

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**PROPRIEDADES FÍSICAS DO  
SUPERCONDUTOR  $MgB_2$**

**Dissertação de Mestrado**

Olinda Joaquim de Freitas

Porto Alegre, 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**PROPRIEDADES FÍSICAS DO  
SUPERCONDUTOR  $MgB_2$**

Olinda Joaquim de Freitas

Dissertação realizada sob a orientação do Dr. Paulo Pureur e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre, RS  
2005

---

\* Trabalho financiado pela Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

*“Aquele, que habita sob a proteção do Altíssimo,  
que mora à sombra do Onipotente,  
diz ao Senhor: sois meu refúgio e minha cidadela,  
meu Deus, em quem eu confio.”*  
*Sal 90, 1-2*

## ***Agradecimentos***

*O meu sincero agradecimento:*

*Ao professor **Paulo Pureur**, pela seriedade com que sempre me orientou, desde os tempos de iniciação científica, sem deixar de me apoiar com sua amizade nos momentos mais difíceis ao longo deste trabalho.*

*Aos queridos amigos **Patrícia e Luciano**. À **Patrícia** agradeço por sua verdadeira amizade e companheirismo nas horas boas e ruins vividas no decorrer do mestrado. Ao **Luciano** sou grata pela amizade e pela “big” ajuda com os gráficos ....*

*A todos os amigos sou grata por compreenderem minha ausência nas horas de estudo. Em especial agradeço às amigas **Elisandra, Rosane, Karen F. e “mana”**.*

*Aos membros do laboratório de Resistividade, em especial ao professor **Jacob** por sua amizade.*

*Ao professor **Altair** do laboratório de Altas Pressões, pela colaboração na preparação da amostra.*

*Ao professor **Pascoal J. G. Pagliuso** do IF-UNICAMP, pela orientação nas medidas de calor específico.*

*Ao **Rodrigo** da criogenia pelo fornecimento de nitrogênio e hélio líquido, e por sua importante ajuda no desenvolvimento do trabalho experimental.*

*A todos os funcionários do Instituto de Física pela disposição no atendimento.*

# *Abstract*

This work presents an experimental study of the thermal expansion, specific heat and magnetization of a polycrystalline sample of the superconductor  $\text{MgB}_2$ . The sample was sintered under high pressure. The thermal expansion is negative below the critical temperature. The specific heat shows two anomalies originated by the opening of two energy *gaps* in this compound. Combining the thermal expansion and specific heat results, the temperature dependent Grüneisen function was determined. In the same sample, the magnetization was measured according to the ZFC and FC prescriptions in magnetic fields ranging between  $0.05$  and  $30$  kOe. From these measurements the magnetic irreversibility line was extracted. In a  $H$ - $T$  diagram this line separates a high temperature region with reversible magnetic behavior from a low temperature domain where irreversible effects due to pinning are observed. The temperature dependence of the second critical field,  $H_{c2}(T)$ , shows a positive curvature near  $T_c$ , indicating the occurrence of strong effects due to thermal fluctuations.

## *Resumo*

O presente trabalho consiste de um estudo experimental da expansão térmica, do calor específico e da magnetização de uma amostra policristalina do supercondutor MgB<sub>2</sub>. As investigações foram conduzidas com uma amostra preparada sob alta pressão. Os resultados de expansão térmica mostraram uma contribuição negativa ao coeficiente de expansão térmica linear abaixo da temperatura crítica. As medidas de calor específico revelaram a presença de duas anomalias em temperaturas características, as quais indicam a presença de dois *gaps* de energia neste composto. A associação dos resultados das medidas de expansão térmica e calor específico permitiu a determinação da função Grüneisen e sua variação com a temperatura. Nesta mesma amostra, foi feito o estudo da magnetização, medida segundo as prescrições ZFC e FC num intervalo de campos magnéticos entre 0.05 e 30 kOe. Os resultados destas medidas revelaram a ocorrência de uma linha de irreversibilidade magnética. Num diagrama *H-T* esta linha separa uma região de altas temperaturas com comportamento magnético reversível de uma região de baixas temperaturas com comportamento irreversível. A dependência com a temperatura do campo crítico superior,  $H_{c2}(T)$ , mostrou uma curvatura positiva nas proximidades de  $T_c$ , indicando a ocorrência de pronunciados efeitos de flutuações termodinâmicas.

# Índice

<b>Introdução</b> .....	1
<b>1. Propriedades Físicas do Supercondutor MgB<sub>2</sub></b> .....	4
1.1- Introdução .....	4
1.2 - Estrutura Cristalina .....	8
1.3 - Supercondutividade no MgB <sub>2</sub> .....	10
1.4 - Expansão Térmica.....	14
1.4.1 - Anisotropia na Expansão Térmica no MgB <sub>2</sub> .....	18
1.5 - Calor Específico.....	19
1.6 - Constantes Elásticas.....	23
1.7 - Parâmetro de Grüneisen.....	25
1.8 - Propriedades de Transporte Eletrônico.....	27
1.9 - Propriedades Magnéticas.....	29
1.10 - Linha de Irreversibilidade.....	31
<b>2. Métodos Experimentais</b> .....	35
2.1- Preparação das Amostras.....	35
2.1.1 - Análise de Raios-X.....	36
2.2 - Técnicas de Medidas.....	38
2.2.1 - Expansão Térmica.....	38
2.2.1.1- Equipamento.....	38

2.2.1.2 - Método Capacitivo.....	38
2.2.1.3 - Célula Capacitiva.....	39
2.2.1.4 - Sistema Criogênico.....	40
2.2.1.5 - Montagem e Funcionamento do Equipamento Eletrônico.....	42
2.2.1.6 - Processo de Calibração e Obtenção dos Dados.....	43
2.2.2 - Calor Específico.....	49
2.2.2.1 - Descrição e Funcionamento do Equipamento.....	49
2.2.3 - Magnetização DC.....	51
2.2.3.1 - Descrição e Funcionamento do Equipamento.....	51
2.2.3.2 - Procedimentos de Medida.....	55
<b>3. Propriedades Térmicas do Composto MgB<sub>2</sub>.....</b>	<b>56</b>
3.1 - Expansão Térmica do MgB <sub>2</sub> .....	56
3.2 - Calor Específico.....	60
3.3 - Parâmetro de Grüneisen.....	64
3.4 - Contribuições de Termos de Einstein para a Expansão Térmica do MgB <sub>2</sub> .....	67
<b>4. Linha de Irreversibilidade Magnética e Campo Crítico Superior no Supercondutor MgB<sub>2</sub>.....</b>	<b>71</b>
4.1 - Magnetização ZFC e FC.....	71
4.2 - Determinação da Linha de Irreversibilidade Magnética.....	74
4.3 - Critério Prático para a Determinação da Linha de Campo Crítico Superior.....	75
4.4 - Interpretação da Linha de Irreversibilidade Magnética.....	77
4.4.1 - Principais Modelos Propostos para Descrever a Linha de Irreversibilidade Magnética no MgB <sub>2</sub> .....	79
4.4.2 - Resultados Experimentais para a Linha de Irreversibilidade.....	84

4.5 - Efeito de Flutuações Térmicas na Magnetização Abaixo de $T_c$ .....	89
4.5.1 - Resultados e Discussões.....	91
4.6 - Campo Crítico Superior.....	93
4.7 - Diagrama de Fase.....	96
<b>Conclusões</b> .....	98
<b>Referências Bibliográficas</b> .....	101

# *Introdução*

A descoberta de supercondutividade no diboreto de magnésio,  $\text{MgB}_2$ , com temperatura crítica de aproximadamente  $40\text{ K}$ , oferece a possibilidade de estudo e aplicações de uma nova classe de materiais supercondutores com baixo custo de fabricação e características estruturais bem mais simples do que as dos cupratos supercondutores de alta  $T_c$ . Até o momento, este composto possui a maior temperatura crítica dentre os sistemas de tipo intermetálico. O  $\text{MgB}_2$  tem sido alvo de intensos estudos que visam esclarecer a natureza de suas propriedades físicas. Dentre estas propriedades estão o grande comprimento de coerência, os altos valores de campos críticos, a alta densidade de corrente crítica e a “baixa” anisotropia quando comparados aos cupratos, as quais fazem deste sistema um material promissor para aplicações em magnetos supercondutores e dispositivos de microeletrônica. Assim sendo, compreender a origem das propriedades térmicas e magnéticas do  $\text{MgB}_2$  é de extrema valia, pois são essenciais para a compreensão do mecanismo responsável pela supercondutividade neste material.

Dentre as propriedades térmicas, ainda não está claro quais são os efeitos intrínsecos ao  $\text{MgB}_2$  na expansão térmica e no calor específico, e quais são os efeitos gerados pela morfologia das amostras. Na literatura específica, existe uma grande diversidade de resultados e interpretações. Em particular, as informações obtidas no estudo da expansão térmica são contraditórias e fragmentadas. Em contraste, o comportamento magnético do  $\text{MgB}_2$ , até o momento, tem-se mostrado, de um modo geral, razoavelmente reprodutível e bem menos

complexo do que nos supercondutores de alta  $T_c$ . O estudo experimental e teórico de efeitos irreversíveis nas propriedades magnéticas, os quais são devidos ao aprisionamento da rede de vórtices pela estrutura de defeitos estáticos, é de grande valia, pois esta propriedade está diretamente relacionada à densidade de corrente crítica do supercondutor. Dessa forma, a principal motivação deste trabalho consiste em estudar as propriedades térmicas e magnéticas de uma amostra policristalina de  $MgB_2$ . Estuda-se a expansão térmica linear, o calor específico e a magnetização. No estudo das propriedades magnéticas investiga-se as propriedades irreversíveis e os efeitos críticos na vizinhança da temperatura de transição.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma:

O Capítulo 1 é dedicado à apresentação de uma revisão conceitual das propriedades estruturais e eletrônicas referentes ao sistema supercondutor  $MgB_2$ . O capítulo se inicia com uma breve introdução sobre os principais estudos sobre a supercondutividade em diboretos. A seguir é feita a caracterização microscópica do  $MgB_2$  e apresenta-se a interpretação teórica da supercondutividade neste sistema. No restante do capítulo são abordados temas relacionados com as propriedades a serem estudadas neste trabalho.

No Capítulo 2 são apresentados os métodos de preparação da amostra policristalina de  $MgB_2$  juntamente com os resultados da análise de raios-X. São descritas também as diferentes técnicas e montagens dos equipamentos experimentais utilizados na caracterização e obtenção dos dados de expansão térmica linear, calor específico e magnetização DC.

O Capítulo 3 contém a apresentação, discussão e interpretação dos resultados relativos ao estudo da expansão térmica linear e do calor específico. Todos os resultados obtidos são comparados com dados reportados por outros trabalhos. Com as medidas de expansão térmica linear e de calor específico, determina-se a função de Grüneisen.

No Capítulo 4 é feita a análise do comportamento magnético do  $\text{MgB}_2$  policristalino. Determinamos a linha de irreversibilidade magnética e a linha de campo crítico superior. Na seqüência, são apresentados os principais modelos propostos para interpretar as propriedades irreversíveis do composto estudado, seguidos de uma apresentação dos resultados de nossa análise referentes às irreversibilidades magnéticas e flutuações na magnetização na amostra estudada. Ao final, apresenta-se um diagrama de fase  $H$ - $T$ , onde estão incluídos os principais resultados referentes a este capítulo.

As conclusões resumem os resultados obtidos ao longo do presente trabalho.

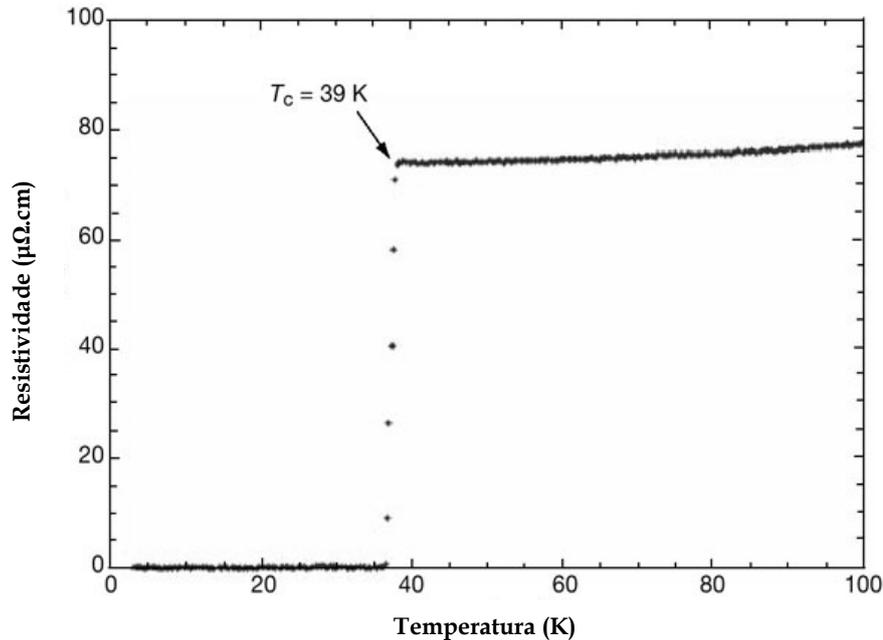
# Capítulo 1

## Propriedades Físicas do Supercondutor $\text{MgB}_2$

### *1.1- Introdução*

Durante as duas últimas décadas, a pesquisa em supercondutividade tem sido dedicada principalmente a descrever e entender as propriedades físicas e químicas dos sistemas óxidos de cobre. Isto ocorre porque as temperaturas de transição supercondutora nestes sistemas são bastante elevadas e, assim sendo, abrem a possibilidade de variadas aplicações tecnológicas da supercondutividade. Contudo, a complexa estrutura cristalina, em combinação com a natureza multicomponente dos cupratos, tem dificultado a compreensão detalhada da origem microscópica da supercondutividade de alta temperatura crítica. Em contraste, neste período a pesquisa em supercondutores intermetálicos mereceu pouca atenção até que, em 1994, foram descobertas novas classes de compostos supercondutores, os borocarbeto e os boronitrido, com temperaturas críticas relativamente altas ( $T_c \approx 23 \text{ K}$  para o  $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ )<sup>1</sup>. Houve, desde então, um renovado interesse nos supercondutores intermetálicos, o qual encorajou o estudo da supercondutividade em materiais possuidores de átomos leves, tais como o B, C, N, H, etc. Em janeiro de 2001 Jun Akimitsu e col.<sup>2</sup> anunciaram a descoberta de supercondutividade com temperatura crítica de  $39 \text{ K}$  no composto diboreto de magnésio ( $\text{MgB}_2$ ), reafirmando a

esperança na obtenção de materiais supercondutores mais simples que os cupratos e com alto  $T_c$ . A figura 1.1 mostra a transição supercondutora reportada por estes autores.



