano dos átomos de B, $H_{c1}^{//ab}$, varia quase linearmente com a temperatura e o campo crítico inferior na direcção perpendicular a esse plano, $H_{c1}^{//c}$, apresenta uma curvatura negativa a temperaturas elevadas. Ver figura 27:

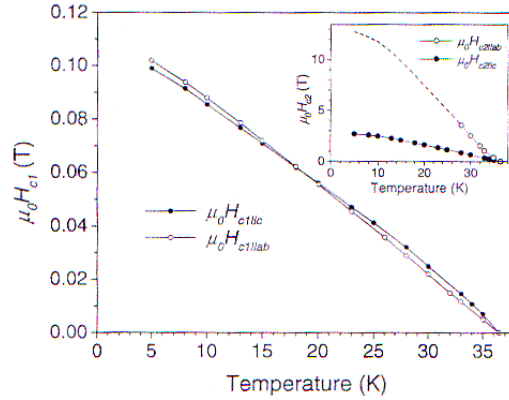


Figura 27: Campos críticos inferiores $H_{c1}^{//c}$ e $H_{c1}^{//ab}$ em função da temperatura. Detalhe: Campos críticos superiores $H_{c2}^{//c}$ e $H_{c2}^{//ab}$ em função da temperatura para a mesma amostra [62].

Em medições obtidas em amostras policristalinas sintetizadas a elevadas pressões, S.L.Li *et al.* [71] verificaram uma dependência aproximadamente linear de H_{c1} com a temperatura. Os valores médios de H_{c1} obtidos para pós, e.g., [72], e amostras policristalinas produzidas a elevadas pressões, [71], [73], estão em razoável acordo com os valores obtidos para cristais.

TABELA 3- Campos críticos inferiores e razões de anisotropia para vários tipos de amostras.

Amostra	$H_{c1}^{//ab}$ (T)	$H_{c1}^{//c}$ (T)	γ
Cristal [60]	0.022 (0 K)	0.063 (0 K)	~ 2.9 (0 K)
Cristal [62]	~ 0.10 (5 K)	~ 0.10 (5K)	~ 1 (5 K)
Cristal [92]	~ 0.035 (5 K)	~ 0.025 (5K)	~ 0.7 (5 K)
Pós (tamanho de grão $< 2 \mu\text{m}$) [72]	0.013-0.016 (5 K)		-----
Policristalina sintetizada a elevadas pressões P =6 GPa T=950°C [71]	~ 0.0176 (0 K)		-----
Policristalina sinterizada a elevadas pressões P = 3.5 GPa [73]	~ 0.032 (0 K)		-----

3.3.4. Campo de irreversibilidade - $H_{irr}(T)$ ou $H^*(T)$.

O campo de irreversibilidade, $H_{irr}(T)$ ou $H^*(T)$, é definido como a intensidade do campo magnético para a qual a densidade de corrente crítica maciça, J_c , se anula num supercondutor do tipo-II. É portanto este valor, e não $H_{c2}(T)$, que limita a capacidade de transporte de corrente dos supercondutores do tipo-II e portanto a aplicabilidade tecnológica dos fios, fitas e solenóides supercondutores em campos magnéticos elevados [74].

Nos supercondutores do tipo-II para campos compreendidos entre H_{irr} e H_{c2} a histerese (irreversibilidade) magnética desaparece e os vórtices podem mover-se livremente. Como foi referido na introdução teórica este movimento provoca o surgimento de uma resistência [29].

O valor de H_{irr} depende da temperatura e é sempre inferior a H_{c2} . A curva $H_{irr}(T)$ ou $H^*(T)$, que separa os domínios com $J_c > 0$ dos domínios com resistividade nula no diagrama de fases $H(T)$ é designada **linha de irreversibilidade** [29].

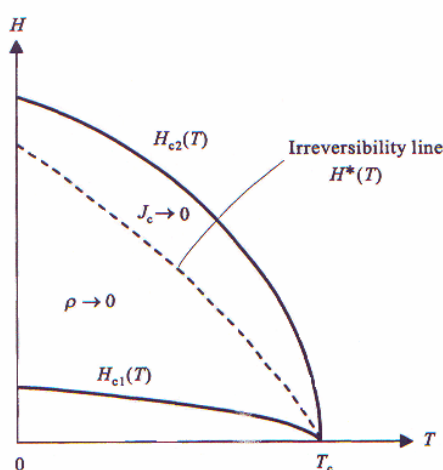


Figura 28: Diagrama de fases $H(T)$ de um supercondutor do tipo-II. A linha de irreversibilidade está indicada a tracejado [29].

Como se pode observar na figura 29 nos supercondutores de alta temperatura como o Bi-2223 e o YBCO a linha de irreversibilidade, $H_{irr}(T)$, situa-se muito abaixo da curva $H_{c2}(T)$ [74]. Nos supercondutores clássicos metálicos de baixa temperatura como o Nb-Ti e o Nb₃Sn a curva $H_{irr}(T)$ está muito próxima da curva $H_{c2}(T)$ [74], [29]. Nas amostras maciças policristalinas de MgB₂ preparadas por métodos padrão a linha de irreversibilidade $H_{irr}(T)$ está situada geralmente em $\sim 0.5 H_{c2}(T)$ [74],[64],[75].

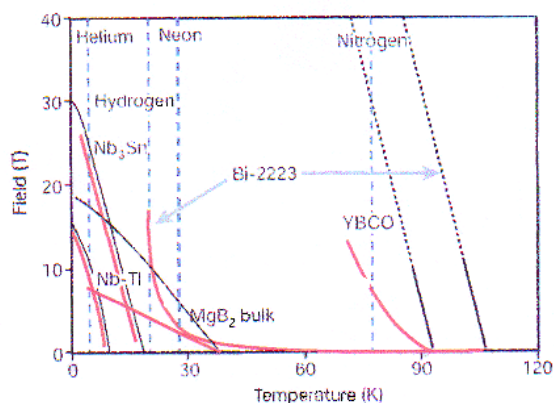


Figura 29: $H_{c2}(T)$, (a negro) e $H_{irr}(T)$ (a vermelho) para, da esquerda para a direita, o Nb-Ti, Nb₃Sn, MgB₂ maciço policristalino, Bi-2223 e YBCO [74].

Estudos realizados por Eisterer *et al.* [31] sugerem que a linha de irreversibilidade do MgB₂ policristalino, ao contrário do que sucede nos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura, é essencialmente determinada pelo campo crítico superior, H_{c2} , e a sua anisotropia e não pela desancoragem de vórtices. Os autores indicam que no MgB₂ policristalino a linha de irreversibilidade seria causada pelo aparecimento de um percurso contínuo de corrente não supercondutora e não pela desancoragem de vórtices como nos supercondutores de alta temperatura. De acordo com os autores este comportamento dever-se-á ao facto de nas amostras policristalinas de MgB₂ (constituídas por grãos orientados aleatoriamente) as propriedades de transporte serem diferentes para diferentes grãos uma vez que os eixos cristalográficos de cada grão estão orientados de maneiras diferentes relativamente à direcção do campo aplicado.

Como se referiu no capítulo anterior no MgB₂ policristalino o valor de $H_{c2}^{//c}$ é bastante inferior (cerca de cinco vezes inferior para $T \approx 10$ K [3]) ao valor de $H_{c2}^{//ab}$. Portanto os primeiros grãos transitam para o estado normal para uma intensidade do campo aplicado igual ao menor campo crítico superior, $H_{c2}^{//c}$, (perpendicular ao plano dos átomos de boro). De acordo com Eisterer *et al.* [31] a formação de um percurso contínuo formado por grãos no estado normal, e portanto o surgimento de uma corrente de electrões normais e a consequente dissipação resistiva, é determinada pelo valor de $H_{c2}^{//c}$ que assim determinaria a linha de irreversibilidade do MgB₂ policristalino.

Portanto a capacidade de transporte de corrente do MgB₂ policristalino em campos magnéticos seria limitada pelo valor de $H_{c2}^{//c}$. Consequentemente o futuro das aplicações tecnológicas dos condutores de MgB₂ em campos magnéticos elevados poderá envolver o desenvolvimento de processos que maximizem este parâmetro.

Na tabela 4 apresenta-se o campo de irreversibilidade para amostras maciças de MgB₂ produzidas por diversos métodos.

TABELA 4 - H_{irr}(T) para amostras maciças de MgB₂ produzidas utilizando vários métodos.

Referência	Método utilizado	H _{irr} (T)
N.A. Frederick <i>et al.</i> [127]	HIPing P=200 MPa Ciclo DMCUP	> 4 (T=20 K)
Findikoglu <i>et al.</i> [131]	HIPing Ciclo DMCUP	> 6 (T=10 K) ~ 4 (T=20 K)
V.N. Narozhnyi <i>et al.</i> [64]	Formação mecânica de ligas / prensagem a quente (amostra nanocristalina)	H _{irr} (T) ~ 0.7-0.8 H _{c2} (T) > 12.5 (T=0 K) > 5 (T=20 K)
S.X. Dou <i>et al.</i> [51]	Dopagem com nanopartículas de SiC	7.3 (T=20 K) Dopagem em 10 % em massa.
Y.Feng <i>et al.</i> [54]	Reacção no estado sólido e dopagem com Zr	> 6.5 (T=10 K) > 4 (T=20 K) Para uma amostra Mg _{0.9} Zr _{0.1} B ₂
Y. Zhao <i>et al.</i> [55]	Reacção no estado sólido e dopagem com Ti	6.7 (T=10 K) 4 (T=20 K) 1.9 (T=30 K) 0.6 (T=35 K) amostra Mg _{0.9} Ti _{0.1} B ₂

3.3.5. Temperatura crítica- T_c

As medições do efeito isotópico [21], [22] indicaram que o MgB₂ é um supercondutor clássico mediado por fonões. No entanto a temperatura crítica do MgB₂ é muito superior à dos outros supercondutores metálicos clássicos.

Da expressão (3.12):

$$K_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp [-1/V N(E_F)] \quad (3.12)$$

Verifica-se que a T_c de um supercondutor BCS depende de três factores característicos do material: A energia característica dos fonões - $\hbar\omega_D$, a densidade de estados electrónicos na energia de Fermi-N(E_F)-e a interacção atractiva entre electrões-V- provocada pela interacção electrão-fonão.

A densidade de estados electrónicos na energia de Fermi no MgB₂ é relativamente baixa [3] pelo que a causa desta elevada T_c deve-se aos outros factores [15].

Por um lado os modos de fonão dominantes E_{2g} associados ao movimento dos átomos de B estão fortemente acoplados aos electrões de condução das bandas σ [15].

Por outro lado a energia característica dos fonões no MgB_2 é relativamente elevada, uma vez que o boro é um elemento leve e os modos de fonão dominantes E_{2g} apenas envolvem vibrações no plano dos átomos de boro.

3.3.5.1 Aumento da temperatura crítica

Várias técnicas, como a variação da desordem, a pressão e a substituição química foram experimentadas na tentativa de aumentar a temperatura crítica do MgB_2 . No entanto, até recentemente os únicos valores de T_c superiores ao valor máximo de ~ 40 K tinham sido obtidos por substituição isotópica do B [22], com $T_c = 40.2$ K e pela exposição de cristais de B a vapor de Mg, com $T_c = 39.8$ K [76].

A substituição química no MgB_2 tem provocado sempre uma diminuição de T_c . O C e o Al são os elementos químicos que substituem mais facilmente o MgB_2 . O C substitui o B e o Al substitui o Mg na rede cristalina do MgB_2 . A substituição química com qualquer destes elementos químicos provoca uma diminuição semelhante da T_c [77].

A.V.Pogrebnyakov *et al.* [78] reportaram um aumento sistemático da T_c de filmes finos com a deformação tênsil biaxial até um valor máximo de 41.8 K. Este aumento de T_c foi explicado como sendo uma consequência da diminuição da frequência do modo de fonão E_{2g} . Os autores verificaram que o aumento de T_c está correlacionado com o aumento do parâmetro de rede a e com a diminuição de c em consequência da deformação. Ver figura 30.

Esta diminuição da frequência provocou um elevado aumento do acoplamento das bandas σ com os modos de fonão E_{2g} . O contributo deste aumento do acoplamento para o aumento de T_c superou a diminuição ocasionada pela diminuição da frequência de vibração dos átomos de B [78].

Os autores indicam que a T_c do MgB_2 poderá ser aumentada ainda mais utilizando técnicas que possibilitem uma maior redução da frequência do modo de fonão E_{2g} .

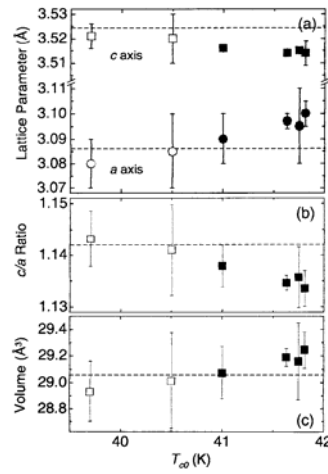


Figura 30: (a) T_c em função dos parâmetros de rede c e a . (b) T_c em função da razão c/a (c) T_c em função do volume da célula unitária. Símbolos claros e escuros: filme fino em substrato de safira e SiC respectivamente. Linhas a tracejado: valores de amostras maciças [78].

3.3.5.2 Temperatura crítica e pressão

O estudo da variação de T_c com a pressão é importante para compreender o mecanismo da supercondutividade bem como para indicar métodos para o aumento de T_c .

Todos os estudos realizados, e.g., [79-85], indicam que a T_c do MgB_2 diminui com o aumento da pressão embora haja ainda alguma discordância quanto ao valor do coeficiente de pressão dT_c/dP intrínseco do MgB_2 [84].

A diminuição de T_c com a pressão é uma característica dos supercondutores metálicos clássicos e é adequadamente explicada no âmbito da teoria BCS. Y. Shao *et al.* [86] mostraram que o coeficiente de pressão dT_c/dP do MgB_2 é determinado pela rigidez da rede cristalina. Este facto aponta no sentido de uma supercondutividade mediada por fonões no MgB_2 .

Os valores de dT_c/dP medidos dependem do método e do meio de pressão utilizados no estudo. A elevada anisotropia da compressibilidade no MgB_2 pode levar a resultados erróneos nas medições quando se utilizam meios de pressão não hidrostáticos [82]. Estes meios de pressão aplicam tensões de corte que podem deformar plasticamente a amostra ou provocar a sua fractura introduzindo defeitos na rede cristalina [85].

As primeiras medições de dT_c/dP foram realizadas pouco depois da descoberta da supercondutividade no MgB_2 por Monteverde *et al.* [79] e Lorenz *et al.* [80].

Monteverde *et al.* [79] mediram a variação de T_c com a temperatura até pressões de 25 GPa usando um meio de pressão sólido para vários tipos de amostras. Este grupo observou uma diminuição de T_c com a pressão com uma dependência linear ou parabólica dependendo do tipo de amostra. Nas amostras com uma dependência linear foi observada uma taxa inicial de -0.8 K GPa^{-1} .

No estudo realizado por Lorenz *et al.* [80], utilizando um meio de pressão fluído, observou-se uma diminuição linear de T_c com a pressão com uma taxa aproximada de -1.6 K GPa^{-1} para pressões até 1.8 GPa. Saito *et al.* [81] utilizando o mesmo meio de pressão observaram uma diminuição quase linear de T_c com a pressão a uma taxa de $-2.0(1) \text{ K GPa}^{-1}$ para pressões até 1.4 GPa.

As primeiras medições utilizando pressões hidrostáticas foram realizadas por Tomita *et al.* [82] utilizando He gasoso como meio de pressão. Este grupo observou que a T_c diminui linearmente e de modo reversível com a pressão a uma taxa de $-1.11(2) \text{ K GPa}^{-1}$ para pressões até 0.7 GPa. Tang *et al.* [83], utilizando também um meio de pressão hidrostático, observaram uma diminuição linear de T_c com a pressão a uma taxa de -1.03 K GPa^{-1} . Deemyad *et al.* [85] mediram a dependência de T_c com a pressão em cristais e amostras policristalinas até 23 GPa e 32 GPa respectivamente utilizando meios de pressão hidrostáticos ou quase-hidrostáticos. Este grupo observou um dT_c / dP de aproximadamente $-1.11(2) \text{ K GPa}^{-1}$. Este valor insere-se no conjunto de valores actualmente aceites para o MgB_2 puro sob pressão hidrostática.

Bud'ko *et al.* [84], utilizando um meio de pressão hidrostático obtiveram um coeficiente de pressão de aproximadamente -1.17 K GPa^{-1} para um filamento de MgB_2 produzido pelo método de difusão de vapor de magnésio.

A tabela 5 resume os estudos da variação da temperatura crítica com a pressão no MgB_2 .

TABELA 5 - Coeficientes de pressão medidos para vários tipos de amostras de MgB₂ e meios de pressão.

Amostra	Meio de pressão	dT_c/dP (KGPa⁻¹)
amostras policristalinas (reação no estado sólido) [79]	sólido (esteatite)	-0.8
amostra policristalina (reação no estado sólido) [80]	fluido (fluorinert)	-1.6
amostra policristalina (reação no estado sólido) [81]	fluido (fluorinert)	-2.0(1)
Pós[82]	Hidrostático- He gasoso	-1.11(2)
amostra policristalina (sinterizada a elevadas pressões) [83]	Hidrostático- fluorinert líquido	-1.03
Filamento (produzido pelo método de difusão de magnésio) [84]	Hidrostático-Mistura aprox. 50:50 de n-pentano e óleo mineral	-1.17
Cristais e amostras policristalinas [85]	Hidrostático- He denso	-1.11(2)

Nas tabelas 6 e 7 resumem-se os valores típicos de várias propriedades físicas do MgB₂.

TABELA- 6 [5]

Propriedades do estado normal	
Resistividade ρ (à temperatura ambiente)	5-6 $\mu\Omega$ cm
Susceptibilidade magnética de Pauli	$\sim 16.2 \times 10^{-6}$ emu/mole

TABELA-7 [5], [15], [18], [85]

Propriedades do estado supercondutor	
T_c	39- 40 K
dT_c/dP	-1.1 K GPa ⁻¹ [85]
$\alpha_T = \alpha_B + \alpha_{Mg}$	~ 0.32
α_B	0.26-0.30
α_{Mg}	~ 0.02
constante de acoplamento electrão-fonão λ	0.9-1.0
Δ_σ	$\Delta_\sigma \sim 7$ meV (a 4.2 K) [18]
Δ_π	$\Delta_\pi \sim 2.5$ meV (a 4.2 K) [15]
Hc₂^{//ab}(0)	15 - 20 T
Hc₂^{//c}(0)	3 - 4 T
Hc₁^{//ab}(0)	38.4 mT
Hc₁^{//c}(0)	27.2 mT
livre percurso médio l_{ab}	50-100 nm
$\xi_{ab}(0)$	10 \pm 2 nm
$\xi_c(0)$	2-3 nm
comprimento de penetração magnético $-\lambda(0)$	~ 170 nm
$\lambda_{ab}(0)$	110-130 nm
$\lambda_c(0)$	210-280 nm

CAPÍTULO 4

PRODUÇÃO DE MgB_2

4. Produção de MgB_2

4.1 Introdução

O pó de MgB_2 encontra-se disponível no comércio. No entanto as amostras produzidas a partir deste, quando não sujeitas a um processamento adequado, apresentam frequentemente uma baixa qualidade devido à presença de regiões de supercondutividade enfraquecida, “weak-links”, tanto intergranulares como intragranulares [87]. Estas amostras apresentam geralmente uma maior largura de transição e uma menor temperatura crítica [87] relativamente ao MgB_2 preparado laboratorialmente a partir de pós de Mg e B [8].

O MgB_2 pode ser produzido sob várias formas: cristais, pós, amostras maciças policristalinas, filmes finos, fios e fitas.

4.2 Produção de cristais

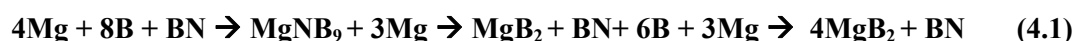
A obtenção de cristais de elevada qualidade é essencial para a medição das propriedades intrínsecas do MgB_2 . As amostras policristalinas geralmente apresentam fases de impurezas e uma distribuição aleatória das cristalites que originam valores não concordantes dos vários parâmetros físicos e químicos do MgB_2 [88]. Vários factores contribuem para tornar complexo o crescimento de cristais de MgB_2 :

1. A elevada diferença entre os pontos de fusão do Mg (922 K à pressão ambiente) e do B (2573 K à pressão ambiente).
2. A elevada pressão de vapor do Mg.
3. A baixa temperatura de decomposição do MgB_2 (1000°C à pressão ambiente [89]).

Estes factores tornam impraticável o crescimento de cristais de MgB_2 à pressão ambiente usando os métodos tradicionais utilizados para outros boretos [89]. Os principais métodos utilizados para a produção de cristais de MgB_2 são o método de reacção sob alta pressão no sistema Mg-B-N, (e.g., [89], [88], [90] e [60]), o método de reacção sólido-líquido a partir de um precursor rico em Mg (e.g., [91]) e o método de transporte de vapor, e.g., [92]. Descreveremos apenas resumidamente o primeiro destes métodos.

4.2.1 Método de reacção sob alta pressão no sistema Mg-B-N

Neste método, (e.g., [89], [88], [90] e [60]) os cristais de MgB₂ são obtidos a alta pressão e temperatura no sistema Mg-B-N. Os cristais de MgB₂ são o produto de uma reacção no sistema ternário Mg – B – N que envolve a formação de uma fase intermédia de MgNB₉, que se decompõe a altas temperaturas e pressões ($P \geq 15$ kbar) [89]. O processo é descrito pela seguinte equação química [89]:



Numa experiência típica usando este método uma mistura de Mg e B é colocada no interior de um recipiente de BN que é depois submetido a pressões hidrostáticas (10-35 kbar) geralmente utilizando uma prensa cúbica do tipo bigorna com um meio de pressão sólido. Em seguida a temperatura é aumentada durante uma hora até atingir 1700-2200°C, mantida durante 1-3 horas a estas temperaturas e por fim arrefecida durante 1-2 horas [89].

Usando este método Karpinski *et al.*, [89] obtiveram cristais milimétricos de MgB₂ de elevada qualidade com massas até 230 µg . A tabela mostra alguns parâmetros físicos de cristais de MgB₂ preparados por diversos métodos.

TABELA 8: Parâmetros físicos de cristais de MgB₂ preparados por diferentes métodos.

Método	Método de reacção sob alta pressão no sistema Mg-B-N	Método de transporte de vapor	Método de reacção de sólido-líquido	
Referência	J.Karpinski <i>et al.</i> [89]	M.Zehetmayer <i>et al.</i> [60]	M.Xu <i>et al.</i> [92]	K.-H.P.Kim <i>et al.</i> [91]
T _c (K)	37-39	38	38.6	38
H _{c2} ^{//ab} (T)	-----	14.5	19.8	-----
H _{c2} ^{//c} (T)	-----	3.18	7.7	-----

4.3. Produção de material maciço policristalino

Vários métodos têm sido utilizados para produzir amostras maciças policristalinas de MgB_2 . Destes salientam-se os seguintes: Reacção no estado sólido (“solid-state reaction”), e.g. [57,58]; Deformação a quente (“Hot deformation”) e.g. [93],[64]; Síntese e sinterização a elevadas pressões, e.g., [64],[94],[95],[96]; Prensagem isostática a quente (Hot Isostatic Pressing-**HIPing**) e.g. [97-100]; Difusão de Mg, e.g [108,109]; Formação mecânica de ligas (“mechanical alloying”) e subsequente prensagem a quente e.g. [45],[75]; Infiltração de metal líquido [101]; Nanodispersão de Mg numa matriz de MgB_2 [102].

4.3.1. Reacção no estado sólido

A reacção no estado sólido é um método frequentemente utilizado para produzir amostras sólidas policristalinas. Este método consiste na reacção directa, no estado sólido, de uma mistura de materiais de partida sólidos [103]. Estas reacções são geralmente difíceis e ocorrem apenas a elevadas temperaturas.

O Mg é um elemento muito volátil e reactivo pelo que nas reacções do estado sólido para a produção de MgB_2 se recorre frequentemente ao encapsulamento. Os materiais utilizados no encapsulamento são geralmente refractários e quimicamente inertes relativamente ao Mg. O Nb o Ta e o quartzo e.g. [104], são materiais frequentemente utilizados. A elevada reactividade do Mg com o oxigénio obriga à utilização de vácuo ou gases inertes para evitar a oxidação. O Nb e o Ta também oxidam às elevadas temperaturas geralmente utilizadas nos tratamentos térmicos pelo que é frequente que estes sejam realizados sob vácuo ou numa atmosfera de gás inerte como o Ar.

A utilização do quartzo como material de encapsulamento apresenta alguns inconvenientes:

- O Si reage com o Mg.
- O quartzo amolece nas elevadas temperaturas, $\sim 900^\circ\text{C}$, utilizadas nos tratamentos térmicos.

Um procedimento típico para a realização de uma reacção no estado sólido envolve a colocação da mistura de Mg e B sólidos (numa razão estequiométrica adequada) num cadinho, embrulhada numa folha ou colocada num tubo de material refractário (como o Ta), e.g. [105], seguida de um tratamento térmico a elevadas temperaturas. Por vezes o pó precursor (envolvido por uma folha ou colocado num tubo selado de material refractário) é ainda selado em tubos de quartzo evacuados, e.g. [104], ou contendo um gás inerte e em seguida tratado termicamente.

É comum, antes da encapsulação do pó precursor, recorrer à sua moagem e.g. [106] para a obtenção de grãos com menores dimensões e/ou efectuar a sua prensagem, e.g., [57],[58],[105],[106] que possibilita um melhor contacto entre estes. A formação de um maior número de grãos com menores dimensões em consequência da moagem reflecte-se na melhoria das propriedades supercondutoras uma vez que no MgB_2 as fronteiras de grão actuam como centros eficazes de ancoragem de vórtices [41]. Por outro lado a moagem melhora a sinterização e permite a obtenção de uma microestrutura mais homogénea.

A melhor ligação entre os grãos em consequência da prensagem produz também melhorias nas propriedades mecânicas (e.g. resistência e dureza mecânica) e supercondutoras (e.g. melhoria de J_c em campos magnéticos pouco elevados) do material.

Os materiais utilizados nos cadinhos são geralmente materiais refractários e quimicamente inertes relativamente aos reagentes utilizados. Para a produção de amostras sólidas policristalinas de MgB_2 são frequentemente utilizados cadinhos de óxido de alumínio Al_2O_3 , e.g. [58]. Este material reage com dificuldade com o MgO [103], que se forma com facilidade no MgB_2 exposto ao ar.

4.3.2. Deformação a quente

Este método não é rigorosamente um método de produção mas antes um método de deformação de amostras sólidas de MgB_2 . É caracterizado pela aplicação de uma força ao longo de uma direcção específica a uma amostra maciça sólida de MgB_2 (previamente produzida por um outro método) e o seu aquecimento simultâneo a temperaturas da ordem de 850-950°C. A aplicação desta força numa determinada direcção em conjunto com as elevadas temperaturas provoca a deformação do material numa direcção preferencial conferindo deste modo textura à amostra produzida. A principal utilidade deste método é portanto a obtenção de material maciço texturado.

No gráfico da figura seguinte observa-se a variação do comprimento de uma amostra deformada a quente em função da intensidade da força aplicada F ao longo do tempo que decorre o processo [93].

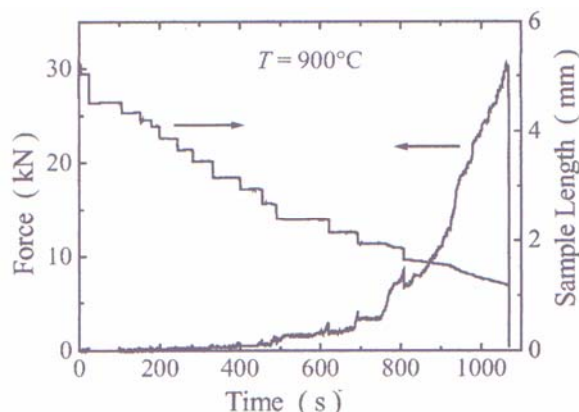


Figura 31: Força aplicada e comprimento de uma amostra em função do tempo para uma amostra deformada a quente [93].

A. Handstein *et al.* [93] observaram valores de J_c ligeiramente inferiores nas amostras deformadas por este método que nas produzidas com grãos finamente divididos. Os autores indicam que as diferenças dever-se-ão provavelmente à estrutura granular menos compacta e ao menor número de fronteiras de grão, que actuam como centros de ancoragem de vórtices.

4.3.3. Síntese e sinterização a elevadas pressões

A síntese e a sinterização a elevadas pressões caracterizam-se pela aplicação de pressões extremamente elevadas (tipicamente entre 1-8 GPa) conjuntamente com o aquecimento a altas temperaturas (frequentemente entre 800-1000°C) de uma mistura de pós de Mg e B (síntese) e.g., [96] ou pó de MgB_2 previamente formado (sinterização), e.g., [95]. Neste método as pressões extremamente elevadas são geralmente produzidas utilizando prensas cúbicas do tipo bigorna.

Este método permite a obtenção de amostras maciças de elevada densidade e com boas propriedades mecânicas e supercondutoras [64]. No entanto é um método pouco flexível e dispendioso, com grandes limitações no que se refere às dimensões e formas do material produzido [97].

4.3.4. Prensagem isostática a quente (Hot Isostatic Pressing-HIP)

A maior parte das amostras utilizadas neste trabalho foram produzidas pelo método da prensagem isostática a quente.

A prensagem isostática a quente, frequentemente designada por **HIP** (de **H**ot **I**sostatic **P**ressing-**HIP**) ou **HIPing**, é definida como um processo de formação ou ligação de materiais a elevadas temperaturas (geralmente compreendidas entre os 500°C e os 2200°C) em que são aplicadas pressões elevadas (geralmente até cerca de 200 MPa) sobre toda a superfície do material de maneira simultânea e idêntica [107]. A amostra é colocada no interior de um recipiente de pressão que é pressurizado com um fluido, geralmente um gás inerte como o árgon ou o hélio. A função do fluido é aplicar uma pressão elevada e uniforme sobre toda a amostra [107].

Este método permite, tal como a sinterização a altas pressões, produzir material denso com boas propriedades mecânicas e supercondutoras [64]. A melhoria das propriedades supercondutoras na prensagem isostática a quente é atribuída fundamentalmente à deformação dos grãos [38],[40]. Esta deformação origina uma elevada densidade de centros de ancoragem de vórtices intragranulares que possibilitam maiores valores de J_c , sobretudo em campos magnéticos elevados, bem como maiores campos de irreversibilidade, H_{irr} [46,47].

A prensagem isostática a quente provoca também a diminuição da porosidade e a eliminação do MgO nas fronteiras de grão. Os estudos realizados por A.Serquis *et al.* [48] indicam que o **HIPing** provoca a dispersão do MgO existente nas fronteiras de grão que é redistribuído sob a forma de pequenas partículas na matriz de MgB_2 . Estas partículas actuam como centros eficazes de ancoragem de vórtices.

Por outro lado a eliminação do MgO das fronteiras granulares melhora a ligação entre os grãos. Este facto também poderá contribuir para o aumento de J_c [47].

A prensagem isostática a quente apresenta diversas vantagens relativamente à síntese/sinterização a elevadas pressões [97]:

- Utiliza pressões significativamente inferiores (cerca de uma ordem de grandeza menores).
- Pode ser adaptada para produzir espécimes de maiores dimensões e com formas mais complexas.

Podem ser utilizadas diferentes formas de aplicar a pressão e a temperatura em função do tempo de aquecimento no decorrer da prensagem isostática a quente. Estas várias formas correspondem a diferentes ciclos de prensagem isostática a quente – ciclos **HIP** (ou **HIPing**). Os ciclos **HIP** mais utilizados para produzir amostras maciças policristalinas de MgB_2 são:

1) Ciclo **HIP** “padrão”, e.g., [97], [98].

2) Ciclo **DMCUP** (Dense Material Cooling Under Pressure)- arrefecimento de material denso sob pressão, e.g., [97,98].

3) Ciclo com diminuição isotérmica da pressão (isothermal pressure release), e.g., [98].

1) **Ciclo HIP “padrão”**- A característica fundamental deste ciclo é a diminuição (quase) simultânea da pressão e temperatura no arrefecimento. Na figura seguinte apresenta-se um gráfico mostrando a variação da pressão e temperatura em função do tempo de aquecimento para um ciclo HIP “padrão”:

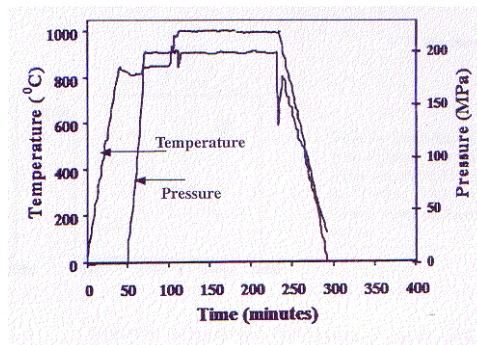


Figura 32: Ciclo HIP “padrão” [98].

2) **Ciclo DMCUP** (Dense Material Cooling Under Pressure) - arrefecimento de material denso sob pressão. A característica fundamental deste ciclo é a maior rapidez da diminuição da temperatura relativamente à diminuição da pressão. Deste modo o arrefecimento é feito sob pressão.

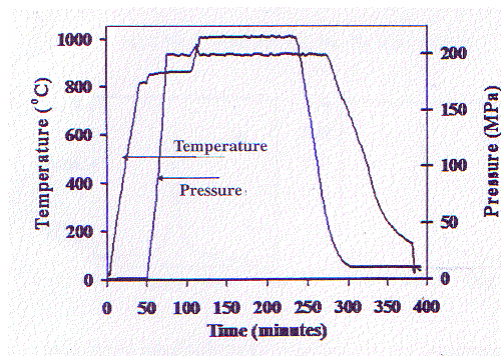


Figura 33: Ciclo DMCUP [98].

Este ciclo apresenta várias vantagens:

- A maior pressão exercida durante a fase de arrefecimento contribui para evitar a formação de fissuras. Estas ocorrem frequentemente devido aos elevados gradientes de temperatura que surgem nas amostras durante esta fase [97].
- Permite uma maior densificação e coesão das amostras que se reflecte na melhoria das propriedades mecânicas e supercondutoras [97].
- Reduz a reacção entre o Mg residual e o B na fase de arrefecimento [98].
- Diminui a microporosidade associada à presença de vapor de Mg a elevadas temperaturas [98].

3) Ciclo com diminuição isotérmica da pressão (isothermal pressure release). Neste ciclo a diminuição da temperatura é efectuada de maneira acentuadamente mais lenta que a diminuição da pressão.

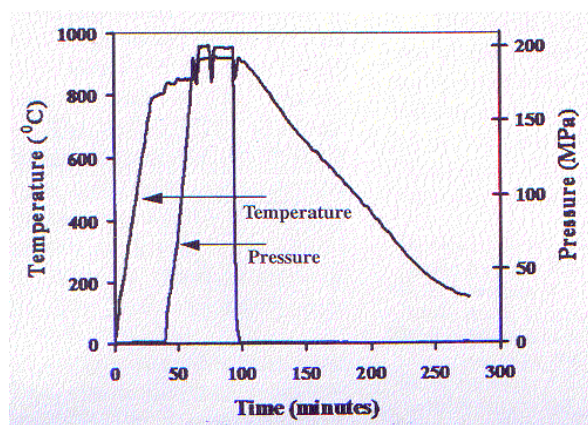


Figura 34: Ciclo com diminuição isotérmica da pressão [98].

4.3.5. Difusão de magnésio

A difusão de magnésio é uma reacção sólido-gás que se baseia na difusão de Mg na fase de vapor em boro sob diversas formas. A elevada pressão de vapor do Mg a temperaturas de ~ 950 °C provoca a sua difusão no interior dos grãos de boro, originando a formação de MgB_2 .