**Figura 1.1:** Transição supercondutora para o  $MgB_2$  na ausência de campo magnético medida resistivamente.<sup>2</sup>

Embora a temperatura crítica do  $MgB_2$  seja significativamente mais baixa do que a temperatura de transição da maioria dos cupratos supercondutores, o valor encontrado é suficientemente elevado para motivar expectativas de uso tecnológico. De fato, o  $MgB_2$  possui um  $T_c$  duas vezes superior aos valores observados nos supercondutores intermetálicos do tipo A15 (ex.: filme de  $Nb_3Ge$ ,  $T_c = 22.3\text{ K}$ )<sup>3</sup>. Além disso, trata-se de um composto com características estruturais e químicas muito mais simples do que as dos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica. As propriedades de transporte eletrônico deste novo sistema são bem menos anisotrópicas. Os altos valores de densidade de corrente crítica encontrados em amostras policristalinas não-texturizadas indicam que os efeitos de junções fracas na região intergrãos não são tão pronunciados como observado nas cerâmicas de alto  $T_c$ .

Desde a descoberta da supercondutividade no  $MgB_2$ , vários estudos teóricos e experimentais foram feitos numa série de diboretos contendo elementos metálicos s-p do tipo  $MB_2$  ( $M = Li, Be, Al$ ) ou metais de transição ( $M = Sc, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, Nb$ ). Contudo, poucos dentre estes diboretos mostraram-se supercondutores. Estudos feitos dopando o sítio do Mg ou a camada de B com lacunas ou elétrons revelaram sempre efeitos prejudiciais. Em todos os casos ocorreu a supressão gradual da supercondutividade com o aumento da concentração de dopante na série de compostos  $Mg_{1-x}Al_xB_2$ <sup>4</sup>,  $MgB_{2-x}C_x$ <sup>5</sup>,  $Mg_{1-x}Li_xB_2$ <sup>6</sup>,  $Mg_{1-x}Nn_xB_2$ <sup>7</sup>. Além desses fatores, a dificuldade na reprodução dos resultados encontrados por diferentes autores sugere que o desvio da estequiometria ideal pode ser um fator decisivo na supercondutividade destes materiais. Tal evidência já havia sido observada em 1970 quando Cooper e col.<sup>8</sup> reportaram supercondutividade no composto  $NbB_2$  com temperaturas de transição de  $3.87 K$ . Na sequência, Leyarovska e Leyarovski<sup>9</sup>, ao trabalharem com diboretos com estrutura do tipo  $MB_2$  ( $M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, e Mo$ ), apontaram supercondutividade somente em  $0.62 K$  para o sistema  $NbB_2$ . Recentemente, Kaczorowski e col.<sup>10</sup> revelaram a descoberta de uma transição supercondutora em  $T_c = 9.5 K$  para o  $TaB_2$  não observando nenhum traço de supercondutividade para a série  $TiB_2, HfB_2, VB_2, NbB_2$  e  $ZrB_2$ . Embora Felner<sup>11</sup> tenha declarado que o  $BeB_2$  não é supercondutor, de acordo com Young e col.<sup>12</sup> a fase  $BeB_{2.75}$  possui resistência elétrica nula abaixo de  $T_c = 0.7 K$ . Gasparov e col.<sup>13</sup> encontraram supercondutividade no composto  $ZrB_2$  com  $T_c = 5.5 K$  e, simultaneamente, não confirmaram supercondutividade nos sistemas  $TaB_2$  e  $NbB_2$ .

A tabela 1.1 apresenta uma lista de temperaturas críticas reportadas em diversos desses diboretos.

Composto	T <sub>c</sub> (K)	Estrutura Cristalina
TaB	4.0	Ortorrômbica
NbB	8.25	Ortorrômbica
ZrB	2.8 - 3.4	Ortorrômbica
HfB	3.1	Ortorrômbica
MoB	0.5	Ortorrômbica
MgB <sub>2</sub>	40	Hexagonal
NbB <sub>2</sub>	0.62	Hexagonal
NbB <sub>2.5</sub>	6.4	Hexagonal
Nb <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> B <sub>2.5</sub>	9.3	Hexagonal
Nb <sub>0.95</sub> Th <sub>0.1</sub> B <sub>2.5</sub>	7.0	Hexagonal
MoB <sub>2.5</sub>	8.1	Hexagonal
Mo <sub>0.9</sub> Sc <sub>0.1</sub> B <sub>2.5</sub>	9.0	Hexagonal
Mo <sub>0.95</sub> Y <sub>0.05</sub> B <sub>2.5</sub>	8.6	Hexagonal
Mo <sub>0.85</sub> Zr <sub>0.15</sub> B <sub>2.5</sub>	11.2	Hexagonal
Mo <sub>0.9</sub> Hf <sub>0.1</sub> B <sub>2.5</sub>	8.7	Hexagonal
Mo <sub>0.85</sub> Nb <sub>0.15</sub> B <sub>2.5</sub>	8.5	Hexagonal
TaB <sub>2</sub>	9.5	Hexagonal
BeB <sub>2</sub>	-	Hexagonal
BeB <sub>2.75</sub>	0.7	
ZrB <sub>2</sub>	5.5	
ReB <sub>1.8-2</sub>	4.5 - 6.3	
TiB <sub>2</sub>	-	
HfB <sub>2</sub>	-	
VB <sub>2</sub>	-	
CrB <sub>2</sub>	-	
Mo <sub>2</sub> B	5.07 - 4.74	Tetragonal
W <sub>2</sub> B	3.22 - 3.1	Tetragonal
Ta <sub>2</sub> B	3.12	Tetragonal
Re <sub>2</sub> B	2.8	Tetragonal
Re <sub>3</sub> B	4.7	Ortorrômbica
Ru <sub>7</sub> B <sub>3</sub>	2.58	
YB <sub>6</sub>	7.1	Cúbica
LaB <sub>6</sub>	5.7	Cúbica
ThB <sub>6</sub>	0.74	Cúbica
NdB <sub>6</sub>	3.0	Cúbica
ScB <sub>12</sub>	0.39	Cúbica
YB <sub>12</sub>	4.7	Cúbica
LuB <sub>12</sub>	0.48	Cúbica
ZrB <sub>12</sub>	5.82	Cúbica
YRuB <sub>2</sub>	7.8	Ortorrômbica
Y <sub>0.8</sub> ScRuB <sub>2</sub>	8.1	Ortorrômbica
LuRuB <sub>2</sub>	9.99	Ortorrômbica
ScOsB <sub>2</sub>	1.34	Ortorrômbica
YOsB <sub>2</sub>	2.22	Ortorrômbica
LuOsB <sub>2</sub>	2.66	Ortorrômbica

**Tabela 1.1:** Lista de boretos primários, binários e ternários com as respectivas temperaturas críticas e tipo estrutural. Tabela adaptada da ref. 14.

## 1.2- Estrutura Cristalina

O diboreto de magnésio ( $MgB_2$ ), cristaliza em uma estrutura do tipo hexagonal simples (grupo espacial  $P6/mmm$ ), que é característica entre os diboretos. Esta estrutura está mostrada na figura 1.2.

A rede cristalina contém camadas atômicas alternadas de boro (B) dispostos em forma de hexágonos e separadas por camadas de magnésio (Mg). A posição dos átomos de Mg é tal que a projeção de sua localização coincide com o centro dos hexágonos formados pelos átomos de B. Cada átomo de Mg possui 6 vizinhos de Mg, equidistantes no plano respectivo, 6 vizinhos de B na camada acima e 6 vizinhos de B na camada abaixo. Cada átomo de B possui 3 vizinhos de B no mesmo plano e, em adição, forma 6 ligações com átomos de Mg situados em planos adjacentes.

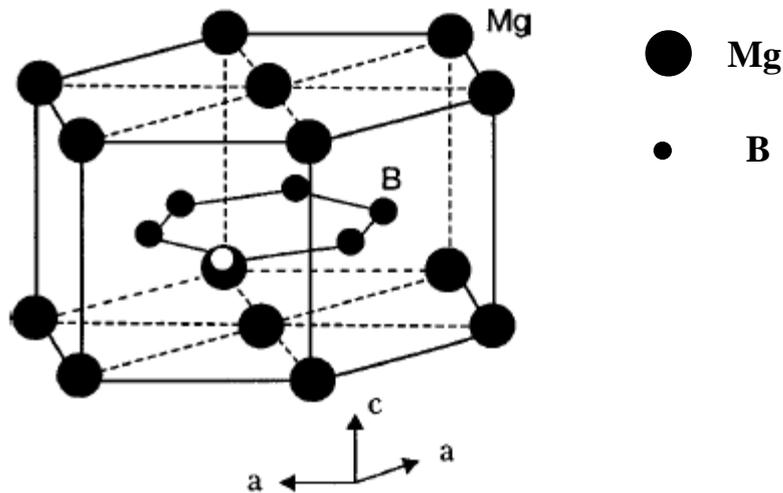
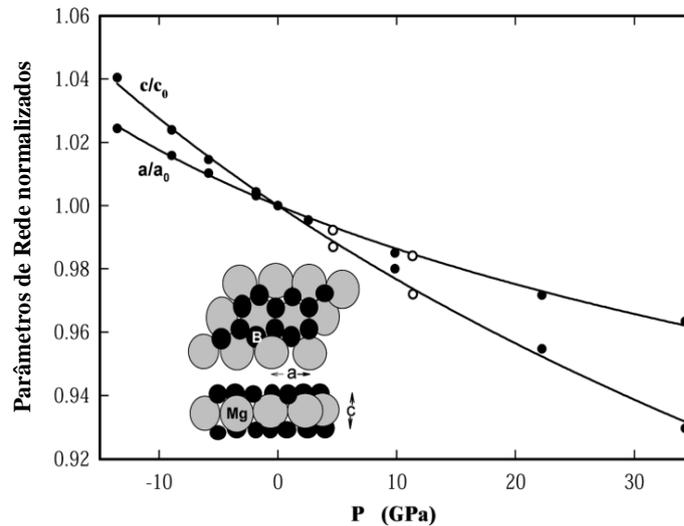


Figura 1.2: Estrutura cristalina do  $MgB_2$ .

De modo similar ao que ocorre com as distâncias C-C na estrutura do grafite, a distância entre os planos de B no  $MgB_2$  é aproximadamente duas vezes a distância B-B intraplano e, por isso, a ligação B-B é altamente anisotrópica.

A partir dos resultados de vários trabalhos experimentais formou-se a idéia de que a supercondutividade no MgB<sub>2</sub> deve ser atribuída às bandas de condução que são formadas pelas camadas de B. Os cálculos de estrutura de banda revelam claramente que, enquanto a forte ligação covalente entre os átomos de boro (B<sup>-</sup>) é mantida, o magnésio (Mg<sup>+2</sup>) é ionizado e dois elétrons são doados para a banda de condução<sup>15</sup> do B. O número de portadores na camada de condução e a quantidade de carga transferida do reservatório de carga formado pelas camadas de Mg é controlado pela química geral do sistema. Acredita-se, assim, que a supercondutividade no composto MgB<sub>2</sub> é essencialmente devida à natureza metálica dos planos de boro, enquanto as camadas de Mg fornecem apenas os portadores de carga.

Os parâmetros de rede característicos do MgB<sub>2</sub> são  $a = 3.084 \text{ \AA}$  e  $c = 3.522 \text{ \AA}$ , os quais revelam uma baixa anisotropia estrutural para este composto. Outra característica relevante deste sistema é que, embora ele mantenha a fase hexagonal até altas pressões, as constantes de rede variam como é mostrado na figura 1.3.



**Figura 1.3:** Dependência com a pressão, das constantes de rede normalizadas, para o composto MgB<sub>2</sub>, juntamente com a representação estrutural do MgB<sub>2</sub>, vista ao longo do eixo c e perpendicular no eixo a. As esferas pequenas e escuras são os átomos de B; e as esferas maiores são os átomos de Mg.<sup>16</sup>

O decréscimo acentuado do parâmetro de rede ao longo do eixo-c com a pressão, mostrado na fig. 1.3, demonstra que a ligação Mg-B, fora do plano, é muito mais fraca do que a ligação B-B, no plano. Juntamente com o decréscimo nos parâmetros de rede, tem sido encontrada uma diminuição da temperatura crítica em função da pressão aplicada, o que é consistente com a teoria de pareamento mediado por fônons. Estes resultados sugerem a existência de uma grande dependência das propriedades supercondutoras com as distâncias interatômicas.

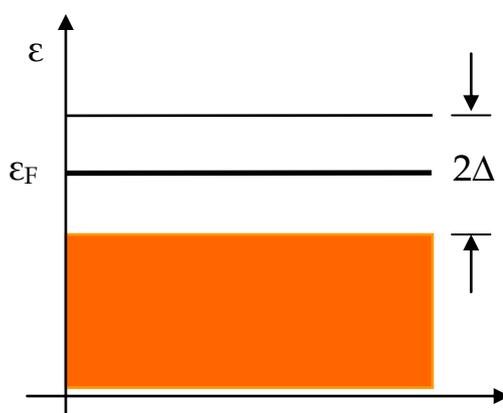
### 1.3- Supercondutividade no MgB<sub>2</sub>

A supercondutividade no MgB<sub>2</sub> tem sido interpretada em termos do pareamento de elétrons mediado por fônons, como originalmente prevê a teoria BCS. A principal evidência experimental em favor deste modelo é o grande efeito de isótopo no B.<sup>17</sup>

A natureza metálica das camadas 2D formadas pelos átomos de B, e a presença de fortes interações elétron-fônon associadas com as altas frequências de vibrações atômicas devidas à

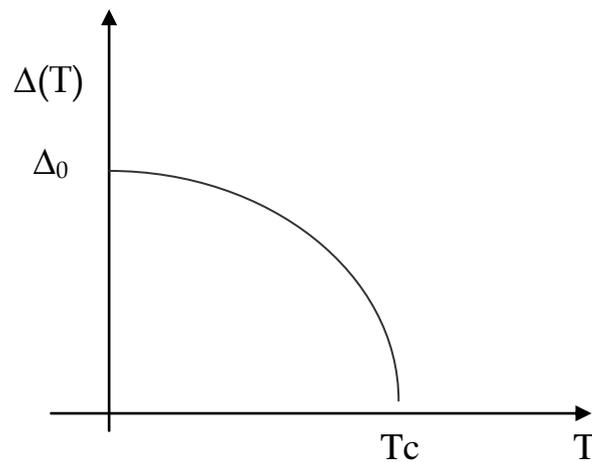
baixa massa do B, ao que parece, garantem a temperatura de transição relativamente alta deste material. Em adição, os cálculos de estrutura de bandas revelam que as propriedades supercondutoras neste composto são características de um sistema multibandas, abrindo-se dois *gaps* de energia<sup>18, 19</sup> abaixo de  $T_c$ .

Nos supercondutores, a natureza do *gap* de energia,  $\Delta$ , é inteiramente diferente daquela descrita pela teoria de bandas para elétrons em metais. Nesta última, o *gap* está associado com os efeitos de difração dos elétrons de condução que ocorrem nas fronteiras da zona de Brillouin. No supercondutor, o *gap* se origina de um efeito de muitos corpos no gás de elétrons que ocorre em energias muito próximas à energia de Fermi (Figura 1.4). Nesse caso, não existem estados de um elétron com energias no intervalo  $\varepsilon_F \pm \Delta$ .



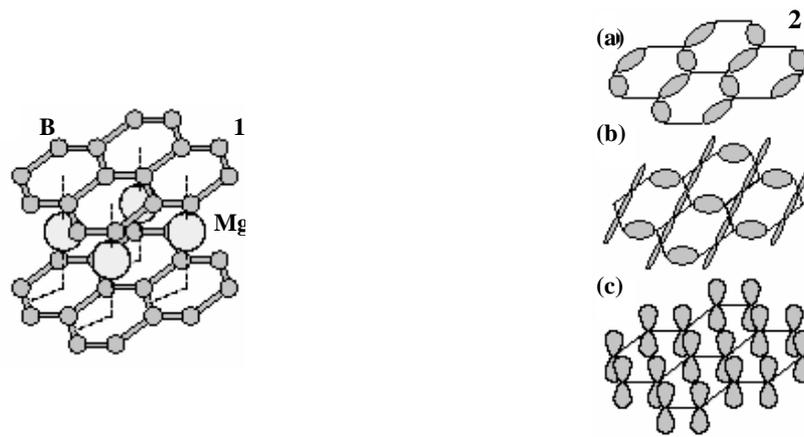
**Figura 1.4:** Representação esquemática do intervalo de energias proibidas de largura  $2\Delta$  em um supercondutor.

Tanto a teoria quanto as experiências mostram que o *gap* é função da temperatura, anulando-se em  $T_c$ . Em temperatura nula,  $\Delta$  é da ordem de  $k_B T_c$  (ver fig. 1.5).

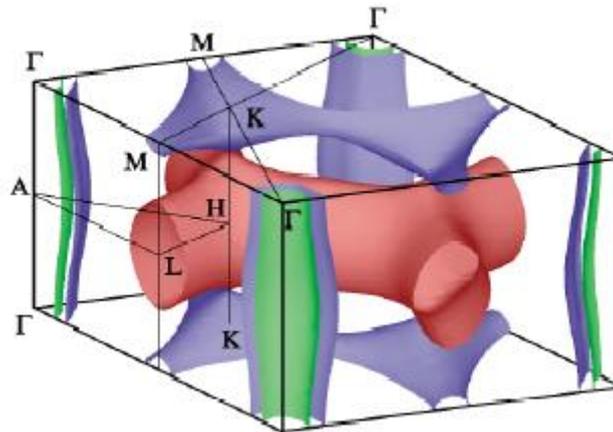


**Figura 1.5:** Dependência com a temperatura do intervalo de energias proibidas de um supercondutor (esquemático).

Particularmente, o composto  $MgB_2$  possui dois *gaps* de energia independentes e anisotrópicos que também se tornam nulos em  $T_c$ . Associado a eles existem dois distintos conjuntos de bandas, cujas simetrias são  $\sigma$  ( $2p_{x,y}$ ) e  $\pi$  ( $2p_z$ ). Estes estados eletrônicos produzem diferentes energias de ligação na formação de pares de elétrons<sup>20</sup>. Uma representação esquemática no espaço real destes orbitais está mostrado na figura 1.6 (a). A figura 1.6 (b) mostra que os elétrons  $\sigma$  ( $2p_{x,y}$ ) e  $\pi$  ( $2p_z$ ) estão posicionados em camadas desconectadas da superfície de Fermi.



**Figura 1.6(a):** (1) Estrutura cristalina do  $MgB_2$ . (2) Representação no espaço real dos estados de ligações- $\sigma$  derivados de orbitais de B do tipo  $p_{x,y}$  (a) e (b) e ligações- $\pi$  derivadas de orbitais de B do tipo  $p_z$  (c).<sup>22</sup>



**Figura 1.6(b):** Superfície de Fermi do  $MgB_2$  obtida por Kortus et al.<sup>21</sup>

A superfície de Fermi é composta de quatro folhas. Perpendiculares ao plano, no espaço recíproco, existem duas folhas cilíndricas 2D, ao longo da direção  $\Gamma$ -A- $\Gamma$ , que são formadas por orbitais  $p_{xy}$  do B e são correspondentes à banda  $\sigma$ . No plano, existem duas folhas e uma rede tubular 3D isotrópica que são formadas por orbitais  $p_z$  do B, ligantes e antiligantes, que originam a banda  $\pi$ .

O *gap* mais largo está relacionado à banda  $\sigma$  ( $\Delta_\sigma(0) \approx 6.4 - 7.2$  meV) e é correspondente à temperatura crítica do MgB<sub>2</sub>,  $T_c = 39$  K, enquanto que o *gap* menor relaciona-se à banda  $\pi$  ( $\Delta_\pi(0) \approx 1.8 - 3.0$  meV) e corresponde à faixa de temperatura  $T \approx 12-15$  K. A teoria<sup>22</sup> sugere que o acoplamento entre as duas bandas é moderadamente forte, o que resulta numa única temperatura crítica, e que a supercondutividade provém, predominantemente, das camadas 2D formadas pelos átomos de B.

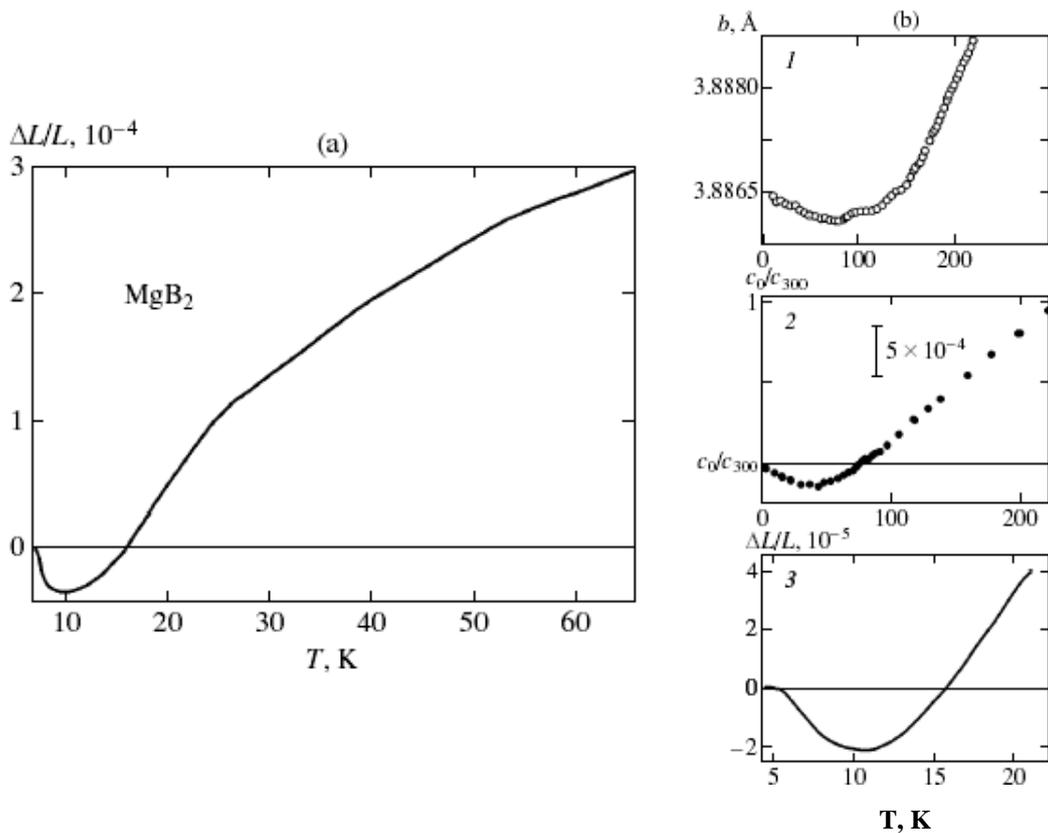
## 1.4- Expansão Térmica

A expansão térmica representa a variação com a temperatura dos parâmetros da rede cristalina de um sólido. Para a maioria dos supercondutores metálicos, a expansão térmica em baixas temperaturas assume a forma

$$\alpha = A \exp(-\Delta / k_B T) + A_3 T^3, \quad (1.1)$$

onde o primeiro termo deve-se à contribuição eletrônica prescrita pela teoria BCS e o segundo deve-se à contribuição da rede cristalina. A dependência com a temperatura expressa pelo termo eletrônico da equação (1.1), em baixas temperaturas ( $T \ll T_c$ ), é uma característica de sistemas cujos níveis excitados estão separados do estado fundamental por um *gap* de energia. Porém, tanto a teoria quanto os experimentos indicam que o MgB<sub>2</sub> não é um supercondutor BCS de *gap* único, e que existem dois intervalos de energia proibidos (um deles abre-se em  $T_c$

e o outro numa temperatura próxima a  $12\text{ K}$ ). Assim, um comportamento anômalo no coeficiente de expansão térmica e no calor específico deste composto é esperado abaixo de  $T_c$ . Nota-se que foram encontradas duas singularidades nas curvas de calor específico nesta região de temperaturas. Em amostras granulares foi observada uma dilatação térmica negativa em baixas temperaturas, tal como ilustra a figura 1.7(a). Este comportamento é similar ao exibido por amostras de alta qualidade de certos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica (HTSC), como mostra a figura 1.7(b). Tais anomalias não são observadas em supercondutores convencionais.



**Figura 1.7:** (a) Dependência com a temperatura da expansão térmica de uma amostra granular do composto  $MgB_2$  em comparação com diferentes amostras dos compostos HTSCs (b): 1-  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  ( $b$  é o parâmetro de rede ao longo do eixo  $b$ ); 2-  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$  ( $c$  é o parâmetro de rede ao longo do eixo  $c$ ;  $c_0$  e  $c_{300}$  são os valores de  $c$  em  $T=0$  e  $300\text{ K}$ , respectivamente); 3-  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  ( $x=0.1$ ; no plano  $ab$ ).<sup>23</sup>

A expansão térmica negativa exibida em temperaturas abaixo de aproximadamente  $16\text{ K}$ , tal como mostra a figura 1.7(a), foi confirmada em medidas de difração de nêutrons em um monocristal de  $MgB_2$  numa faixa de temperatura mais ampla. Foi proposto que tal efeito é devido a duas diferentes contribuições de fônons óticos, aos quais são associados dois parâmetros de Grüneisen<sup>24</sup>. Dessa forma, o parâmetro de Grüneisen é positivo para fônons com alta energia e negativo para fônons de baixa energia. A figura 1.8 compara o modelo de Einstein com duas frequências de fônons com os resultados experimentais obtidos pela técnica de difração de nêutrons. O modelo de Einstein proposto para descrever os resultados de expansão térmica para a amostra de  $MgB_2$  será descrito no Capítulo 3.