O procedimento habitual utilizado neste método consiste na colocação de Mg juntamente com B no interior de um recipiente selado (frequentemente tubos de Ta ou Nb) evacuado ou contendo gases inertes. Este é em seguida aquecido até à temperatura adequada e mantido a essa temperatura durante algumas horas. Este método pode também ser aplicado para produzir fios, e.g., [108], [109], fitas, pós e filmes finos.

4.3.6. Formação mecânica de ligas (“mechanical alloying”) / prensagem a quente

A formação mecânica de ligas (“mechanical alloying”) é um processo de moagem de elevada energia em que uma mistura de pós metálicos ou não metálicos é deformada através de esferas numa atmosfera controlada [110]. Os pós precursores juntamente com esferas de moagem são colocados no dispositivo de moagem. Este é então sujeito a movimentos rotacionais ou vibracionais de elevada intensidade que provocam o impacto entre as esferas. A repetição destes impactos provoca o fraccionamento e a ligação a frio, (“cold-welding”), das partículas dos pós [45]. A formação mecânica de ligas permite a produção de materiais com grãos nanométricos e a formação de ligas entre componentes com grandes diferenças nos seus pontos de fusão [110].

A.Gumbel *et al.* [45] e V.N.Narozhnyi *et al.* [75] utilizaram este método (com posterior prensagem a quente) para a produção de material maciço de elevada densidade constituído essencialmente por grãos esféricos nanométricos. O material produzido por este método apresenta elevados valores de $J_c(H)$ a temperaturas relativamente elevadas (20 K) e um elevado campo de irreversibilidade $H_{irr}(T)$. A linha de irreversibilidade, que no material maciço produzido pelos métodos padrão se situa em $\sim 0.5 H_{c2}(T)$ é significativamente desviada para campos mais elevados $\sim 0.7-0.8 H_{c2}(T)$ [75]. O elevado número de fronteiras de grão, que actuam como centros eficazes de ancoragem de vórtices, é possivelmente a causa destas excelentes propriedades supercondutoras [45],[75].

No entanto A.Gumbel *et al.* [45] observaram uma diminuição de T_c de alguns graus kelvin. Uma possível causa desta diminuição poderá ter sido a contaminação pelos materiais das esferas de moagem.

4.3.7. Infiltração de metal líquido

O método de infiltração de metal líquido é um método frequentemente utilizado para fabricar compósitos de matriz metálica MMCs (Metal-matrix composites) [101,111]. Neste método um material pré-formado é infiltrado, geralmente sob pressões elevadas (da ordem dos MPa [111]), por um metal fundido que é depois solidificado [101,111].

Em 2001, David C.Dunand [101], demonstrou a aplicabilidade deste método para produzir compósitos supercondutores de MgB_2 através da infiltração de Mg líquido sob pressão em materiais pré-formados de B ou MgB_2 .

Este método permite a produção de material maciço sem porosidade e fases secundárias relevantes consistindo numa mistura isotrópica em pequena escala entre a fase supercondutora de MgB₂ e uma fase metálica dúctil de Mg [101].

A presença da fase metálica dúctil confere várias vantagens:

- Melhora a plasticidade
- Aumenta a resistência mecânica
- Atenua a formação de fissuras
- Contribui para a estabilização térmica do supercondutor.

Posteriormente este método foi também utilizado para a produção de fibras de MgB₂ [112].

4.3.8. Nanodispersão de Mg numa matriz de MgB₂

Q.Li *et al.* [102] desenvolveram um processo de produção de material maciço (adaptável para a produção em larga escala) que se baseia na dispersão de Mg sob a forma de grãos nanométricos numa matriz de MgB₂.

Numa experiência típica usando este método o Mg sólido é colocado num dos extremos de um cadinho a cerca de ~1100-1200 °C e no noutro extremo é colocado pó de B com grãos submicrométricos a temperaturas de ~600 °C. O objectivo desta configuração é maximizar a infiltração do vapor de Mg no pó de B. A razão volúmica entre o Mg e o MgB₂ depende do tempo de infiltração e da duração da reacção [102].

O material produzido por este método é dúctil e extremamente denso podendo portanto ser trabalhado sob várias formas (fios cilíndricos, discos, etc.). Por outro lado apresenta fronteiras de grão sem impurezas e não contém fases secundárias que actuem como barreiras à corrente. Este facto permite elevadas densidades de corrente críticas (J_c superior a 10^6 A/cm² a 5 K em campo nulo [102]). A presença de nanopartículas de Mg na matriz de MgB₂ apresenta diversas vantagens:

- Atenua as fissuras e aumenta a plasticidade do material.
- Reduz a ocorrência das avalanches de fluxo (estabilização térmica).

4.4. Produção de fios e fitas

O fabrico de fios e fitas é fundamental para aplicações tecnológicas como o fabrico de cabos e de solenóides supercondutores. Os métodos mais utilizados no fabrico de fios são o método

pó em tubo (Powder-In-Tube) (PIT) (e.g., [113-116]) e o método de difusão de magnésio, (e.g., [108,109]).

4.4.1. Método de difusão de magnésio

O método de difusão de vapor de Mg foi o primeiro utilizado para produzir fios densos de MgB₂ [108]. Este método (e.g., [108,109]), consiste basicamente na exposição de fibras de boro a vapor de Mg a altas temperaturas (950 °C). As fibras de boro e o pó de Mg (numa razão estequiométrica adequada) são colocados num tubo selado evacuado ou contendo gases inertes. Este é em seguida aquecido a 950°C durante aproximadamente duas horas.

Devido à elevada pressão de vapor do Mg a esta temperatura os átomos do Mg na fase de vapor difundem-se no interior dos grãos de boro formando-se MgB₂.

Os fios produzidos por este método apresentam uma T_c elevada e uma resistividade à temperatura ambiente (9.6 μΩ cm) [108], comparável à do cobre (1.70 μΩ cm a 295 K [24]). No entanto são quebradiços e apresentam-se bastante deformados relativamente à forma cilíndrica e recta das fibras de boro.

Na tabela 9 são apresentados os parâmetros físicos de fibras obtidas pelo método da difusão de Mg:

TABELA 9: Parâmetros físicos de fibras obtidas pelo método da difusão de Mg.

Método	Difusão de vapor de Mg		Difusão de Mg líquido sob pressão
Referência	Canfield <i>et al.</i> [108]	M.Bar-Sadan <i>et al.</i> [109]	J. D. DeFouw e D.C. Dunand [112]
T _c (K)	39.4 (onset)	39.0 (onset)	~39
J _c (A/cm ²)	~ 4x10 ⁵ (a 5 K em campo nulo)	~ 10 ⁴ (a 35-36 K em campo nulo)	~ 3.6 x10 ⁵ (a 5 K em campo nulo)

Como se verifica da tabela 9 os valores de T_c e J_c (em campo nulo) são muito semelhantes para as fibras obtidas pelo método de difusão de Mg na fase de vapor e na fase líquida sob pressão. No entanto, de acordo com D. DeFouw e D.C. Dunand [112], esta última variante do método apresenta diversas vantagens:

- As fibras de MgB₂, contrariamente às obtidas pelo método de difusão de vapor de Mg, apresentam-se rectas e cilíndricas.
- Pode ser aplicado em larga escala para a produção de longos comprimentos de fios compósitos.
- A inserção de um grande número de fibras de MgB₂ numa matriz de Mg confere boas propriedades mecânicas, térmicas e eléctricas ao fio compósito.

Em 2004, M.Bar-Sadan *et al.* [109] comunicaram um possível problema decorrente do método de difusão de vapor de Mg. Observaram que nas fibras produzidas por este método formam-se “weak-links”, que geralmente não surgem nas amostras maciças policristalinas de MgB₂. De acordo com M.Bar-Sadan *et al.* [109] este comportamento dever-se-á provavelmente à existência de regiões com diferentes propriedades de transporte de corrente nas fibras, resultantes do processo de formação.

4.4.2 Processo pó em tubo - PIT (powder-in-tube)

Tal como o supercondutor clássico intermetálico Nb₃Sn e os supercondutores cerâmicos de alta temperatura o MgB₂ policristalino é um material quebradiço [74] com uma elevada dureza mecânica. Estas características tornam impraticável a deformação directa do material para obtenção de fios e fitas.

Deste modo foi natural a aplicação no MgB₂ de processos de produção de fios e fitas já utilizados anteriormente com bons resultados naqueles materiais, como o processo **PIT**. O processo **PIT** utilizado para produzir os fios e fitas de MgB₂ é essencialmente o mesmo utilizado há já várias décadas na produção de compósitos **PIT** de Nb₃Sn [74] e desde a década de 90 na produção de fitas de Bi-2223 revestidas com prata [117].

O processo **PIT** é o mais utilizado no fabrico de fios e fitas de MgB₂ de elevada qualidade. Este consiste basicamente na colocação de pó precursor no interior de um tubo metálico, que é em seguida deformado para formar fios ou fitas. Em seguida é frequentemente realizado um tratamento térmico na ausência de oxigénio para sinterizar o pó precursor.

O processo **PIT** é utilizado em três variantes fundamentais:

1. **PIT *ex situ***- Nesta variante é introduzido no tubo metálico pó de MgB_2 já previamente formado, e.g., [47], [118]).
2. **PIT *in situ***- Neste caso são introduzidos no tubo metálico pós de Mg e de B em quantidades estequiométricas. (e.g., [113], [114], [115], [116]).
3. **Uso de pó precursor parcialmente reagido** - Neste caso é introduzido no tubo metálico pó de MgB_2 parcialmente reagido (e.g., [119],[45]) consistindo numa mistura de Mg, B e MgB_2 [119].

A reacção parcial do Mg com o B é obtida através do processo de formação mecânica de ligas. Este processo permite a produção de materiais com grãos nanométricos e a formação de ligas entre componentes com grandes diferenças nos seus pontos de fusão [110].

4.4.3. PIT/HIP

Alguns grupos (e.g., [120], [46], [47]) efectuaram a prensagem isostática a quente (**HIP**) de fios produzidos pelo processo **PIT**. Serquis *et al.* [47], mostraram que este procedimento produz fios com maiores valores de J_c , sobretudo a altas temperaturas e em campos magnéticos elevados, bem como maiores campos de irreversibilidade, H_{irr} , que os fios sinterizados à pressão ambiente.

As diferenças foram atribuídas essencialmente à criação de centros de ancoragem de vórtices na microestrutura do material, decorrentes da deformação das partículas durante o processo **HIP** [47]. A diminuição da porosidade em consequência da prensagem também contribuiu para a melhoria das propriedades de transporte através da melhor ligação entre os grãos.

4.5. Produção das amostras

4.5.1. Amostras HIPed

Neste trabalho vários grupos de amostras foram processadas em condições diferentes utilizando diversos ciclos **HIP**. Em todas as amostras **HIPed** foi utilizado pó de MgB_2 da companhia Alfa Aesar. Os procedimentos iniciais foram iguais para todas as amostras. As amostras foram pesadas e prensadas com uma prensa uniaxial na forma de discos que apresentavam aproximadamente 13 mm de diâmetro e 8 mm de altura. Estes foram, em geral, envolvidos em folha metálica (tântalo ou zircónio) e depois foram encapsulados sob vácuo. As cápsulas eram depois colocadas em cadinhos de grafite sobre uma camada de pó de grafite para a realização dos ciclos **HIP**.

A figura 35 mostra a prensa onde se realizou o **HIPing**. Este foi efectuado por Daniel Marinha no Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro.



Figura 35: Prensa onde se efectuou o **HIPing**.

No ciclo HIP 2, as amostras foram **HIPed** a 900°C e 500 bar durante 2 horas. Este ciclo foi utilizado na amostra MB1-2 e está ilustrado na figura 36.

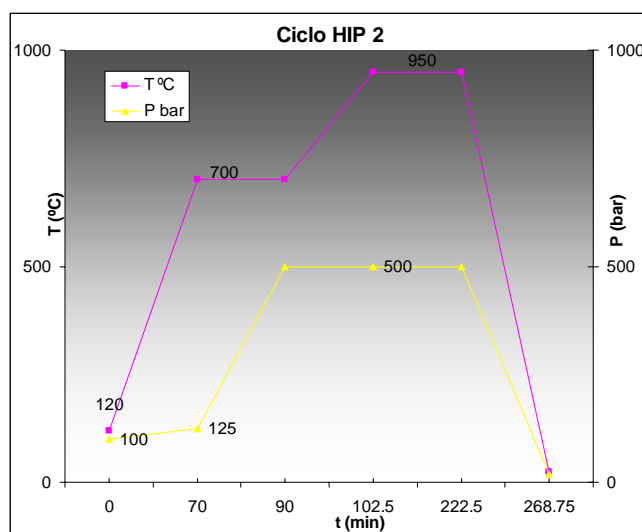


Figura 36: Ciclo HIP 2 usado na amostra MB1-2

A tabela 10 resume os resultados do processamento com o ciclo HIP 2.

TABELA 10 – Massa, dimensões e densidade da amostra MB1-2 não processada (“green”) e HIPed.

MB1-2	m(g)	h(cm)	d(cm)	ρ (g/cm ³)	ρ_r (%)
Não-processada	1.55	0.665	1.215	2.10	80
HIPed	0.89	0.45	1.08	2.16	82.18

m – massa

h – altura

d – diâmetro

ρ -densidade geométrica

ρ_r -densidade relativa (determinada a partir da densidade teórica do MgB₂ de 2.625 g/cm³)

Para a preparação dos outros dois conjuntos de quatro amostras, foram utilizados dois ciclos HIP com o mesmo tempo de processamento (hold time) e temperatura (4 horas a 950 °C) mas diferentes pressões: o ciclo HIP 3 a ~300 bar e o ciclo HIP 4 a ~1900 bar. Problemas técnicos relacionados com o equipamento obrigaram a que o ciclo a elevada pressão fosse reduzido a 85 minutos tendo ocorrido uma oscilação no valor máximo da pressão. A pressão aplicada teve um pico a 1900 bar tendo atingido o seu mínimo para 1450 bar.

A análise XRD realizada na superfície das amostras revelou a presença de três fases: MgB₂, MgO e MgB₄. A presença de MgB₄ é devida ao magnésio libertado durante a dissociação do MgB₂. Parte deste magnésio oxidará durante o arrefecimento formando-se MgO [199].

Deste modo, nas preparações seguintes foram adicionados flocos de magnésio metálico às cápsulas de modo a criar uma atmosfera rica em magnésio para minimizar e compensar a perda de magnésio provocada pela reacção de dissociação da fase supercondutora. Para evitar o contacto entre as amostras e as cápsulas, e a eventual reacção entre estas, foi utilizada folha de tântalo para envolver as amostras [98]. O valor da densidade relativa das amostras iniciais é pequeno quando comparado com o das últimas amostras produzidas (MB1-7,8,9 e 10). As amostras processadas no ciclo HIP 3 foram envolvidas em folha de tântalo e encapsuladas. Foram adicionados 5g de flocos de magnésio ao topo da cápsula.

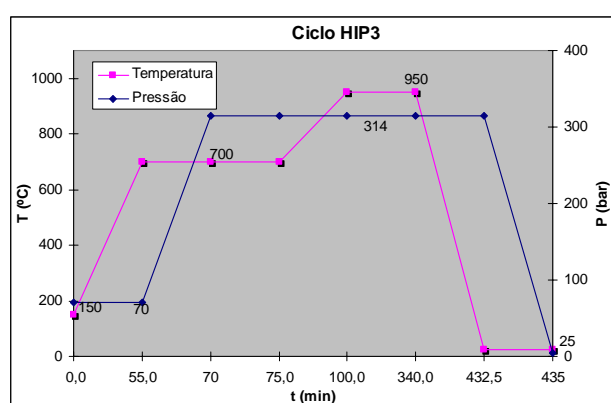


Figura 37: Ciclo HIP 3 utilizado nas amostras MB1-3,4,5 e 6.

A tabela 11 resume os resultados da composição de fases das amostras processadas com o ciclo HIP 3.

TABELA 11 – Resultados da quantificação de fases e densidades relativas para as amostras produzidas pelo ciclo HIP 3.

Amostra	Fases presentes (em % massa)			ρ_t (g/cm ³)	ρ_{exp} (g/cm ³)	ρ_r (g/cm ³)	Π (%)
	MgB ₂	MgO	MgB ₄				
MB1-3	84	12	4	2.707	2.407	88.9	11.1
MB1-4	80	12.4	7.6	2.704	2.366	87.5	12.5
MB1-5	80.7	13	6.3	2.709	2.390	88.2	11.8
MB1-6	78	14	8	2.715	2.450	90.2	9.8

ρ_i – densidade teórica de cada fase

f_i – fracção percentual em massa de cada fase

ρ_t – densidade teórica da amostra obtida de acordo com a equação: $\rho_t = 1 / [(f_1/\rho_1) + (f_2/\rho_2) + (f_3/\rho_3) + (f_4/\rho_4)]$

ρ_{exp} – densidade experimental

ρ_r – densidade relativa

Π – fracção de porosidade

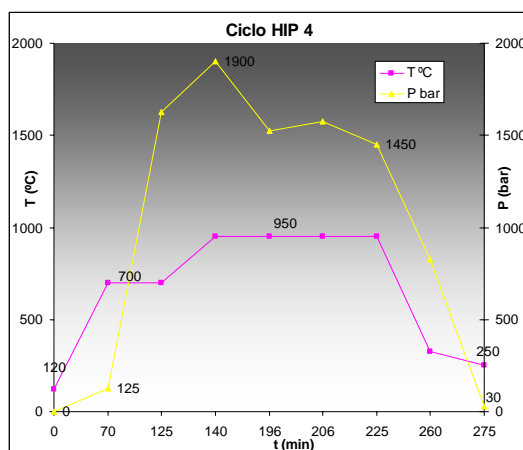


Figura 38: Ciclo HIP 4 utilizado nas amostras MB1-7,8,9 e 10.

TABELA 12 – Resultados da quantificação de fases e densidades relativas para as amostras produzidas pelo ciclo HIP 4.

Amostra	Fases presentes (em % massa)				ρ_t (g/cm ³)	ρ_{exp} (g/cm ³)	ρ_r (g/cm ³)	Π (%)
	MgB ₂	MgO	MgB ₄	Mg				
MB1-7	77	15	8	0.00	2.726	2.469	90.6	9.4
MB1-8	79	13	8	0.00	2.710	2.558	94.4	5.6
MB1-9	89	11	0	0.00	2.702	2.659	98.4	1.6
MB1-10	86	13	0	1	2.700	2.652	98.2	1.8

As amostras processadas no ciclo HIP 4 foram envolvidas em folha de tântalo e encapsuladas. Foram adicionados 5g de flocos de magnésio ao fundo da cápsula.

A densificação obtida neste conjunto de amostras varia entre ~90% e ~98% e com a adição de magnésio foi conseguido um melhor controlo sobre a formação de fases secundárias, especialmente MgB₄ [200]. A influência positiva da adição de magnésio é comprovada pelo facto de as amostras colocadas na proximidade do magnésio adicional terem a menor quantidade de MgB₄. A fracção em massa de MgB₄ aumenta com a distância crescente entre a fonte de magnésio extra e as amostras.

4.5.2. Amostras produzidas por sinterização reactiva – SR - em vácuo a partir de uma mistura de pós de Mg e B.

As amostras consistem em pastilhas cilíndricas constituídas por uma mistura de pós com uma massa total de 1g. Esta mistura é constituída por pó de magnésio da companhia Alfa Aesar (325 Mesh, 99.8%) e boro da companhia ABCR (amorfo, >99% grãos <1 μm), nas proporções molares Mg:B 1:2- composição **A**, 1,2:2- composição **B** e 1,5:2- composição **C**. Destas amostras apenas foi medida uma com a composição **A**.

Todas as amostras foram inicialmente sujeitas a uma prensagem uniaxial a ≈ 370 MPa tendo em seguida sido envolvidas em folha de zircónio e encapsuladas em vidro pyrex.

As cápsulas foram desumidificadas e seladas em vácuo, tendo para esse fim sido colocadas num forno tubular a 110°C durante 3h até alcançarem uma pressão interna de $\approx 10^{-2}$ mbar. Posteriormente foram seladas a quente utilizando um maçarico.

As cápsulas foram introduzidas num cadinho de grafite cheio de pó de grafite e tapadas por outro cadinho invertido. Após terem sido colocadas no interior da câmara do forno, foi efectuada a degaseificação desta durante 30 minutos a 100°C . O vácuo final atingido foi de $\approx 2.5 \times 10^{-1}$ mbar.

A sinterização foi realizada a 700°C durante 1h com taxas de aquecimento e arrefecimento de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

CAPÍTULO 5

ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES ELÉCTRICAS

5.1 Introdução

Uma vez que o MgB_2 é um bom condutor e tendo em conta a reduzida razão entre o comprimento e a área da secção recta das amostras (de forma aproximadamente paralelepipedica) estas apresentam resistências muito baixas ($\approx 10^{-3}$ ou $10^{-4} \Omega$ à temperatura ambiente).

Este facto leva a que as voltagens típicas medidas sejam muito pequenas (da ordem de 10^{-5} V à temperatura ambiente na maior parte das medições) para a gama de intensidades de corrente DC utilizadas (até 200 mA).

Nas medições foi utilizado o método dos quatro contactos cuja principal vantagem é o facto de permitir remover a resistência dos contactos através dos quais se faz a circulação da corrente que, no caso de serem medidas resistências muito baixas, pode ser uma fracção significativa da resistência total do circuito [121]. A voltagem medida usando o método dos quatro contactos é essencialmente a mesma que a voltagem através da amostra.

A baixa intensidade do sinal medido levanta vários problemas como:

1. As voltagens DC induzidas por efeito termoeléctrico originadas devido a gradientes de temperatura nas junções entre metais diferentes. Estas voltagens induzidas podem ser mais intensas do que as voltagens medidas na amostra [122].
2. O ruído causado pelos campos eléctricos e magnéticos espúrios gerados pela proximidade com cabos e dispositivos eléctricos [122], [123].

Para minimizar o problema 1. foi utilizada a técnica de medição “quasi-DC” [122] em que se faz uma medida da tensão V_1 com corrente positiva, I , e uma medida da tensão V_2 para o valor simétrico da corrente, $-I$. Desde que ambas as medições ocorram antes que os gradientes térmicos se alterem significativamente as voltagens induzidas termicamente podem ser canceladas. A resistência da amostra é dada por [122]:

$$R = (V_1 - V_2) / |2I| \quad (5.1)$$

No que diz respeito ao problema 2. foi utilizada uma intensidade da corrente mais elevada nas medições $R(T)$ (inicialmente utilizou-se $I=10$ mA), utilizando por exemplo $I=20$ ou 40 mA na medição de amostras com resistências muito baixas de maneira a melhorar a razão sinal-ruído [124].

5.2. Método experimental

5.2.1. Descrição geral das medidas eléctricas

5.2.1.1. Medidas R(T)

A amostra foi percorrida por uma corrente DC constante (I tipicamente entre 10 mA e 40 mA) produzida inicialmente por uma fonte de corrente Keithley 2400 e posteriormente por um calibrador programável de voltagem e corrente TIME ELECTRONICS 5018. A tensão foi medida utilizando um nanovoltímetro Agilent 34420A enquanto a amostra era aquecida utilizando um controlador de temperatura Oxford ITC-4. A fonte de corrente e o nanovoltímetro são controlados por computador utilizando software Labview.

Foram utilizados criostatos de ciclo fechado tipo Gifford-McMahon, com gama de temperaturas $T > 10\text{K}$.

As medidas R(T) foram realizadas inicialmente aquecendo a amostra entre $\approx 10\text{K}$ e 290K . Posteriormente, devido à impossibilidade de utilizar o aquecedor durante longos períodos de tempo, as medidas no aquecimento só puderam ser realizadas até $\approx 100\text{K}$. Deste modo as medidas até à temperatura ambiente passaram a ser efectuadas sem aquecedor ou no arrefecimento.

O nanovoltímetro/microohmímetro Agilent 34420A tem uma resolução de $7\frac{1}{2}$ dígitos. De acordo com as especificações do fabricante para funcionamento em modo volímetro DC (durante 90 dias para temperaturas $T = 23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$) o erro total de medição varia entre um mínimo de $(0.0020\% + 0.0004\%)$ na escala de 10.000000 V e um máximo de $(0.0040\% + 0.0020\%)$ na escala de 1.0000000 mV (erros de leitura + erros de escala respectivamente).

O modelo Keithley 2400 tem uma resolução de $5\frac{1}{2}$ dígitos. Como fonte de corrente tem uma precisão, por ano, para temperaturas $T = 23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, de $0.27\% + 900\ \mu\text{A}$ na escala de 1.000000 A e de $0.066\% + 20\ \mu\text{A}$ na escala de 100.000 mA [199].

Como medidor de corrente, nas mesmas condições, a precisão é respectivamente de $0.22\% + 570\ \mu\text{A}$ e de $0.055\% + 6\ \mu\text{A}$ [199].

O calibrador programável de voltagem e corrente TIME ELECTRONICS 5018, na escala utilizada de 200mA , em modo DC, tem uma precisão de $(80\text{ppm} + 3\ \mu\text{A})/\text{ano}$ e uma resolução de $100\text{nA} = 10^{-7}\text{ A}$ (para temperaturas $T = 22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ depois do calibrador estar ligado durante pelo menos 2 horas) [167].

5.2.1.1.1. Resistividade em função da temperatura - $\rho(T)$

A resistividade da amostra foi determinada a partir da resistência utilizando a expressão aproximada [28].

$$\rho = R (A/L) \quad (5.2)$$

L- Separação entre os contactos internos

A- Área da secção-recta da amostra

Notas: Uma análise rigorosa implica a utilização de factores de correcção geométricos uma vez que as fronteiras da amostra limitam os trajectos possíveis de corrente através desta. Os factores de correcção geométricos utilizados dependem (para além da geometria das amostras) da separação entre os contactos e da sua disposição na amostra [132].

5.2.1.2. Medidas V(I)

Foi utilizada a mesma montagem experimental que nas medidas R(T) mudando apenas o programa de medição. Para temperaturas fixas, geralmente entre 12K e 40K, a amostra é percorrida por correntes de intensidade crescente e a tensão correspondente é medida com o nanovoltímetro.

O programa de medição permite a selecção da intensidade final da corrente (com um limite de 200 mA uma vez que este é o alcance máximo da fonte de corrente utilizada) e do passo. Geralmente os passos utilizados variam entre 0.5 mA e os 5 mA. O número de medidas V(I) realizadas para cada temperatura situa-se tipicamente entre os 20 e 40.

5.2.2. Montagem experimental

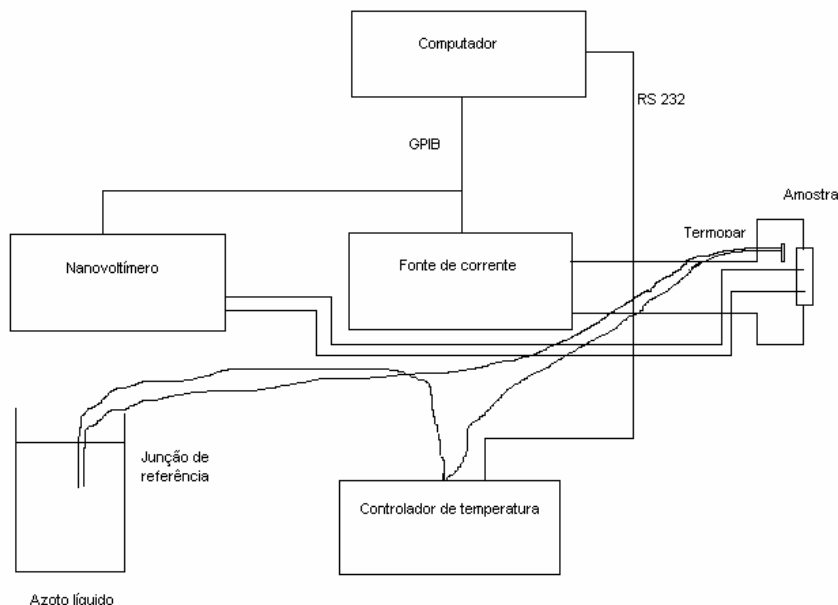


Figura 39: Diagrama de blocos do sistema de medida

5.2.2.1. Automatização das medidas

As medidas de tensão e de corrente são realizadas automaticamente através de programas escritos em Labview. Foi necessário desenvolver uma sub-rotina nesta linguagem de programação para controlar o calibrador programável de corrente e voltagem TIME ELECTRONICS 5018, que foi utilizado como fonte de corrente.

5.2.2.2. Regulação e medida da temperatura

A temperatura da amostra no criostato é controlada recorrendo a um aquecedor colocado na base do suporte das amostras e ligado a um controlador de temperatura OXFORD ITC-4. Este permite fazer varrimentos (“sweeps”) utilizados nas medidas $R(T)$, ou manter uma temperatura razoavelmente estável nas medidas $V(I)$. Os varrimentos são programados no controlador que permite um máximo de 16 programas. Estes possibilitam a selecção dos tempos de aquecimento e dos “setpoints” de temperatura.

Inicialmente a estabilização da temperatura era conseguida num intervalo de tempo relativamente curto com um erro de $\pm 0.1\text{K}$. Posteriormente, com a utilização de um novo criostato e de um compressor com maior potência de refrigeração a estabilização da temperatura tornou-se acentuadamente mais difícil, especialmente para temperaturas superiores a $\approx 20\text{K}$. Deste modo só foi possível estabilizar a temperatura após períodos de tempo bastante mais longos e com um erro típico de $\pm 0.5\text{ K}$ (para temperaturas superiores a $\approx 20\text{K}$) apesar dos esforços desenvolvidos no sentido de otimizar os parâmetros PID.

A temperatura é medida com um termopar de AuFe (com $\approx 0.03\%$ de Fe) /cromel colocado na proximidade das amostras utilizando uma junção de referência colocada num dewar com azoto líquido. O controlador de temperatura estava directamente ligado ao computador através de um cabo RS 232. O computador apenas registava os valores da temperatura não interferindo no processo de controlo.

5.2.2.3. Sistema criogénico

Inicialmente foi utilizado um criostato de circulação fechada de hélio do tipo Gifford-McMahon da companhia Air Products Cryogenics, baseado em ciclos de expansão/compressão de hélio, que permite o arrefecimento até $\approx 10\text{K}$. Posteriormente foi utilizado um compressor com maior potência de refrigeração da companhia CTI-Cryogenics.

5.2.2.4. Contactos eléctricos

As medidas eléctricas foram realizadas utilizando o método dos quatro contactos dispostos em linha. A corrente circula através dos contactos externos e a tensão é medida entre os contactos internos (ver figura 40).

Inicialmente os contactos eléctricos foram feitos utilizando tinta de prata. Posteriormente, devido à má aderência da tinta de prata, foi utilizada uma mistura em partes iguais de uma resina epoxia e de um endurecedor “silver-loaded”. A tinta de prata é colocada directamente sobre uma deposição de ouro-paládio/platina descrita no capítulo 5.2.2.4.1..

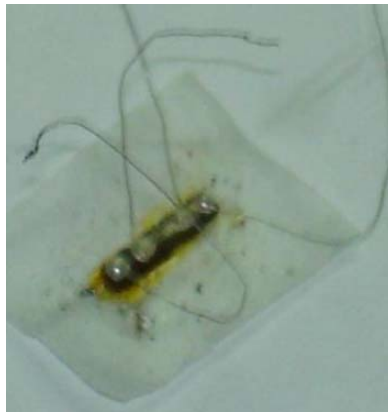


Figura 40: Foto da amostra MB1-5 evidenciando os quatro contactos dispostos em linha.



Figura 41: Ao centro - Montagem experimental utilizada nas medidas eléctricas.



Figura 42: Disposição da amostra MB1-5 no interior do criostato.

5.2.2.4.1. Obstáculos experimentais e método de colocação

Um dos principais problemas encontrados no estudo das propriedades eléctricas do MgB_2 é que este tende a degradar-se após exposição prolongada ao ar e à humidade [125], [139]. Esta provoca a formação de uma camada superficial resistiva que, de acordo com os estudos realizados por M. Annabi *et al.* [125] será constituída por compostos como o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 e B_2O_3 . M. Annabi *et al.* [125] indicam que uma exposição suficientemente prolongada do MgB_2 ao ar e à água provoca a completa supressão da sua supercondutividade.

A. Serquis *et al.* [139] estudaram a degradação de amostras de MgB_2 preparadas por prensagem isostática a quente (**HIP**) expostas ao ar. Estes autores concluíram que a degradação do MgB_2 estava associada à decomposição da sua superfície, tendo observado a formação de magnésio oxidado, sobretudo na forma de hidróxido de magnésio, e também um aumento na concentração de C e O, bem como uma redução na concentração superficial de B. Também observaram que as amostras com grãos de menores dimensões e com pior sinterização são as mais susceptíveis à degradação quando expostas ao ar. As amostras **HIPed** com melhor sinterização permaneceram estáveis durante vários meses estando expostas às condições ambientais.

Devido à formação de uma camada superficial resistiva os valores das resistências dos contactos, quando colocados directamente sobre a superfície das amostras, atingiam frequentemente valores da ordem dos $\text{K}\Omega$.

Este problema foi solucionado através da colocação da tinta de prata sobre uma deposição de ouro-paládio/platina após a lixagem e raspagem da superfície da amostra.

A deposição foi realizada por *sputtering* nas zonas dos contactos utilizando uma máscara de folha de alumínio. Este processo permitiu obter resistências dos contactos com valores típicos inferiores a $\approx 10\Omega$.

5.3. Determinação resistiva da corrente crítica- I_c

5.3.1. Descrição geral

A determinação resistiva da corrente crítica, I_c , é efectuada mantendo a amostra num campo magnético constante e fazendo aumentar uma corrente DC através desta até se verificar o surgimento de uma tensão mensurável [33]. Como se observa na figura 43 verifica-se um rápido aumento da tensão para uma intensidade da corrente próxima de I_c .

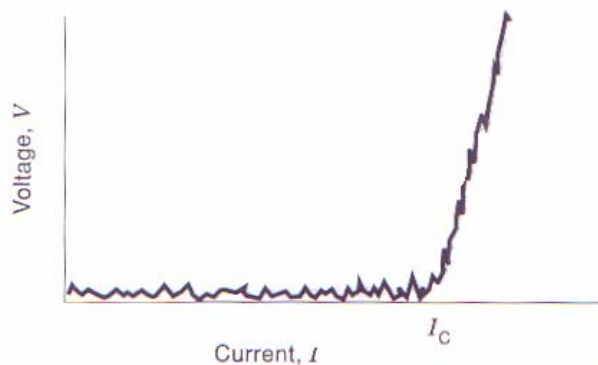


Figura 43: Característica $V(I)$ típica para um fio supercondutor [33].

Como se pode observar da figura 43 a transição do estado supercondutor para o regime resistivo é gradual, pelo que a determinação da corrente crítica é realizada recorrendo a um determinado critério padrão [33].

Vários tipos de critérios são utilizados na determinação resistiva da corrente crítica [173] como o critério de resistividade mínima, em que geralmente se utiliza uma resistividade de $10^{-13} \Omega \text{ m}$ para definir I_c , [117] ou um critério de campo eléctrico mínimo, E_c , em que I_c é definido como a

corrente para a qual o valor do campo eléctrico na amostra excede um determinado valor, que é tipicamente definido como 1 ou 0.1 $\mu\text{V}/\text{cm}$ [117].

A corrente crítica das amostras foi determinada usando um critério de campo eléctrico mínimo $E_c=2.8 \mu\text{V}/\text{cm}$. Este critério foi escolhido porque, atendendo às dimensões típicas da separação entre os contactos, $L, \approx 2.0\text{mm}$, corresponde a uma tensão de $\approx 0.5\text{-}0.6 \mu\text{V}$.