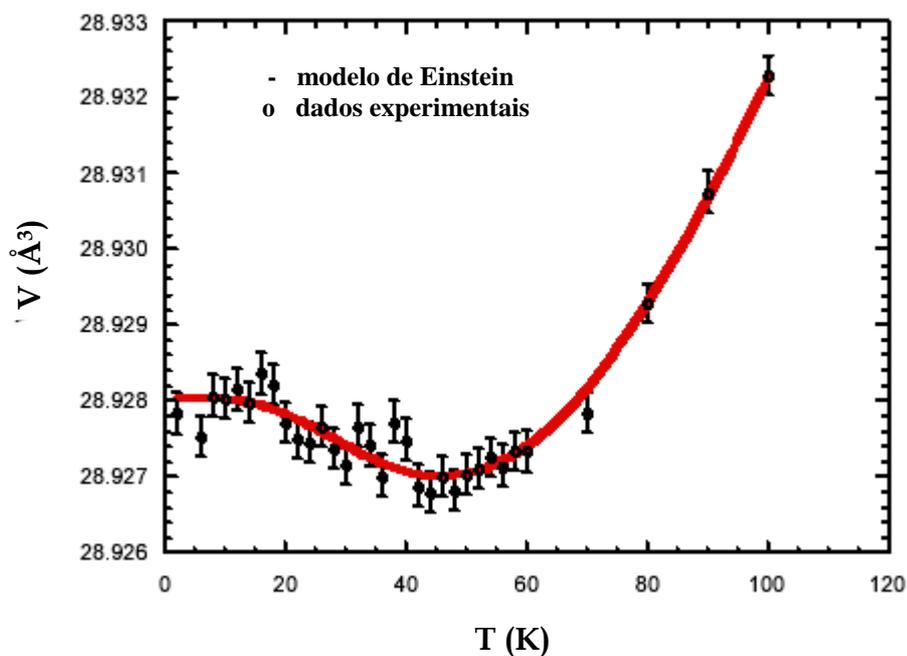
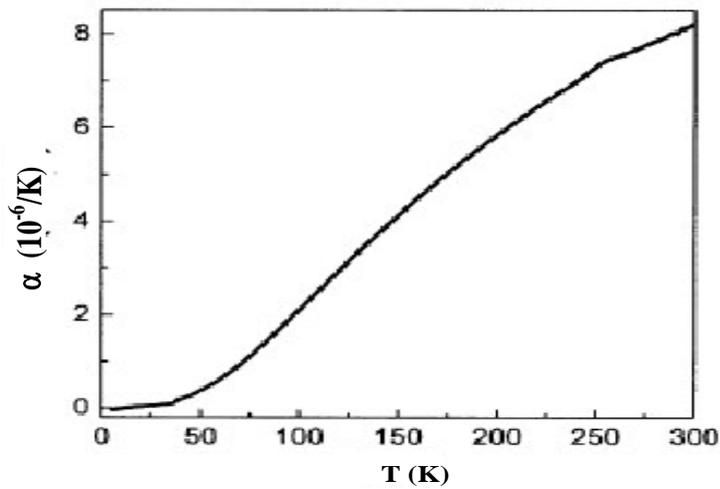


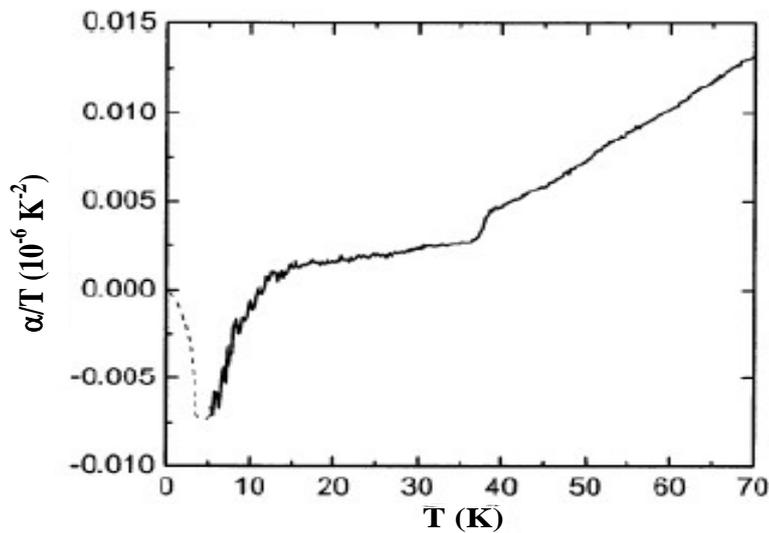
Figura 1.8: Dependência do volume com a temperatura de um monocristal de  $MgB_2$ .<sup>24</sup>

Outras amostras policristalinas de  $MgB_2$  estudadas pela técnica capacitiva evidenciaram anomalias na expansão térmica também em temperaturas abaixo da temperatura crítica, segundo relatam alguns autores<sup>25</sup> (ver fig. 1.9).



**Figura 1.9:** Coeficiente de expansão térmica linear para uma amostra policristalina de MgB<sub>2</sub> em função da temperatura medida por Lortz.<sup>25</sup>

A figura 1.10 mostra o comportamento do coeficiente de expansão térmica dividido pela temperatura,  $\alpha/T$ , em função da temperatura.<sup>25</sup>



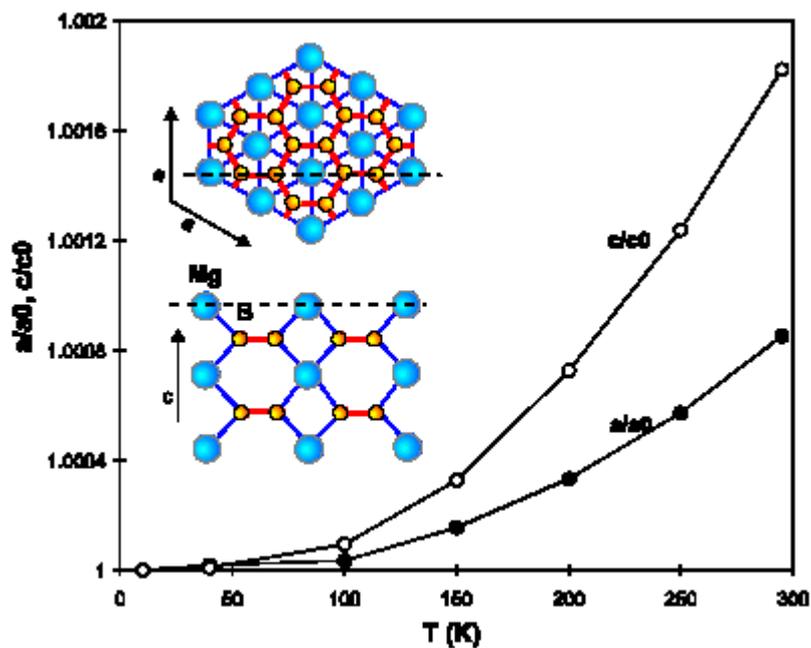
**Figura 1.10:** Visão expandida do coeficiente de expansão térmica dividido pela temperatura,  $\alpha/T$ , nas proximidades e abaixo da temperatura de transição supercondutora para um policristal de MgB<sub>2</sub>.<sup>25</sup>

Segundo estes resultados, em baixas temperaturas  $\alpha/T$  exibe duas anomalias, que também são observadas nas curvas do calor específico: uma abaixo de 15 K e outra em  $T_c = 39$  K.

O comportamento da expansão térmica no supercondutor MgB<sub>2</sub> ainda é bastante discutido, uma vez que os resultados descritos na literatura embora sejam qualitativamente similares diferem quantitativamente. Esta diferença tem sido atribuída às condições de síntese das amostras, tais como: pressão, tratamento térmico, ou ainda, a presença de vacâncias de Mg.

#### 1.4.1- Anisotropia da Expansão Térmica no MgB<sub>2</sub>

No composto MgB<sub>2</sub> a expansão térmica exibe uma pronunciada anisotropia, sendo substancialmente maior ao longo do eixo c, como é mostrado na figura 1.11 (ver Jorgensen e col. <sup>26</sup>).



**Figura 1.11:** A expansão térmica normalizada ao longo do eixo a e eixo c. No interior da figura são mostradas as ligações B-B e Mg-B. Os dados de expansão térmica foram extraídos de Jorgensen et al 2001. <sup>26</sup>

O parâmetro de rede ao longo do eixo c aumenta cerca de duas vezes mais se comparado ao parâmetro de rede ao longo do eixo a, no mesmo intervalo de temperatura. Este fato demonstra que a ligação Mg-B fora do plano é muito mais fraca do que as ligações entre os átomos Mg-Mg no plano, o que, conseqüentemente, resulta em uma expansão térmica maior ao longo do eixo c. Os autores da ref. 26 não representaram a ocorrência de anomalia negativa na expansão térmica do MgB<sub>2</sub> em baixas temperaturas, embora ela esteja presente nos dados originais reportados em temperaturas abaixo de 40 K (ver figura 1.8).

### 1.5- Calor Específico

O calor específico é a propriedade de equilíbrio que melhor evidencia a existência de um fenômeno de transição de fase eletrônica em  $T_c$  e, por esta razão, é muito utilizado para estudar as propriedades termodinâmicas dos sistemas supercondutores.

Para um sólido metálico existem duas contribuições importantes para o calor específico: a contribuição eletrônica e a contribuição da rede cristalina. Se o metal for magnético, haverá uma contribuição devida às excitações do sistema de spins. Portanto, o calor específico de um metal não-magnético em baixas temperaturas,  $T \ll \theta_D$  (temperatura de Debye), tem a forma<sup>27</sup>

$$C_V = AT + BT^3 \quad , \quad (1.2)$$

onde o termo linear deve-se às excitações eletrônicas e o termo em  $T^3$  é devido às vibrações da rede cristalina. Os valores de “A” e “B” são constantes características do material.

Em um supercondutor, em temperaturas muito inferiores à temperatura crítica, o termo eletrônico do calor específico assume um comportamento do tipo exponencial, ou seja,

$$C_e = A_0 \exp(-\Delta / k_B T) \quad , \quad (1.3)$$

que é previsto pela teoria BCS. Esse comportamento tem forma análoga à contribuição eletrônica para a expansão térmica nos supercondutores.

Para o composto MgB<sub>2</sub> o comportamento do calor específico no estado supercondutor revela uma termodinâmica não convencional. As anomalias encontradas nas curvas de calor específico têm sido interpretadas fenomenologicamente em termos do modelo de dois *gaps*<sup>28</sup>, como mostra a figura 1.12. O calor específico eletrônico, em baixas temperaturas, desvia do comportamento previsto pela teoria BCS. Nas vizinhanças de  $T_c \approx 38\text{ K}$ , ocorre o salto associado ao *gap* de maior energia, relativo à banda  $\sigma$ . Este salto é afetado por efeitos de flutuações termodinâmicas que provocam seu arredondamento.

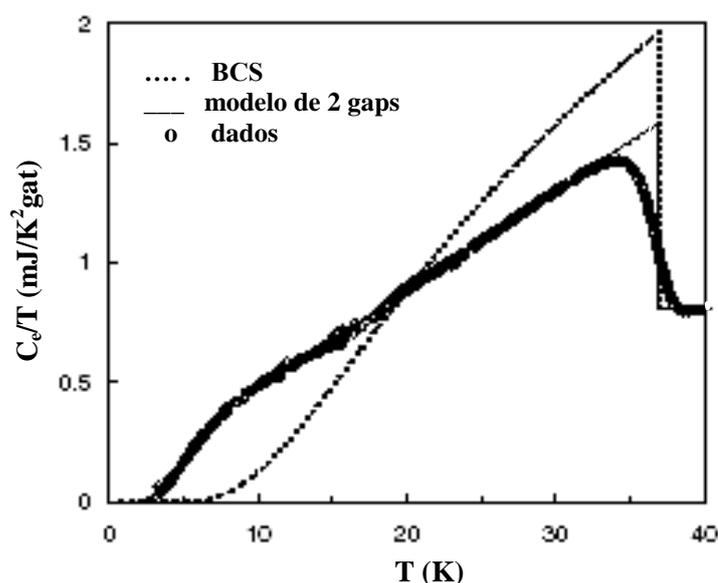


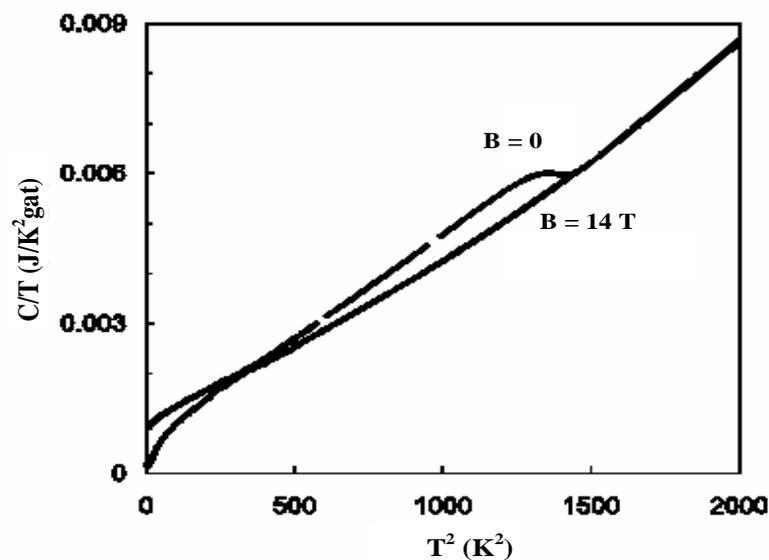
Figura 1.12: O calor específico eletrônico  $C_e(T)$  do MgB<sub>2</sub> em função da temperatura.<sup>29</sup>

O excesso de calor específico observado na vizinhança de  $T_c/4$ , conforme reporta a figura 1.12, é entendido como o sinal da existência de excitações térmicas dos portadores de carga através do segundo *gap* de energia, que está associado à banda  $\pi$ . Com relação a este *gap*, vários grupos teóricos<sup>30</sup> acreditam na possibilidade da ocorrência de uma transição de pareamento de um segundo grupo de portadores de carga na região da anomalia,  $T \approx 10-15\text{ K}$ . Dessa forma, a transição supercondutora no MgB<sub>2</sub> seria feita em dois estágios.

A interpretação de grande parte dos resultados do calor específico eletrônico baseia-se na análise das diferenças entre o calor específico no estado supercondutor  $C(H=0)$  e no estado

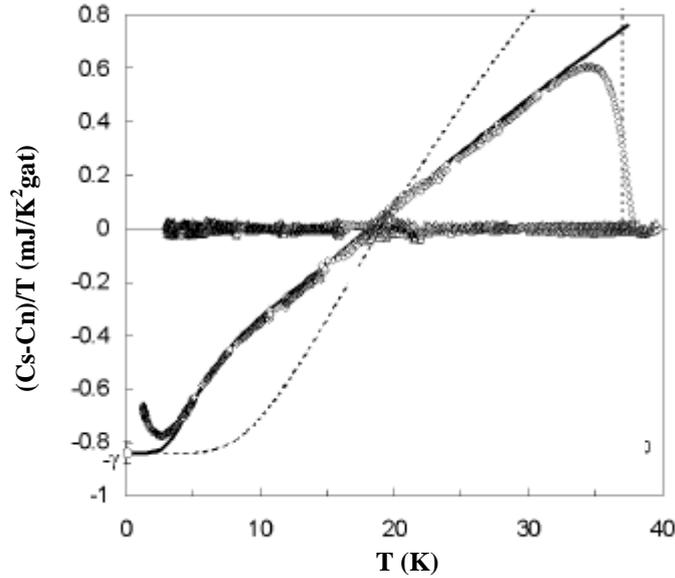
normal  $C(H > H_{C2})$ . A diferença  $[C(0) - C(H > H_{C2})]$  faz com que as contribuições que independam do campo magnético aplicado cancelem-se, restando apenas o calor específico eletrônico ( $C_e$ ) que é a quantidade de maior interesse. Através deste processo, é possível estimar, na presença de um forte campo magnético ( $H > H_{C2}$ ), o valor do salto da anomalia no calor específico, obtendo também o volume supercondutor da amostra.

A figura 1.13 mostra duas medidas de calor específico no  $MgB_2$  feitas na presença e na ausência de campo magnético externo. O valor de campo magnético empregado em uma das medidas,  $B = 14 \text{ T}$ , suprime a supercondutividade juntamente com a anomalia centrada em  $T_c = 38 \text{ K}$ , observada em  $B = 0$ .



**Figura 1.13:** O calor específico  $C/T$  em função da temperatura de uma amostra policristalina de  $MgB_2$  em campo magnético nulo e em campo magnético de  $14 \text{ T}$ .<sup>31</sup>

A diferença do calor específico no estado normal e no estado supercondutor é mostrada na figura 1.14.



**Figura 1.14:** Diferença  $\Delta C_p = C(B=0) - C(B=10, 14, 16T)$  em função da temperatura para uma amostra policristalina de MgB<sub>2</sub>.<sup>31</sup>

O estudo do calor específico da rede ( $C_l$ ) para o composto MgB<sub>2</sub>, em temperaturas entre  $30\text{ K} \leq T \leq 50\text{ K}$  mostra a ocorrência de desvios no termo  $T^3$  da Equação (1.2). Tais desvios são explicados como provenientes de um forte efeito da dispersão de fônons em frequências que são relativamente baixas em comparação com a temperatura de Debye ( $\Theta$ ). O comportamento encontrado é descrito por uma expressão do tipo<sup>32</sup>

$$C_l = B_3 T^3 + B_5 T^5, \quad (1.4)$$

onde  $B_3$  e  $B_5$  são constantes. Os desvios ao comportamento usual em  $T^3$  também podem ter origem em contribuições de termos de Einstein, tal como encontrado nas experiências de expansão térmica.

## 1.6- Constantes Elásticas

O estudo das propriedades elásticas nos materiais supercondutores é de grande valia, pois permite a investigação dos estados de fônons e possibilita o entendimento das instabilidades da rede e eventuais transições estruturais, que podem, ou não, preceder ou acompanhar a transição supercondutora.

No intuito de estudar as propriedades elásticas de um sólido na forma policristalina é possível utilizar a aproximação de meio elástico isotrópico. Neste caso, os módulos elásticos relevantes são: o módulo de *bulk*  $B$ , o módulo de cisalhamento  $G$  e o módulo de *Young*  $Y$ . O módulo de *bulk*  $B$ , também chamado de módulo elástico volumétrico, é o inverso da compressibilidade isotérmica. Em outros termos  $B$  é a razão entre a variação da pressão hidrostática aplicada a um corpo,  $\Delta P$ , e a variação relativa que ela acarreta em seu volume ( $-\Delta V/V$ ), ou seja

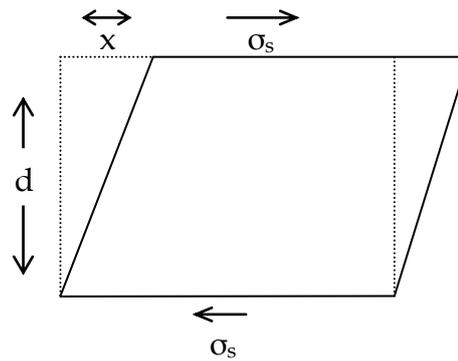
$$B = -V \frac{\Delta P}{\Delta V} \quad , \quad (1.6)$$

Usualmente, é assumido que a temperatura se mantém constante durante a compressão.

O módulo de cisalhamento,  $G$ , representa a constante de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a respectiva deformação no sólido,

$$\sigma_s = \frac{Gx}{d} \quad , \quad (1.7)$$

onde  $\sigma_s$  é uma tensão de cisalhamento, tal como representada na Figura 1.15 juntamente com as quantidades  $x$  e  $d$ .



**Figura 1.15:** Modificação da forma de um sólido sujeito a uma tensão de cisalhamento.

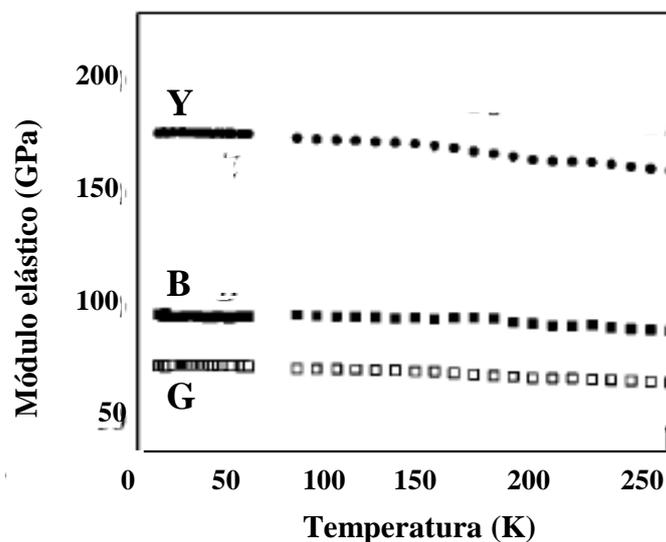
Outra quantidade de interesse é o módulo de *Young* ( $Y$ ), que é a razão entre a força aplicada a um corpo por unidade de área ( $\Delta F/A$ ) e o alongamento relativo,  $\Delta l/l$ , na direção da força,

$$Y = \frac{\Delta F / A}{\Delta l / l} , \quad (1.8)$$

Experimentalmente, as constantes elásticas podem ser determinadas em cristais simples e agregados policristalinos através de vários métodos de medida, tais como difração de raios-X sob alta pressão, medidas de ressonância com ultra-som (RUS), medidas da velocidade do som e outras<sup>33</sup>.

Para a maior parte dos materiais supercondutores espera-se que, em  $T_c$ , o módulo volumétrico mostre uma alteração no valor e a derivada com a temperatura do módulo de cisalhamento apresente uma mudança. Esta mudança no declive pode ser positiva ou negativa. No composto MgB<sub>2</sub>, até o momento, as propriedades elásticas medidas em diferentes amostras com distintas técnicas não revelaram descontinuidades ao redor de  $T_c$ , bem como instabilidades na rede. A figura 1.16 mostra a dependência com a temperatura dos módulos elásticos de *Young*, volumétrico e de cisalhamento para uma amostra policristalina de MgB<sub>2</sub>, medidos pelo método de ressonância ultra-sônica<sup>34</sup>. A dependência com a temperatura do módulo elástico de *Young* é mais forte do que nas demais constantes elásticas. O valor dos

módulos elásticos extrapolados em  $T = 0\text{ K}$  são  $Y = 167\text{ GPa}$ ,  $B = 96,6\text{ GPa}$  e  $G = 77\text{ GPa}$ . Outros valores são reportados na literatura para o módulo elástico volumétrico ( $139\text{ GPa}$ ,  $140.1\text{ GPa}$ ,  $143\text{ GPa}$ ,  $150\text{ GPa}$  e  $163\text{ GPa}$ )<sup>35</sup>.



**Figura 1.16:** Dependência dos módulos elásticos de Young ( $Y$ ), volumétrico ( $B$ ) e de cisalhamento ( $G$ ) com a temperatura.<sup>34</sup>

## 1.7- Parâmetro de Grüneisen

O parâmetro de Grüneisen representa uma medida dos efeitos da anarmonicidade de um sólido, e é definido através de uma relação entre o coeficiente de expansão térmica, o calor específico e o módulo elástico volumétrico. Ao estudar separadamente o calor específico e a expansão térmica de amostras supercondutoras de MgB<sub>2</sub>, nos deparamos com a dificuldade de justificar as causas do comportamento anômalo observado em baixas temperaturas. Por vezes, o parâmetro de Grüneisen permite a separação entre os efeitos inerentes à presença de impurezas e as propriedades intrínsecas de um material. Assim, torna-se interessante determiná-lo no caso do MgB<sub>2</sub>.

O parâmetro de Grüneisen é definido como<sup>36</sup>

$$\gamma = \frac{\beta}{C} B \quad , \quad (1.9)$$

sendo  $\beta$  o coeficiente de expansão térmica linear volumétrico,  $B$  o módulo elástico volumétrico e  $C$  o calor específico. É interessante notar que embora relacione entre si três quantidades fortemente dependentes da temperatura, o parâmetro de Grüneisen, em geral, varia fracamente com T, e muitas vezes pode ser representado por uma única constante. Para uma amostra supercondutora o parâmetro de Grüneisen pode ser expresso na forma de duas contribuições independentes: as contribuições eletrônica e da rede. Um terceiro termo pode estar presente quando existem efeitos magnéticos. No caso do composto MgB<sub>2</sub> as contribuições de interesse limitam-se às duas primeiras, ou seja,

$$\gamma_E = (3B) \frac{\alpha_E}{C_{pE}} \quad , \quad (1.10)$$

$$\gamma_L = (3B) \frac{\alpha_L}{C_{pL}} \quad , \quad (1.11)$$

onde  $\gamma_E$  e  $\gamma_L$  são devidos às contribuições eletrônica e da rede, respectivamente. Supondo a aproximação isotrópica  $\beta = 3\alpha$ . As contribuições  $C_{pE}$  e  $C_{pL}$  representam o calor específico eletrônico e da rede, respectivamente, à pressão constante.

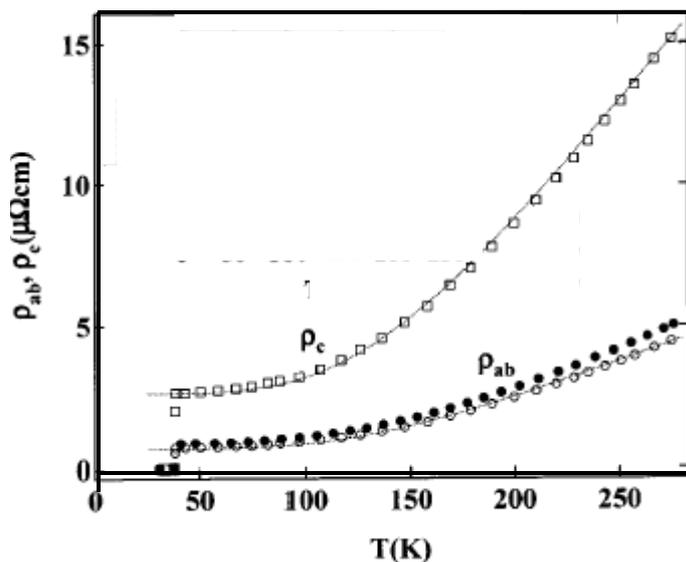
Vários grupos estimaram o parâmetro de Grüneisen para o composto MgB<sub>2</sub> supondo que este é constante em função da temperatura. Tomita e col.<sup>37</sup> encontraram o parâmetro de Grüneisen equivalente a  $\gamma \approx 2.36$ . Este valor está em razoável concordância com o valor,  $\gamma \approx 2.9 \pm 0.3$ , encontrado por Goncharov e col.<sup>38</sup> através de estudos de espectroscopia Raman em policristais, e está igualmente de acordo com o valor estimado por Islam e col.<sup>16</sup>  $\gamma \approx 1.8 - 2.35$ . Já os dados obtidos por Jorgensen e col.<sup>24</sup>, pelo método de difração de raios-X,

revelaram dois valores distintos do parâmetro de Grüneisen para duas diferentes faixas de temperatura. Estes autores encontraram que  $\gamma_1 \approx 1.33$  para temperaturas acima de 48 K e, em temperaturas abaixo deste valor,  $\gamma_2 \approx -0.304$ .