Este valor é significativamente superior ao sinal do ruído típico na maioria das medições e corresponde a cerca de $\leq 10\%$ da intensidade do sinal medido no início do estado normal para temperaturas $\approx 10\text{K}$ que é de $\approx 10\mu\text{V}$.

A densidade de corrente crítica, J_c , foi determinada dividindo I_c pela área da secção-recta da amostra, A .

O ajuste não-linear aos pontos experimentais para baixas voltagens [33] foi feito utilizando a expressão (9) . K, I_c e n são constantes [33],[126]:

$$V(I)=K(I/I_c)^n \tag{5.3}$$

K - V para $I = I_c$, ou seja, $K = V_c = LE_c$ considerando constante e uniforme o campo eléctrico entre os contactos internos. L é a separação entre estes.

I_c -corrente crítica

n - O valor deste expoente é conhecido como “valor- n ” (ou expoente n) e corresponde ao declive da curva $V(I)$ num gráfico logarítmico [126].

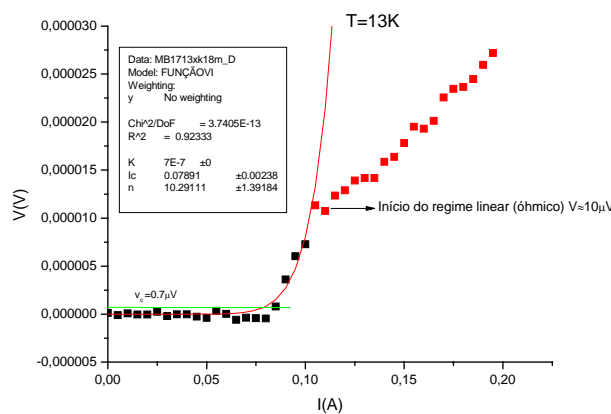


Figura 44: $V(I)$ para $T=13\text{K}$ na amostra MB1-7. Linha verde: tensão crítica da amostra considerando $L=0.25\text{cm}$.

Como se pode comprovar da observação da figura 44 a tensão crítica, V_c , de $0.7 \mu\text{V}$ corresponde a $\approx 7\%$ da tensão medida ($\approx 10 \mu\text{V}$) no início do regime linear (óhmico).

5.4. Incerteza experimental

5.4.1. Incerteza experimental na determinação da resistividade

Das expressões (5.1) e (5.2) e tendo em conta que a área da secção-recta é dada por $l_1 \times l_2$ em que l_1 e l_2 são a largura e a espessura da amostra respectivamente, a incerteza relativa na determinação da resistividade é:

$$\Delta\rho/\rho \approx \left| \Delta V/V \right| + \left| \Delta I/I \right| + \left| \Delta l_1/l_1 \right| + \left| \Delta l_2/l_2 \right| + \left| \Delta L/L \right| \quad (5.4)$$

As principais fontes de erro na determinação da resistividade são:

1) A medição dos factores geométricos das amostras: a separação entre os contactos internos, L , e a largura e a espessura das amostras, l_1 e l_2 respectivamente, a partir das quais se determina a área da secção-recta $A = l_1 \times l_2$.

O primeiro destes factores geométricos é a principal fonte de erro experimental porque as dimensões dos contactos eléctricos internos não são desprezáveis relativamente a L o que leva a uma apreciável indefinição na localização dos pontos de referência usados para a medição de L . O ponto de referência adoptado foi a posição do fio nos contactos.

A determinação das dimensões das amostras foi efectuada utilizando um paquímetro digital Mitutoyo com resolução $\pm 0.01 \text{ mm}$. A incerteza na determinação de L (usando o fio como referência), foi estimado a partir da observação à lupa como sendo de $\approx \pm 0.1 \text{ mm}$. Deste modo para um L típico de $2.0 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$, a incerteza relativa percentual, $\Delta L/L \times 100$, é portanto de $\approx 5\%$.

No que diz respeito a l_1 e l_2 estas apresentam dimensões típicas de $1.00 \text{ mm} \pm 0.01 \text{ mm}$ pelo que a incerteza relativa percentual, $\Delta l_1/l_1$ e $\Delta l_2/l_2 \times 100$, é de $\approx 1\%$. Por outro lado as amostras (de forma aproximadamente paralelepípedica) não apresentam uma área da secção-recta uniforme pelo que existe uma incerteza experimental acrescida na determinação da área da secção-recta das amostras.

Para minimizar este erro foi tomado o valor médio de l_1 e l_2 nas duas bases das amostras. Esta incerteza experimental adicional foi estimada como sendo tipicamente da ordem de $\approx 2\%$.

Portanto a incerteza relativa percentual total decorrente da medição dos factores geométricos pode ser razoavelmente estimada como sendo de $\approx (5\% + 1\% + 1\% + 2\% + 2\%) = 11\%$.

2) A determinação da resistência eléctrica a partir da tensão e da corrente. Como se referiu anteriormente a resistência eléctrica foi determinada a partir da tensão medida com um nanovoltímetro/microohmímetro Agilent 34420A e da corrente fornecida por um calibrador programável de voltagem e corrente TIME ELECTRONICS 5018.

O nanovoltímetro/microohmímetro Agilent 34420A apresenta um erro total de medição (= erro de leitura + erro de escala) que varia com a escala utilizada. De acordo com as especificações do fabricante para funcionamento em modo voltímetro DC (durante 90 dias para temperaturas $T = 23^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$) o erro total de medição varia entre um mínimo de $(0.0020\% + 0.0004\%)$ na escala de 10.000000 V e um máximo de $(0.0040\% + 0.0020\%)$ na escala de 1.0000000 mV (erros de leitura + erros de escala respectivamente) e portanto a incerteza relativa percentual máxima na medição da tensão nas condições óptimas (para sinais não muito pequenos) é de $0.0040\% + 0.0020\% = 0.0060\%$ do “input” [165]. As medidas foram feitas utilizando selecção automática de escalas (“autoranging”) no canal 1 que pode medir uma tensão máxima de 120V .

No entanto, uma vez que o input é muito pequeno (tipicamente da ordem das dezenas de μV) as flutuações devidas ao ruído são tipicamente da ordem dos $0.1\ \mu\text{V}$ e portanto a incerteza relativa é consideravelmente superior ao valor obtido em condições óptimas (para sinais não muito pequenos). Por exemplo para um sinal típico de pequena intensidade (início do regime óhmico $T \approx 40\text{K}$) de $\approx 10\ \mu\text{V}$ a incerteza relativa percentual será da ordem de $\approx 1\%$ do input.

Para a fonte de corrente as especificações do fabricante indicam que, na escala utilizada de 200mA , em modo DC, a precisão é de $80\text{ppm} = 0.008\%$ e a resolução é de $100\text{nA} = 10^{-7}\text{ A}$ o que corresponde, para $I = 40\text{mA}$ (a intensidade de corrente típica utilizada nas medições $R(T)$) a um erro relativo percentual de 0.0025% , (para temperaturas $T = 22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ depois do calibrador estar ligado durante pelo menos 2 horas) [167].

Deste modo a incerteza relativa percentual máxima total originada da determinação da resistência eléctrica pode ser estimada como $\approx 1\%$.

5.4.2. Incerteza experimental na determinação da densidade de corrente crítica – J_c

A densidade de corrente crítica é obtida a partir da expressão:

$$J_c = I_c / A \quad (5.5)$$

I_c – Corrente crítica

A- Área da secção-recta

Portanto a incerteza relativa é dada por:

$$\Delta J_c / J_c = \Delta I_c / I_c + \Delta A / A \quad (5.6)$$

Relembrando que a corrente crítica, I_c , é determinada a partir da função (5.3) de ajuste aos pontos experimentais $V(I)$, que $V_c = L E_c$ em que L é a separação entre os contactos internos (E_c é uma constante - o critério de campo eléctrico mínimo) e a influência da dispersão/ruído dos dados experimentais que é uma fonte de incerteza adicional na curva de ajuste aos dados experimentais temos:

$$\Delta I_c / I_c \approx 1/n * (\Delta L / L) + \Delta I_{c(\text{ruído})} / I_c \quad (5.7)$$

Verifica-se da expressão (5.7) que a incerteza relativa na determinação da corrente crítica depende da incerteza inerente à dispersão/ruído dos dados experimentais, da incerteza relativa na medição da separação entre os contactos internos, L , e do valor- n .

No caso da amostra MB1-8 para $T=36K$, com $L= 1.7$ mm e valor- $n \approx 9$ temos uma incerteza relativa percentual em I_c devida ao ruído experimental (tirada directamente do ajuste) de $\approx 1\%$ e uma incerteza relativa percentual decorrente da determinação da separação entre os contactos e do valor- n de $\approx 0,11 * 6\% \approx 0,66\%$. Portanto a incerteza relativa percentual na determinação de I_c é de $\approx 1,7\%$.

É de salientar que $\Delta I_c / I_c$ diminui com o aumento do valor- n da função (9) de ajuste aos pontos experimentais pelo que, para baixas temperaturas em que o valor- n é frequentemente mais elevado, a incerteza relativa na determinação de I_c é geralmente menor que a obtida para temperaturas próximas da temperatura de transição.

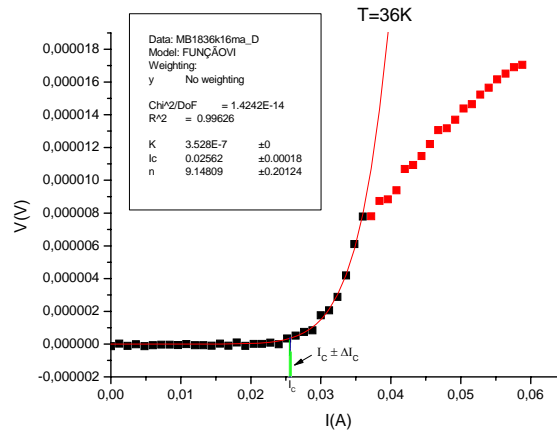


Figura 45: Barra verde: Intervalo $I_c \pm \Delta I_c$ da amostra MB1-8 para $T=36K$.

Das expressões (5.6) e (5.7) obtemos:

$$\Delta J_c / J_c \approx 1/n * (\Delta L / L) + \Delta I_1 / I_1 + \Delta I_2 / I_2 + \Delta I_{c(\text{ruído})} / I_c \quad (5.8)$$

Portanto $\Delta J_c / J_c$ depende da dispersão/ruído nos dados experimentais, das incertezas relativas na medição dos factores geométricos das amostras e do valor-n.

Como vimos anteriormente $\Delta L / L \times 100$, é de $\approx 5\%$ e $\Delta I_1 / I_1 = \Delta I_2 / I_2 \times 100$, é de $\approx 1\%$. Supondo uma incerteza relativa adicional típica de 4% devido ao facto de as amostras não apresentarem uma área da secção-recta uniforme temos $\Delta A / A \approx 1\% + 1\% + 2\% = 4\%$.

No caso da amostra MB1-7 para $T=13K$, com $L = 2.5 \text{ mm}$ e valor-n ≈ 10 temos um erro relativo percentual na determinação da densidade de corrente crítica de $\approx 0,4\% + 1\% + 1\% + 2\% + 1\% = 5,4 \%$.

Como se pode observar da figura 46 a dispersão dos pontos experimentais está de acordo com a incerteza experimental calculada de $\approx 5.5\%$.

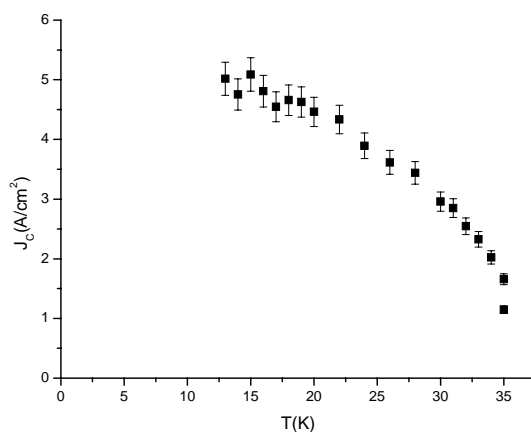


Figura 46: $J_C(T)$ da amostra MB1-7 com as barras de erro experimental máximo de $\approx 5.5\%$ que corresponde a um valor-n mínimo ≈ 9 .

5.4.3. Incerteza experimental na determinação da temperatura crítica

Como se refere na secção 5.2.2.2. o controlador de temperatura utilizado OXFORD ITC-4 apresenta uma incerteza de $\pm 0.1\text{K}$ na leitura da temperatura. Deste modo, para um valor característico de T_c de $\approx 37\text{K}$ a incerteza relativa percentual na leitura da temperatura crítica é de $\approx 0.3\%$. A discussão dos erros na determinação da temperatura crítica, associados ao método experimental é apresentada na secção 5.5.4.

5.5. Resultados experimentais

5.5.1. Resistividade em função da temperatura- $\rho(T)$

Os resultados para as nossas amostras apresentam uma variação típica como a apresentada na figura 47, para a amostra MB1-4 obtida com a corrente de 10 mA. Os resultados para as restantes amostras são apresentados no anexo 1.

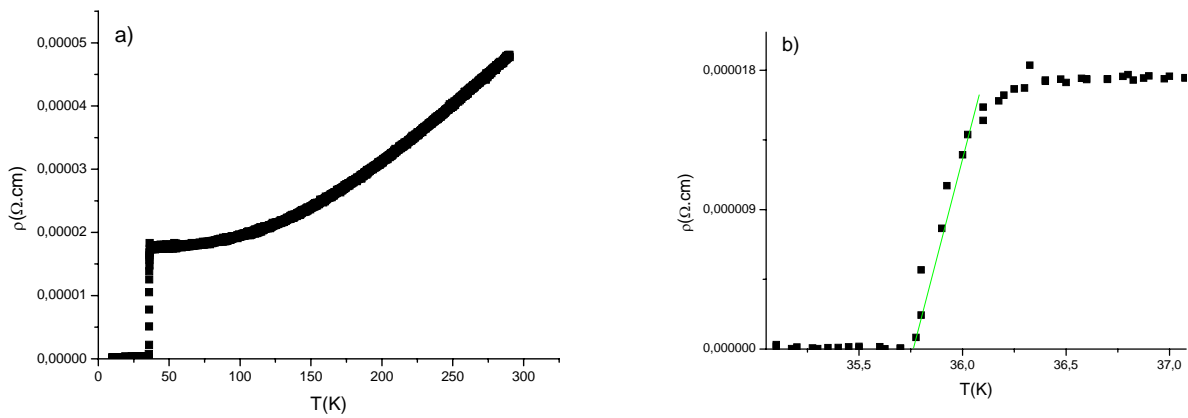


Figura 47: a) Resistividade em função da temperatura para a amostra MB1-4 até ≈ 290 K. b) Detalhe da transição supercondutora da amostra MB1-4.

Como se pode observar na figura 47 a) a resistividade no estado normal, definida como $\rho(290\text{K})$, é de $\approx 48.1 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Na figura 47 b) que mostra em detalhe a zona de transição supercondutora, podemos verificar que a resistividade residual, definida como $\rho(40\text{K})$, é de $\approx 17.8 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Portanto o valor da razão de resistividade residual, RRR, definido como $\rho(290\text{K})/\rho(40\text{K})$ é de ≈ 2.70 . A temperatura crítica, T_c , definida como sendo o ponto médio das temperaturas para as quais a resistividade atinge 10% - $T(\text{início da transição})$ - e 90% - $T(\text{final da transição})$ - do seu valor para um valor da temperatura imediatamente superior a $T_c(\text{onset})$, e a largura de transição, ΔT_c , definida como $[T(\text{final da transição}) - T(\text{início da transição})]/2$, (ver secções 5.5.4.1.1, e 5.5.4.1.2), foram determinadas a partir do ajuste linear aos pontos experimentais na zona de transição (entre $\approx 35.7\text{K}$ e 36.4K) indicado a verde na figura 47 b). Os valores obtidos para esta amostra são $T_c \pm \Delta T_c = 36.0 \pm 0.3\text{K}$.

5.5.2. Resumo dos resultados experimentais - $\rho(T)$

Na tabela 13 apresenta-se um quadro resumo dos resultados da resistividade em função da temperatura onde se indica a intensidade da corrente de medição utilizada- $I_{\text{medição}}$, em mA, a temperatura crítica- T_c , a largura de transição- ΔT_c , a resistividade no estado normal- $\rho(290K)$, a resistividade residual- $\rho(40K)$ e a razão de resistividade residual- **RRR**.

Estes parâmetros são relevantes na caracterização do estado superconductor (T_c e ΔT_c) e do estado normal ($\rho(290K)$, $\rho(40K)$, **RRR**) das amostras. Os valores de T_c e ΔT_c permitem obter informações relativamente à fase supercondutora do material enquanto que os restantes parâmetros são relevantes por exemplo para a compreensão dos mecanismos de transporte no estado normal.

TABELA 13 - Resumo dos resultados experimentais - $\rho(T)$

Amostra	$I_{\text{medição}}$ (mA)	T_c (K)	ΔT_c (K)	$\rho(290K)$ $\mu\Omega.cm$	$\rho(40K)$ $\mu\Omega.cm$	RRR
MB1-2	10	31.7	0.8	100	50	2
MB1-3	40	27.2#	0.5	16.5	7.8	2.12
MB1-4	10	36.0	0.3	48.1	17.8	2.70
MB1-5	40	30.8	0.4	44.3	18	2.46
MB1-6	40	32.2#	0.3	72	31	2.3
MB1-7	40	30.2	0.6	17.0	5.6	3.0
MB1-8	40	34.5	0.5	21	8.6	2.44
MB1-9	40	29.6	0.4	25.7	10.3	2.50
MB1-10	40	35.2#	0.5	15	6	2.5
SR ¹	40	23.4#	0.4	226	79	2.86

#- Devido a problemas na ancoragem térmica do novo sistema de medida utilizado na medição destas amostras estes valores foram obtidos usando a correcção de temperatura descrita no anexo 2.

1- Amostra produzida por sinterização reactiva – SR - de pós de Mg e B. As restantes amostras foram produzidas por prensagem isostática a quente de pó comercial de MgB_2 .

5.5.3. Tensão em função da corrente -V(I) - para temperaturas fixas

5.5.3.1. Gráficos V(I) e J_c(T)

Nas figuras 48-65 são apresentados os gráficos V(I) a várias temperaturas e J_c(T) das amostras HIPed MB1-3 a 10 e da amostra SR. A corrente crítica foi determinada com o critério explicado na secção 5.3.1. a partir do ajuste com a função (5.3). A densidade de corrente crítica foi determinada dividindo a corrente crítica pela área da secção-recta da amostra.

a) MB1-3

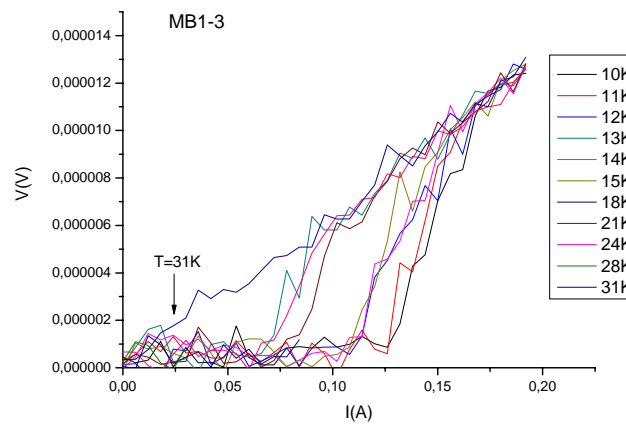


Figura 48: V(I) para todas as temperaturas

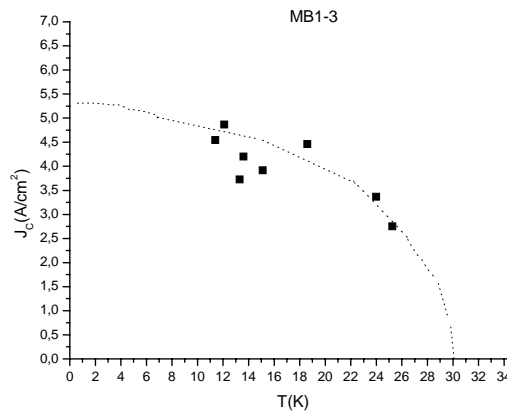


Figura 49: Densidade de corrente crítica em função da temperatura corrigida. O ajuste com a função (3.11) não foi realizado devido ao reduzido número de dados experimentais. A linha a ponteados serve apenas para indicar a tendência dos dados experimentais.

b) MB1-4

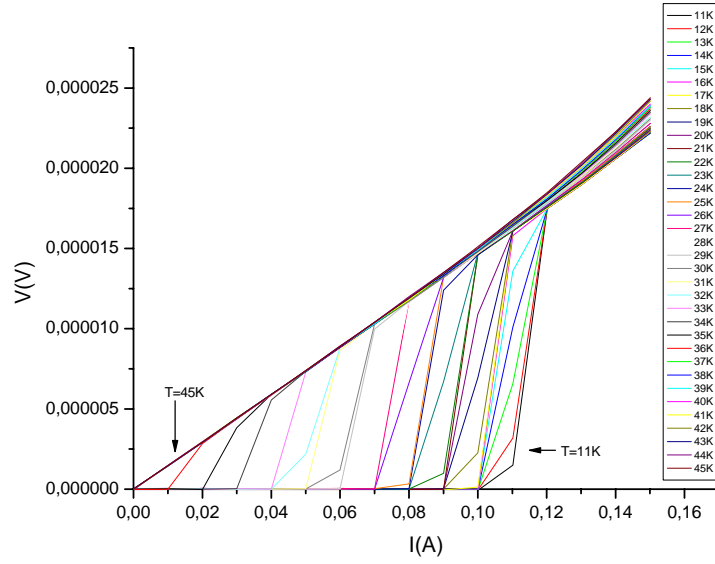


Figura 50: V(I) para todas as temperaturas

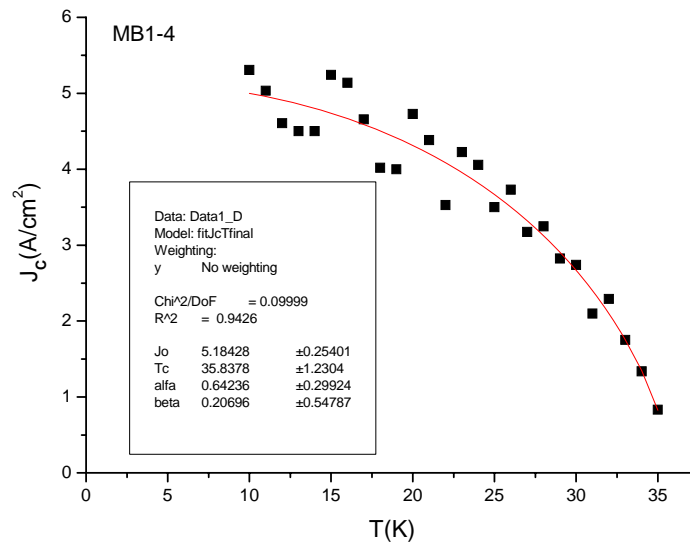


Figura 51: Densidade de corrente crítica em função da temperatura. Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais utilizando a função (3.11).

c) MB1-5

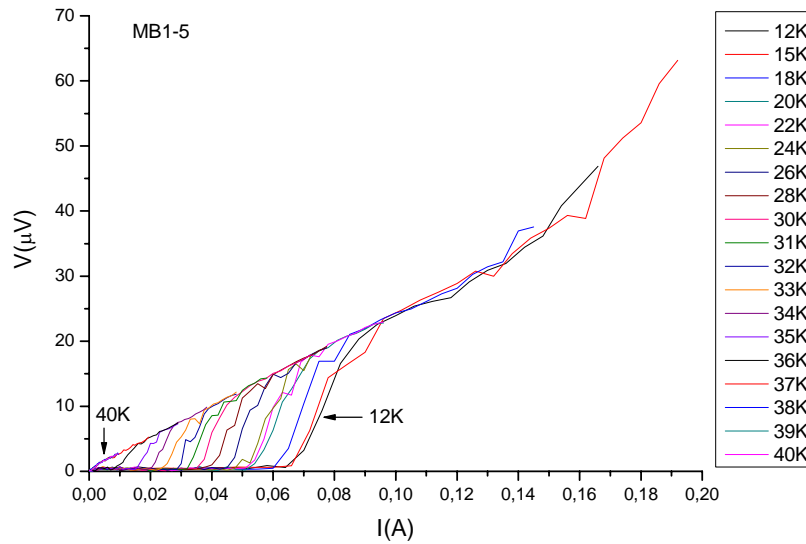


Figura 52: $V(I)$ para todas as temperaturas

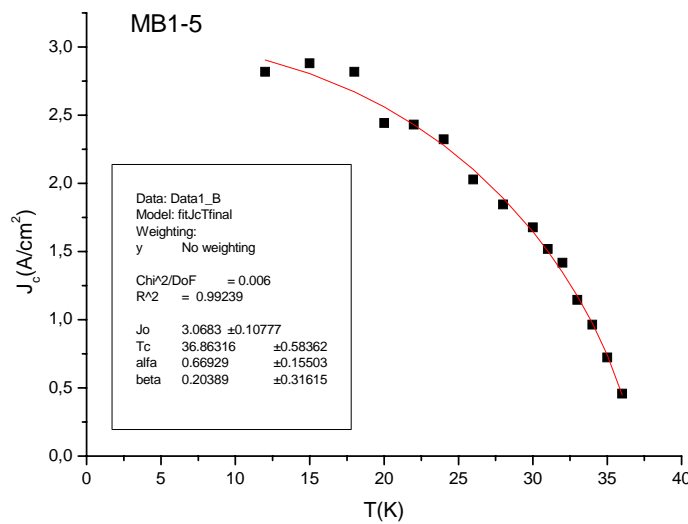


Figura 53: Densidade de corrente crítica em função da temperatura. Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais utilizando a função (3.11).

d) MB1-6

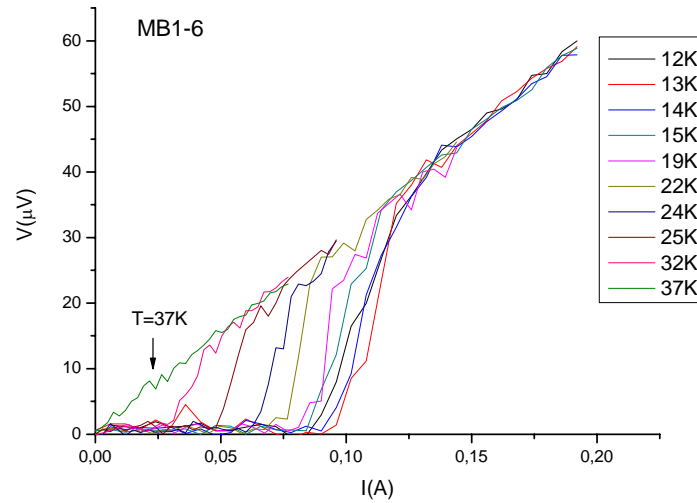


Figura 54: V(I) para todas as temperaturas

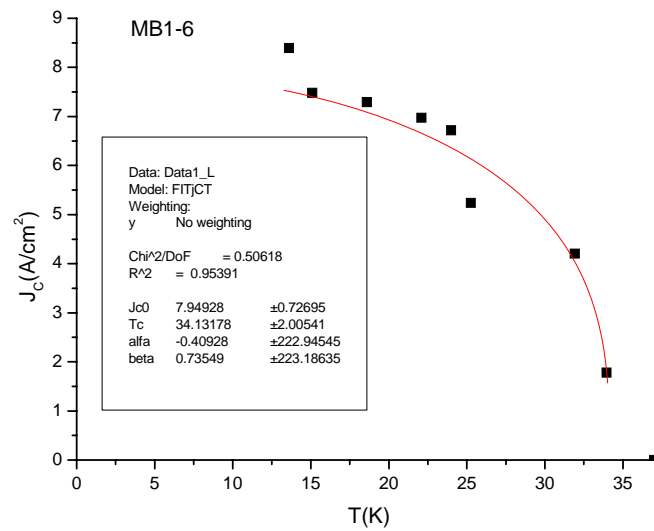


Figura 55: Densidade de corrente crítica em função da temperatura. Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais utilizando a função (3.11).

e) MB1-7

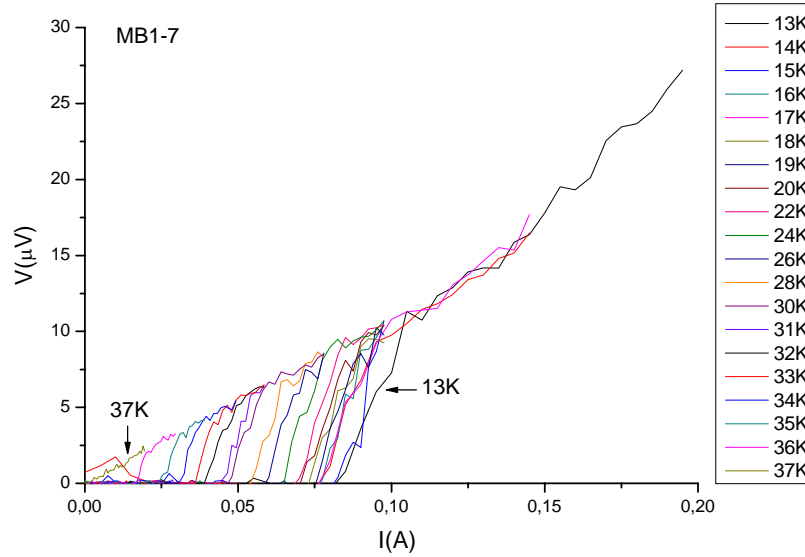


Figura 56: $V(I)$ para todas as temperaturas

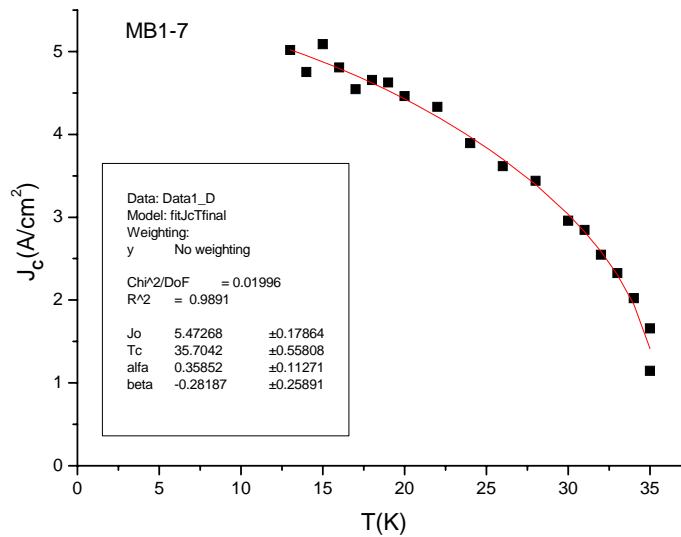


Figura 57: Densidade de corrente crítica em função da temperatura. Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais utilizando a função (3.11).

f) MB1-8

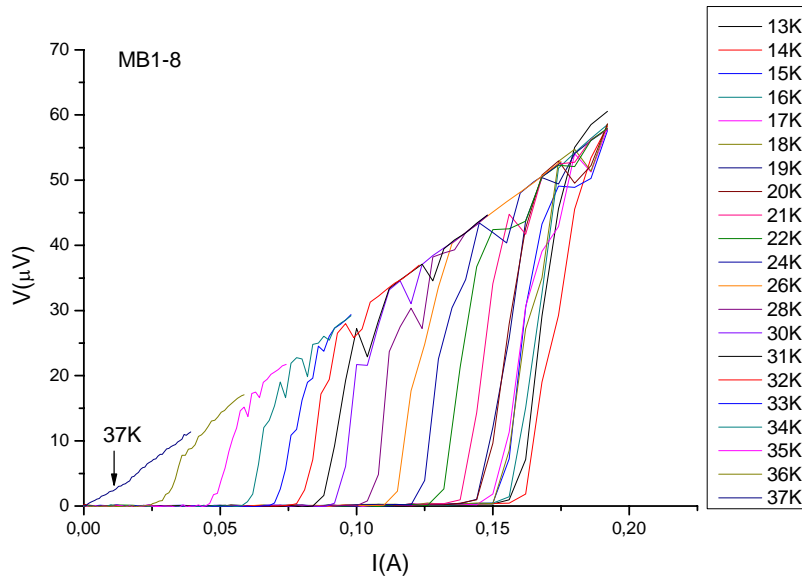


Figura 58: V(I) para todas as temperaturas

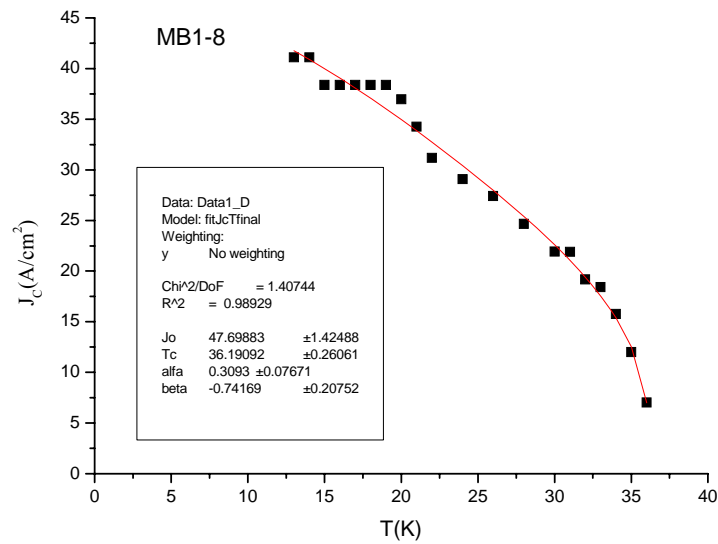


Figura 59: Densidade de corrente crítica em função da temperatura. Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais utilizando a função (3.11).

g) MB1-9

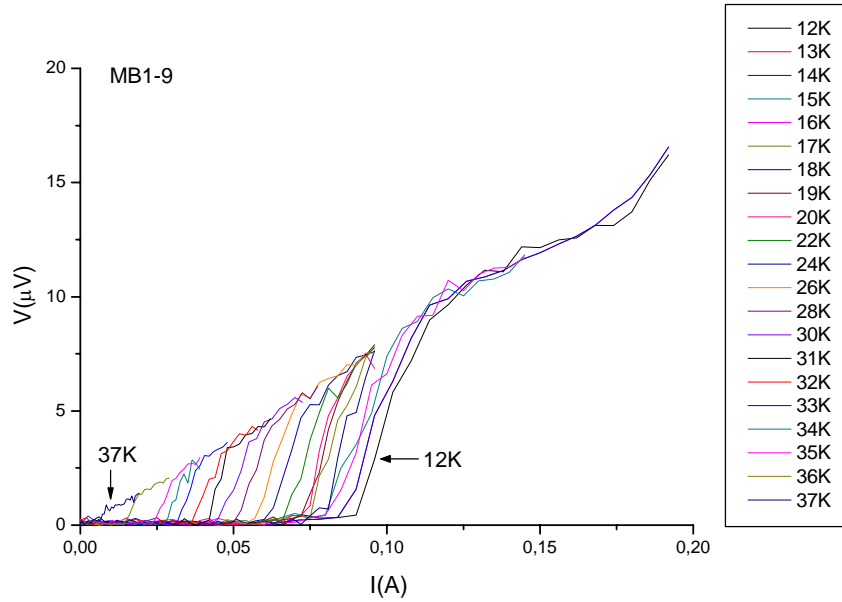


Figura 60: $V(I)$ para todas as temperaturas

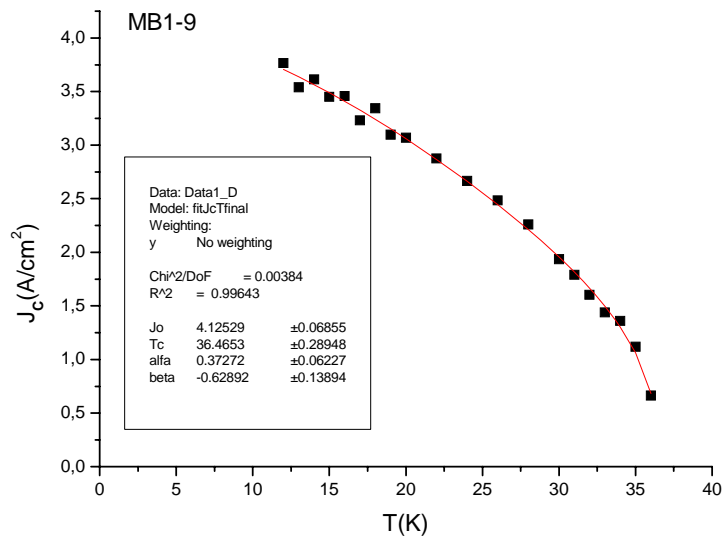


Figura 61: Densidade de corrente crítica em função da temperatura. Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais utilizando a função (3.11).

h) MB1-10

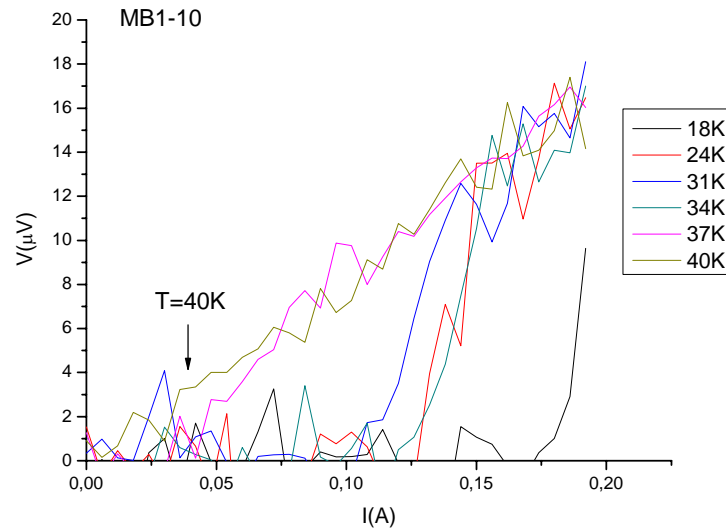


Figura 62: V(I) para todas as temperaturas

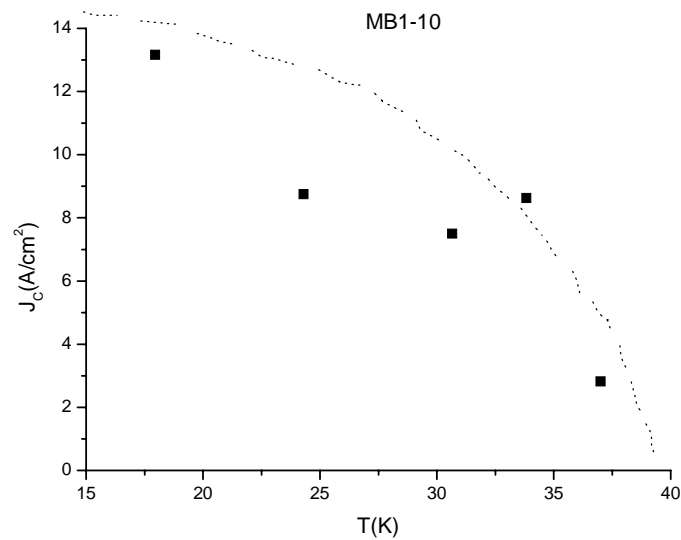


Figura 63: Densidade de corrente crítica em função da temperatura corrigida. O ajuste com a função (3.11) não foi realizado devido ao reduzido número de dados experimentais. A linha a ponteados serve apenas para indicar a tendência dos dados experimentais.

i) Amostra produzida por sinterização reactiva -SR- de pós de Mg e B.