## ***1.8- Propriedades de Transporte Eletrônico***

As propriedades de transporte do MgB<sub>2</sub> tanto no estado normal quanto no estado supercondutor, exibem baixa anisotropia, podendo, em algumas amostras monocristalinas, ser quase isotrópica ( $\rho_c/\rho_{ab} \sim 1$ ). O grau de anisotropia neste material depende do método e dos parâmetros de preparação das amostras.

Embora alguns trabalhos reportem que a resistividade elétrica ao longo do eixo c ( $\rho_c$ ) é mais elevada do que no plano ab ( $\rho_{ab}$ ), como mostra a fig. 1.17, ainda existem controvérsias a respeito do comportamento da resistência elétrica na direção c. Visto que os cristais crescem preferencialmente ao longo da direção ab, a espessura das camadas cristalinas formadas ao longo do eixo c, muitas vezes, não é suficiente para medidas diretas de transporte elétrico fora do plano.



**Figura 1.17:** Dependência na temperatura para a resistividade elétrica ao longo das direções *ab* e *c* para o supercondutor MgB<sub>2</sub>.<sup>39</sup>

A resistividade elétrica no estado normal do composto MgB<sub>2</sub> comporta-se de acordo com a lei<sup>40,41,42,43</sup>

$$\rho = \rho_0 + aT^3 \quad , \quad (1.16)$$

onde  $\rho_0$  é um valor constante e  $a$  também é um coeficiente independente da temperatura. Tal comportamento é comum em metais de transição e pode ser explicado por processos de espalhamento eletrônico interbandas.

Conforme ilustrado na fig. 1.18, a transição resistiva em amostras policristalinas é aguda, evidenciando a ausência dos efeitos de ligações fracas entre os grãos. Isto se deve ao fato de que o valor do comprimento de coerência neste material ( $\xi_0 \approx 50 \text{ \AA}$ ) é maior do que o tamanho típico das junções entre grãos. Assim, as propriedades de transporte que envolvem a movimentação dos pares de Cooper são pouco afetadas pelas fronteiras de grãos.

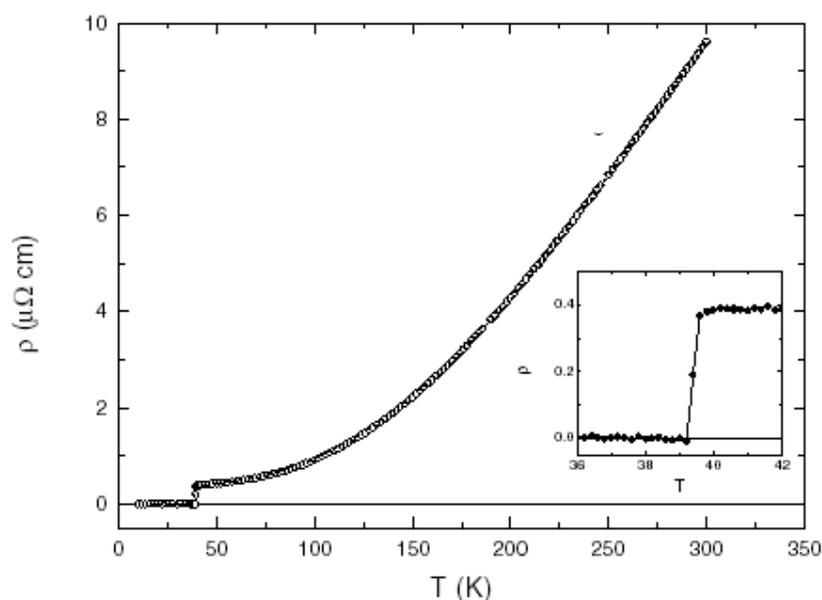


Figura 1.18: Transição resistiva numa amostra policristalina do supercondutor  $MgB_2$ .<sup>43</sup>

## 1.9- Propriedades Magnéticas

Uma das características mais fundamentais do estado supercondutor é o efeito Meissner, o qual se caracteriza pela total expulsão do fluxo magnético do interior do supercondutor quando este é submetido a um campo magnético externo.

Os supercondutores estão agrupados em duas classes com relação a seu comportamento magnético. Os supercondutores do tipo I apresentam somente os estados *Meissner* e normal. Se o campo magnético aplicado for inferior ao campo crítico, abaixo de  $T_c$  não existe nenhuma penetração do fluxo magnético no interior da amostra. Nos supercondutores do tipo II, o estado *Meissner* ocorre apenas em um intervalo restrito de campo magnético. Para estes materiais existem dois campos críticos,  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ . Para campos abaixo de  $H_{C1}$  o estado *Meissner* ocorre por completo e o sistema comporta-se como um supercondutor do tipo I. Na região entre os campos críticos  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , o fluxo magnético penetra parcialmente na amostra, na forma de arranjos filamentosos quantizados, coexistindo com regiões supercondutoras. Desta forma é estabelecido o que se chama de “estado misto” ou “estado de

vórtices”, que é estável até que o campo atinja o valor crítico superior,  $H_{C2}$ . Mesmo com esta penetração parcial do fluxo, o sistema mantém suas propriedades supercondutoras. Acima de  $H_{C2}$  a supercondutividade é destruída e o sistema volta ao seu estado normal.

No composto  $MgB_2$ , que é um supercondutor do tipo II, os valores reportados de campos críticos  $H_{C1}(0)$  e  $H_{C2}(0)$  variam entre  $25-48 \text{ mT}$ <sup>44</sup> e  $14-18 \text{ T}$ <sup>45,46</sup>, respectivamente. Contudo, com a melhoria na qualidade das amostras o valor de  $H_{C2}(0)$  tem aumentado, podendo alcançar até  $40 \text{ T}$ <sup>47</sup>.

A fig. 1.19 ilustra a dependência do campo crítico  $H_{C2}(T)$  com a temperatura no  $MgB_2$ .

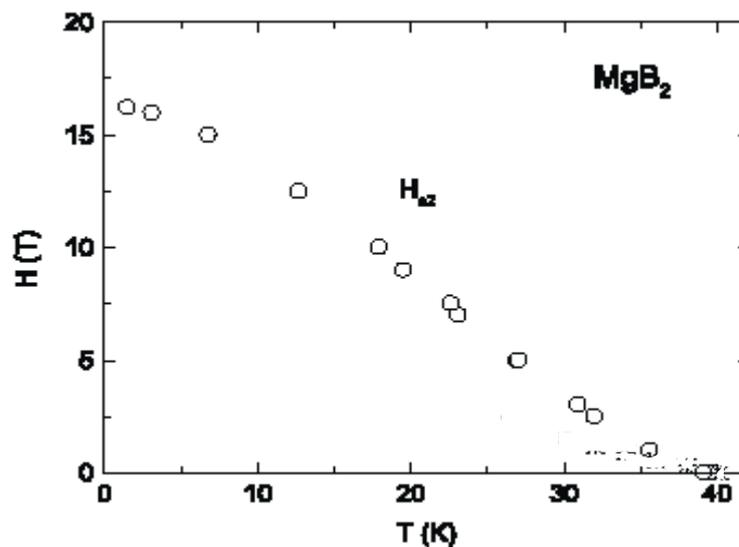


Figura 1.19: Variação do campo crítico  $H_{C2}$  em função da temperatura para o composto  $MgB_2$ .<sup>45</sup>

Uma característica particular da curva de  $H_{C2}(T)$  é a pronunciada curvatura positiva<sup>48</sup> perto da temperatura de transição, que é similar ao comportamento dos borocarbeto  $YNi_2B_2C$  e  $LuNi_2B_2C$ . É possível observar que a dependência do campo crítico superior com a temperatura é linear em um grande intervalo, saturando em baixas temperaturas.

### ***1.10- Linha de Irreversibilidade***

A maior parte dos supercondutores do tipo II, assim como o  $MgB_2$ , caracterizam-se por exibirem efeitos irreversíveis, como histerese, relaxação magnética e remanência nas curvas de magnetização. Uma importante característica do diagrama  $H-T$  do  $MgB_2$  é a presença de uma linha de irreversibilidade, o que significa dizer que abaixo de uma determinada temperatura o material exibe comportamento magnético não-reversível. Estes efeitos de irreversibilidade estão ligados a não-homogeneidade do material, que é devida a impurezas, defeitos na rede, precipitados, granularidade, vacâncias, entre outros, os quais dificultam a entrada ou saída livre dos vórtices na amostra.

A reversibilidade magnética nos supercondutores do tipo II no estado misto implica na liberdade de movimentação do fluxo magnético no seu interior, que pode ocorrer por diversas razões. Entre elas está a anulação do potencial efetivo de aprisionamento de vórtices ou o enfraquecimento da interação entre os vórtices. Tais situações permitem que certos vórtices movimentem-se independentemente daqueles que estão aprisionados, implicando, conseqüentemente, em uma densidade de corrente crítica nula.

Das várias experiências que revelam os efeitos de irreversibilidade nos sistemas supercondutores, destaca-se a magnetização medida por meio dos procedimentos ZFC e FC, que são descritos abaixo:

#### **- Magnetização ZFC (Zero Field Cooled) - Efeito de Blindagem**

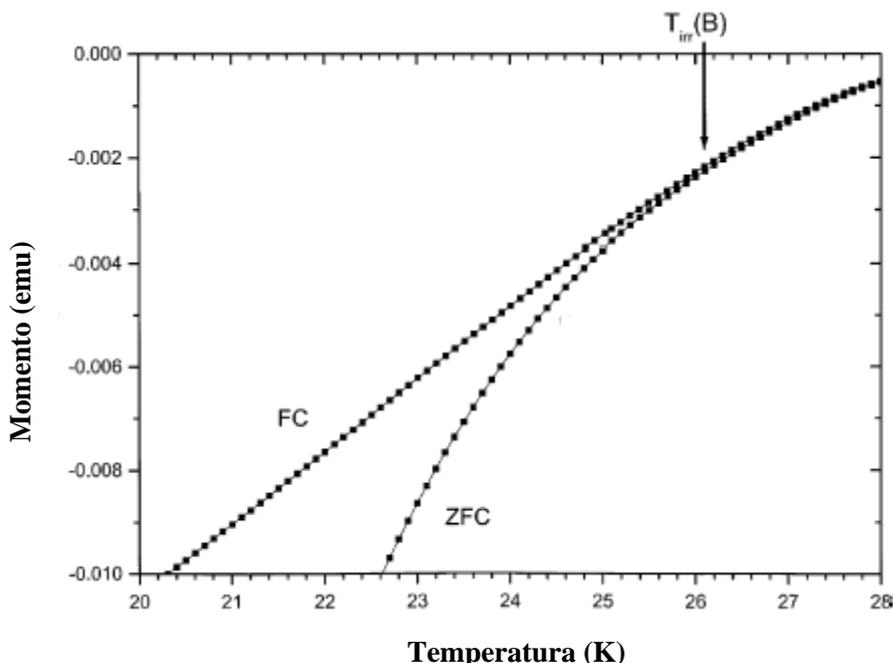
Nas medidas de magnetização ZFC, a amostra é resfriada em campo magnético nulo a partir de uma temperatura superior à temperatura crítica. Quando a amostra se encontra abaixo de  $T_c$ , aplica-se um campo magnético e faz-se a medida de magnetização durante o aquecimento. Nestas condições, o diamagnetismo observado representa a exclusão do fluxo

magnético da amostra, ou seja, a amostra é blindada ao fluxo magnético através de supercorrentes geradas principalmente em sua superfície. A intensidade deste efeito de blindagem depende da geometria e das características intrínsecas da amostra, bem como da magnitude do campo magnético aplicado. Em baixos campos aplicados, o efeito de blindagem corresponde à resposta diamagnética ideal, ou seja, total exclusão de fluxo magnético.