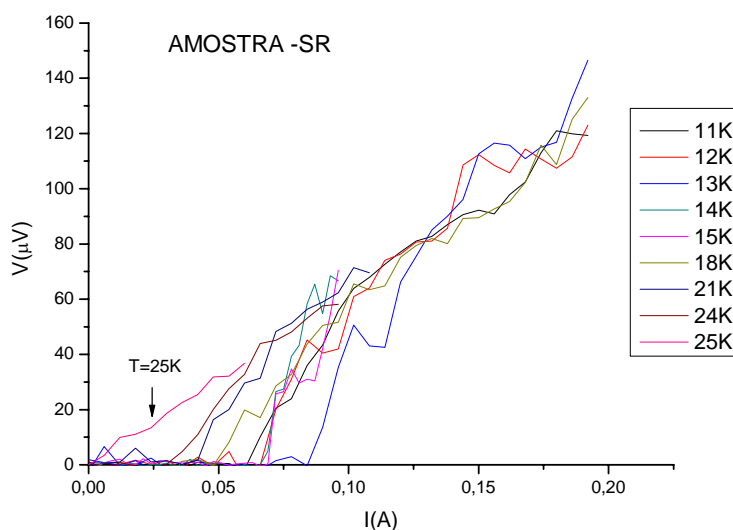


Figura 64: V(I) para todas as temperaturas

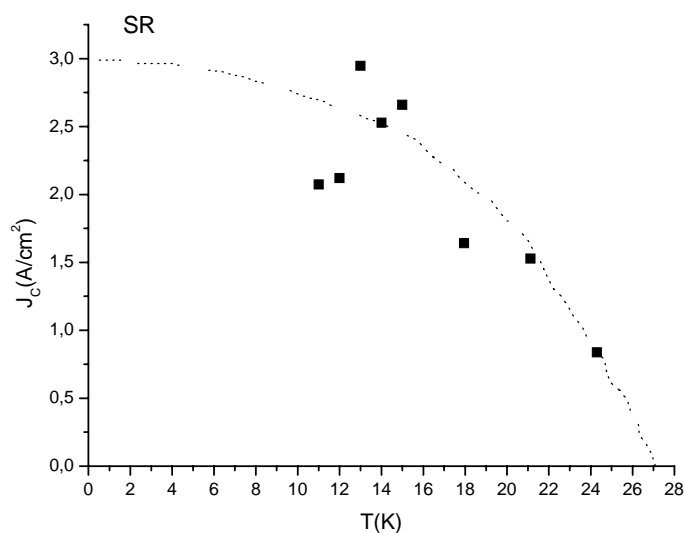


Figura 65: Densidade de corrente crítica em função da temperatura corrigida. O ajuste com a função (3.11) não foi realizado devido ao reduzido número de dados experimentais. A linha a ponteados serve apenas para indicar a tendência dos dados experimentais.

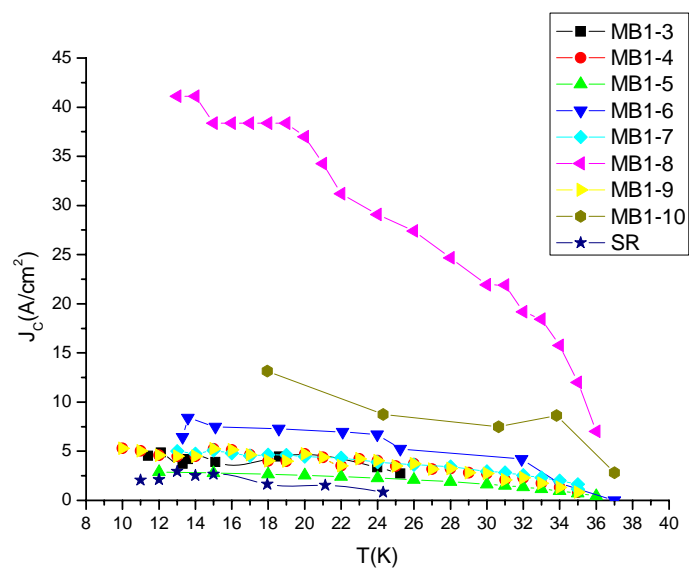


Figura 66: $J_c(T)$ para todas as amostras

5.5.3.2. Resumo das medidas V(I)

Na tabela 14 apresenta-se um quadro resumo das medidas V(I) que indica os valores de T_c obtidos a partir do ajuste com a função (3.10), ou, nos casos em que o ajuste não pode ser realizado, da gama de valores de temperatura onde se situará a T_c , os parâmetros α e β do ajuste e a densidade de corrente crítica extrapolada (ou estimada) a 0K, $J_c(0K)$.

TABELA 14 – Resumo das medidas V(I)

Amostra	T_c (K)	α	β	$J_c(0K)$ A/cm ² *
MB1-3	Entre 27-28K #	*	*	$\approx 5.5 \pm 0.5$
MB1-4	35.8 ± 1.2	0.6 ± 0.3	0.2 ± 0.6	5.18 ± 0.55
MB1-5	36.9 ± 0.6	0.67 ± 0.16	0.2 ± 0.3	3.07 ± 0.11
MB1-6	Entre 35-37K #	*	*	$7.2 \pm 2.8^*$
MB1-7	35.7 ± 0.6	0.36 ± 0.11	-0.28 ± 0.26	5.47 ± 0.18
MB1-8	36.2 ± 0.3	0.31 ± 0.08	-0.74 ± 0.21	45.6 ± 1.4
MB1-9	36.5 ± 0.3	0.37 ± 0.06	-0.63 ± 0.14	4.13 ± 0.07
MB1-10	Entre 35-37K #	*	*	$\approx 14 \pm 1.0$
SR	Entre 24-25K #	*	*	$\approx 3.0 \pm 0.5$

#- Devido a problemas na ancoragem térmica do novo sistema de medida utilizado na medição destas amostras estes valores foram obtidos usando a correcção de temperatura descrita no anexo.

*-Devido ao reduzido número de dados experimentais obtidos nestas amostras o ajuste utilizando a função (3.10) não foi considerado adequado pelo que os valores dos coeficientes α e β não são apresentados. Nas amostras MB1-3,10 e SR o valor de $J_c(0K)$ extrapolado a partir dum comportamento típico foi apresentado. O valor de $J_c(0K)$ extrapolado a partir da função (3.10) foi apresentado na amostra MB1-6 uma vez que fornece uma indicação razoável da gama de valores prováveis.

5.5.4. Discussão dos resultados

5.5.4.1. $\rho(T)$

5.5.4.1.1. Temperatura crítica - T_c

A temperatura crítica obtida nas medidas $R(T)$ varia com a intensidade da corrente utilizada nas medições, uma vez que esta influencia a transição resistiva [28].

Quanto menor for a intensidade da corrente utilizada mais próximo o valor de T_c obtido será do valor termodinâmico que é o valor extrapolado para uma intensidade da corrente nula. Dado que a corrente crítica das amostras é muito reduzida, a intensidade da corrente utilizada nas medições é uma fracção significativa daquela, pelo que a transição supercondutora é desviada para temperaturas significativamente inferiores à T_c termodinâmica da amostra.

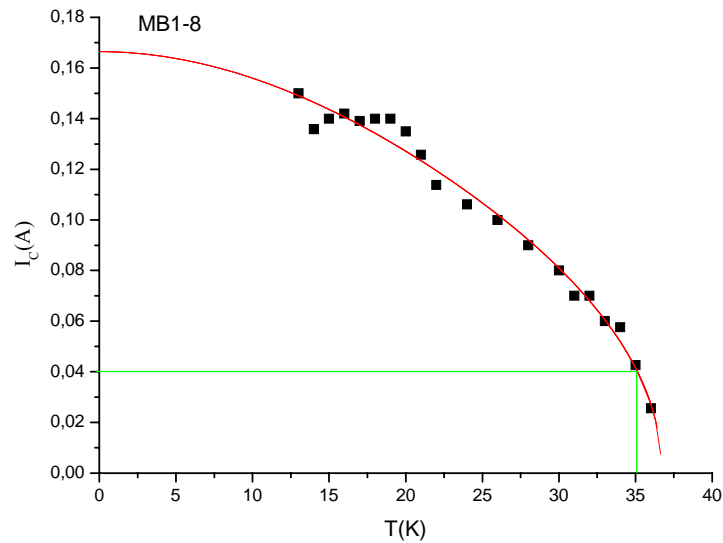


Figura 67: Quadrados negros: $I_c(T)$ para a amostra MB1-8. Linha vermelha: ajuste utilizando a função (3.11). Intersecção das linhas verdes: Temperatura de transição para $I=40\text{mA}$.

Como se pode observar da figura 67 para a intensidade da corrente de 40mA a transição para o estado normal da amostra MB1-8 ocorre para uma temperatura próxima dos $\approx 35.1\text{K}$, que corresponde portanto à T_c para esta intensidade da corrente.

O valor obtido nas medidas $R(T)$ desta amostra utilizando $I = 40\text{mA}$, $T_c \approx 34.5 \pm 0.4\text{K}$, é portanto consistente com os dados obtidos nas medidas $V(I)$. Para $I = 40 \text{ mA}$ o valor de J_c é de 12 A/cm^2 que é obtido para uma temperatura de $\approx 35.1\text{K}$.

Por outro lado a escolha do critério também ocasiona valores bastante diferentes. O critério do valor da temperatura para o qual $d\rho/dT$ atinge o valor máximo é frequentemente utilizado [28] por oferecer menor ambiguidade que outros critérios. No entanto a sua utilização necessita que se disponham de dados experimentais claros na zona de transição. Devido aos problemas com o programa do sweep no aquecimento e ao ruído experimental não foi possível utilizar este critério em todas as amostras. Deste modo optou-se por definir a temperatura crítica, T_c , como sendo o ponto médio das temperaturas para as quais a resistividade atinge 10% - T (início da transição)- e 90 % - T (final da transição)- do seu valor para um valor da temperatura imediatamente superior a T_c (onset).

As medidas de $V(I)$ por T realizadas nas amostras MB1-4,5,7,8 e 9 indicam que os valores de T_c “intrínsecos” das amostras se situam entre os $\sim 36\text{K}$ - 37K . Estes valores são um pouco inferiores à gama de valores reportados na literatura para amostras produzidas em condições semelhantes (amostras maciças policristalinas **HIPed**) que é de ~ 37 - 39 K , e.g., [100], [127].

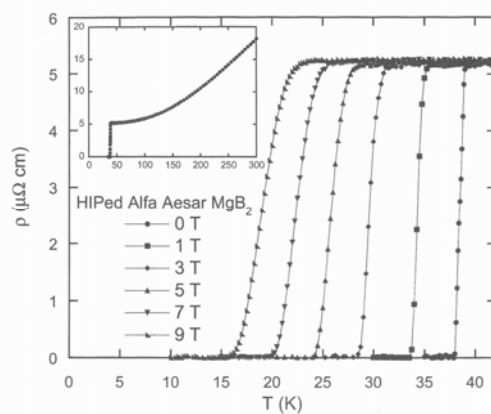


Figura 68: $\rho(T)$ na zona da transição supercondutora para campo nulo e para várias intensidades do campo aplicado numa amostra **HIPed** de MgB_2 . Detalhe: $\rho(T)$ em campo nulo até 300K . Adaptado de [127].

As amostras MB1-3,6,10 e SR foram medidas utilizando um novo sistema de medida. Este possivelmente apresenta uma maior sensibilidade às condições de acoplamento térmico que o sistema usado nas medições das amostras MB1-4,5,7,8 e 9 pelo que foi necessário proceder à correcção das temperaturas obtidas, que se desviavam significativamente ($>10\text{K}$) dos valores típicos obtidos nas amostras anteriores. O processo de correcção de temperatura está descrito no anexo 2.

É pouco provável que esta discrepância se possa dever a alguma alteração das propriedades físico-químicas das amostras uma vez que as medidas magnéticas indicam temperaturas críticas em torno dos 36-37K. Esta concordância entre a T_c obtida por medidas de transporte com a obtida por medidas magnéticas parece afastar um problema de calibração.

A amostra policristalina produzida pelo método de sinterização reactiva de pós de Mg e B apresenta uma temperatura crítica, $T_c \approx 24\text{-}25\text{K}$ (valores corrigidos) muito inferior à da maioria das amostras **HIPed**. A explicação para este valor reduzido poderá estar no facto de este método de produção não provocar uma densificação comparável ao da prensagem isostática a quente, o que se poderá ter reflectido nas inferiores propriedades supercondutoras desta amostra.

O valor corrigido da temperatura crítica da amostra MB1-3 situa-se entre 27-28K. Este valor será provavelmente uma consequência das limitações da função de correcção utilizada uma vez que esta amostra tinha sido medida ($R(T)$) utilizando o sistema de medida anterior e os valores de T_c inseriam-se na gama de valores típicos (35-37K) das outras amostras **HIPed**.

5.5.4.1.2. Largura de transição - ΔT_c

A largura de transição ΔT_c foi definida na secção 5.5.1 como $[T(\text{final da transição}) - T(\text{início da transição})]/2$. Os valores obtidos em todas as amostras inserem-se na gama de valores característicos reportados para amostras **HIPed**, que é tipicamente inferior a 1.0 K. A. Serquis *et al.* [48] obtiveram $\Delta T_c = 0.3\text{ K}$ e N.A. Frederick *et al.* [127] obtiveram $\Delta T_c = 0.75\text{ K}$ para amostras **HIPed**.

5.5.4.1.3. Resistividade no estado normal - $\rho(290\text{K})$

A resistividade no estado normal das amostras **HIPed**, $\rho(290\text{K})$, situa-se tipicamente entre $\approx 15\text{-}50 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ com a excepção da amostra MB1-2 que apresenta um valor significativamente superior, $100 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. Os valores característicos de $\rho(300\text{K})$ reportados na literatura para material **HIPed** situam-se entre $18\text{-}35 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ [136]. Os valores obtidos na maior parte das amostras são portanto da mesma ordem de grandeza dos valores típicos reportados na literatura.

Serquis *et al.* [48] verificaram, comparando a resistividade em função da temperatura para amostras **HIPed** e não **HIPed** (portanto com pior ligação entre os grãos) que, para temperaturas elevadas ($T > 150 \text{ K}$) a contribuição das fronteiras de grão para a resistividade no estado normal é mais importante que a concentração de defeitos intragranulares introduzidos no processo de **HIPing**. Ver figura 69.

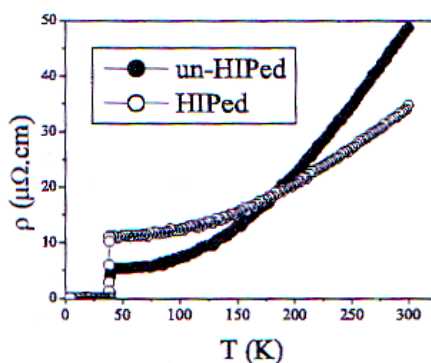


Figura 69: Círculos negros-Resistividade em função da temperatura para amostra **HIPed**. Círculos claros - Resistividade em função da temperatura para amostra não-**HIPed** [48].

A amostra MB1-2 foi uma das primeiras a ser preparada e nessa altura as condições de processamento não estavam ainda optimizadas.

O valor significativamente mais elevado da resistividade no estado normal da amostra MB1-2 poderá ter sido causado por dois factores: Por um lado apresenta uma menor densidade o que sugere uma pior ligação entre os grãos. Por outro lado esta amostra foi das primeiras a ser produzida e não foi envolvida em folha de tântalo no decorrer do processo de **HIPing** (teve que ser separada do vidro da cápsula). Portanto é provável que tenha sofrido uma contaminação extensa com o vidro da cápsula e conseqüentemente terá uma elevada concentração de impurezas. Esta elevada concentração de impurezas será provavelmente o factor determinante no valor da resistividade no estado normal desta amostra.

Por outro lado esta elevada concentração de impurezas poderá também explicar a T_c de transporte relativamente baixa, (tendo em conta a intensidade de corrente utilizada na medição $R(T)$, $I=10\text{mA}$) e a relativamente elevada largura de transição apresentada por esta amostra.

Na literatura, e.g., [38], [40], [109], verifica-se que o processo de **HIPing** introduz uma elevada densidade de defeitos intragranulares devido à deformação dos grãos a elevadas pressões e temperaturas. O processo de **HIPing** provoca também a redistribuição do MgO existente nas fronteiras de grão na matriz sob a forma de pequenas partículas. Por outro lado provoca também a formação de deslocamentos e melhora a ligação entre os grãos.

A resistividade no estado normal da amostra produzida pelo método SR é cerca de 5-10 vezes superior à das amostras **HIPed**. As amostras policristalinas maciças produzidas por sinterização de pós de Mg e B por Kambara *et al.* [174] apresentam valores da mesma ordem de grandeza, $\rho(300\text{K})= 140\mu\Omega.\text{cm}$ e $\rho(\approx 40\text{K})= 65\mu\Omega.\text{cm}$. A razão de resistividade residual é semelhante à das amostras **HIPed**. A largura de transição é semelhante aos valores típicos das amostras **HIPed** e é também semelhante aos valores obtidos por Kambara *et al.* [177], $\Delta T_c < 0.3\text{K}$.

Rowell [151] indica que a forma da dependência da resistividade com a temperatura bem como a temperatura crítica e a largura de transição das amostras policristalinas de MgB_2 praticamente não se alteram com o valor da resistividade. Este autor indica que no MgB_2 o interior dos grãos permanece relativamente limpo mas que grandes quantidades de MgO podem surgir nas fronteiras de grão fazendo com que muitos destes fiquem isolados. Rowell indica que por este motivo a área da secção-recta que efectivamente transporta corrente pode diminuir várias ordens de grandeza provocando um aumento dos valores da resistividade aparente e sugere que a grande variabilidade da resistividade encontrada nas amostras policristalinas de MgB_2 se deve à diferente conectividade intergranular.

Deste modo é possível que a fracção da área da secção-recta da amostra SR que efectivamente transporta corrente seja inferior à das amostras **HIPed** o que terá contribuído para o significativo aumento da resistividade verificado nesta amostra. Esta diminuição poderá ter sido ocasionada pela menor conectividade entre os grãos em consequência da menor densificação desta amostra. Por outro lado a menor densificação poderá ter contribuído para uma maior exposição ao ar das fronteiras de grão o que terá ocasionado um aumento na formação de impurezas resistivas nas fronteiras de grão como o MgO.

5.5.4.1.4. Resistividade residual - $\rho(40K)$

O valor da resistividade residual foi definido como a resistividade para $T = 40K$ - $\rho(40K)$ - porque para esta temperatura (que corresponde aproximadamente ao início da resistividade no estado normal no MgB_2) atinge-se um “patamar” em que a resistividade é praticamente constante numa gama alargada de temperaturas.

Os estudos realizados por Serquis *et al.* [48] indicaram que resistividade residual das amostras **HIPed** é essencialmente determinada pelo aumento da concentração de defeitos intragranulares introduzidos no processo de **HIPing**. Os autores sugerem que este facto explicaria os valores mais elevados de $\rho(40K)$ da amostra **HIPed** relativamente à não-**HIPed**, que se pode observar na figura 69.

Os valores típicos reportados na literatura para a $\rho(40K)$ nas amostras **HIPed** situam-se entre ≈ 5 e $11 \mu\Omega.cm$ [136]. Os valores obtidos na maior parte das amostras **HIPed** estudadas neste trabalho inserem-se nessa gama de valores. A amostra MB1-2 apresenta um valor significativamente mais elevado $\rho(40K) \approx 50 \mu\Omega.cm$ que as outras amostras **HIPed**. Este facto poderá estar relacionado com a provável contaminação desta amostra com impurezas referida anteriormente.

5.5.4.1.5. Razão de resistividade residual - RRR

A razão da resistividade residual (RRR) das amostras foi definida como a razão entre as respectivas resistividades a 290K e a 40K.

$$RRR = \rho(290K) / \rho(40K) \quad (5.9)$$

A razão de resistividade residual é significativamente inferior na amostra MB1-2. Os valores típicos de $RRR = \rho(300K) / \rho(40K)$ reportados na literatura para amostras maciças **HIPed** situam-se tipicamente entre 3.1-3.5 [136]. Os valores de RRR obtidos na maior parte das amostras, $\rho(290K) / \rho(40K)$, que variam entre 2 e 3, são inferiores mas comparáveis aos valores reportados na literatura.

Serquis *et al.* [48] indicaram que os valores de $RRR = \rho(300K) / \rho(40K)$ diminuem com o aumento da concentração de defeitos intragranulares induzidos no processo de **HIPing**.

De acordo com estes autores as partículas de MgO e a elevada densidade de deslocações são responsáveis pelo menor valor da razão de resistividade residual das amostras **HIPed** relativamente às amostras não **HIPed**.

Como foi referido a amostra MB1-2 não foi envolvida por folha de tântalo no processo de **HIPing** tendo que ser separada do vidro da cápsula. Portanto é provável que esta amostra tenha sofrido uma contaminação extensa com o vidro da cápsula e conseqüentemente terá uma elevada concentração de impurezas. Esta elevada concentração de impurezas poderá ser o factor determinante no valor inferior de RRR desta amostra.

5.5.4.1.6. Resistividade em função da temperatura - $\rho(T)$

A resistividade nas amostras de MgB₂, para temperaturas entre $\approx 40K-300K$, varia tipicamente com T^2 ou T^3 [151]. Este comportamento é apresentado por amostras com resistividades dentro de uma gama muito alargada de valores.

Como se pode concluir da observação das figuras 70 e 71 as amostras medidas neste trabalho também apresentam uma dependência semelhante. Também se observa que a amostra produzida pelo método de sinterização reactiva de pós de Mg e B- SR- apresenta uma dependência do mesmo tipo apesar de apresentar valores bastante superiores (\approx uma ordem de grandeza) de resistividade. Ver secção 5.5.4.1.3. para uma possível explicação deste comportamento.

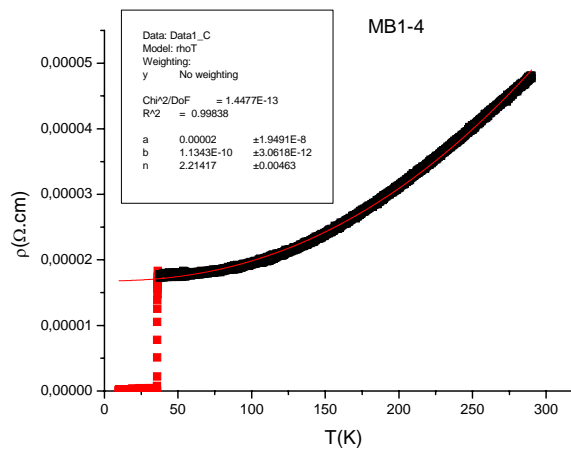


Figura 70: Resistividade em função da temperatura para a amostra MB1-4. Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais para $T \approx 40K-300K$ com uma função do tipo $a+bT^n$.

A função $a+bT^n$ é utilizada para ajustar os dados experimentais da resistividade no estado normal em função da temperatura. Nesta o parâmetro a indica o valor da resistividade na intercepção da curva de ajuste com $T=0K$. O seu valor é semelhante ao valor da resistividade no início do estado normal (resistividade residual). A taxa de variação de $\Delta\rho/\Delta T$ é directamente proporcional ao parâmetro b , sendo n o expoente característico.

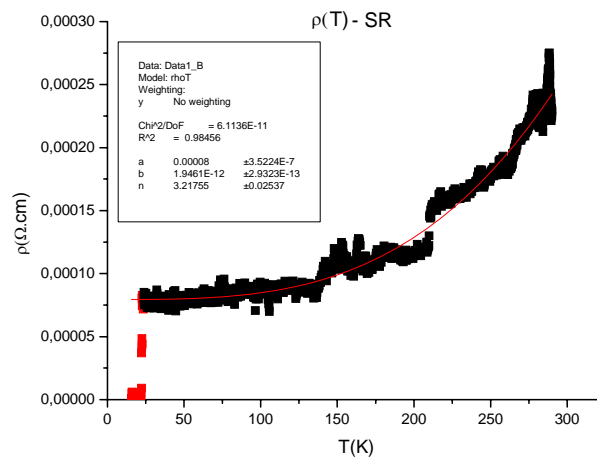


Figura 71: Resistividade em função da temperatura para a amostra SR. Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais para $T \approx 40K-300K$ com uma função do tipo $a+bT^n$.

TABELA 15 - Valores típicos dos parâmetros b e n do ajuste $a+bT^n$

AMOSTRA	$b(\Omega.cm/K^n)$	n
MB1-4	1.134×10^{-12}	2.214 ± 0.005
MB1-9	4.25×10^{-11}	2.168 ± 0.005
MB1-10	5.069×10^{-11}	2.143 ± 0.004
SR	1.716×10^{-12}	3.22 ± 0.025

5.5.4.2. V(I)

5.5.4.2.1. Comportamento característico das curvas V(I)

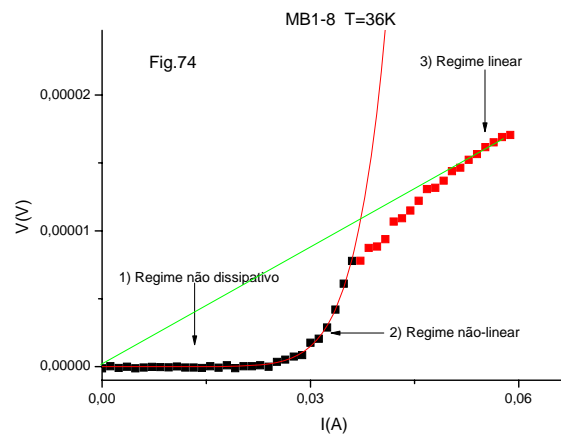
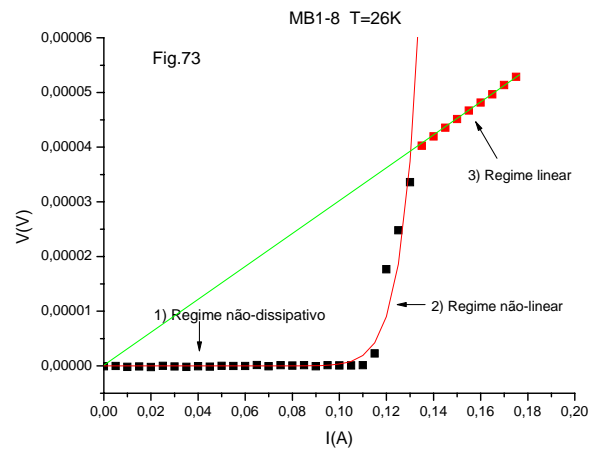
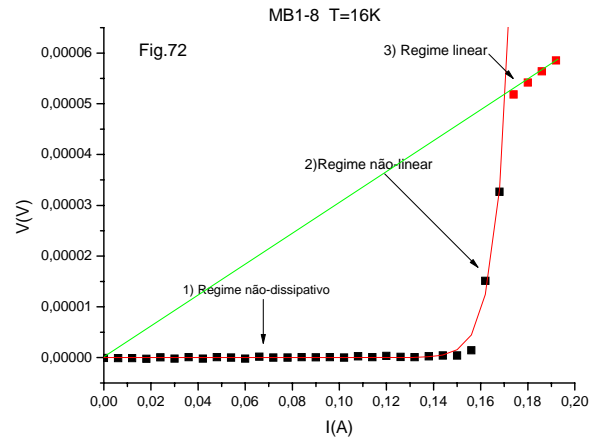
Como se pode observar nas figuras da página seguinte, que ilustram o comportamento típico das curvas V(I) das amostras, estas apresentam uma estrutura recorrente, que pode ser subdividida em três regimes distintos:

- 1) **Regime não-dissipativo:** Para correntes inferiores a I_c a amostra está no estado supercondutor não-dissipativo apresentando voltagem nula.

- 2) **Regime não-linear:** A transição para o comportamento resistivo é feita numa gama estreita de valores de corrente e é bem ajustada pela função não-linear (5.3):

- 3) **Regime linear do estado normal:** Para valores de corrente mais elevados a amostra passa ao estado normal e a curva V(I) entra num regime praticamente linear em que a tensão extrapola para zero para corrente nula (comportamento óhmico). O declive dá-nos o valor da resistência no estado normal.

5.5.4.2.2. Estrutura característica das curvas V(I) nas amostras



Figuras 72,73,74: Curvas V(I) para T=16K, 26K e 36K para a amostra MB1-8.

O valor da resistência no estado normal da amostra MB1-8 obtido a partir do declive do regime linear para $T=26\text{K}$ é de $\approx 3.18 \times 10^{-4}\Omega$. Este valor é consistente com o valor da resistência obtido nas medidas $R(T)$ para $T \approx 40\text{K}$ (início do estado normal) de $\approx 3.0 \times 10^{-4}\Omega$.

Como foi referido na introdução teórica (3.2.1.2.) a transição para o comportamento resistivo nas medidas $V(I)$ nos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura (HTS) é realizada numa gama mais alargada de valores da densidade de corrente que nos supercondutores de baixa temperatura (LTS).

O comportamento do MgB_2 e.g., [142], [147] apresenta uma maior semelhança com o dos supercondutores metálicos de baixa temperatura (LTS).

Na figura 75 apresentam-se as curvas $V(I)$ características (para $T=10\text{K}$ e várias intensidades do campos magnético aplicado) de uma amostra policristalina produzida utilizando pó comercial de MgB_2 “hot-forged” numa prensa uniaxial a 2 kbar a 1000°C durante 2h [142].

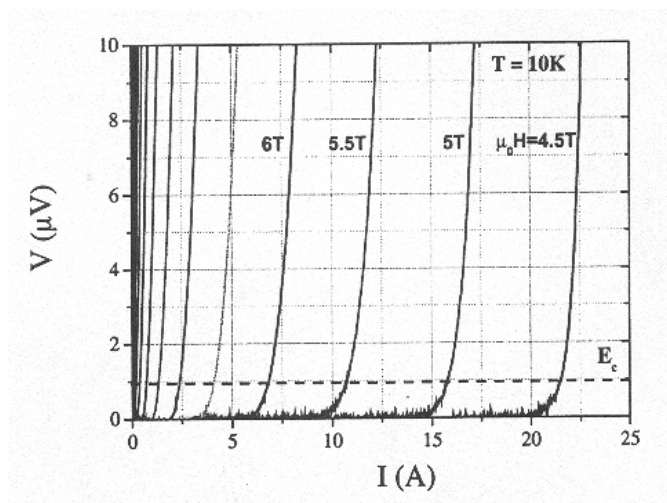


Figura 75: Curvas $V(I)$ típicas de uma amostra policristalina de MgB_2 [142] para vários campos magnéticos aplicados. A linha a tracejado indica o critério de campo eléctrico mínimo de $1 \mu\text{V/cm}$ utilizado para determinar I_c .

5.5.4.2.3. Curvas V(I) e propriedades de ancoragem de vórtices no MgB₂

De acordo com os estudos realizados por M.N.Kunchur *et al.* [133] o diferente comportamento da transição resistiva no MgB₂ relativamente ao verificado nos óxidos de cobre resultará da diferente escala de temperatura em que se dá a transição supercondutora no MgB₂ e da sua superior ancoragem de vórtices, causada pela maior isotropia e pela maior área de secção-recta dos mesmos.

O comprimento de coerência do MgB₂ é maior, ($\xi \sim 5$ nm) [5], que o dos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura (HTS), o que possibilita a formação de vórtices com raios maiores, facilitando a sua ancoragem nos defeitos e/ou impurezas. O comprimento de coerência dos óxidos de cobre tem uma elevada anisotropia e situa-se tipicamente entre $\sim 1-4$ na direcção paralela aos planos de CuO₂, ξ_{ab} , e $\sim 0.03-1$ na direcção perpendicular a estes, ξ_c [117].

A menor temperatura de transição do MgB₂ diminui a probabilidade da ocorrência da desancoragem de vórtices causada termicamente, que provoca o surgimento de tensões mensuráveis para valores inferiores da densidade da corrente de transporte e o “arredondamento” da curva V(I) nos óxidos de cobre [29]. Por outro lado o maior comprimento de coerência do MgB₂ facilita a ancoragem dos vórtices nos defeitos e/ou impurezas da rede cristalina [29]. Estes factores contribuem para que no MgB₂ a transição do regime não-dissipativo para o regime não-linear dissipativo ocorra numa gama mais estreita de correntes que nos óxidos de cobre.