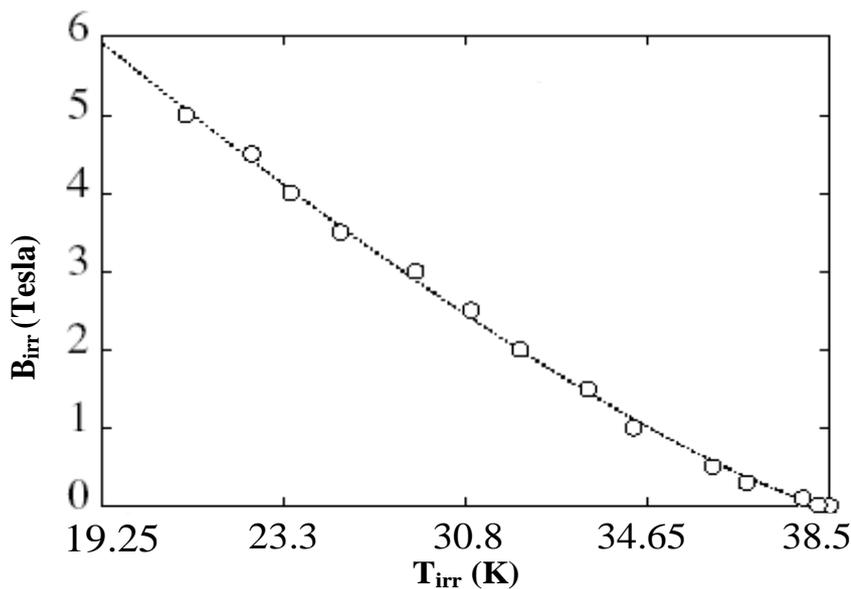
**- Magnetização FC (Field Cooled) - Estado Meissner**

Nesta experiência, um campo magnético é aplicado quando a amostra encontra-se numa temperatura acima da temperatura de transição, ou seja, no estado normal. Na seqüência, a amostra é resfriada através de  $T_c$ . A coleta de dados pode ser feita durante o resfriamento da amostra (procedimento FCC) ou durante o aquecimento da amostra (procedimento FCW). Abaixo de  $T_c$ , um comportamento diamagnético manifesta-se em razão da expulsão parcial do fluxo magnético do interior da amostra, que é caracterizado como o efeito *Meissner*.

Realizando-se uma experiência ZFC seguida de uma FC é possível observar-se o caráter não-reversível nas curvas de magnetização do composto  $MgB_2$ . Assim, as curvas ZFC e FC convergem para um comportamento reversível somente acima da temperatura de irreversibilidade,  $T_{irr}$ , tal como mostra a figura 1.20. Tais medidas, quando realizadas em diferentes valores de campo magnético, permitem definir uma linha de irreversibilidade,  $T_{irr}(H)$ , no diagrama  $H-T$ , conforme ilustrado na figura 1.21.



**Figura 1.20:** Susceptibilidades magnéticas ZFC e FC como função da temperatura em campo magnético de 3T para a amostra policristalina do MgB<sub>2</sub>. Acima de T<sub>irr</sub> as curvas convergem num comportamento reversível.<sup>49</sup>



**Figura 1.21:** Linha de irreversibilidades obtida para uma amostra policristalina de MgB<sub>2</sub>.<sup>50</sup>

O estudo experimental e teórico da linha de irreversibilidade no MgB<sub>2</sub> é importante para o entendimento da dinâmica de vórtices neste sistema. Tem havido muita controvérsia sobre a

natureza da linha de irreversibilidades. Em supercondutores desordenados, esta linha tem sido interpretada como uma fronteira de fases, separando um estado vidro-de-vórtices, de baixa temperatura, de um estado líquido de vórtice que ocorre em temperaturas altas<sup>51</sup>. Diversos autores, no entanto, atribuem a linha de irreversibilidade a um fenômeno de *depinning* termicamente ativado das linhas de fluxo<sup>49</sup>.

# Capítulo 2

## Métodos Experimentais

Neste capítulo serão apresentados as técnicas e procedimentos experimentais utilizados nesta dissertação com a finalidade de estudar as propriedades físicas do supercondutor  $MgB_2$ . Dentre estas técnicas encontram-se: os procedimentos de preparação da amostra, a análise de raios-X e os métodos de medidas de expansão térmica, calor específico e magnetização DC.

### *2.1- Preparação das Amostras*

A amostra policristalina de  $MgB_2$  foi sintetizada a partir da técnica de reação em estado sólido. Primeiramente, foi feita a pesagem dos pós precursores: magnésio (Mg) e boro amorfo (B), nas proporções necessárias à estequiometria e massa desejadas. Devido à natureza do Mg, que é altamente volátil, foi acrescentado 5% na concentração deste elemento na pesagem final (tabela 2.1). A pureza mínima dos pós precursores é 99.99 %.

Elementos	Massa Molecular(g)	Pesagem Total (mg)
Mg	24.312	444.596
B	2 x 10.811	376.575

**Tabela 2.1:** *Proporções em massa dos pós precursores para a obtenção de um a amostra de 800 mg do composto  $MgB_2$ . As massas moleculares estão também indicadas.*

Após a pesagem, os pós precursores foram misturados e triturados em um almofariz de ágata até a obtenção de uma mistura homogênea. Na seqüência, o material foi prensado a  $350 \text{ kgf/cm}^2$  e adquiriu a forma de uma pastilha cilíndrica. No processo seguinte, a pastilha foi introduzida em um tubo de tântalo com  $30.2 \text{ mm}$  de comprimento e  $9.8 \text{ mm}$  de diâmetro. O emprego do tubo de Ta deve-se à alta volatilidade do Mg. A próxima etapa consistiu em selar o conjunto em um tubo de quartzo, sob  $1/2$  atmosfera de argônio. Finalmente, o tubo de quartzo foi aquecido a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $5\text{h}$ . Neste processo, a formação do  $\text{MgB}_2$  ocorre por reação difusiva do Mg no B. Isto se deve ao fato de que a temperatura de fusão do Mg é  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Acima deste ponto ocorre um processo de evaporação do Mg, enquanto que o B, tendo o ponto de fusão de  $2079 \text{ }^\circ\text{C}$  é estável em todas as temperaturas empregadas neste processo de síntese. Uma vez resfriado à temperatura ambiente, parte da amostra sofreu um novo processo de moagem e prensagem a  $450 \text{ kgf/cm}^2$ .

Com o objetivo de melhorar a homogeneização da mistura, realizou-se um terceiro processo de moagem da pastilha. A pastilha foi novamente triturada e finalmente introduzida em uma câmara de alta pressão, onde sofreu uma nova prensagem a  $7.7 \text{ GPa}$ , em conjunto com um novo tratamento térmico de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  durante  $10 \text{ min}$ . A amostra obtida tem forma cilíndrica, com  $3.10 \text{ mm}$  de diâmetro e  $1.4 \text{ mm}$  de altura.

### 2.1.1- Análise de Raios-X

A estrutura cristalográfica da amostra estudada neste trabalho foi caracterizada com a técnica de difração de raios-X. A radiação empregada na medida foi  $\text{Cu-K}_\alpha$  com comprimento de onda  $\lambda_{\text{Cu-K}_\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$ . Mediante a lei de Bragg,  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , e a expressão para o

espaçamento entre planos,  $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$ , pode-se estimar os parâmetros de

rede do material. Os valores obtidos para as constantes da rede hexagonal são  $a = 2.9051 \text{ \AA}$  e  $c = 3.401 \text{ \AA}$ , em acordo com a literatura<sup>2</sup>. A figura 2.1 ilustra o difratograma obtido e a tabela 2.2 lista os picos de difração do  $\text{MgB}_2$  encontrados.

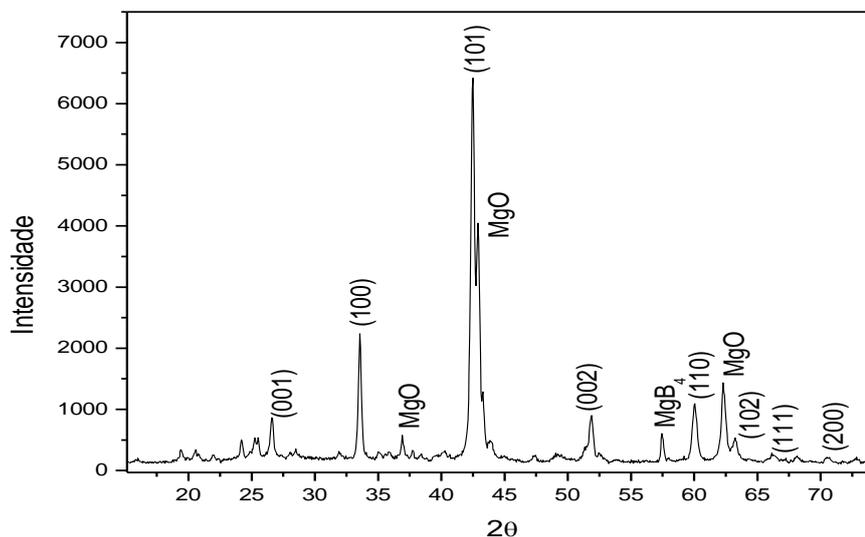


Figura 2.1: Difratograma de raios-X da amostra de  $\text{MgB}_2$ .

Pico de $\text{MgB}_2$	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	(hkl)
1	26.53	3.3604	001
2	33.49	2.6756	110
3	42.51	2.1264	101
4	51.81	1.7653	002
5	60.16	1.5380	110
6	63.32	1.4973	102
7	66.36	1.4086	111
8	70.65	1.3332	200

Tabela 2.2: Relação de linhas de difração de raios-X e suas respectivas famílias de planos cristalinos.

A presença de quantias das fases  $\text{MgO}$  e  $\text{MgB}_4$  indica uma decomposição parcial do  $\text{MgB}_2$  na temperatura de síntese empregada.

## 2.2 - Técnicas de Medidas

### 2.2.1 - Expansão Térmica

#### 2.2.1.1 – Equipamento

As medidas de expansão térmica foram feitas através do método capacitivo. O equipamento consiste de uma célula capacitiva, de um sistema criogênico para operar em baixas temperaturas e do aparato eletrônico.

#### 2.2.1.2 - Método Capacitivo

O método capacitivo está baseado na configuração de um capacitor de placas paralelas associado a uma ponte capacitiva automática *Andeen-Hagerling* de alta resolução e sensibilidade, que é capaz de medir  $1 \text{ pF}$  com resolução de  $10^{-7} \text{ pF}$ . O elemento sensível do dilatômetro capacitivo é formado por uma célula capacitiva composta de três terminais, sendo dois deles ligados às placas de um capacitor e o terceiro tendo a finalidade de produzir uma blindagem eletrostática. A sensibilidade do dilatômetro é diretamente proporcional à área das placas do capacitor e inversamente proporcional à distância que as separa, de acordo com a relação

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} , \quad (2.1)$$

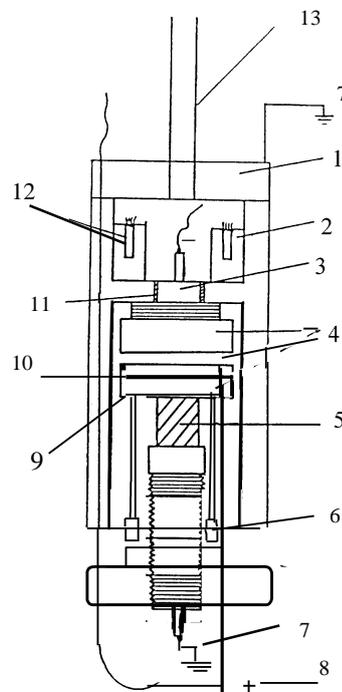
onde  $C$  é a capacitância medida entre as placas do capacitor,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica do vácuo,  $A$  é a área das placas e  $d$  é o espaçamento entre elas.

Nas medidas de expansão térmica, a amostra foi fixada a uma das placas do capacitor, tal como na configuração normal de dilatômetro capacitivo descrita no trabalho de Kroeger e Swenson<sup>52</sup>. Na medida em que varia a temperatura da amostra, ocorre uma alteração no espaçamento  $d$  entre as placas, o que por sua vez altera a capacitância. Nesta geometria, as placas do capacitor são aproximadas tanto quanto possível, de modo a aumentar a

sensibilidade das medidas. Este método apresenta uma sensibilidade teórica da ordem de  $10^{-7} pF$  nas medidas de dilatação relativa, podendo ser utilizado desde baixas temperaturas ( $T < 4.2K$ ) até a temperatura ambiente.

### 2.2.1.3 - Célula Capacitiva

A figura 2.2 ilustra o diagrama da célula capacitiva empregada nesta dissertação. Todo o dilatômetro foi confeccionado em cobre.



**Figura 2.2:** 1- Blindagem eletrostática cilíndrica da célula capacitiva, 2- Sensor de platina, 3- Terminal negativo, 4- Placas superior(-) e inferior do capacitor(+), 5- Amostra, 6- Sistema de molas, 7- Terminal Terra, 8- Terminal positivo, 9- Suporte ligado a placa inferior do capacitor, 10- Isolante Mylar, 11- Isoladores de Epoxi, 12- Sensor carbon glass, 13- Suporte de aço inox.