M.N.Kunchur *et al.* [133] indicam que a desancoragem dos vórtices no MgB₂ só ocorrerá para valores de J muito elevados, quando J se torna comparável à densidade de corrente de desemparelhamento dos pares de Cooper, J_a. Estes autores sugerem que o aumento da resistência no MgB₂ será ocasionado por mecanismos intrínsecos como a quebra de pares de Cooper induzida pela corrente e pelo campo magnético e não pela desancoragem de vórtices originada pela corrente de transporte.

Os estudos realizados por H.Jin *et al.* [145] em amostras policristalinas maciças sintetizadas a elevadas pressões sugerem que, contrariamente ao que sucede nos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura, os vórtices no MgB₂ são longos e apresentam uma elevada rigidez ao longo de toda a amostra.

Estes autores indicam que a energia de activação dos vórtices no MgB₂ é cerca de 10 vezes superior à dos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura devido à forte ancoragem resultante da presença de vórtices longos e rígidos.

Na figura seguinte, mostram-se as curvas V(I) obtidas para temperaturas fixas num filme fino de MgB₂ com 400 nm de espessura orientado segundo o eixo-c [147].

Como se pode observar na figura 76 a transição do regime não-dissipativo para o regime dissipativo é muito abrupta, em acentuado contraste com o comportamento dos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura.

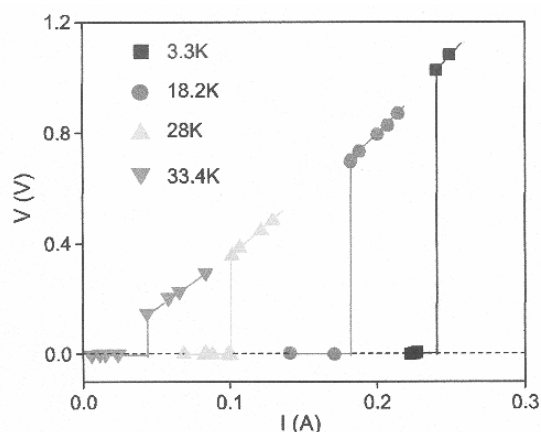


Figura 76: Curvas V(I) para temperaturas fixas num filme fino de MgB₂ [147].

O autor deste estudo [147] indica que para baixas temperaturas a transição do regime não-dissipativo para o regime dissipativo é muito abrupta tornando-se mais gradual para temperaturas próximas dos 35K.

A figura 77 mostra as curvas V(I) para temperaturas fixas próximas da temperatura de transição [148] em filmes finos de MgB₂ texturados na direcção-c.

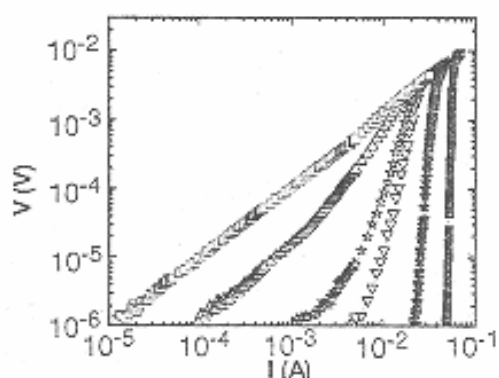


Figura 77: Curvas V(I) para temperaturas fixas próximas de T_c para filmes finos de MgB₂. Da esquerda para a direita: T=34 K; T=33.7K; T=33.4K; T=33.1K; T=32.8K; T=32.5K [148].

Como se pode concluir da observação da figura 78 a transição do regime não-dissipativo para o regime dissipativo é mais gradual para temperaturas mais elevadas, próximas da temperatura crítica.

Como se pode concluir da equação (5.3) um valor-n mais elevado implica uma transição do regime não-dissipativo para o regime não-linear mais abrupta. Geralmente valores-n mais elevados estão correlacionados com maiores densidades de corrente crítica [33].

5.5.4.2.4. Valor-n e J_c

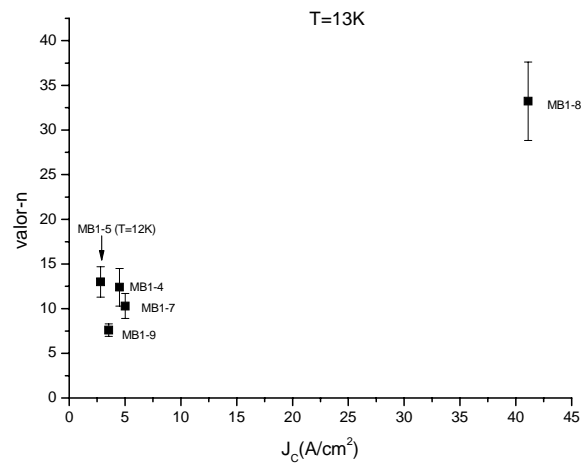


Figura 78: Valores-n em função da densidade de corrente crítica para $T=13K$ com a barra de erro associada ao ruído experimental. (O valor-n da amostra MB1-5 incluído no gráfico foi o obtido para $T=12K$ porque a característica $V(I)$ desta amostra não foi medida para $T=13K$).

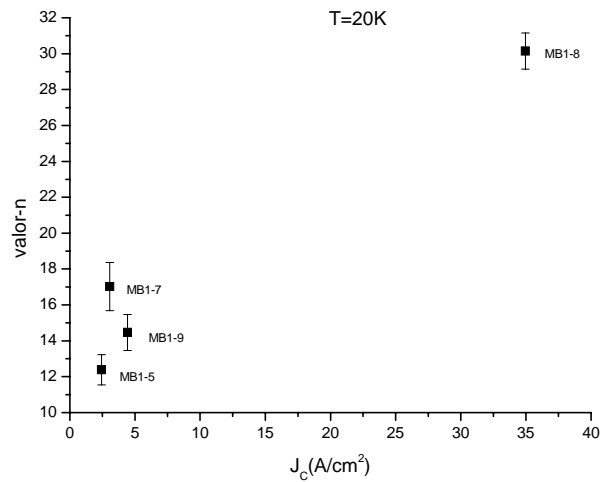


Figura 79: Valores-n em função da densidade de corrente crítica para T=20K com a barra de erro associada ao ruído experimental. O valor-n da amostra MB1-4 não foi colocado devido ao número reduzido de pontos experimentais.

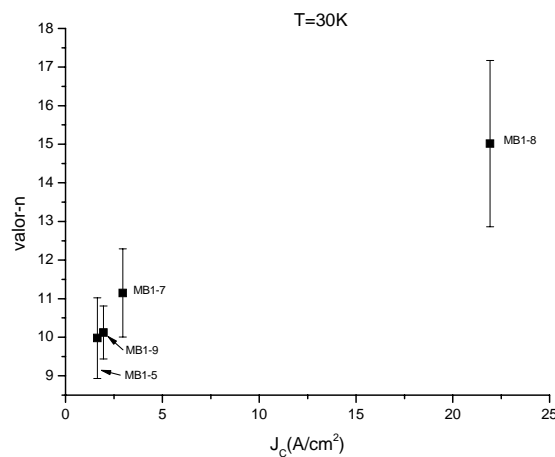


Figura 80: Valores-n em função da densidade de corrente crítica para T=30K com a barra de erro associada ao ruído experimental. O valor-n da amostra MB1-4 não foi colocado devido ao número reduzido de pontos experimentais na zona de transição.

Como se pode observar das figuras 78 a 80 nas amostras utilizadas neste trabalho verifica-se uma correlação positiva entre o valor-n e a densidade de corrente crítica para T=13K, 20K e 30K. É de salientar que o valor substancialmente mais elevado da densidade de corrente crítica na amostra MB1-8 para T=13K, 20K e 30K está associado a um valor-n também significativamente mais elevado para estas temperaturas.

Os valores- n das amostras utilizadas neste trabalho variam tipicamente entre ≈ 5 -20 atingindo um valor máximo na amostra MB1-8, de 33.2 ± 4.4 para $T=13\text{K}$.

Os valores- n típicos das amostras policristalinas maciças de MgB_2 em campo nulo referidos na literatura são geralmente superiores mas comparáveis aos obtidos neste trabalho, e.g., [142]. Os valores- n obtidos em fios e fitas de MgB_2 podem ser superiores a 100 em campos aplicados de poucos tesla, e.g., [150]. P. Lezza *et al* [150] verificaram que nas fitas de MgB_2 com os valores mais elevados de J_c os valores- n medidos eram também muito elevados.

5.5.4.2.5. Valor- n e temperatura

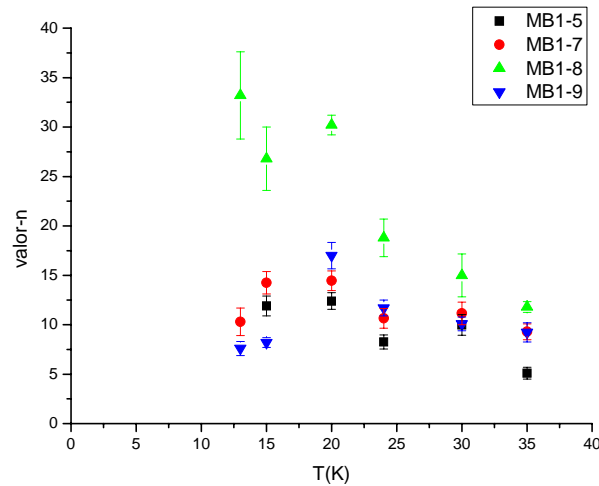


Figura 81: Valor- n em função da temperatura para as amostras MB1-5,7,8 e 9 com a barra de erro associada ao ruído experimental.

Como se pode observar na figura 81, na amostra MB1-8 observa-se uma clara diminuição do valor- n com a temperatura. Nas outras amostras esta diminuição parece não se manifestar para $T < 20\text{K}$, embora a partir dos 20K se observe uma tendência geral de diminuição do valor- n com a temperatura.

5.5.4.2.6. $J_c(T)$ de transporte

A densidade de corrente crítica obtida a partir de medidas de transporte depende de diversos factores, e.g., do método e das condições de produção das amostras. Estes factores originam valores muito diversos em parâmetros como a porosidade, a natureza e a distribuição de fases de impurezas, que podem influenciar significativamente as propriedades de transporte do material.

As medidas de $J_c(T)$ de transporte em campos magnéticos pouco intensos ou na ausência de um campo magnético aplicado em toda a gama de temperaturas ($0 \leq T \leq T_c$) são na prática muito dificultadas pela dissipação térmica por efeito de Joule [147]. Por este motivo a maior parte dos dados $J_c(T)$ para baixas temperaturas em campos magnéticos pouco intensos (ou em campo nulo) são determinados (ou extrapolados) através de medidas magnéticas utilizando o modelo do estado crítico como vai ser feito a seguir.

A figura 82 mostra o comportamento $J_c(T)$ de uma amostra policristalina de MgB_2 sinterizada a elevadas pressões para vários campos magnéticos aplicados [177].

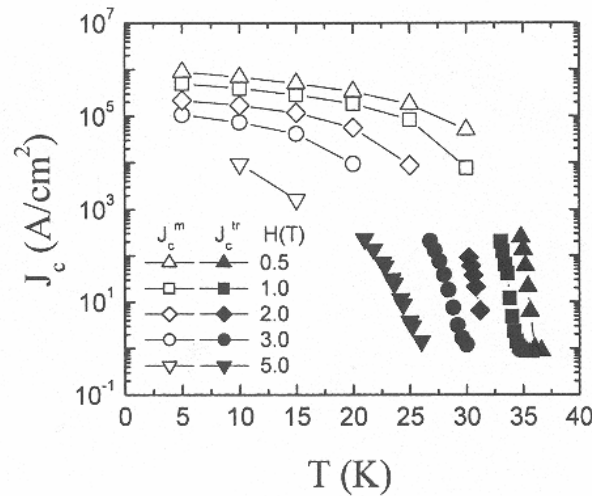


Figura 82: $J_c(T)$ de uma amostra policristalina de MgB_2 . **Símbolos escuros:** Valores estimados a partir de medidas de transporte, J_c^{tr} . **Símbolos claros:** Valores estimados a partir do modelo do estado crítico, J_c^m [177].

No MgB_2 policristalino os valores típicos de J_c para temperaturas próximas de 0 K em campo nulo, obtidos quer por medidas magnéticas quer por medidas de transporte, e.g. [126],[142],[179], são geralmente da ordem de $10^5 - 10^6 \text{ A/cm}^2$, como se observa na figura 83 para uma amostra **HIPed**.

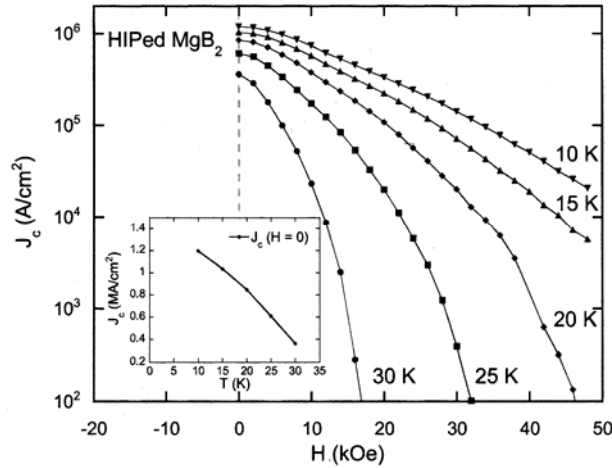


Figura 83: $J_c(H)$ determinado por medidas magnéticas para várias temperaturas numa amostra **HIPed** de MgB_2 . Detalhe: $J_c(T)$ em campo nulo(em megaamperes/ cm^2). Adaptado de [127].

As medidas de transporte foram realizadas na ausência de um campo magnético aplicado. Os valores máximos de J_c de transporte obtidos atingem valores típicos de apenas alguns A/cm^2 , geralmente $\approx 3-6 \text{ A/cm}^2$ para $T \approx 12\text{K}$ com a exceção da amostra MB1-8 que apresenta um valor máximo de $\approx 40 \text{ A/cm}^2$ para essa temperatura. O valor significativamente superior desta amostra deve-se à sua superior corrente crítica e a uma pequena área da secção-recta.

Estes valores são muito inferiores, cerca de 5-6 ordens de grandeza, aos valores típicos reportados na literatura para medidas em campo nulo.

5.5.4.2.6.7. Possíveis causas dos reduzidos valores de J_c de transporte

As possíveis explicações para estes valores extremamente reduzidos de J_c de transporte são:

1) Porosidade e presença de impurezas, e.g., óxidos de Mg e de B, e a estequiometria de Mg [140]. As impurezas intrínsecas mais comuns nas amostras policristalinas de MgB_2 são o MgO , MgB_4 , e o Mg e B que não reagiram [141]. A formação de fases secundárias intergranulares pode reduzir a área da secção-recta capaz de transportar corrente e supercorrente.

A formação de MgO nas fronteiras de grão devido à exposição prolongada ao oxigénio [143] diminui a conectividade intergranular e portanto a capacidade de transporte. Fujii *et al.* [176] observaram um forte efeito da qualidade do pó de MgB_2 nas propriedades de transporte de fitas com revestimento de cobre. Em particular um dos pó utilizados constituído por grãos finos cobertos com uma camada de 10-20 nm de espessura de MgO provocou a supressão total de J_c para $T = 4.2K$ em campo nulo.

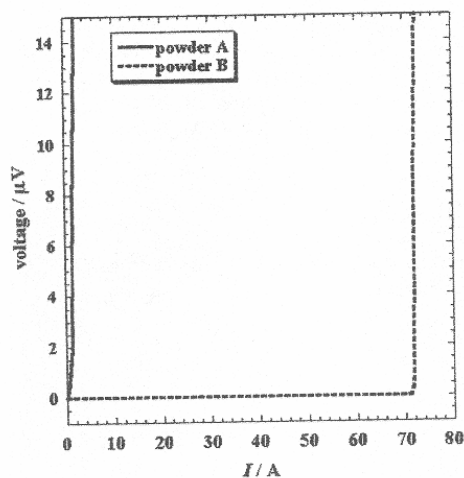


Figura 84: Curvas $V(I)$ para fitas de MgB_2 produzidas com pó constituído por grãos cobertos com uma camada espessa de MgO -Pó A- linha a cheio- e pó B--linha a tracejado - com pó constituído por grãos cobertos com uma camada de apenas alguns nm de espessura de MgO [176].

A análise estrutural e química das amostras **HIPed** utilizadas neste trabalho indica que, contrariamente ao que sucede nas amostras **HIPed** referenciadas na literatura, as fronteiras de grão possuem quantidades elevadas de MgO .

Na literatura, e.g., [48], [97] geralmente verifica-se que o MgO presente nas fronteiras de grão é redistribuído pelo material sob a forma de pequenas partículas em consequência do processo de **HIPing**.

A presença de MgO nas fronteiras de grão das amostras utilizadas neste trabalho pode advir da exposição das amostras **HIPed** ao oxigénio do ar durante os longos períodos de armazenamento uma vez que este não foi inicialmente realizado sob vácuo ou em atmosfera controlada.

Por outro lado a dispersão intragranular originado por uma estequiometria mal controlada (e.g., lacunas nos locais dos átomos de Mg ou B e a substituição por oxigénio) ou por precipitados nanométricos intragranulares podem também afectar as propriedades de transporte do MgB₂ [140].

O efeito da porosidade nas propriedades de transporte é análogo ao da presença de impurezas isolantes nas fronteiras de grão [151].

As medidas de transporte realizadas (em amostras policristalinas preparadas pelo método de reacção no estado sólido) por P.A.Sharma *et al.* [141] em MgB₂ deficiente em Mg, Mg_{1-x}B₂, indicam que a deficiência de Mg no MgB₂ origina a separação deste em fases com abundância de lacunas de Mg e fases com poucas lacunas de Mg. De acordo com estes autores estas últimas são supercondutoras enquanto as primeiras têm uma natureza isolante. Tal como as impurezas isolantes nas fronteiras de grão ou a porosidade a presença destas fases secundárias isolantes diminui a fracção do volume da amostra capaz de transportar corrente e supercorrente [151].

A principal objecção às hipóteses atrás referidas reside no facto de estas afectarem de maneira significativa outras propriedades do material, especialmente os valores da resistividade. No entanto estes são comparáveis aos reportados na literatura para material **HIPed** apresentando valores de J_c 5-6 ordens de grandeza superiores.

Todos os factores atrás referidos (presença de fases secundárias, porosidade e a presença de impurezas isolantes nas fronteiras de grão como o MgO) reduzem a área da secção-recta capaz de transportar corrente.

A diminuição da área da secção-recta capaz de transportar corrente pode também contribuir para a diminuição da área capaz de transportar supercorrente, e portanto para a redução de J_c. J.R.Rowell [151] sugere que a redução da área da secção-recta capaz de transportar corrente pode ser responsável por algum do aumento de ρ(300K) pelo que deverá existir uma correlacção entre J_c e 1/Δρ_{300-50K}, em que Δρ_{300-50K} é a diferença entre a resistividade à temperatura ambiente (T≈300K) e a resistividade para temperaturas imediatamente superiores a T_c (T≈40K-50K). Essa correlacção foi observada em filmes finos por J.M.Rowell *et al.* [156].

Estes autores [156] salientam a necessidade de realizar estudos nouro tipo de amostras em que se comparem os valores da resistividade com o J_c determinado por medidas de *transporte* para averiguar da universalidade da correlação entre J_c e $1/\Delta\rho_{300-50K}$.

Como se pode verificar da tabela 16, não se observa essa correlação nas amostras medidas neste trabalho, nem se verifica qualquer correlação significativa entre os valores da resistividade e os valores de J_c . Por exemplo a amostra MB1-8, com os valores máximos de J_c , apresenta $1/\Delta\rho_{300-50K}$ inferior ao da amostra MB1-7 com valores de J_c cerca de 10 vezes menores.

Do mesmo modo, no caso de se formarem fases supercondutoras ricas em Mg e fases isolantes deficientes em Mg, como as referidas por P.A.Sharma *et al.* [141], a área da secção-recta capaz de transportar corrente e supercorrente também diminuiria levando a uma diminuição de J_c e a um aumento proporcional da resistividade das amostras.

TABELA 16 - J_c de transporte e resistividade

Amostra	J_c (0K) A/cm ²	J_c (30K) A/cm ²	ρ (290K) $\mu\Omega$.cm	ρ (40K) $\mu\Omega$.cm	$\Delta\rho_{290-40K}$	$1/\Delta\rho_{290-40K}$
MB1-3	$\approx 5.5 \pm 0.5\#$	-----	16.5	7.8	8.7	0.115
MB1-4	5.18 ± 0.55	2.67	48.1	17.76	30.34	0.0329
MB1-5	3.07 ± 0.11	1.65	44.3	18	26.3	0.038
MB1-6	7.2 ± 2.8	-----	72	31	41	0.024
MB1-7	5.47 ± 0.18	2.96	16.5	5.55	10.95	0.091
MB1-8	45.6 ± 1.4	22.18	21	8.6	12.4	0.0806
MB1-9	4.13 ± 0.07	1.94	25.7	10.3	15.4	0.0649
MB1-10	$\approx 14 \pm 1.0\#$	-----	15	6	9	0.111
SR	$\approx 3 \pm 0.5\#$	-----	226	79	147	0.0068

Valor extrapolado a partir do comportamento típico dos dados experimentais.

2) Variações locais de J_c - A hipótese que parece explicar mais satisfatoriamente os valores extremamente reduzidos de J_c é a existência de zonas com valores reduzidos de J_c no percurso da supercorrente através da amostra que determinariam a J_c macroscópica medida.

O comprimento de coerência do MgB_2 é de $\approx 4-5$ nm [152], o que indica que fronteiras de grão ou fases secundárias inseridas na matriz supercondutora com dimensões daquela ordem de grandeza podem actuar como “weak-links” do tipo junção de Josephson.

É sabido que nos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura as fronteiras de grão impedem o fluxo da supercorrente [168]. Este facto manifesta-se especialmente no $YBa_2Cu_3O_7$ em que os valores de J_c das amostras maciças policristalinas são várias ordens de grandeza inferiores aos valores de J_c intrínsecos (intragranulares), (mesmo para fronteiras de grão bem alinhadas) [158]. Por outro lado as características I-V das fronteiras de grão dos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura apresentam uma estrutura semelhante às junções de Josephson S-N-S, que apresentam uma corrente crítica bem definida seguida de uma resposta linear [169].

A maior parte dos estudos realizados, e.g., [152], sugerem que no MgB_2 , contrariamente ao que sucede nos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura, o acoplamento entre os grãos através das fronteiras de grão não é geralmente do tipo necessário para ocorrerem “weak-links” do tipo junção de Josephson.

No entanto estes surgem nalgumas amostras de MgB_2 e a sua formação poderá depender de diversos factores como: a presença de impurezas extrínsecas [118], a pressão aplicada [164] e a pureza e morfologia dos componentes utilizados na produção [173].

Jin *et al.* [118] sugerem que o MgB_2 pode apresentar um comportamento do tipo “weak-link” devido à contaminação por diversos tipos de impurezas. Estes autores observaram que a adição de impurezas pode diminuir por algumas (2-3) ordens de grandeza a densidade de corrente crítica sem provocar alterações significativas na temperatura crítica.

S.Sarangi e S.V.Bhat [163] sugerem que o acoplamento das junções de Josephson nas suas amostras maciças policristalinas de MgB_2 é menos intenso que nos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura como o YBCO ou o BSCCO.

S.Sarangi *et al.* [164] indicam que o desacoplamento por “weak-links” desempenha um papel fundamental nas suas amostras policristalinas de MgB_2 , tanto na presença como na ausência de um campo magnético. Por outro lado concluíram que a densificação da microestrutura reduz a densidade de junções de Josephson e torna o acoplamento entre estas mais intenso.

A.A. Gallitto *et al* [173] observaram efeitos atribuíveis à presença de “weak-links” em amostras cerâmicas de MgB_2 preparadas por diferentes métodos.

Estes autores concluíram que a presença de “weak-links” depende fortemente do método de produção das amostras, bem como da pureza e da morfologia dos componentes utilizados nesta. Salientam no entanto que estes efeitos, em amostras policristalinas maciças preparadas a partir de componentes com elevada pureza, são significativamente inferiores aos verificados nos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura.

Os estudos efectuados por Khare *et al.* [105] numa amostra policristalina maciça de MgB_2 indicaram a presença de algumas fronteiras de grão do tipo “weak-link”. Bar Sadan *et al.* [109] observaram a presença de “weak-links” num fio de MgB_2 produzido pelo método de difusão de magnésio.

Os estudos realizados por Klie *et al.* [155] em amostras maciças policristalinas policristalinas prensadas a quente de MgB_2 indicaram a presença de dois tipos de fronteiras de grão: Uma contendo fases de BO_x com 1 a 3 nm de espessura rodeadas por MgB_2 rico em oxigénio e outra contendo uma tripla camada com uma largura de 10-15 nm constituída por $BO_x - MgO_y(B) - BO_z$.

Os estudos STM/STS realizados nas fronteiras de grão de uma amostra policristalina por Samanta *et al.* [39] indicaram a presença de uma região metálica com 5-20 nm de espessura sugerindo um acoplamento entre os grãos com intenso efeito de proximidade ou do tipo S-N-S.

J.R.Rowell [151] sugere que o primeiro tipo de fronteira de grão observado por Klie *et al.* [155] pode comportar-se como uma junção de Josephson do tipo S-I-S ou S-N-S, permitindo a passagem de corrente e supercorrente. Este autor indica também que é possível que numa amostra em que todos os grãos (supercondutores) estejam separados por este tipo de fronteiras de grão a sua corrente crítica seja determinada pelo J_c das junções e não pelo J_c dos grãos. As fronteiras de grão do tipo S-I-S, contrariamente ao que sucede geralmente com as do tipo S-N-S, podem afectar significativamente a J_c [39].

Esta hipótese poderia explicar o facto de as amostras medidas neste trabalho apresentarem valores da resistividade dentro da mesma ordem de grandeza dos referidos na literatura apesar de os valores de J_c serem inferiores por 5 ou 6 ordens de grandeza.

5.5.4.2.8. Dependência $J_c(T)$

Como se referiu no capítulo 4.5.1 as amostras **HIPed** medidas correspondem a 3 grupos com condições de processamento distintos HIP 2, 3, 4. Os ciclos HIP 3 e 4 utilizaram o mesmo tempo de processamento e temperatura (4 horas a 950 °C) mas diferentes pressões: o ciclo HIP 3 foi realizado a ~300 bar e o ciclo HIP 4 a ~1900 bar.

Observando a tabela 14 verifica-se que os parâmetros α do ajuste com a função (3.11) das amostras MB1-4 e 5, pertencentes ao mesmo grupo (HIP 3), são muito semelhantes entre si. Os parâmetros β dos ajustes nestas amostras apresentam uma incerteza muito elevada (ver tabela 14) pelo que não é possível retirar conclusões relativamente a estes.

Os parâmetros α e β das amostras MB1-7, 8 e 9, pertencentes ao mesmo grupo (HIP 4) são também semelhantes entre si. Estes resultados sugerem uma influência da pressão na dependência $J_c(T)$.

CAPÍTULO 6

ESTUDO EXPERIMENTAL DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

6.1. Considerações teóricas

Foram realizadas medidas do momento magnético em função da temperatura e em função do campo para várias temperaturas fixas. As medidas magnéticas foram inicialmente realizadas no Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto utilizando um magnetómetro SQUID, modelo *MPMS2*, da *Quantum Design Inc.* Posteriormente foram repetidas as medidas da amostra MB1-5 na Universidade de Aveiro utilizando um magnetómetro de amostra vibrante VSM, modelo VSM2000, da Cryogenic Limited.

Um SQUID, acrónimo para *Superconducting Quantum Interference Device*, é um dispositivo baseado num anel supercondutor interrompido por “weak-links”. Verifica-se que as variações de fluxo magnético através de uma espira supercondutora interrompida por “weak-links” produzem variações oscilatórias na supercorrente que circula na espira [28]. Deste modo os SQUIDs medem indirectamente a intensidade do campo magnético aplicado a partir das variações na corrente supercondutora que percorre a espira [28]. Um circuito típico SQUID dc é constituído por um anel supercondutor interrompido por dois “weak-links” com os terminais ligados a uma bobina. As variações de corrente através dos “weak-links” produzem uma tensão induzida na bobina. Esta tensão é depois amplificada e medida.

Os magnetómetros de amostra vibrante baseiam-se na vibração de uma amostra colocada num campo magnético uniforme criado pelos pólos de um electromagneto. Este campo cria um momento dipolar induzido. A amostra, ao vibrar com um movimento harmónico simples de baixa frequência induz um sinal eléctrico em bobinas colocadas num local adequado [33]. Este sinal induzido tem a mesma frequência da vibração e a sua amplitude é proporcional ao momento magnético, amplitude e posição relativamente às bobinas de recolha [184].

6.1.1. Susceptibilidade magnética em função da temperatura - $\chi(T)$

A susceptibilidade magnética é determinada a partir do momento magnético medido experimentalmente.

A susceptibilidade magnética aparente, χ_{app} , é obtida a partir da seguinte expressão [28]:

$$\chi_{app} = \mu_0 \mu / V_T B_{app} = M / H_{app} \quad (6.1)$$

μ – momento magnético

V_T -Volume total da amostra

B_{app} - Intensidade do campo aplicado

M – magnetização volúmica

Um corpo magnetizado produz no seu interior um campo desmagnetizante H_d que é sobreposto ao campo aplicado H_a :

$$H_i = H_a - H_d \quad (6.2)$$

O campo desmagnetizante é dado por nM , em que M é a magnetização e n é o factor de desmagnetização, um factor geométrico que depende apenas da forma do espécime supercondutor.

$$H_i = H_a - nM \quad (6.3)$$

Num supercondutor, como a magnetização é negativa o campo interno é superior ao campo aplicado. Deste modo a intensidade do campo magnético interno é superior à do campo aplicado e portanto a susceptibilidade real é inferior em valor absoluto à susceptibilidade aparente [30].

No caso de uma esfera o valor do factor de desmagnetização $n=1/3$. Nas amostras utilizadas neste trabalho os factores de desmagnetização foram calculados de acordo com a referência [183] para cilindros tendo em conta a razão comprimento/largura, L/d , das amostras (paralelepípedos rectangulares).

6.1.2. $J_c(H,T)$ magnético

A densidade de corrente crítica das amostras em função da temperatura e do campo (para temperaturas fixas) foi determinada a partir das curvas de histerese utilizando o modelo do estado crítico descrito na referência [185].

Os modelos do estado crítico fornecem uma descrição do modo como a densidade de corrente crítica é limitada pela força de Lorentz.

Num supercondutor do tipo-II impuro no estado misto o perfil da densidade de fluxo depende da intensidade da força de ancoragem de vórtices. O aumento da força de ancoragem média por unidade de volume, α_c , permite maiores gradientes de fluxo e portanto maiores densidades de corrente, J .

Para que exista uma configuração estável de fluxo a força de ancoragem média por unidade de volume, α_c , não pode ser inferior à força de Lorentz em qualquer ponto da amostra [29].

$$|\mathbf{J} \times \mathbf{B}| \leq \alpha_c(\mathbf{B}) \quad (6.4)$$

α_c é uma função da densidade média de fluxo, da temperatura e da densidade e do tipo de centros de ancoragem de vórtices presentes. Cada um dos vários modelos do estado crítico assume uma relação diferente entre a densidade de fluxo no supercondutor e a densidade de corrente crítica. O primeiro e o mais simples destes modelos foi proposto por C.P.Bean [186].

Se as correntes de transporte ou de blindagem são cicladas os modelos do estado crítico prevêem a ocorrência de fluxo magnético aprisionado. A área contida numa curva de histerese aumenta com a intensidade da ancoragem de vórtices. Portanto a altura das curvas de histerese está relacionada com a máxima capacidade de transporte de corrente por um supercondutor impuro do tipo-II. Nos modelos do estado crítico a densidade de corrente crítica é determinada a partir das curvas de histerese sendo proporcional ao momento magnético irreversível, ΔM , da amostra [117].

Na Universidade de Aveiro foram realizados ciclos de histerese para várias temperaturas entre 5K e 35K, para campos até 10 tesla. A densidade de corrente crítica, $J_c(H,T)$ foi determinada a partir da altura das curvas de histerese, ΔM , usando o modelo do estado crítico descrito na referência [185] para um paralelepípedo longo de secção $2a \times 2b$.

$$J_c(H) = 10\Delta M/[a(1-a/3b)] \quad (6.5)$$

6.1.3. Efeito das dimensões das amostras em $J_c(H)$

A aplicação do modelo do estado crítico pode levar a resultados erróneos [138]. Os estudos realizados por J.Horvat *et al.* [137,138] sugerem a existência de um forte efeito das dimensões das amostras maciças policristalinas no $J_c(H)$ do MgB_2 obtido a partir do modelo do estado crítico.

Nestes estudos mostrou-se que a largura das curvas de histerese aumenta com as dimensões das amostras. Consequentemente os valores de densidade de corrente crítica obtidos a partir do modelo do estado crítico aumentam também com as dimensões da amostra.

De acordo com J.Horvat *et al.* [137,138] esta dependência com as dimensões das amostras será devida essencialmente à não homogeneidade das amostras maciças policristalinas de MgB_2 . Estes autores indicam que as amostras maciças policristalinas de MgB_2 apresentam uma estrutura de vazios distribuídos pela matriz supercondutora e aglomerações de cristais que provocam a percolação das correntes supercondutoras por entre os vazios. Também sugerem que este facto origina a circulação de supercorrentes de blindagem em diferentes escalas de comprimento [137], [138]. Estas supercorrentes de blindagem em diferentes escalas de comprimento contribuiriam para o momento magnético irreversível medido levando a uma variação do $J_c(H)$ obtido a partir do modelo do estado crítico com as dimensões da amostra.

6.1.4. Critérios para a determinação de H_{irr} e H_{c2}

Os critérios adoptados para a determinação do campo de irreversibilidade, H_{irr} , e do campo crítico superior, H_{c2} , a partir das curvas de histerese estão descritos na referência [195] e ilustrados na figura 85.

O campo de irreversibilidade, H_{irr} , foi definido como o início da irreversibilidade, indicado pela intercepção dos ramos ascendente e descendente do gráfico $M(H)$ [195] (ver figura 86 a). A intercepção do regime aproximadamente linear de $M(H)$ para campos superiores a H_{irr} com $M=0$ é o critério utilizado para definir H_{c2} .

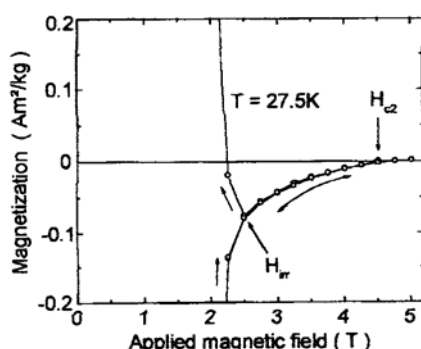


Figura 85: Critérios para a determinação do campo de irreversibilidade, H_{irr} , e do campo crítico superior, H_{c2} , a partir das curvas de histerese [195].

Todos os materiais possuem uma componente diamagnética devido à variação no momento angular orbital induzida por um campo magnético aplicado [24], no entanto esta é muito pouco intensa. No MgB_2 a contribuição paramagnética (ver tabela 6) é dominante no estado normal. Devido à contribuição diamagnética ambiente [127] (porta-amostras) observa-se nos gráficos $M(H)$ da amostra medida no VSM uma pequena inclinação negativa dos dados para campos superiores ao campo de irreversibilidade. Ver figura 86 b).

A figura 86 b) ilustra o método utilizado para a determinação de H_{c2} nesta amostra. Considerou-se que se atingiu o campo crítico superior a partir do valor do campo aplicado em que o regime diamagnético iniciava um comportamento marcadamente linear, indicado na figura 82 b) pela intercepção da linha negra com o regime diamagnético.

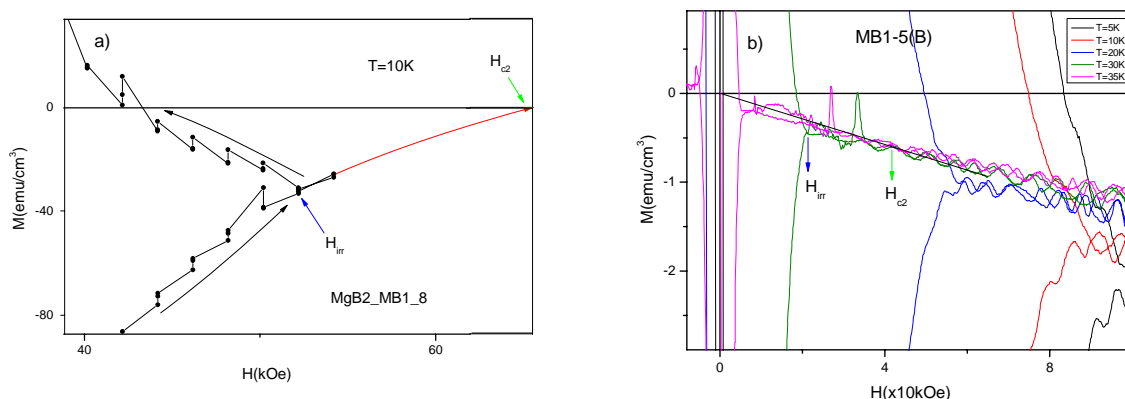


Figura 86: a) Detalhe de $M(H)$ para $T=10K$ para a amostra MB1-8. Linha vermelha: extrapolação do regime do estado normal até $M=0$. As setas azul e verde indicam o campo de irreversibilidade, H_{irr} , e o campo crítico superior, H_{c2} , respectivamente. b) Detalhe de $M(H)$ da amostra MB1-5(B).

6.2. Método experimental

Um primeiro conjunto de medidas magnéticas nas amostras **HIPed** foi realizado na Universidade do Porto utilizando um magnetómetro SQUID modelo *MPMS2*, da *Quantum Design Inc.*. Neste dispositivo o campo magnético é criado por um ímã supercondutor com um alcance de 5.5 tesla e uma resolução de $10\ \mu\text{T}$. A resolução na medida do momento magnético é de 10^{-7} emu.

As medidas de susceptibilidade em função da temperatura foram realizadas até 45K depois de arrefecimento em campo nulo. Foram realizados ciclos de histerese para $T=10\text{K}$, 20K , 30K e 40K nas amostras MB1-2,3,5,7,8 e 9 para campos entre -2T e 5.5T . O campo é estabilizado para cada medida.

Para realizar o estudo até campos mais intensos as medidas magnéticas da amostra MB1-5 foram repetidas na Universidade de Aveiro utilizando um novo magnetómetro de amostra vibrante, modelo *VSM2000*, da *Cryogenic Limited* que opera na gama de temperaturas 1.5K a 700K com um alcance de 10T . Este modelo apresenta um ruído de base de 10^{-6} emu encontrando-se ainda em fase de optimização à data da realização das medidas.



Figura 87: Magnetómetro VSM utilizado nas medidas magnéticas na UA

As medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura no VSM foram realizadas com um campo aplicado de $\approx 52\text{ Oe}$ desde $\approx 1.5\text{K}$ até 80K após arrefecimento em campo nulo. Foram realizados ciclos de histerese para $T = 5\text{K}$, 10K , 20K , 30K e 35K . Nestes o campo magnético foi ciclado na seguinte sequência: $0 \rightarrow 10\text{T}$ e $10\text{T} \rightarrow -1\text{T}$, em varrimento contínuo à taxa de 0.5 Tesla/min .

6.3. Resultados experimentais

6.3.1. Susceptibilidade magnética em função da temperatura - $\chi(T)$

Na figura 88 apresentam-se os resultados das medidas da susceptibilidade aparente em função da temperatura realizadas no SQUID. Estas medidas foram feitas com um campo aplicado de 5 Oe até 45K após arrefecimento em campo nulo.

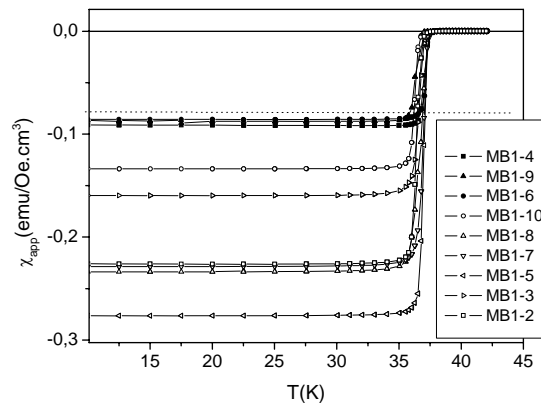


Figura 88: Dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética aparente das amostras **HIPed** medidas no SQUID.

A linha a tracejado da figura 88 indica o valor limite ideal da susceptibilidade diamagnética de $-1/4\pi$ (em unidades c.g.s.). É de salientar que, exceptuando as amostras MB1-4, 6 e 9, as restantes apresentam valores da susceptibilidade aparente bastante superiores (até ≈ 3 vezes superior) ao limite ideal. Este comportamento deve-se a factores geométricos e à inhomogeneidade da supercondutividade no MgB_2 (ver 6.4.2.1).

Os factores geométricos estão relacionados com o facto de em amostras paralelepípedicas o campo penetrar no material mais cedo, próximo dos extremos, do que em amostras cilíndricas. Este facto origina um estado crítico pouco homogéneo [201,202]. Por outro lado, a microestrutura do MgB_2 policristalino contém pequenos vazios e regiões não supercondutoras que originam supercorrentes de blindagem em diferentes escalas de comprimento [137,138] que provocam a variação do momento magnético medido com as dimensões das amostras.

Na figura 89 apresentam-se os resultados da susceptibilidade aparente em função da temperatura na zona de transição supercondutora na amostra MB1-5(B) com um campo aplicado de 52 Oe.

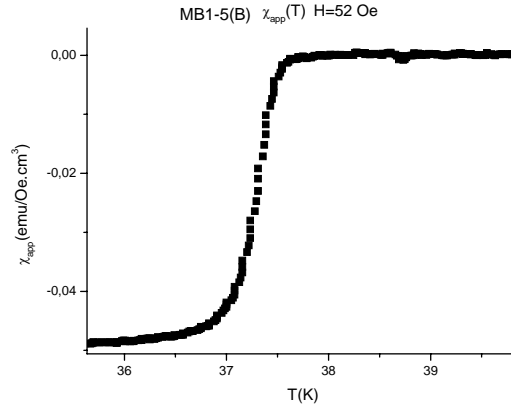


Figura 89: Detalhe da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética aparente da amostra **HIPed** medida no VSM.

As medidas de $\chi(T)$ no VSM indicaram valores da temperatura crítica $T_c \approx 37.2\text{K}$ e da largura de transição $\Delta T_c \approx 0.3\text{K}$ na amostra MB1-5(B) consistentes com os obtidos nas medidas de transporte. As medidas realizadas no SQUID indicaram valores semelhantes de $T_c \approx 36\text{-}37\text{K}$.

6.3.1.1. Cálculo da fracção volúmica supercondutora

O valor da susceptibilidade real no estado supercondutor, χ_{real} , é sempre inferior, em valor absoluto, ao valor ideal diamagnético = $-1/4\pi$ (em unidades c.g.s.). A razão entre o valor real e o valor ideal dá-nos uma indicação da fracção da amostra que está no estado supercondutor.

Como foi referido anteriormente o campo magnético no interior de um supercondutor é superior ao campo aplicado e portanto a susceptibilidade real é inferior (em valor absoluto) à susceptibilidade aparente, χ_{app} .

O valor médio da susceptibilidade aparente no estado supercondutor da amostra MB1-5(B) é de $\approx -0.046 \text{ emu/Oe.cm}^3$ (valor médio entre 1.5K e $\approx 36\text{K}$, ver figura 86). O factor de desmagnetização calculado para cilindros [187] tendo em conta a razão comprimento/largura das amostras é de $n \approx 0.314$. Uma vez que:

$$\chi_{\text{real}} = M / H_{\text{real}} \quad (6.6)$$

E:

$$\mathbf{H}_{\text{real}} = \mathbf{H}_{\text{app}} - 4\pi \cdot \mathbf{n} \cdot \mathbf{M}_{\text{app}} \quad (6.7)$$

Como $\mathbf{H}_{\text{app}} \approx 52 \text{ Oe}$, $\mathbf{M} \approx -2.4 \text{ emu/cm}^3$ e $n \approx 0.314$

$$\mathbf{H}_{\text{real}} \approx 52 - 4 \cdot (-2.4) \approx 62 \text{ Oe}$$

E portanto:

$$\chi_{\text{real}} = -2.4 / 62 \approx -0.039 \text{ emu/Oe.cm}^3$$

Logo a fracção volúmica supercondutora é $\chi_{\text{real}} / \chi_{\text{ideal}} = -0.039 / (-1/4\pi) \approx 0.49$, i.e., cerca de 49% do volume da amostra encontra-se no estado supercondutor. Este procedimento foi realizado nas amostras medidas no SQUID e os valores da fracção volúmica supercondutora destas amostras são substancialmente superiores (tipicamente superiores a 90%) ao obtido na amostra MB1-5(B), como indicado na tabela 17.

A figura 90 mostra os gráficos da susceptibilidade real (a negro) e da susceptibilidade aparente (a vermelho) em toda a gama de temperaturas ($\approx 1.5\text{K}$ até 80K) em que as medidas $\chi(T)$ foram realizadas na amostra MB1-5(B).

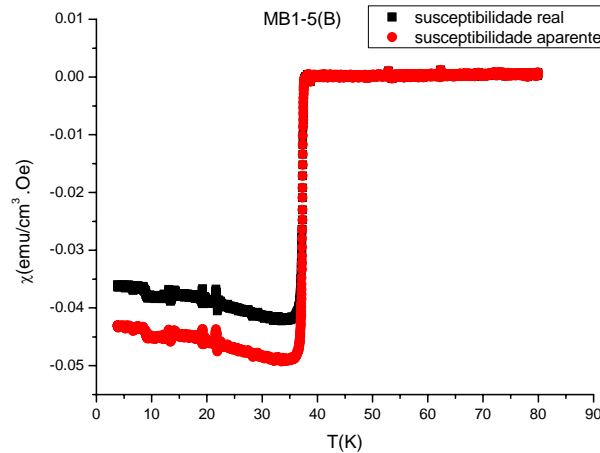


Figura 90 : Susceptibilidade real e susceptibilidade aparente em função da temperatura na amostra MB1-5(B).

Pelas razões explicadas anteriormente, as amostras MB1-2,3,5,7,8,10, mesmo após a correção do valor da susceptibilidade aparente para efeitos de desmagnetização, apresentavam valores da susceptibilidade real superiores (em valor absoluto) ao valor limite ideal pelo que não foi possível calcular a sua fracção volúmica supercondutora.

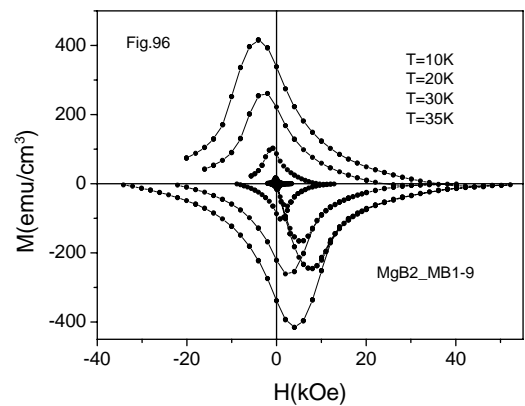
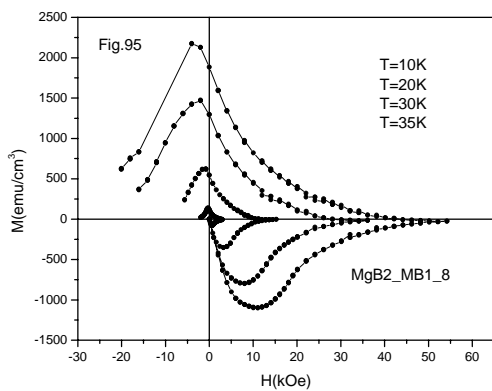
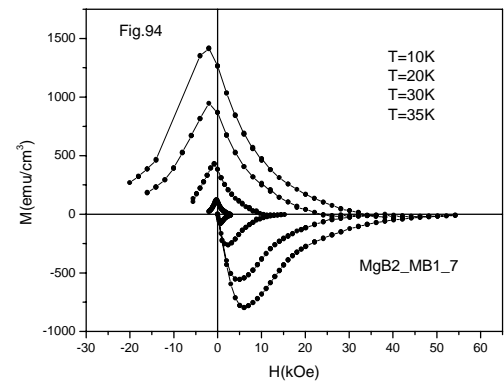
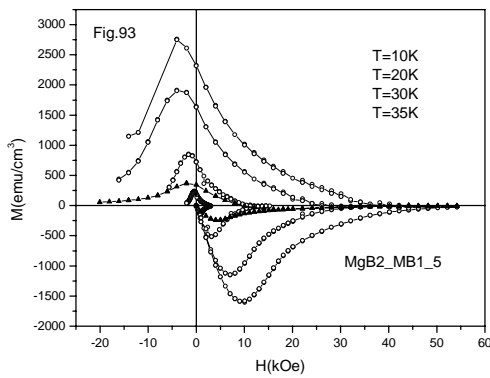
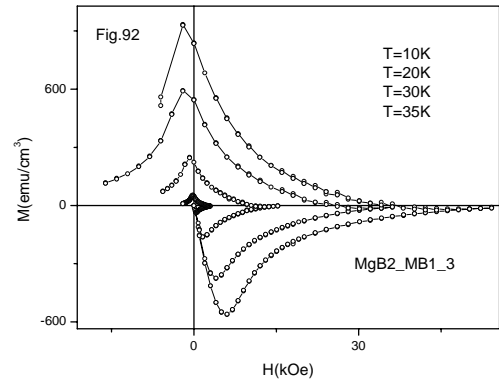
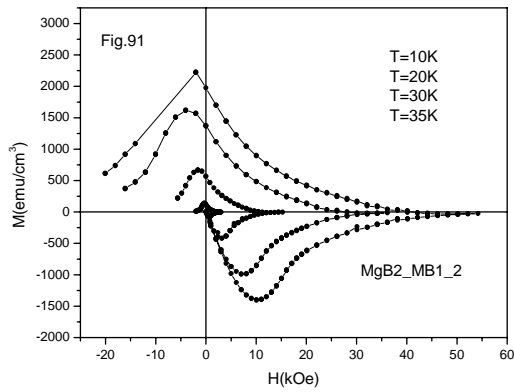
A tabela 17 apresenta os valores da susceptibilidade aparente, corrigida e fracção volúmica supercondutora de todas as amostras em que foi possível realizar este procedimento.

TABELA- 17

Amostra	Susceptibilidade aparente (emu/(cm ³ .Oe))	Susceptibilidade corrigida (emu/(cm ³ .Oe))	Fracção volúmica supercondutora
MB1- 5(B)	0.046	0.039	0.49
MB1-9	0.0876	0.07466	0.938
MB1-4	0.0911	0.07607	0.956
MB1-6	0.0856	0.07217	0.907

6.3.2. Ciclos de histerese

Nas figuras 91 a 96 apresentam-se os resultados dos ciclos de histerese para várias temperaturas ($T=10\text{K}$, 20K , 30K e 35K) efectuados no SQUID.



Figuras 91-96: Ciclos de histerese para $T=10\text{K}$, 20K , 30K e 35K para as amostras medidas no SQUID.

Na figura 97 apresentam-se os ciclos de histerese para várias temperaturas ($T=5\text{K}$, 10K , 20K , 30K e 35K) efectuados no VSM. É de salientar a observação dos saltos de fluxo que se verificam em baixos campos para $T=5\text{K}$ que dificultam a análise dos dados para esta temperatura. A linha a tracejado, para $T=5\text{K}$, indica a tendência dos dados experimentais caso não houvesse salto de fluxo.

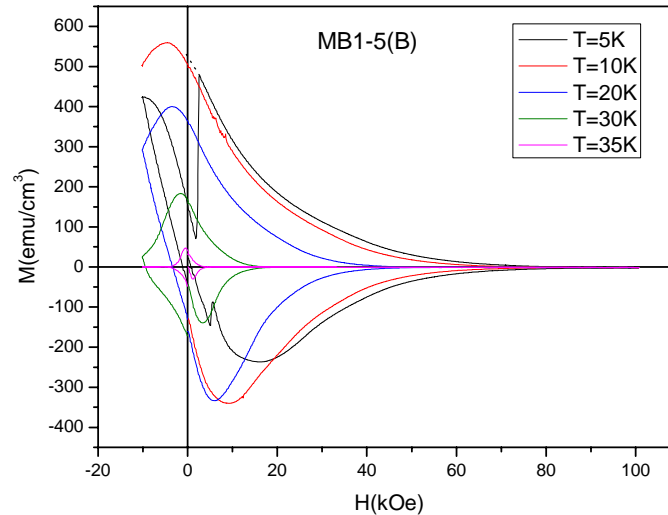


Figura 97: Ciclos de histerese para $T=5\text{K}$, 10K , 20K , 30K e 35K para a amostra MB1-5(B) (medida no VSM).

6.3.3. $J_c(T)$

Na figura 98 apresentam-se os valores da densidade de corrente crítica, determinada a partir do modelo do estado crítico com a função (6.5), em função da temperatura em campo nulo. O valor de J_c para $T = 5\text{K}$ na amostra MB1-5(B) é uma estimativa do valor de J_c para $T = 5\text{K}$ tendo em conta a tendência dos dados experimentais $J_c(T)$.

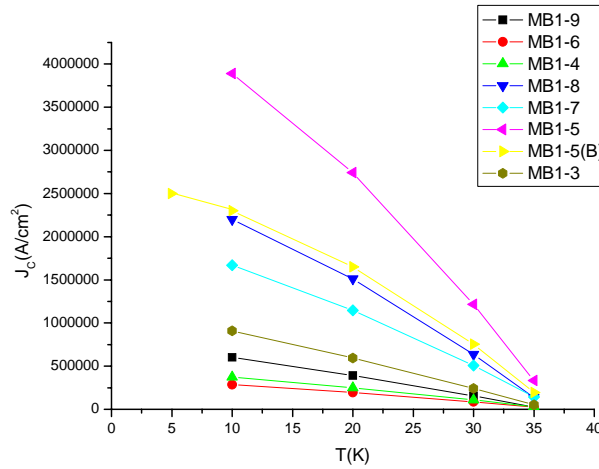


Figura 98: $J_c(T)$ de todas as amostras (obtido a partir das curvas de histerese utilizando o modelo do estado crítico). O valor de J_c para $T = 5K$ da amostra MB1-5(B) foi estimado tendo em conta a tendência dos dados experimentais $J_c(T)$.

Como se pode observar na figura 98 os valores de J_c para $T = 10K$ estão compreendidos entre $\approx 2.87 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ e $\approx 3.89 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$. A extrapolação dos dados para $J_c = 0$ indica que as temperaturas críticas das amostras são consistentes entre si e com a maioria das medidas de transporte, pois situam-se em torno dos 35-37K. As amostras MB1-3 e MB1-6 apresentam valores de T_c em torno dos 36K, confirmando a necessidade da correcção dos valores de T_c substancialmente inferiores ($\approx 20K$) obtidos nas medidas de transporte sem a correcção da calibração.

6.3.4. $J_c(H)$

Na figura 99 apresentam-se os resultados da densidade de corrente crítica, obtida a partir da função (6.5), em função do campo aplicado para $T = 5K, 10K, 20K, 30K$ e $35K$ na amostra MB1-5(B). Devido aos saltos de fluxo verificados para valores baixos do campo para $T = 5K$, os dados para campos inferiores a $\approx 20-25 \text{ kOe}$ não foram considerados na determinação de $J_c(H)$ a esta temperatura.

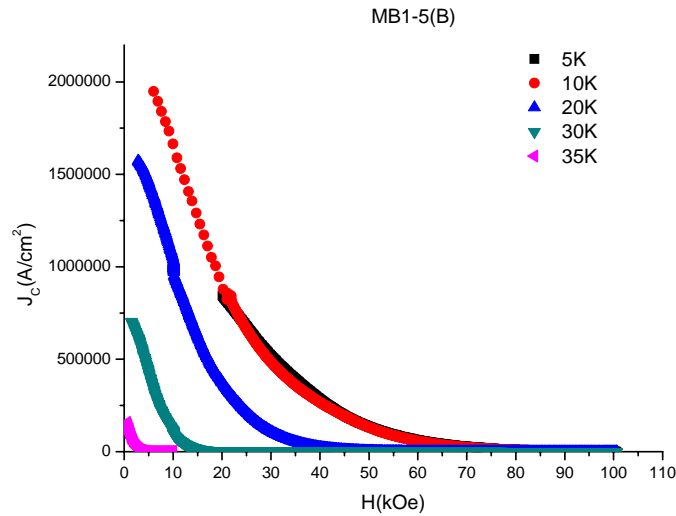


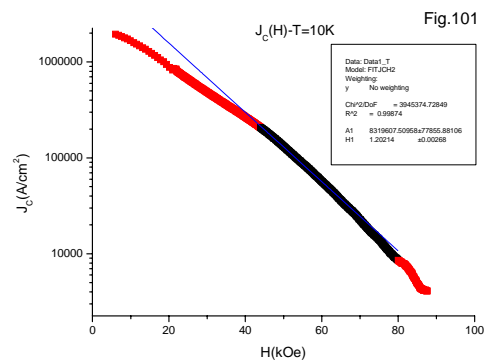
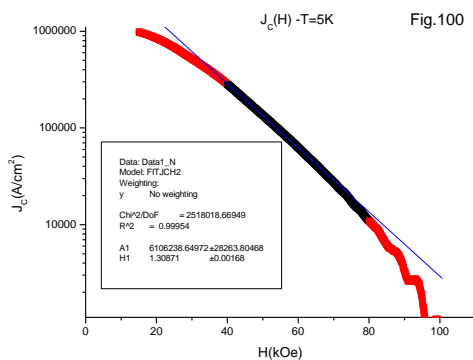
Figura 99: $J_c(H)$ da amostra MB1-5(B) para várias temperaturas.

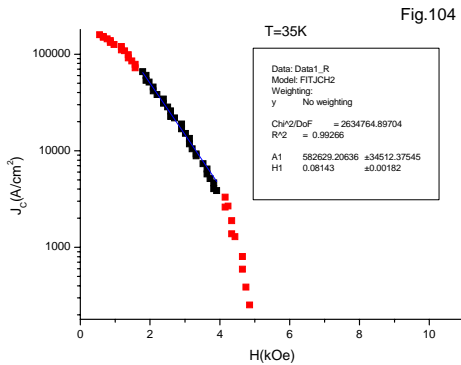
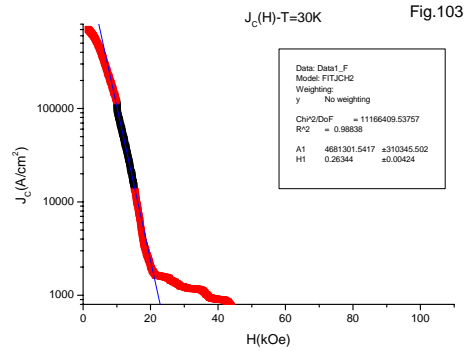
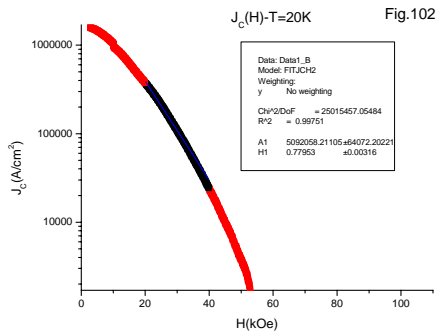
Em todas as amostras medidas os dados experimentais $J_c(H)$, para campos não muito baixos nem muito intensos, são bem ajustados for uma função de decaimento exponencial (6.8).

$$J_c(H) = A_1 \cdot \exp(-H/H_1) \tag{6.8}$$

A_1, H_1 -constantes

Nas figuras 100-104 são apresentados os gráficos semi-logarítmicos de $J_c(H)$ na amostra MB1-5(B) para $T=5K, 10K, 20K, 30K$ e $35K$. A linha a azul indica o ajuste realizado nos dados experimentais originais com a função de decaimento exponencial (6.8). Os pontos indicados a vermelho não foram considerados no ajuste que foi realizado apenas nos pontos indicados a negro. Por exemplo, para $T = 5K$, o ajuste é adequado para campos com intensidade entre ≈ 40 kOe e 70 kOe. Refira-se ainda que como o erro na magnetização é da ordem de 0.2 emu/cm^3 (ver figura 86) para $H > H_{irr}$ resulta um erro da ordem de 10^3 A/cm^2 em $J_c(H)$.





Figuras 100-104: $J_c(H)$ da amostra MB1-5(B) para $T=5K, 10K, 20K, 30K$ e $35K$. Linha azul: Ajuste aos dados experimentais com a função de decaimento exponencial (6.8).

6.4. Discussão dos resultados

6.4.1. $J_c(T)$

Os valores de $J_c(T)$ das amostras medidas variam entre ≈ 0.5 e 4×10^6 A/cm² para $T=10K$. A amostra MB1-5(B) apresenta valores de $\approx 2.3 \times 10^6$ A/cm² para esta temperatura. Estes valores são semelhantes aos referidos na literatura para amostras **HIPed**, e.g., Frederick *et al.* [127] estimou um valor de J_c em campo nulo a 10K de $\approx 1.2 \times 10^6$ A/cm².

6.4.2. $J_c(H)$

A densidade de corrente crítica apresenta uma diminuição com o campo aplicado em todas as amostras semelhante à geralmente reportada na literatura para amostras **HIPed**, e.g. [48],[127], mais acentuada do que a observada nos supercondutores metálicos de baixa temperatura como o Nb_3Sn [8]. Os valores de $J_c(H)$ máximos obtidos são da mesma ordem de grandeza, $10^5 - 10^6$ A/cm² dos geralmente reportados na literatura [48],[127].

Como se pode observar comparando as figuras 105 a) e b), para $T=5K$ a dependência $J_c(H)$ da amostra MB1-5(B) é semelhante à obtida por Serquis et al. [48] numa amostra **HIPed** de MgB_2 .

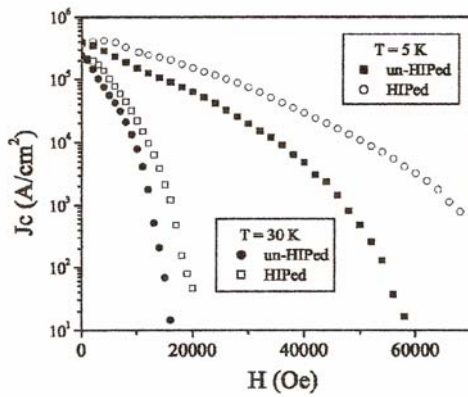


Fig. 105 a)

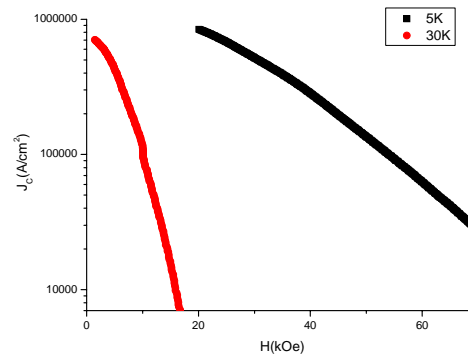


Fig. 105 b)

Figura 105 : a) $J_c(H)$ para $T=5K$ e $T=30K$ para uma amostra não-**HIPed** e **HIPed** de MgB_2 [48].Círculos negros e retângulos negros: $J_c(H)$ para $T=30K$ e $T=5K$, respectivamente, para uma amostra não-**HIPed**. Rectângulos claros e círculos claros: $J_c(H)$ para $T=30K$ e $T=5K$, respectivamente, para uma amostra **HIPed**. b) $J_c(H)$ para $T=5K$ e $30K$ na amostra MB1-5(B).

Do mesmo modo, como se pode observar nas figuras 106 a) e b), o comportamento $J_c(H)$ das amostras **HIPed** medido por Frederick et al. [127] é semelhante ao obtido na amostra MB1-5(B).

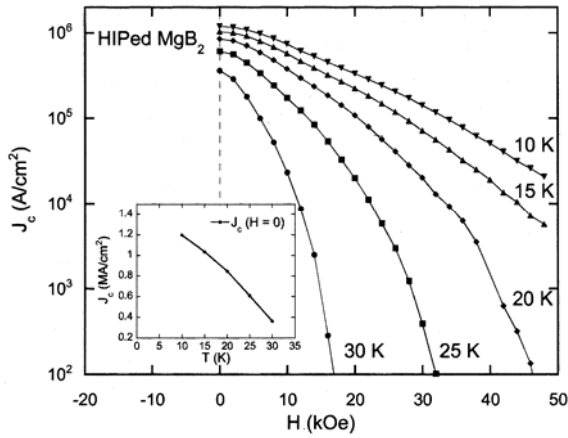


Fig. 106 a)

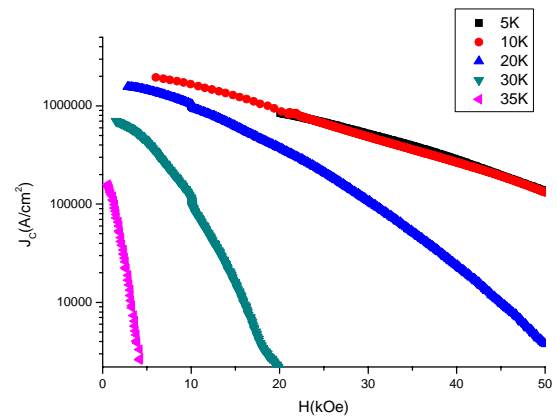


Fig. 106 b)

Figura 106: a) $J_c(H)$ para várias temperaturas para uma amostra HIPed de MgB_2 [127]-Inset: $J_c(T)$ em campo nulo. b) $J_c(H)$ para várias temperaturas para a amostra MB1-5(B).

Na figura 106 b) só são apresentados valores superiores a $\approx 10^3$ A/cm² abaixo do qual deverão ser considerados ruído.

Nas figuras 107 a) e b) representam-se os valores $H1$ e $A1$ do ajuste com a função (6.8) em função da temperatura na amostra MB1-5(B). Verifica-se que o valor de $H1$ corresponde aproximadamente ao campo magnético em que se inicia o regime exponencial (inflexão de $J_c(H)$).

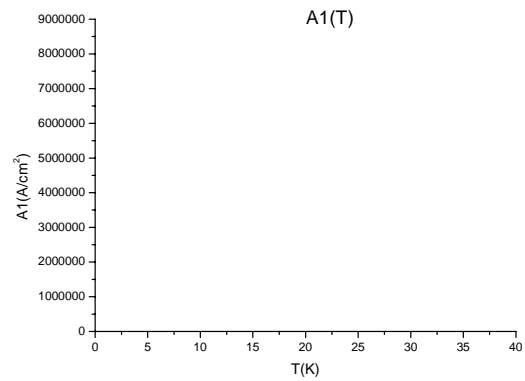
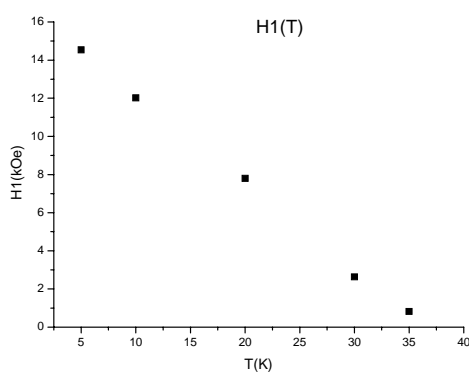


Figura 107: a) Parâmetro $H1$ do ajuste com função (6.8) em função da temperatura. b) Parâmetro $A1$ do ajuste com a função (6.8) em função da temperatura.

Como se pode observar das figuras 105 e 106 o comportamento das curvas $J_c(H)$ das amostras medidas neste trabalho e o da generalidade das amostras **HIPed** reportadas na literatura é bastante semelhante pelo que os valores dos parâmetros A_1 e H_1 do ajuste com a função (6.8) serão também semelhantes.

As explicações para o declínio mais acentuado da densidade de corrente crítica com o campo aplicado relativamente ao verificado nos supercondutores metálicos clássicos de baixas temperaturas poderão estar na fraca ancoragem de vórtices do material, e.g. [191,192,193], e/ou na fraca conectividade intergranular [48] resultante por exemplo da porosidade ou da existência de “weak-links” na sua microestrutura.

O primeiro factor foi estudado por J.K.F.Yau et al. [193]. Estes autores concluíram que as forças de ancoragem de vórtices no MgB_2 (as barreiras de potencial de ancoragem de vórtices $U_0(T,H)$) são pequenas, especialmente em campos magnéticos elevados e sugerem que esta poderá ser uma das razões que explica o rápido declínio da densidade de corrente do MgB_2 com o campo aplicado. É possível que devido à falta de centros de ancoragem de vórtices eficazes na microestrutura do material a força de ancoragem de vórtices diminua rapidamente com o campo aplicado.

Resultados semelhantes foram obtidos por Y.Bugoslavsky et al. [191]. Estes autores observaram um aumento acentuado na taxa de arrastamento dos vórtices (“vortex creep rate-S”) à medida que o campo se aproximava do campo de irreversibilidade.

Y.Bugoslavsky et al. [191] sugerem que este rápido declínio poderá estar relacionado com o alto grau de cristalinidade das amostras de MgB_2 que se manifesta nos baixos valores da resistividade residual.

O segundo factor foi estudado por Serquis et al. [48] e Dou et al. [194]. A rápida diminuição de J_c com o campo aplicado poderá também estar relacionada com o desacoplamento entre os grãos. Na literatura [48] geralmente verifica-se que o processo de prensagem isostática a quente melhora a conectividade intergranular através da diminuição da porosidade e da dispersão do MgO das fronteiras de grão sob a forma de pequenas partículas.

Serquis et al. [48] concluíram, comparando uma amostra **HIPed** com uma não **HIPed**, que o processo de **HIPing** impediu a rápida diminuição de J_c para campos magnéticos elevados observada na amostra não **HIPed** (ver figura 105 a)).

Estes autores atribuíram este facto à diminuição da porosidade e do óxido de magnésio nas fronteiras de grão em consequência do processo de **HIPing**.

Dou et al. [194] observaram o desacoplamento entre os grãos numa amostra policristalina sinterizada e compactada de MgB_2 provocado pelo aumento do campo e da temperatura. Estes autores concluíram que as ligações entre os cristais de MgB_2 no interior dos grãos são mais resistentes à entrada de fluxo magnético que as ligações entre os grãos.

Nos supercondutores de alta temperatura, para $T = 77\text{K}$, J_c diminui muito rapidamente em pequenos campos devido ao desacoplamento das junções de Josephson [188]. Esta rápida diminuição de $J_c(H)$ é característica dos supercondutores de alta temperatura e é definida como o regime de “weak-links”. Para campos mais elevados a maior parte das junções de Josephson estão desacopladas e a diminuição de J_c é menos acentuada. Estes autores referem que neste último caso $J_c(H)$ é geralmente descrito por uma função exponencial numa gama limitada de valores de campo seguida por uma diminuição mais acentuada.

Nas amostras medidas neste trabalho verifica-se que em geral, para campos pouco intensos, J_c tem uma dependência mais fraca com o campo do que o regime exponencial ajustado, como se pode observar no gráfico logarítmico $J_c(H)$ da figura 108.

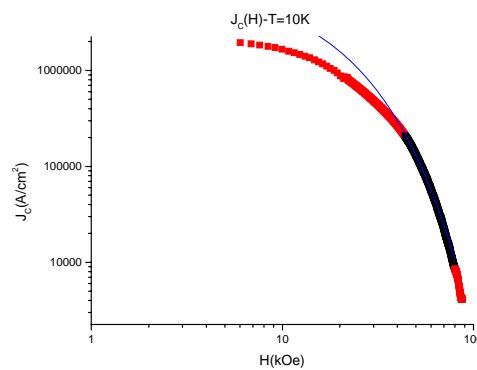


Figura 108: Gráfico logarítmico $J_c(H)$ para $T=10\text{K}$ na amostra MB1-5(B). Linha azul: Ajuste com a função (6.8). A negro: gama de campos onde foi realizado o ajuste.

Este comportamento é semelhante ao obtido na maior parte das amostras policristalinas de MgB_2 [8] e é distinto do comportamento característico dos supercondutores de alta temperatura. Como referido, no MgB_2 verifica-se que geralmente a dependência de J_c com o campo e a temperatura é determinada pelas propriedades de ancoragem de vórtices e não pelos “weak-links” como nos óxidos supercondutores de alta temperatura [8].

6.4.2.1. Efeito das dimensões das amostras no $J_c(H,T)$

Como foi referido na secção 6.1.3. vários estudos, e.g., [137,138] sugerem a existência de um forte efeito das dimensões das amostras maciças policristalinas no $J_c(H)$ do MgB_2 obtido a partir do modelo do estado crítico. Os valores medidos na amostra MB1-5 concordam com a presença deste efeito.

A figura 109 a) mostra os ciclos de histerese para $T=10K$ obtidos na amostra MB1-5 medida no SQUID para dois comprimentos (L) diferentes (mantendo-se constantes a largura e a espessura da amostra).

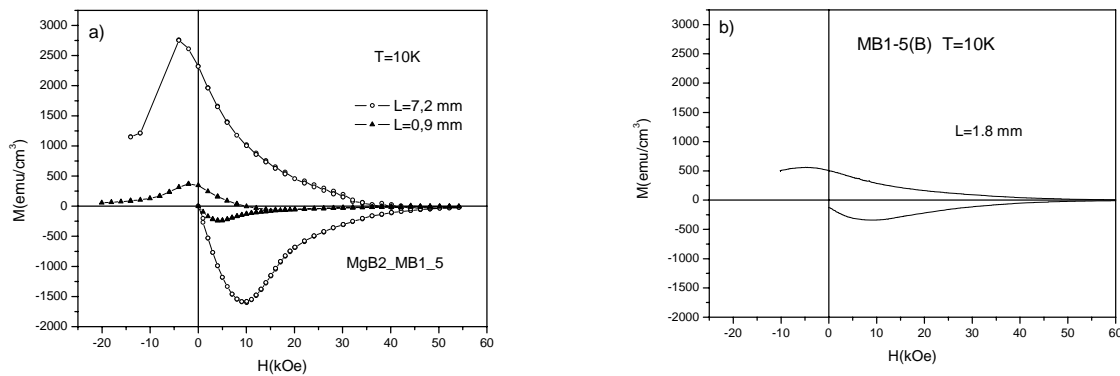


Figura 109: a) Efeito das dimensões da amostra no ciclo de histerese da amostra MB1-5. Variação do comprimento L . b) Curva de histerese da amostra MB1-5(B) para $T=10K$.

Como se pode observar na figura 109 a) a curva de histerese da amostra MB1-5 com comprimento de 7.2 mm é bastante mais larga que a da mesma amostra com menor comprimento ($L=0.9 \text{ mm}$). Na figura 104 b) podemos observar que a amostra MB1-5(B) (medida no VSM), com um comprimento de 1.8 mm, apresenta um ciclo de histerese com uma largura intermédia.

O valor de J_c para $T=10K$ da amostra MB1-5 é cerca de $4 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ enquanto que o da amostra MB1-5(B) é cerca de $2.3 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ à mesma temperatura.

6.4.3. $H_{irr}(T)$

O campo de irreversibilidade foi determinado de acordo com o critério descrito na referência [195]. Os resultados típicos estão apresentados nas figuras 110 a) e 111. Observa-se comparando as figuras 110 a) e b) que a linha de irreversibilidade $H_{irr}(T)$ apresenta um comportamento semelhante ao obtido por Frederick et al.[127] em amostras **HIPed**.

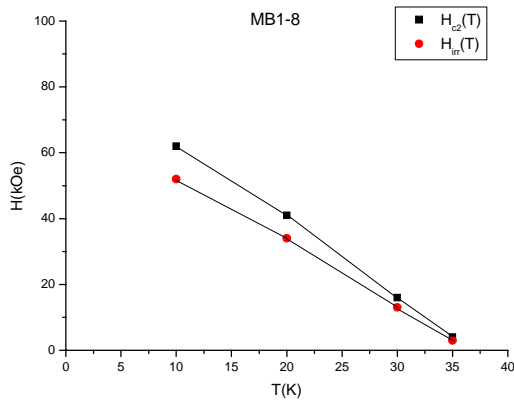


Fig. 110 a)

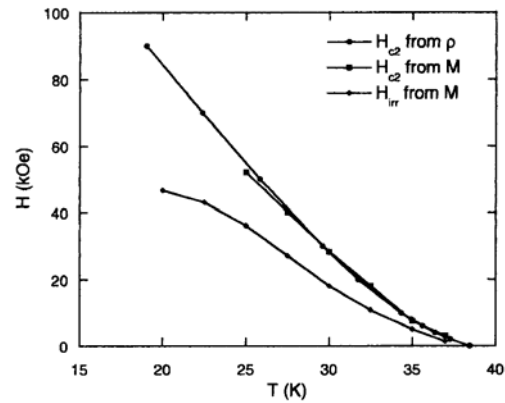


Fig. 110 b)

Figura 110: a) Diagrama de fases $H(T)$ para a amostra MB1-8. b) Campo crítico superior e de irreversibilidade em função da temperatura obtidos a partir de medidas de magnetização (M) e de resistividade (ρ) numa amostra **HIPed** de MgB_2 [127]. De cima para baixo: Curva $H_{c2}(T)$ obtida a partir de medidas de resistividade em função do campo aplicado e curvas $H_{c2}(T)$ e $H_{irr}(T)$ obtidas a partir das medidas de magnetização.

O ajuste aos dados $H_{irr}(T)$ foi efectuado utilizando a função (6.10) [192]:

$$H_{irr} = H_{irr}(0) [1-(T/T_c)^2]^n \tag{6.10}$$

$H_{irr}(0)$ - campo de irreversibilidade para $T = 0K$

T_c – temperatura crítica

n - constante

Nas figuras 111 a) e b) apresentam-se os dados do campo de irreversibilidade em função da temperatura das amostra MB1-8 e MB1-5(B) ajustados pela função (6.10).

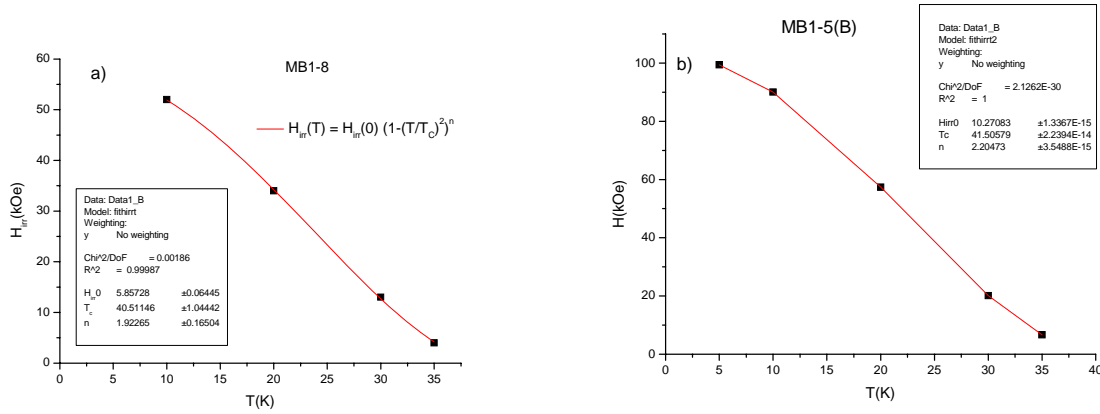


Figura 111: a) Campo de irreversibilidade em função da temperatura para a amostra MB1-8. b) Campo de irreversibilidade em função da temperatura para a amostra MB1-5(B). Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais com a função (6.10).

A função (6.10) foi utilizada por M.J.Qin et al. [192] na análise de dados obtidos a partir de medidas magnéticas numa amostra maciça de MgB₂. O melhor ajuste aos dados experimentais conseguido por estes autores foi obtido com n = 1.5 que é um valor semelhante aos n ≈ 1.9 ± 0.2 obtidos na amostra MB1-8.

Os valores do campo de irreversibilidade nas amostras são comparáveis aos obtidos por Frederick *et al.* [127]. Para T=20K estes autores obtiveram H_{irr} entre ≈ 40-50 kOe. Na amostra MB1-8 os valores são um pouco inferiores, cerca de 35 kOe à mesma temperatura., enquanto que a amostra MB1-5(B) apresenta valores ligeiramente superiores. A T=20K obtém-se H_{irr} ≈ 55 kOe. O valor de H_{irr}(0K) estimado a partir do ajuste é de ≈100 kOe.

Este valor significativamente mais elevado poderá estar relacionado com o maior tempo de armazenamento e maior exposição ao ar desta amostra [180] uma vez que esta pode provocar uma diminuição da sua cristalinidade.

Yamamoto et al. [203] observaram que existe uma forte correlação entre H_{irr} e a cristalinidade das amostras maciças policristalinas de MgB₂. Estes autores sugerem que a distorção das camadas de átomos de boro está directamente associada com a dispersão intrabandas que provoca um aumento na ancoragem de vórtices pelas fronteiras de grão.

O campo de irreversibilidade depende geralmente das propriedades de ancoragem de vórtices. Na literatura [48] geralmente verifica-se que o processo de prensagem isostática a quente melhora a conectividade intergranular, dispersa o MgO das fronteiras de grão sob a forma de pequenas partículas e forma deslocações. Tanto as partículas de MgO como as deslocações podem actuar como centros eficazes de ancoragem de vórtices podendo contribuir para o aumento do campo de irreversibilidade.

Por outro lado (como foi referido na secção 3.3.4.) os estudos realizados por Eisterer *et al.* [31] sugerem que a linha de irreversibilidade do MgB₂ policristalino, ao contrário do que sucede nos óxidos de cobre supercondutores de alta temperatura, é essencialmente condicionada pelo campo crítico superior, H_{c2} , e a sua anisotropia e não pela desancoragem de vórtices. Como se referiu anteriormente, ver tabela 7, o valor do campo crítico superior do MgB₂ na direcção paralela ao plano dos átomos de boro, $H_{c2}^{//ab}$ (≈ 140 kOe a 0K [60]), é superior ao do mesmo na direcção perpendicular a este plano, $H_{c2}^{//c}$ (≈ 30 kOe a 0K [60]). Os valores de H_{irr} das amostras para $T = 0$ K extrapolados a partir do ajuste com a função (6.10) variam entre ≈ 60 kOe e 100 kOe.

Estes valores inserem-se na gama de valores que seriam de esperar se a linha de irreversibilidade fosse determinada por um mecanismo de percolação, com a formação de um percurso contínuo de grãos no estado normal provocado pela diferente orientação destes relativamente à direcção do campo aplicado.

6.4.4. $H_{c2}(T)$ e diagrama de fases $H(T)$

A estimativa dos valores do campo crítico superior revelou-se menos clara que a dos valores do campo de irreversibilidade. Por um lado está dificultada por limitações no campo máximo alcançável nas medidas $M(H)$, especialmente a baixas temperaturas. Por este motivo nas amostras medidas no SQUID para poder utilizar o critério explicado em detalhe no capítulo 6.1.4., foi necessário extrapolar o regime aproximadamente linear para campos superiores a H_{irr} até $M = 0$. Este procedimento aumenta a incerteza na determinação de H_{c2} .

Por outro lado na amostra medida no VSM verificou-se a existência de uma inclinação negativa dos dados $M(H)$ para campos superiores a H_{irr} . Neste caso a determinação de H_{c2} apresentou uma incerteza acrescida uma vez que o ruído experimental impossibilitou uma demarcação clara do início do regime linear diamagnético observado no estado normal.

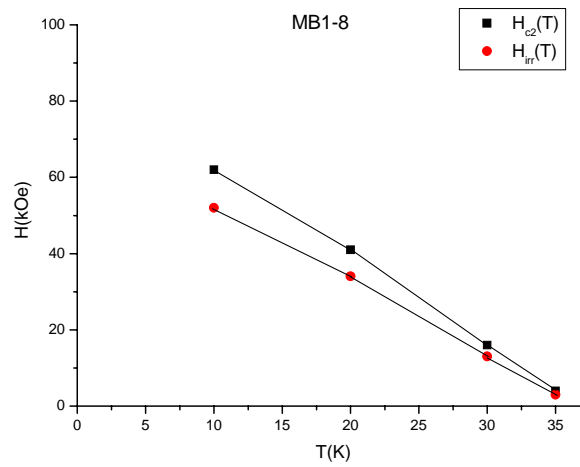


Figura 112: Diagrama de fases $H(T)$ para a amostra MB1-8. Quadrados negros $H_{c2}(T)$. Círculos vermelhos $H_{irr}(T)$.

Deste modo optou-se por não fazer a análise aos dados experimentais $H_{c2}(T)$ uma vez que a incerteza envolvida na determinação de H_{c2} é demasiada elevada. Na figura apresentam-se de modo indicativo os dados $H_{irr}(T)$ e $H_{c2}(T)$ para a amostra MB1-8, sendo de salientar que atendendo ao referido anteriormente, os valores de H_{c2} devem ser considerados como estimativas obtidas por defeito.

CAPÍTULO 7

CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1. Resumo e conclusões

Neste trabalho foi feito o estudo de algumas propriedades eléctricas e magnéticas fundamentais em amostras maciças policristalinas de MgB_2 produzidas pelo método de **HIPing** de pó comercial de MgB_2 e de sinterização reactiva de pós de Mg e B.

O MgB_2 é um material cuja supercondutividade apenas recentemente [1] foi descoberta mas já tem uma vasta literatura científica produzida a nível internacional. Apesar de ser um material com grandes potencialidades tecnológicas coloca bastantes dificuldades tanto no processamento como no estudo das suas propriedades eléctricas e magnéticas.

Como foi referido anteriormente o MgB_2 , tal como os óxidos de cobre, é um material bastante sensível às condições de processamento e de armazenamento, uma vez que é quimicamente reactivo, especialmente com o ar e a água.

Por outro lado, contrariamente aos óxidos de cobre, apresenta uma baixa resistividade no estado normal que pode ser prejudicial nas medidas eléctricas, quando as amostras são de reduzidas dimensões, devido à pequena razão sinal - ruído.

As medidas eléctricas realizadas neste trabalho mostraram que as amostras têm valores da densidade de corrente crítica de transporte extremamente reduzidos, situam-se tipicamente entre 7-15 A/cm² para T=13K, cerca de 5-6 ordens de grandeza inferiores aos valores típicos reportados na literatura, e.g. [142], de 10⁵-10⁶ A/cm². Pelo contrário os valores de J_c obtidos a partir das medidas magnéticas são da mesma ordem de grandeza dos reportados na literatura para material maciço **HIPed**, e.g. [127]. Os valores de $J_c(T)$ magnético variam entre ≈ 0.5 e 4×10^6 A/cm² para T=10K e os valores máximos obtidos de $J_c(H)$ são da mesma ordem de grandeza, $\approx 10^5$ -10⁶ A/cm² dos valores típicos reportados na literatura.

Por outro lado as medidas de susceptibilidade indicam que, na maioria das amostras, a fracção volúmica supercondutora é superior a 90%. Estes resultados parecem excluir a hipótese de os reduzidos valores de J_c de transporte serem o resultado da formação de impurezas não supercondutoras e indicam que embora o cerne das amostras se encontre (na sua maior parte) no estado supercondutor verifica-se uma fraca conectividade intergranular. Um processamento inadequado pode ter conduzido à formação de “weak-links” que poderão ter degradado a densidade de corrente crítica do material.

Deste modo é necessário ainda desenvolver um trabalho apreciável no sentido de melhorar o processamento do material maciço. Sem uma melhoria substancial na capacidade de transporte de supercorrente não será possível utilizar o MgB_2 no fabrico de fios ou fitas susceptíveis de aplicação tecnológica.

Por outro lado os campos de irreversibilidade das amostras, que se situam entre ≈ 35 kOe e 55 kOe para temperaturas em torno dos 20K, são ainda relativamente modestos, estando provavelmente associados a uma baixa concentração de centros de ancoragem de vórtices eficazes na microestrutura do material. A obtenção de valores mais elevados do campo de irreversibilidade, especialmente para temperaturas superiores a 20K, susceptíveis de serem alcançadas por sistemas de refrigeração eléctricos menos dispendiosos que a refrigeração por hélio, será fundamental para as aplicações que envolvam o funcionamento em campos magnéticos intensos, em particular nos solenóides.

7.2. Sugestões de trabalho futuro

A melhoria das propriedades de transporte através de novos ou mais aperfeiçoados processos de produção deverá ser uma tarefa prioritária no futuro. O pó precursor de MgB_2 apresenta uma elevada sensibilidade às condições atmosféricas [180], que potencia a formação de impurezas resistivas, pelo que este é um dos factores que terá que ser tido em conta na produção deste material.

Por outro lado o aumento dos valores do campo de irreversibilidade poderá passar pela introdução de centros de ancoragem de vórtices adicionais, por exemplo através da moagem (as fronteiras de grão actuam como centros eficazes de ancoragem de vórtices no MgB_2) ou da dopagem química com SiC ou outros materiais.

Salienta-se também a necessidade de futuramente se produzir este material noutras formas como filmes finos, fios e fitas, fundamentais para as aplicações tecnológicas, tanto em pequena como grande escala, do MgB_2 .

REFERÊNCIAS

Referências

- [1] Nagamatsu J., Nakagawa N., Muranaka T., Zenitani Y., Akimitsu, Nature, **410**, 63-64, (2001)
- [2] R.J.Cava, Nature, **410**, 23-24, (2001)
- [3] Paul C.Canfield, George W.Crabtree, Magnesium Diboride: Better Late than Never, Physics Today, (2003)
- [4] <http://superconductor.org>
- [5] Naito M, Ueda K, MgB₂ Thin Films for superconducting electronics, *Supercond. Sci. Technol.* **17** No 7 R1-R18 (2004)
- [6] S. Soltanian et al., *Supercond. Sci. Technol.* **18**,658-666(2005)
- [7] K.Tanaka et al., Fabrication and transport properties of an MgB₂ solenoidal coil, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 678-681(2005)
- [8] Buzea C, Yamashita T, Review of superconducting properties of MgB₂, *Supercond.Sci.Technol.* , Vol. **14**, No. 11 R115-R146 (2001)
- [9] G.Satta et al., Electronic and structural properties of superconducting MgB₂, CaSi, and related compounds, *Phys.Rev.B*, vol. **64**, 140507, (2001)
- [10] H.J.Choi et al., Nature, vol.**418**, 758-760, (2002)
- [11] J.Kortus et al., Superconductivity of Metallic Boron in MgB₂, *Phys. Rev.Letters*, vol. **86**, nº20, 4656-4659,(2001)
- [12] I.I.Mazin e V.P.Antropov, *Physica C* **385**, 49 (2003)
- [13] L.Wu et al., Valence-electron distribution in MgB₂ by accurate diffraction measurements and first-principles calculations, *Phys.Rev B*, **69**, 064501 (2004)
- [14] J.M.An and W.E.Pickett, Superconductivity of MgB₂ : Covalent Bonds Driven Metallic, *Phys. Rev. Lett.*, vol. **86**,4366–4369 (2001)
- [15] T.Dahm, Superconductivity of Magnesium Diboride: Theoretical Aspects, cond-mat/0410158, Outubro 2004, publicado em A. V. Narlikar (Ed.), *Frontiers in Superconducting Materials*, Springer, Berlin (2005)
- [16] <http://webster.ncnr.nist.gov/staff/taner/mgb2/>
- [17] J.Hlinka et al., Phonons in MgB₂ by polarized Raman scattering on single crystals, *Phys.Rev.B*, vol. **64**, 140503 (R) (2001)
- [18] M.Iavarone et al., Two-Band Superconductivity in MgB₂, *Phys. Rev.Letters*, vol. **89**, n.18 (2002)
- [19] F.Bouquet et al., Specific Heat of Mg¹¹B₂: Evidence for a Second Energy Gap, *Phys. Rev. Lett.*, vol. **87**, nº4 (2001)

- [21] S.L.Bud'ko, G.Lapertot, C.Petrovic, C.E. Cunningham, N. Andersson, and P.Canfield, Boron Isotope Effect in Superconducting MgB₂, *Phys.Rev.Lett.*, vol.**86**, N^o9, 1877-1880 (2001)
- [22] D.G.Hinks et al., The reduced total isotope effect and its implications on the nature of superconductivity in MgB₂, *Nature*, vol.**411** (2001)
- [23] T.Yildirim et al., Giant anharmonicity and non-linear electron-phonon coupling in MgB₂: Combined first-principles calculations and neutron scattering study, *Phys.Rev.Lett.*, vol.**87**, 37001 (2001)
- [24] Kittel, Charles-Introduction to Solid State Physics, 7^o Edição, Wiley (1996)
- [25] N.W.Ashcroft, N.David Mermin, Solid State Physics, Harcourt College Publishers (1976)
- [26] R.Gandikota et al., Effect of damage by 2 MeV He ions on the normal and superconducting properties of magnesium diboride, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**86**, 012508 (2005)
- [27] Y.Eltsev et al., Anisotropic resistivity and Hall effect in MgB₂ single crystals, *Phys.Rev.B*, **66**, 180504(R) (2002)
- [28] C.P.Poole, Jr., H.A.Farach, R.J. Creswick, Superconductivity, Academic Press (1995)
- [29] T.Van Duzer, C.W.Turner, Principles of Superconductive Devices and Circuits, Prentice Hall (1998)
- [30] A.C.Rose-Innes, E.H.Roderick, Introduction to Superconductivity, 2^o edição revista, Pergamon (1994)
- [31] M.Eisterer et al., Influence of the upper critical field anisotropy on the transport properties of polycrystalline MgB₂, *Journal of Applied Physics*, **98**, 033906 (2005)
- [32] Feynman, Leighton, Sands, The Feynman lectures on Physics, **Vol.III**, Addison-Wesley (1965)
- [33] P.J.Lee, Engineering Superconductivity, Wiley-Interscience (2001)
- [34] A.Bill, V.Z.Kresin, S.A.Wolf, The Isotope Effect in Superconductors, cond-mat/9801222, artigo publicado em "Pair Correlation in Many Fermions Systems", Plenum Press (1998)
- [35] J.P.Eberhart, Structural and chemical analysis of materials, Wiley (1991)
- [36] K.Kawano *et al.*, Evidence for high intergranular current flow in a single-phase polycrystalline MgB₂ superconductor, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**79**, n^o14, 2216-2218 (2001)
- [37] D.C. Larbalestier *et al.*, Strongly linked current flow in a single-phase polycrystalline forms of the MgB₂ superconductor, *Nature*, **410**, 186 (2001)
- [38] A.A.Polyanskii *et al.*, Magneto-optical studies of the uniform critical state in bulk MgB₂, *Supercond. Sci. Technol.* **14**, 811-815 (2001)

- [39] S.B. Samantha *et al.*, Grain boundaries as weak links: The case of MgB₂ with reference to YNi₂B₂C, *Physical Review B* **65**, 092510 (2002).
- [40] N.Khare *et al.*, Direct evidence of weak-link grain boundaries in a polycrystalline MgB₂ superconductor, *Journal of Applied Physics* **97**, 076103 (2005)
- [41] Z. X. Shi *et al.*, Flux-pinning properties of single crystalline and dense polycrystalline MgB₂, *Physical Review B* **68**, 104514 (2003).
- [42] Y.Bugoslavsky *et al.*, Enhancement of the high-magnetic critical current density of superconducting MgB₂ by proton irradiation, *Nature*, **411**, 561 (2001)
- [43] A.Gurevich *et al.*, Very high upper critical fields in MgB₂ produced by selective tuning of impurity scattering, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 278-286 (2004)
- [44] Z.Hol'anova *et al.*, Systematic study of two-band/two-gap superconductivity in carbon-substituted MgB₂ by point-contact spectroscopy, *Phys.Rev.B*, **70**, 064520 (2004)
- [45] A.Gumbel, J.Eckert, G.Fuchs, K. Nenkov, K.-H. Muller, and L.Schulz, Improved superconducting properties in nanocrystalline bulk MgB₂, *Appl.Phys.Lett.*, **80**, n°15,2725-2727 (2002)
- [46] Liao X.Z., Serquis A.C., Zhu Y.T., L.Civale, D.L.Hammon, Peterson D.E., F.M.Mueller, V. F. Nesterenko and Y.Gu, Defect structures in MgB₂ wires introduced by hot isostatic pressing, *Supercond. Sci. Technol.* **16** 799-803 (2003)
- [47] Serquis A.C., L.Civale, D.L.Hammon, Liao X.Z., J.Y.Coulter, Zhu Y.T., M.Jaime, Peterson D.E., and F.M.Mueller, Hot Isostatic Pressing of powder in tube MgB₂ wires, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**82**, n°17,2847-2849 (2003)
- [48] A.Serquis *et al.*, Influence of microstructures and crystalline defects on the superconductivity of MgB₂, *J.Appl.Phys.*, vol.**92**, n°1,351-2028 (2002)
- [49] M.Angst *et al.*, The different development of the anisotropic upper critical field in MgB₂ by aluminium and carbon doping, *Phys. Rev. B* **71**, 144512 (2005)
- [50] S.X. Dou *et al.*, Effect of carbon nanotube doping on critical current density of MgB₂ superconductor, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**83**, 4996 (2003)
- [51] S.X. Dou *et al.*, Enhancement of the critical current density and flux pinning of MgB₂ superconductor by nanoparticle SiC doping, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**81**, n°18,3419-3421 (2002).
- [52] S.X. Dou *et al.*, Nanoscale-SiC doping for enhancing J_c and H_{c2} in superconducting MgB₂, *Journal of Appl.Phys.*, vol.**96**, n°12, 3419-3421 (2004)
- [53] P.C.Canfield, S.Budko, Low-temperature superconductivity is warming up, *Scientific American*, 63-69 (2005)

- [54] Y.Feng *et al.*, Improvement of critical current density in MgB₂ superconductors by Zr doping, *Appl.Phys.Lett.* **79**, nº24, 3983-3985 (2001)
- [55] Y. Zhao *et al.*, High critical current density of MgB₂ bulk superconductor doped with Ti and sintered at ambient pressure, *Appl.Phys.Lett.* **79**, nº8,1154-1156 (2001)
- [56] J. Wang *et al.*, High critical current density and improved irreversibility field in bulk MgB₂ made by a scaleable, nanoparticle addition route, *Appl.Phys.Lett.* **81**, nº11, 2026-2028 (2002)
- [57] R.F.Klie, J.C.Idrobo, N.D.Browning, A.C.Serquis, Y.T.Zhu, X.Z.Liao, J.Y.Huang, F.M. Mueller, Observation of coherent oxide precipitates in polycrystalline MgB₂, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**80**, nº21, 3970-3972 (2002)
- [58] X.Z.Liao, A.C.Serquis, Y.T.Zhu, J.Y.Huang, D.E.Peterson, F.M. Mueller, H.F. Xu, Controlling flux pinning precipitates during MgB₂ synthesis, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**80**, nº23,4398-4400 (2002)
- [59] C.Ferdeghini *et al.*, Upper Critical Fields up to 60T in Dirty Magnesium Diboride Thin Films, apresentado na ASC 2004, cond-mat/0411404 (2004)
- [60] M. Zehetmayer *et al.*, Mixed state properties of superconducting MgB₂ single crystals, *Phys.Rev B* **66**, 052505 (2002)
- [61] A.V. Sologubenko *et al.*, Temperature dependence and anisotropy of the bulk upper critical field H_{C2} of MgB₂, *Physical Review B* **65**, 180505(R) (2002)
- [62] L.Lyrd *et al.*, *Phys. Rev. Letters*, Vol.**92**, nº5, (2004)
- [63] O.F. de Lima, Studies on the Anisotropic Properties of MgB₂, *Brazilian Journal of Physics*, vol. **32**, nº3 (2002)
- [64] V.N.Narozhnyi, G.Fuchs, A.Handstein, A.Gumbel, J.Eckert, K.Nenkov, D.Hinz, O.Gutfleisch, A.Walte, L.N. Bogacheva, I.E. Kostyleva, K.H. Muller, L.Schultz, Comparative Study of Dense Bulk MgB₂ Materials Prepared by Different Methods, *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, Vol. **15**, No.6 (2002)
- [65] V.Ferrando *et al.*, Effect of two bands on critical fields in MgB₂ thin films with various resistivity values, *Physical Review B* **68**, 94517 (2003).
- [66] M.Angst, R.Puzniak, Two band superconductivity in MgB₂ : basic anisotropic properties and phase diagram, cond-mat/0305048, Capítulo 1 em "Focus on Superconductivity", B. P. Martins (ed.), p. 1-49, Nova Science Publishers, Nova Iorque (2004)
- [67] Z.X. Shi *et al.*, Out-of-plane and in-plane anisotropy of upper critical field in MgB₂, *Physical Review B* **68**, 104513 (2003)
- [68] Miranovic *et al.*, *J. Phys. Soc.Jpn.* **72**, 221 (2003)

- [69] M.Eisterer, Influence of disorder on H_{c2} – anisotropy and flux pinning in MgB₂, *phys. stat. sol. (c)* **2**, No. 5, 1606-1614 (2005)
- [70] A.V.Pogrebnyakov et al., Properties of MgB₂ thin films with carbon doping, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**85**, nº11,2017-2019 (2004)
- [71] S.L.Li et al., Linear temperature dependence of lower critical field in MgB₂, *Physical Review B* **64**, 94522 (2001)
- [72] X.H.Chen et al., Penetration depth and anisotropy in MgB₂, *Physical Review B* **64**, 172501 (2001)
- [73] Y.Takano et. al., *Appl. Phys. Lett.* vol.**78**, 2914 (2001)
- [74] D.Larbalestier,A.Gurevich,D.M.Feldmann, A.Polyanskii, High-T_c superconducting materials for electric power applications, *Nature* **414** (2001)
- [75] R.V. Viznichenko, A.A. Kordyuk, G.Fuchs, K.Nenkov, K.-H. Muller, T.A. Prikhna, W.Gawalek, Temperature dependence of the trapped magnetic field in MgB₂ bulk superconductors, *Appl.Phys.Lett.***83**, nº21, 4360-4362 (2003)
- [76] N.Hur et al. *Appl.Phys.Lett.***79**, 4180 (2001)
- [77] A.Carrington et al., de Haas-van Alphen effect investigation of the electronic structure of Al substituted MgB₂, *Phys. Rev. B* **72**, 060507(R) (2005)
- [78] A.V.Pogrebnyakov et al., Enhancement of the superconducting transition temperature of MgB₂ by a strain-induced bond-stretching mode softening, *Phys.Rev.Letters.* **93**, nº14, 147006 (2004)
- [79] M.Monteverde et al., *Science*.**292**, 75 (2001)
- [80] B.Lorenz et al., *Physical Review B* **64**, 12507 (2001).
- [81] Saito et al., Pressure dependence of T_c in the MgB₂ superconductor as probed by resistivity measurements, *J.Phys.: Condens. Matter* **13** L267-L270 (2001)
- [82] Tomita et al., Dependence of T_c on hydrostatic pressure in superconducting MgB₂, *Physical Review B* **64**, 92505 (2001)
- [83] Tang et al., Structural and electronic properties of superconductor MgB₂ under high pressure , *J.Phys.: Condens. Matter* **14**, 10623-10626 (2002)
- [84] S.L. Bud`ko et al., Effect of pressure on the superconducting transition temperature of doped and neutron-damaged MgB₂, *Physica C*, Vol.**420**,83-87 (2005)
- [85] S.Deemyad et al., Dependence of the Superconducting Transition Temperature of Single and Polycrystalline MgB₂ on Hydrostatic Pressure, *Physica C* **385** (2003)
- [86] Y.Shao and X.Zhang, The pressure dependence of the structure and superconducting transition temperature of MgB₂, *J.Phys.;Condens.Matter* **16** ,1103-1113 (2004)

- [87] M.I.Tsindlekht and I.Felner, Linear and Nonlinear AC response of MgB₂ superconductors, cond-mat/0104565 (2001)
- [88] S.Lee, H. Mori, T.Masui, Yu.Eltsev, A. Yamamoto and S.Tajima, Growth, structure analysis and anisotropic superconducting properties of MgB₂ single crystals, J. Phys. Soc. Jpn. vol**70**,2255-2258 (2001)
- [89] J.Karpinski, S.M. Kazhakov, J.Jun, M. Angst, R. Puzniak, A. Wisniewski, P. Bordet, Single crystal growth of MgB₂ and thermodynamics of Mg – B – N system at high pressure, Physica C **385**, 42 (2003)
- [90] J.Karpinski, S.M. Kazhakov, J.Jun, N.D.Zhigadlo, M. Angst, R. Puzniak, A. Wisniewski, MgB₂ and Mg_{1-x}Al_xB₂ single crystals:high-pressure growth and physical properties, Physica C **81**,408-410 (2004)
- [91] K.-H.P.Kim *et al.*, Superconducting properties of well-shaped MgB₂ single crystal, cond-mat/0105330 (2001)
- [92] M.Xu, H. Kitazawa, Y. Takano, J.Ye, K.Nishida, H.Abe, A. Matsushita and G.Kido, Anisotropy of superconductivity from MgB₂ single crystals, *Appl.Phys.Lett.***79**, n°17,2779-2781 (2001)
- [93]A.Handstein, D.Hinz, G.Fuchs, K.-H. Muller, K.Nenkov, O.Gutfleisch, V.N.Narozhnyi, L.Schultz, Fully dense MgB₂ superconductor textured by hot deformation, J. Alloys & Comp. **329**,285 (2001)
- [94]T.A.Prikhna,Ya.M.Savchuck,N.V.Sergienko,V.E.Moshcil,S.N.Dub,P.A.Nagorny,W.Gawalek,T. Habisreuther,M.Wendt,A.B.Surzhenko,D.Litzkendorf,Ch.Schmidt,J.Dellith,V.S.Melnikov, Synthesis and sintering of MgB₂ under high pressure, cond-mat/0204068 (2002)
- [95] H.A.Ma *et al.*, Superhard MgB₂ bulk material prepared by high-pressure sintering, J.Phys: Condens. Matter **14**,11181-11184 (2002)
- [96] T.A.Prikhna *et al.* The high-pressure synthesis of MgB₂, cond-mat/0109216 (2001)
- [97] S.S. Indrakanti, V.F. Nesterenko, M.B. Maple, N.A. Frederick, W.M. Yuhasz, and Shi Li, "Hot isostatic pressing of bulk magnesium diboride: mechanical and superconducting properties," *Phil. Mag. Lett.* **81**, 849-857 (2001).
- [98] V.F. Nesterenko, Y.Gu, Elastic properties of hot-isostatically-pressed magnesium diboride, , *Appl.Phys.Lett.*, vol.**82**, n°23,4104-4106 (2003)
- [99] U.Harms, A.Serquis, R.B. Schwarz, V.F. Nesterenko, Low Temperature Elastic Constants of Polycrystalline MgB₂, Journal of Superconductivity:Incorporating Novel Magnetism, Vol. **16**, No.6, (2003)

- [100] T.C.Shields, K.Kawano, D.Holdom, J.S.Abell, Microstructure and superconducting properties of hot isostatically pressed MgB₂, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 202-205 (2002)
- [101] David C.Dunand, Synthesis of superconducting Mg/MgB₂ composites, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**79**, nº25,4186-4188 (2001)
- [102] Qiang Li, G.D.Gu, Y.Zhu, High critical-current density in robust MgB₂/Mg nanocomposites, *Appl.Phys.Lett.*, vol.82, nº13,2103-2105 (2003)
- [103] Anthony R. West, Solid State Chemistry and its Applications, John Wiley & Sons, (1984)
- [104] Jong-Soo Rhyee *et al.*, Enhancement of mechanical and superconducting properties of MgB₂, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**80**, nº23,4407-4409 (2002)
- [105] N.Khare *et al.*, Generation of even harmonics in a MgB₂ bulk superconductor: an indication of the presence of weak link grain boundaries, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1372-1375 (2004)
- [106] B.M. Wu *et al.*, Two-bandgap magneto-thermal conductivity of polycrystalline MgB₂, *Supercond. Sci. Technol.* **17**, 1458-1463 (2004)
- [107] P.J. James, Isostatic Pressing Technology, Applied Science Publishers (1983)
- [108] P.C.Canfield, D.K.Finnemore, S.L.Bud'ko, J.E.Ostenson, G.Lapertot, C.E. Cunningham, and C. Petrovic, Superconductivity in dense MgB₂ wires, *Phys.Rev.Lett.***86**.2423
- [109] M. Bar-Sadan, G.Leitus, S. Reich, Weak Links and Phase Slip Centers in Superconducting MgB₂ wires, *Journal of Superconductivity:Incorporating Novel Magnetism*, Vol.**17**, No.4, (2004)
- [110] K.D. Machado, R.C. da Silva, J.C. de Lima, T.A. Grandi, A. A. M. Gasperini, C.E.M. Campos, cond-mat/0402014 submetido ao JMMM (2004)
- [111] www.msm.cam.ac.uk/mmc/publications/twc008.pdf
- [112] John D. DeFouw and David C.Dunand, *In situ* synthesis of superconducting MgB₂ fibers within a magnesium matrix, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**83**, nº1,120-122 (2003)
- [113] E. Martínez, R.Navarro, Possibilities of MgB₂ /Cu Wires Fabricated by the *in-situ* Reaction Technique, cond-mat/0306090, publicado na "Horizons in Superconductivity Research", Nova Science Publishers, Inc., Nova Yorque (2003)
- [114] H. Yamada, M.Hirakawa, H.Kumakura, A.Matsumoto, H.Kitaguchi, Critical current densities of powder-in-tube MgB₂ tapes fabricated with nanometer-size Mg powder, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**84**, nº10,1728-1730 (2004)
- [115] H.Kumakura, H.Kitaguchi, A.Matsumoto, H.Hatakeyama, Upper critical fields of powder-in-tube processed MgB₂/Fe tape conductors, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**84**, nº18,3669-3671 (2004)

-
- [116] Yanwei Ma, H.Kumakura, A.Matsumoto, K.Togano, Microstructure and high critical current density of *in situ* processed tapes made by WSi₂ e ZrSi₂ doping, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**83**, nº6,1181-1183 (2003)
- [117] Wesche, Rainer, High-Temperature Superconductors: Materials, Properties, and Applications, Kluwer Academic Publishers (1998)
- [118] J.H. Mavoori, C.Bower and R.B. van Dover, High critical currents in iron-clad superconducting MgB₂ wires, *Nature*, vol. **411** (2001)
- [119] C.Fischer, C.Rodig, W.Hassler, O.Perner, J.Eckert, K.Nenkov, G.Fuchs, H.Wendrock, B.Holzapfel, and L.Schulz, Preparation of MgB₂ tapes using a nanocrystalline partially reacted precursor, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**83**, nº9,1803-1805 (2003)
- [120] Serquis A.C., Civale L., Coukert J.Y., Hammon D. L., Liao X.Z., Zhu Y.T., Peterson D.E., Mueller F.M., V.F.Nesterenko, S.S.Indrakanti, Large field generation with Hot Isostatically Pressed Powder-in-Tube MgB₂ coil at 25 K, *Supercond. Sci. Technol.* **17** L35-L37
- [121] Cut low-resistance errors, Test & Measurement World, www.tmworld.com, (2006)
- [122] Automatic Resistance Measurements on High Temperature Superconductors, Lab Notes, Keithley (2001)
- [123] J.W.Dally, W.F.Riley, K.G.McConnel, Instrumentation for engineering measurements, segunda edição, Wiley (1993)
- [124] P.Horowitz, W.Hill, The art of electronics, 2ª edição, Cambridge University Press (1989)
- [125] M.Annabi *et al.*, Corrosion process of MgB₂ superconductor in a moisture atmosphere, *phys.stat.sol.(c)*, No.7, 1916-1919 (2004)
- [126] <http://www.boulder.nist.gov/div818/81803/StandardsForSuperconCharacter/index.html>
- [127] N.A. Frederick., Shi Li, M.B. Maple, V.F.Nesterenko, S.S. Indrakanti, Improved superconducting properties of MgB₂, *Physica C*, vol. **363**, 1-5 (2001)
- [128] F.Simon *et al.*, Anisotropy of Superconducting MgB₂ as Seen in Electron Spin Resonance and Magnetization Data, *Phys. Rev. Letters*, Vol.**87**, nº4, (2001)
- [129] S.L.Bud'ko, V.G.Kogan, P.C. Canfield, Determination of superconducting anisotropy from magnetization data on random powders as applied to LuNi₂B₂C, YNi₂B₂C, and MgB₂, *Physical Review B* **64**, 180506(R) (2001)
- [130] D.K.Finnemore *et al.*, Thermodynamic and Transport Properties of Superconducting Mg¹⁰B₂, *Phys. Rev. Letters*, Vol.**86**, nº11, (2001)
- [131] Findikoglu *et al.*, Microwave performance of high-density bulk MgB₂, *Appl.Phys.Lett.*, vol.**83**, nº1, 108-110 (2003)
-

- [132] M. Yamashita, M. Agu, Geometrical Correction Factor for Semiconductor Resistivity Measurements by Four-Point Probe Method, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. **23**, No. 11, 1499-1504 (1984)
- [134] M.N. Kunchur *et al.*, Critical flux pinning and enhanced upper critical field in magnesium diboride films, *Physical Review B* **68**, 100503(R) (2003)
- [135] S.Y. Xu *et al.*, High critical current density and vortex pinning of epitaxial MgB₂ thin films, *Physical Review B* **68**, 224501 (2003)
- [136] V.F. Nesterenko, Bulk Magnesium Diboride – Mechanical and Superconducting Properties, Invited talk no 11° Simpósio Internacional sobre Processamento e Fabrico de Materiais Avançados, at Eleventh International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials, ASM Materials Solutions, Columbus, Ohio. Conference Proceedings, cond-mat/0212543, (2002)
- [137] J. Horvat, S. Soltanian, X.L. Wang, and S.X. Dou, Effect of sample size on magnetic J_c for MgB₂ superconductor, *Appl. Phys. Lett.*, vol. **84**, n°16, 3109-3111 (2004)
- [138] J. Horvat *et al.*, Superconducting screening on different length scales in high-quality bulk MgB₂ superconductor, *J. Appl. Phys.*, vol. **96**, n°8, 4342-4351 (2004)
- [139] A. Serquis *et al.*, The degradation of MgB₂ under ambient environment, *Appl. Phys. Lett.*, vol. **80**, n° 4401, (2002)
- [140] S.K. Chen *et al.*, Strong influence of boron precursor powder on the critical current density of MgB₂, *Supercond. Sci. Technol.* **18**, 1473-1477 (2005)
- [141] P.A. Sharma *et al.*, Percolative Superconductivity in Mg_{1-x}B₂, *Phys. Rev. Letters*, Vol. **89**, n°16, (2002)
- [142] M. Dhallé *et al.*, Transport and inductive critical current densities in superconducting MgB₂, *Physica C*, Vol. **363**, 155-165 (2001)
- [143] A. Serquis *et al.*, The influence of structural defects on intra-granular critical currents of bulk MgB₂, *IEEE Transactions in Applied Superconductivity* **13**, 3068-3071 (2003)
- [144] A.A. Poliansky *et al.*, Magneto-optical studies of the uniform critical state in bulk MgB₂, *Supercond. Sci. Technol.*, **14**, 811-815 (2001)
- [145] H. Jin *et al.*, Rigid Vortices in MgB₂, *Appl. Phys. Lett.*, vol. **83**, n° 13, (2003)
- [146] <http://www.fys.uio.no/super/mo/>
- [147] M.N. Kunchur, Current-induced pair breaking in magnesium diboride, *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, R1183-R1204 (2004)

- [148] S.Patnaik *et al.*, Thermally activated current transport in MgB₂ films, *Physical Review B* **70**, 64503 (2004)
- [149] V.A.Drozd *et al.*, Transport properties of bulk and thin-film MgB₂ superconductors: effects of preparation conditions, *Physica C* **402**, 325-334 (2004)
- [150] P.Lezza *et al.*, Transport Properties and Exponential n-values of Fe/ MgB₂ Tapes With Various Particle Sizes, cond-mat 0307398, Apresentada na ICMC 2003, 25-28 Maio (2003)
- [151] J.M.Rowell, The widely variable resistivity of MgB₂ samples, *Supercond. Sci.Technol.* **16**, R17-R27 (2003)
- [152] H.Narayan *et al.*, SEM, STM/STS and heavy ion irradiation studies on magnesium diboride superconductor, *Physica C* **377**, 1-6 (2002)
- [153] M.Tinkham, Introduction to superconductivity, segunda edição, Dover, (1996)
- [154] H.Shimakage e Z.Wang, Characteristics of all- MgB₂ superconductor-insulator-superconductor junctions obtained with as-grown MgB₂ thin films, *Supercond. Sci. Technol.* **19**, No 5, S182-S186 (2006)
- [155] R.F.Klie *et al.*, Direct observation of nanometer-scale Mg- and B- oxide phases at grain boundaries in MgB₂, *Appl.Phys.Lett.*, vol. **79**, nº 12, (2001)
- [156] J.M.Rowell *et al.*, Critical current density and resistivity of MgB₂ films, *Appl.Phys.Lett.*, vol. **83**, nº 1, (2003)
- [157] Y.Eltsev *et al.*, Anisotropic superconducting properties of MgB₂ single crystals probed by in-plane electrical transport measurements, *Phys.Rev.B*, Vol.**65**, 140501(R) (2002)
- [158] J.Mannhart *et al.*, Critical currents in [001] Grains and across Their Tilt Boundaries in YBa₂Cu₃O₇ Films, *Phys.Rev.Letters* Vol.**61**, nº21, (1988)
- [159] K.Cooper *et al.*, Developing Magnesium Diboride Superconductors for Future Hydrogen Economy, Apresentação da conferência ASM Materials Solutions 18-21 Outubro, Columbus Ohio, EUA. (2004)
- [160] Paul M.Grant *et al.*, A Power Grid for the Hydrogen Economy, *Scientific American*, 26 Junho (2006)
- [161] Zeng *et al.*, In situ epitaxial MgB₂ thin films for superconducting electronics, *Nature materials*, vol **1**, (2002)
- [162] Jo *et al.*, In situ growth of superconducting MgB₂ thin films with preferential orientation by molecular-beam epitaxy, *Applied Physics Letters*, vol.**80**, nº19, (2002)
- [163] S.Sarangi e S.V.Bhat, Non-ressonant radio frequency response in superconducting MgB₂, cond-mat/0511701 (2005)

- [164] S.Sarangi *et al.*, AC loss in granular superconducting MgB₂ at radio frequencies, *cond-mat/0511703* (2005)
- [165] Manual do utilizador do nanovoltímetro/microohmímetro Agilent 34420A, pags.276 e 281-282, Agilent Technologies (2003)
- [166] J. Topping, Errors of observation and their treatment, Chapman and Hall, (1972)
- [167] Manual técnico do calibrador programável de voltagem e corrente AC e DC TIME 5018, 6, TIME ELECTRONICS LTD (2004)
- [168] A.D.Caplin *et al.*, The current-voltage relationship in crystals and conductors, *Physica C*, **401** 1-6 (2004)
- [169] Bungre *et al.*, Are classical weak-link models adequate to explain the current–voltage characteristics in bulk YBa₂Cu₃O₇?, *Nature* Vol.**341**, 725-727 (1989)
- [170] A.F.Clark e J.W.Elkin, Defining critical current, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol.MAG-13, N°1, (1977)
- [171] A.A.Gallitto *et al.*, Effects of weak-links in the Non Linear Microwave Response of MgB₂ Superconductor, Proceedings do 9º Simpósio de Supercondutores de Alta Temperatura em Campos de Elevada Frequência, of 9th Symposium of High Temperature Superconductors in High Frequency Fields (25-28 June 2006, Cardiff, UK), *cond-mat/0606576*, (2006)
- [172] H.Iriuda *et al.*, Transport properties of as-grown MgB₂ films using micro-bridge, *PhysicaC*, 445-448, pags.891-894, (2006)
- [173] H.Fujii *et al.*, Influence of MgB₂ powder quality on the transport properties of Cu-sheathed MgB₂ tapes, *Physica C*, **363**, 237-242 (2001)
- [174] M Kambara *et al.*, High intergranular critical currents in metallic MgB₂ superconductor, *Supercond. Sci. Technol.* **14** L5-L7 (2001)
- [175] S.Soltanian *et al.*, Transport critical current of solenoidal MgB₂/Cu coils fabricated using a wind-reaction *in situ* technique, *Supercond. Sci. Technol.* **16** L4-L6 (2003)
- [176] G.Rubio-Bollinger *et al.*, Tunneling Spectroscopy in Small Grains of Superconducting MgB₂, *Phys. Rev. Letters*, Vol.**86**, n°24, (2001)
- [177] K.H.P.Kim *et al.*, Negligible effect of grain boundaries on the supercurrent density in polycrystalline MgB₂, *PhysicaC*, **370**, 13-16 (2002)
- [178] J.R.Taylor, An Introduction to error analysis the study of uncertainties in physical measurements, segunda edição, University Science Books (1997)
- [179] K.Vinod *et al.*, Prospects for MgB₂ superconductors for magnet application, *Supercond. Sci. Technol.* **20** R1-R13 (2007)

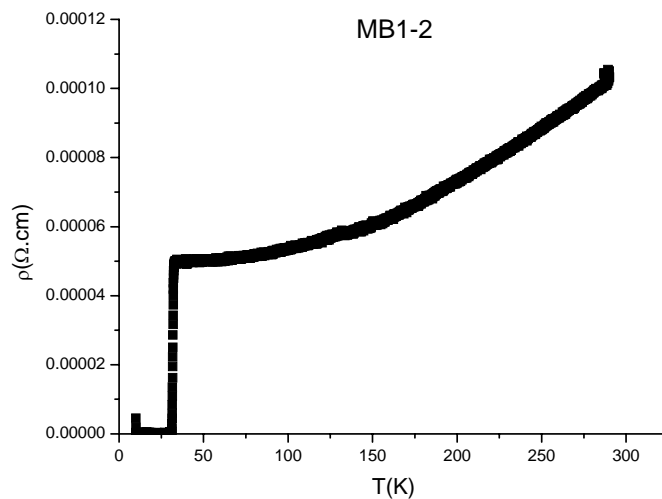
- [180] B.J.Senkowicz *et al.*, Atmospheric conditions and their effect on ball-milled magnesium diboride, *Supercond. Sci. Technol.* **19** R1-R13, 1173-1177 (2006)
- [181] Christman, J. Richard, *Fundamentals of Solid State Physics*, Wiley (1988)
- [182] <http://www.cryogenic.co.uk/>
- [183] D.X.Chen *et al.*, Demagnetizing Factors for Cylinders, *IEEE Transaction on Magnetics*, n°4, 3601-3617 (1991)
- [184] www.nanomagnetism.org
- [185] D.X.Chen, Kim model for magnetization of type-II superconductors. *J.Appl.Physics.* **66** (6),2489-2499 (1989)
- [186] C.P.Bean, Magnetization of High-Field Superconductors, *Reviews of Modern Physics*, 31-39 (1964)
- [187] Dalven, Richard, *Introduction to Applied Solid State Physics-Second edition-Plenum Press*,(1990)
- [188] J.Horvat *et al.*, Critical currents through strong links in Ag/Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting tapes, *Physica C* **271**, 51-58 (1996)
- [189] M.J.Qin *et al.*, Evidence for vortex pinning induced by fluctuations in the transition temperature of MgB₂ superconductors, *Phys.Rev.B* **65**,132508 (2001)
- [190] E.Ohmichi *et al.*, Enhancement of the irreversibility field by carbon substitution in single crystal MgB₂, *J.Phys.Soc.Jpn.* **73**, 2065 (2004)
- [191] Y.Bugoslavsky *et al.*, Vortex dynamics in superconducting MgB₂ and prospects for applications, *Nature*, vol. **410**, 563-565 (2001)
- [192] M.J.Qin *et al.*, Dependence of the flux-creep activation energy on current density and magnetic field for the MgB₂ superconductor, *Phys.Rev.B.* **64**, 060505 (2001)
- [193] J K F Yau, Pinning characteristics of MgB₂ near the melting curve, *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 619-623 (2002)
- [194] S.X.Dou *et al.*, Flux jumping and a bulk-to-granular transition in the magnetization of a compacted and sintered MgB₂ superconductor, *Physica C* **361**, 79-83 (2001)
- [195] G.Fuchs *et al.*, Upper critical field and irreversibility line in superconducting MgB₂, *Solid State Communications* **118**, 497-501 (2001)
- [196] www.kethley.com
- [197] Sakamoto *et al.*, Very high critical current density of bronze-processed (Nb,Ti)₃Sn superconducting wire, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, Volume **10**, 971 – 974 (2000)

- [198] Cheng-ren et al., NbTi superconducting composite with high critical current density, IEEE Trans. Magn. ; Vol/Issue: **19**:3, 284-287 (1983)
- [199] A.Tampieri et al., Study of the sintering behaviour of MgB₂ superconductor during hot-pressing, Physica C **400** 97-104(2004)
- [200] R.A.Ribeiro et al., Effects of Boron purity, Mg stoichiometry and carbon substitution on the properties of polycrystalline MgB₂, Physica C **385**, 16-23 (2003)
- [201] Bidinosti et al., Phys. Rev. Letters, Vol.**83**, 3277 (1999)
- [202] Brandt et al., Phys.Rev.B. **54**, 4246 (1996)
- [203] Yamamoto et al., Universal relationship between crystallinity and irreversibility field of MgB₂, Applied Physics Letters, vol.**86**, 212502 (2005)

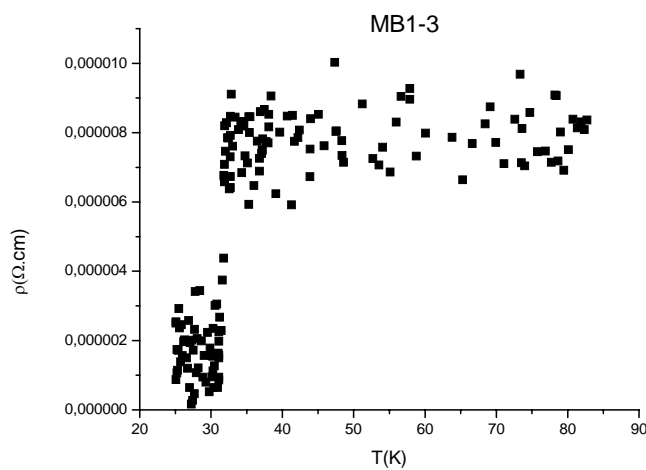
ANEXOS

1. Gráficos $\rho(T)$

a) MB1-2

Figura 113: Gráfico $\rho(T)$ obtido no “sweep”.

b) MB1-3

Figura 114: Gráfico $\rho(T)$ (com a temperatura corrigida) obtido no “sweep”.

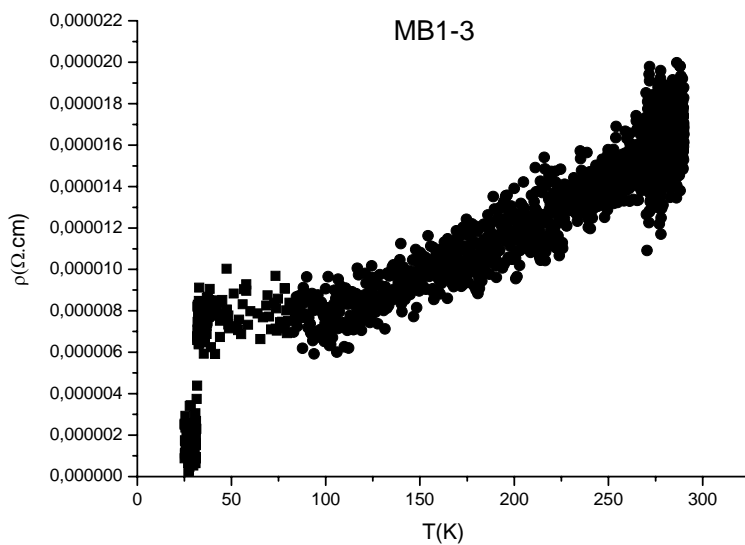


Figura 115: Sobreposição dos gráficos $\rho(T)$ (com a temperatura corrigida) no “sweep” e sem aquecimento.

c) MB1-5(B)

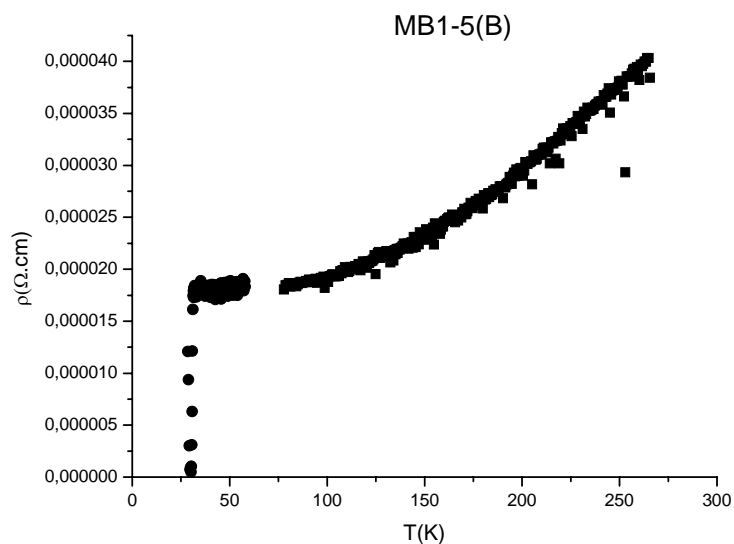


Figura 116: Sobreposição dos gráficos $\rho(T)$ no aquecimento e no arrefecimento.

d) MB1-6

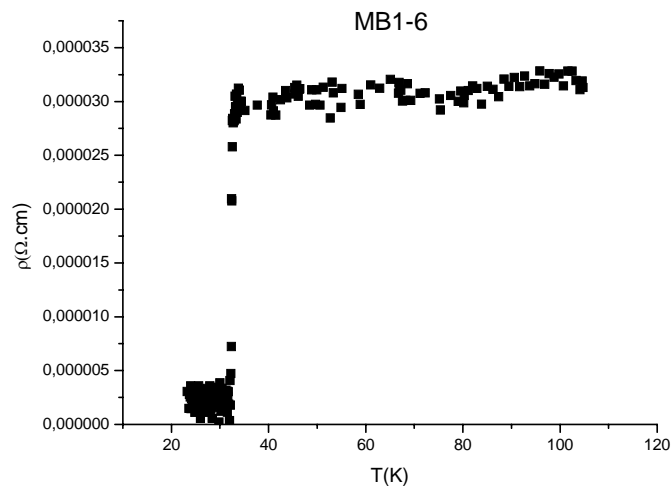


Figura 117: Gráfico $\rho(T)$ (com a temperatura corrigida) obtido no “sweep”.

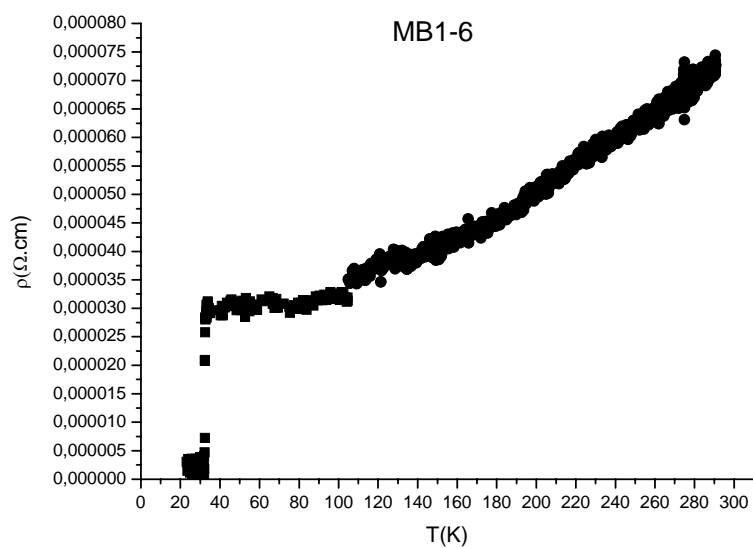
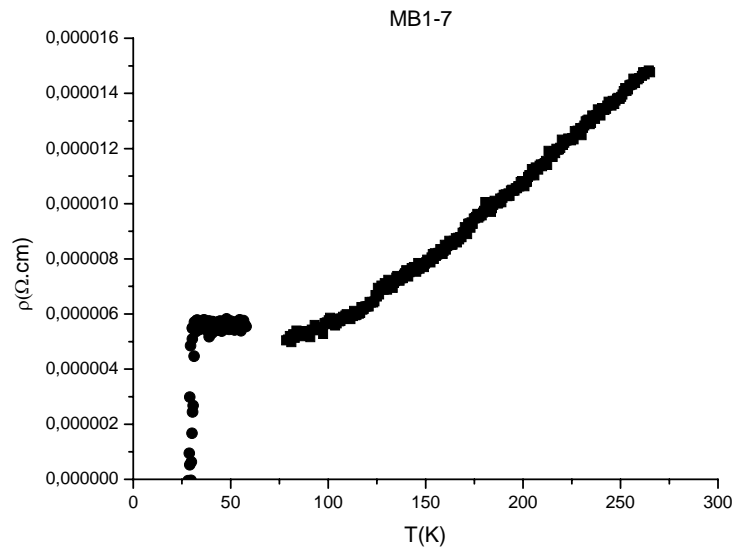
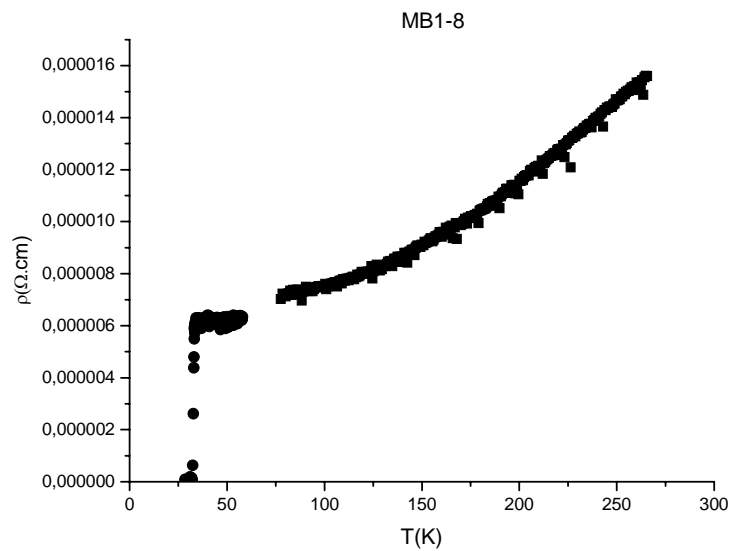


Figura 118: Sobreposição dos gráficos $\rho(T)$ (com a temperatura corrigida) no “sweep” e no arrefecimento.

e) MB1-7

**Figura 119:** Sobreposição dos gráficos $\rho(T)$ no “sweep” e no arrefecimento.

f) MB1-8

**Figura 120:** Sobreposição dos gráficos $\rho(T)$ no “sweep” e no arrefecimento.

g) MB1-9

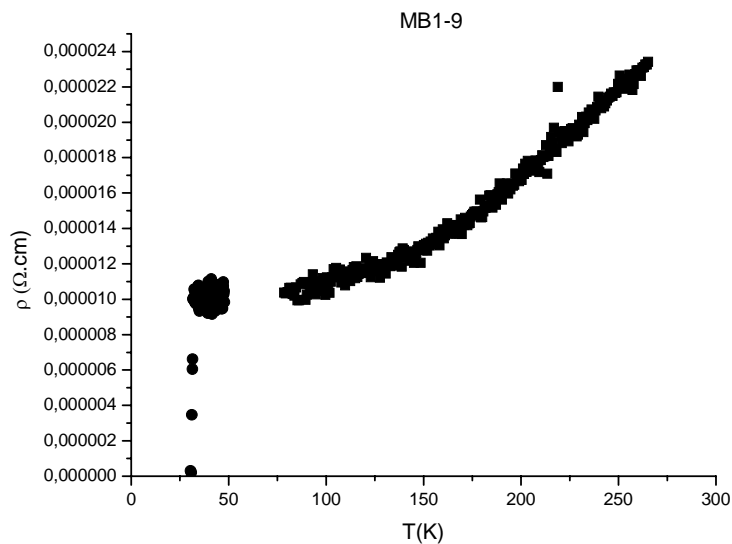


Figura 121: Sobreposição dos gráficos $\rho(T)$ no "sweep" e no arrefecimento.

h) MB1-10

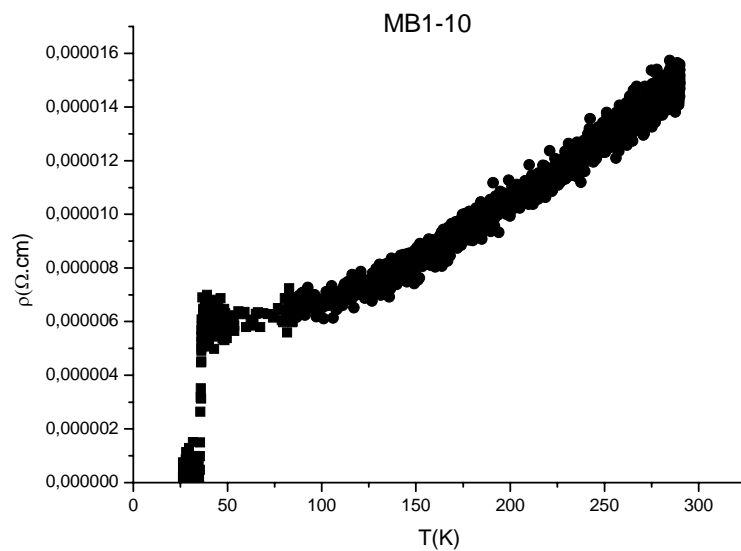


Figura 122: Sobreposição dos gráficos $\rho(T)$ (com a temperatura corrigida) no "sweep" e sem aquecimento.

i) SR

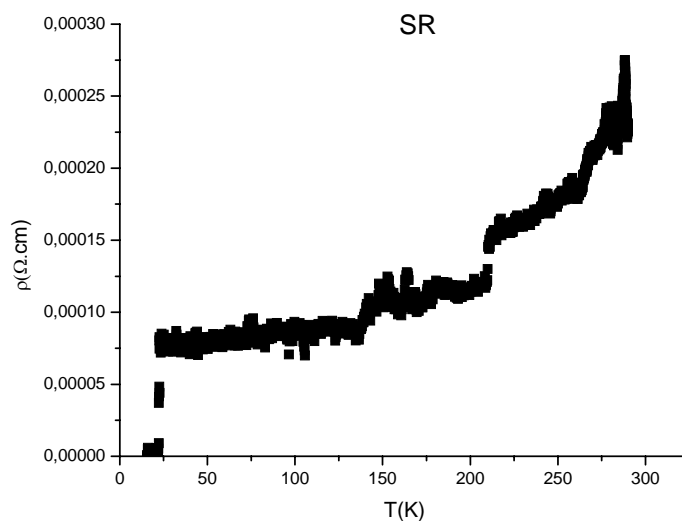


Figura 123: Sobreposição dos gráficos $\rho(T)$ (com a temperatura corrigida) no “sweep” e sem aquecimento.

2. Correção dos valores da temperatura nas amostras MB1-3,6,10 e SR

Como foi referido anteriormente as medidas das amostras MB1-3,6,10 e SR foram realizadas num novo sistema de medida. Neste sistema, em que é utilizado um criostato com maior potência de refrigeração, há maiores dificuldades em estabilizar a temperatura e no acoplamento térmico da amostra. Por esse motivo, os valores das temperaturas de transição inicialmente medidos neste sistema colocando as amostras como no sistema anterior, resultaram substancialmente inferiores (uma diferença superior a 10K).

Para obstar às causas desta discordância nos valores da temperatura em Outubro de 2006 foram tomados cuidados adicionais no acoplamento térmico da amostra (MB1-6) e realizada uma calibração do termopar com uma resistência calibrada cernox da LakeShore Cryotronics. Tomou-se especial cuidado em que a amostra ficasse bem segura à base do porta-amostras através do uso de fita de teflon e também na distribuição homogênea da pasta térmica. Os resultados desta calibração indicaram que a divergência entre a temperatura prevista a partir das tabelas de calibração e a temperatura efectivamente medida não ultrapassava agora os 1-2K. Por outro lado foram realizadas novamente as medidas $V(I)$ e $R(T)$ nesta amostra e os valores da temperatura de transição inferidos a partir destas assemelhavam-se aos valores obtidos nas amostras MB1-2,4,5,7,8 e 9.

Deste modo a correcção dos valores da temperatura foi realizada comparando os valores de $J_c(T)$ da amostra MB1-6 obtidos anteriormente no novo sistema (mas com menores cuidados no acoplamento térmico) com os obtidos na calibração realizada em Outubro.

A correcção dos valores da temperatura, atendendo à dispersão dos pontos, foi efectuada utilizando um polinómio de primeiro grau para temperaturas superiores a 15K.

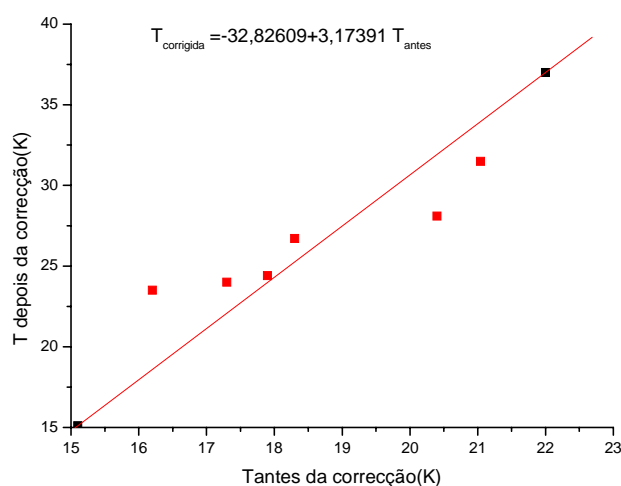


Figura 124: Temperatura após a correcção em função da temperatura medida. Linha vermelha: Ajuste aos dados experimentais com o polinómio de primeiro grau indicado no topo.

Este processo foi considerado mais adequado uma vez que os dados $J_c(T)$ das amostras MB1-3,6,10 e SR obtidas após esta correcção seguiam razoavelmente o comportamento típico verificado nas outras amostras, como se pode verificar na figura 66, que mostra os dados $J_c(T)$ para todas as amostras medidas.