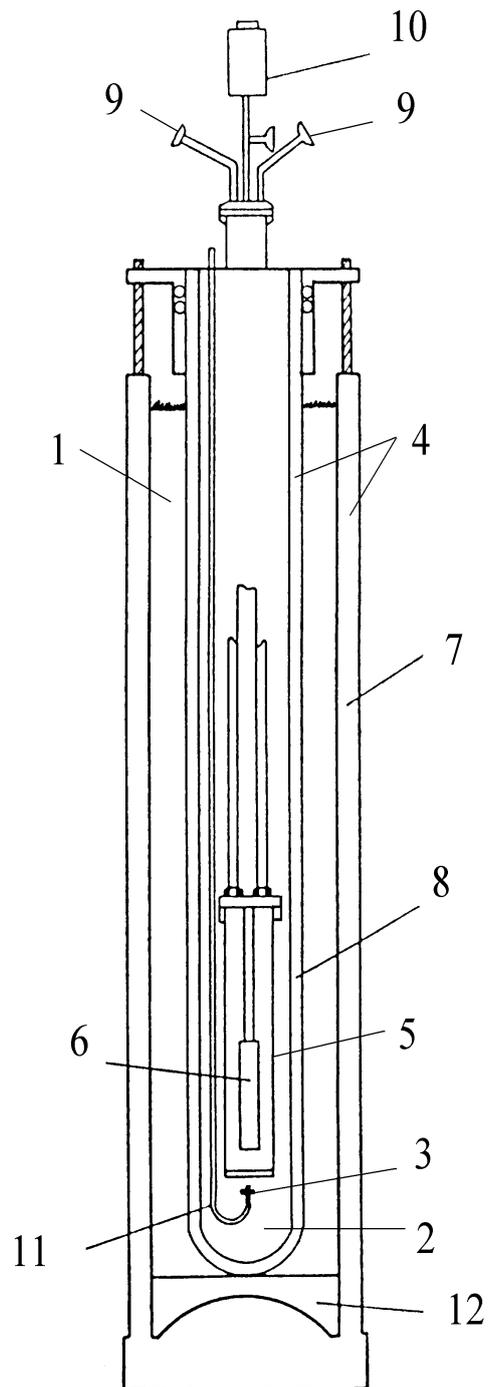
A amostra (5) encontra-se presa entre uma base ajustável por meio de um parafuso e um suporte (9) que é ligado à placa inferior do capacitor (4). O parafuso que prende a amostra irá acompanhar sua expansão ou contração através de um sistema de molas (6). Entre a placa inferior do capacitor e o suporte existe um isolante de *Mylar* (10), cuja finalidade é manter o

terminal positivo do capacitor (8) isolado da amostra e do corpo da célula. A amostra está ligada à blindagem eletrostática e ambos são conectados ao terminal terra, que serve como terceiro terminal (7) na configuração de três terminais da ponte capacitiva. A placa superior do capacitor, que é polarizada negativamente, está fixa na célula. A temperatura do dilatômetro é medida através de dois termômetros. O primeiro é um sensor do tipo *carbon glass* (12), calibrado de fábrica, que atua na faixa de temperatura entre 4.2 e 70 K, e o outro é de platina (2), calibrado para o uso entre 50 e 300 K.

A célula capacitiva é suspensa por uma haste de aço inox (13). O dilatômetro mantém-se isolado do banho térmico por uma câmara confeccionada em cobre que é inicialmente evacuada e após preenchida com 1 Torr de gás hélio. A constante dielétrica do meio (hélio em baixa pressão) não difere da permissividade do vácuo de modo detectável em nossas experiências. A baixa pressão de gás hélio na câmara facilita o resfriamento da célula capacitiva até 4.2 K. A injeção de gás é feita sempre na temperatura ambiente para se obter um padrão de pressão de gás no interior da câmara em todas as medidas.

#### 2.2.1.4 – Sistema Criogênico

O sistema criogênico utilizado para as medidas de expansão térmica está ilustrado na figura 2.3.



**Figura 2.3:** Sistema criogênico para experiências de dilatação térmica. 1- Nitrogênio líquido, 2- Hélio líquido, 3- Aquecedor do gás hélio, 4- Vácuo entre as paredes dos dewars, 5- Câmara, 6- Célula capacitiva, 7- Dewar externo (inox), 8- Dewar interno (vidro), 9- Terminais da ponte capacitiva, 10- Conectores elétricos para termometria e aquecimento, 11- Circuito de admissão de hélio líquido ou fluxo de gás frio, 12- Amortecedor de isopor.

O sistema é constituído por um *dewar* externo (7) de inox e um *dewar* interno (8) de vidro onde é introduzida a cana de medidas com a célula capacitiva (6). A célula capacitiva é isolada do líquido (ou gás) criogênico por uma câmara de atmosfera controlada (5). Durante a realização da medida em baixas temperaturas, mantiveram-se os *dewars* evacuados a  $10^{-6}$  Torr com a finalidade de manter o sistema termicamente isolado. O espaço entre os dois *dewars* é preenchido com nitrogênio líquido (1) e o resfriamento do equipamento para baixas temperaturas é feito através de um tubo capilar de inox (11) por onde é transferido o hélio líquido. A parte final do tubo está envolvida com algodão com o objetivo de impedir um fluxo turbulento de hélio, que pode produzir vibrações indesejáveis no sistema.

### 2.2.1.5 – Montagem e Funcionamento do Equipamento Eletrônico

A figura 2.4 mostra o diagrama simplificado da montagem eletrônica.

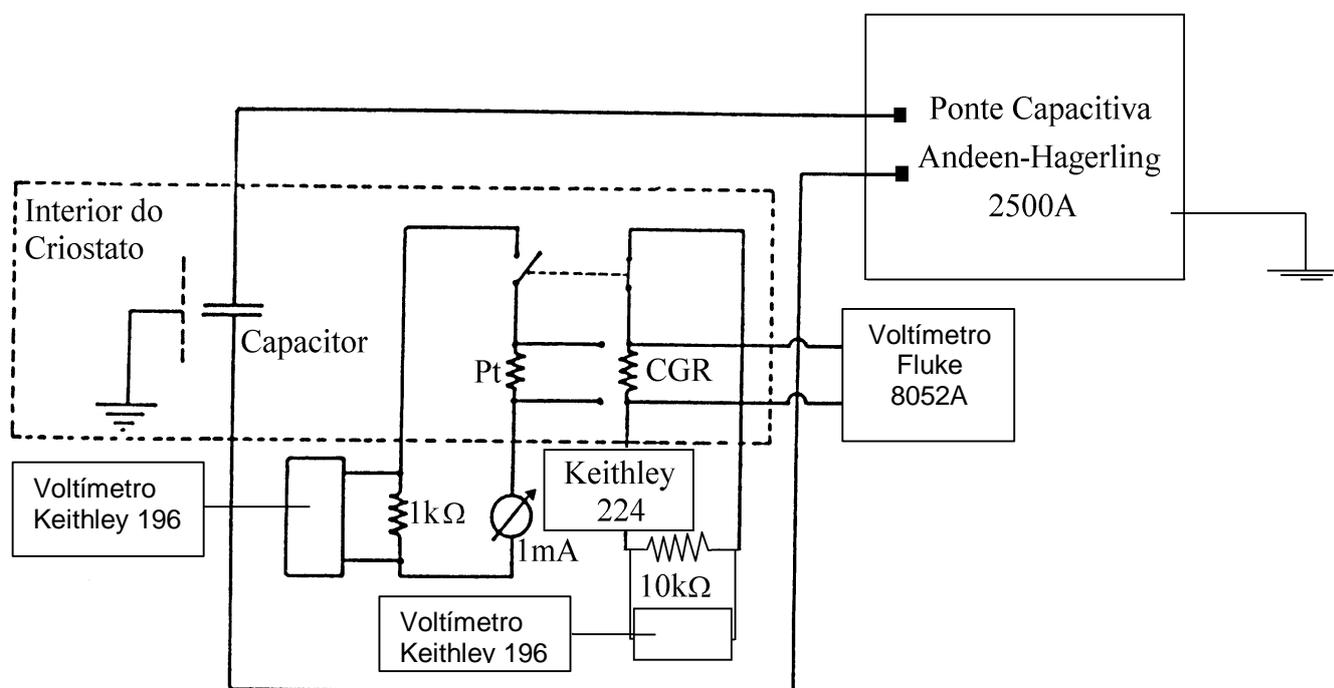


Figura 2.4: Montagem eletrônica para medidas de expansão térmica.

A medida de temperatura, como mencionado anteriormente, é feita por dois sensores, cada um operando em sua faixa de temperatura. O sensor de platina opera com uma corrente constante de  $1\text{ mA}$ , fornecida por uma fonte de corrente apropriada, cuja precisão é de  $1\text{ nA}$ . A leitura dessa corrente é feita por um multímetro *Keithley 196* de  $6\frac{1}{2}$  dígitos. A tensão sobre a resistência de platina é lida por um multímetro *Fluke 8502A*, também com  $6\frac{1}{2}$  dígitos de resolução.

O sensor de *carbon glass*, por apresentar uma grande variação da resistência elétrica a baixas temperaturas, opera com diferentes valores de correntes elétricas em diferentes faixas de temperatura. A corrente elétrica neste termômetro é gerada por uma fonte de corrente *Keithley 224* e a tensão sobre o resistor é lida pelo mesmo multímetro do sensor platina. Os dados de capacitância e temperatura são transferidos para um microcomputador através de uma interface do tipo *IEEE-488*.

### 2.2.1.6 – Processo de Calibração e Obtenção dos Dados

Para testar e calibrar o dilatômetro realizou-se uma medida prévia de uma amostra de ferro metálico puro, cuja dilatação é conhecida na literatura. Uma amostra cilíndrica foi cortada e preparada de modo a apresentar duas faces paralelas para ser instalada na célula capacitiva. As dimensões da amostra são:  $3.8\text{ mm}$  de espessura e  $5.1\text{ mm}$  de diâmetro. O processo de obtenção e análise dos dados dividiu-se nas etapas que serão discutidas a seguir.

Como já mencionado, a variação da capacitância devida à variação do espaçamento entre as placas do capacitor é ocasionada pela dilatação da amostra à medida que a temperatura é variada, sendo esta capacitância dada pela equação (2.1). Tendo em vista que nosso objetivo é analisar a alteração das dimensões da amostra em função da temperatura, a capacitância é convertida em dilatação relativa diferenciando-se a eq. (2.1). Lembrando que a variação da

dimensão linear da amostra,  $\delta l$ , é medida através da variação da distância entre placas, ou seja,  $\delta l = -\delta d$ . Então, obtemos:

$$\frac{\delta l}{l} = \frac{\varepsilon_0 A}{l} \frac{\delta C}{C^2}, \quad (2.2)$$

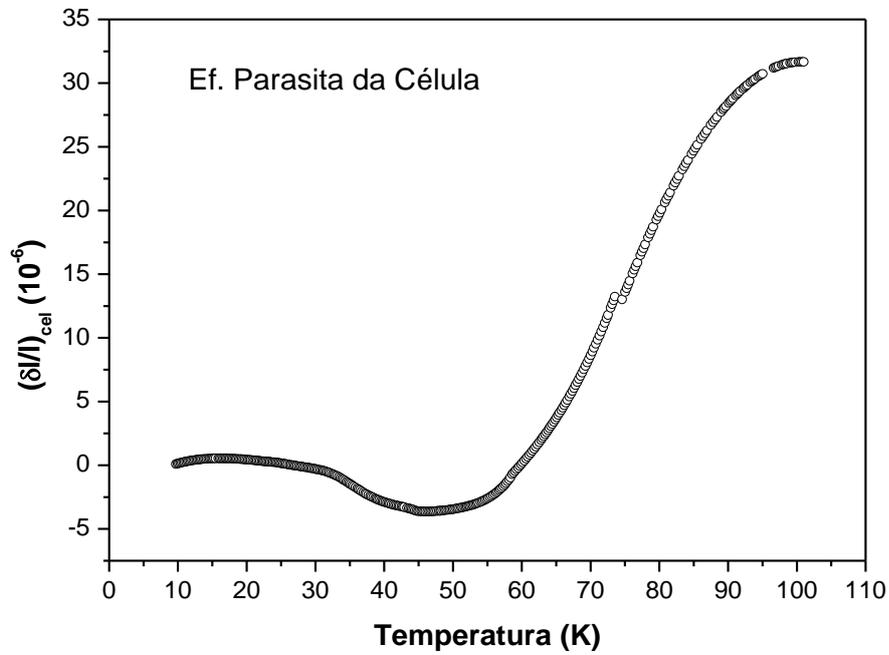
onde  $l$  é o comprimento da amostra (distância entre as faces paralelas da amostra cilíndrica),  $A$  é a área das placas do capacitor e  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica no vácuo. Esta equação fornece a variação relativa do comprimento da amostra ( $\delta l/l$ ) em função da variação da capacitância ( $\delta C$ ) entre as placas. No dilatômetro utilizado,  $\varepsilon_0 A = 1256.1374 \times 10^{-3} \text{ mm.pF}$ , quando a capacitância for dada em  $\text{pF}$  e  $l$  em  $\text{mm}$ .

Inicialmente o sistema é resfriado até uma temperatura em torno de  $4.2 \text{ K}$ . Neste ponto é feita a leitura da capacitância inicial e é estabelecido o referencial para a medida de  $\delta l$ . A seguir faz-se a temperatura subir lentamente, numa taxa de aproximadamente  $13 \text{ K/h}$ , até alcançar cerca de  $100 \text{ K}$  medida de capacitância é convertida em dilatação relativa através da equação (2.2). Porém, da dilatação relativa deve ser descontada a dilatação relativa da célula  $(\delta l/l)_{cel}$ , que é um efeito parasita.

Como a célula capacitiva é toda confeccionada em cobre, em princípio sua dilatação seria a deste metal. Porém, detalhes mecânicos de montagem, correções à expressão (2.1) que supõe placas paralelas e infinitas, a dilatação da área das placas, e outros fatores, introduzem um pequeno efeito parasita que deve ser levado em conta e descontado dos dados brutos.

Para se determinar o efeito parasita  $(\delta l/l)_{cel}$ , fez-se uma medida da dilatação térmica de uma amostra do mesmo cobre com que foi confeccionada a célula capacitiva. As dimensões desta amostra são  $5.98 \text{ mm}$  de diâmetro e  $4 \text{ mm}$  de comprimento. A medida foi feita na faixa de temperatura entre  $10$  e  $100 \text{ K}$ , conforme é mostrado na figura 2.5, e a determinação de  $(\delta l/l)_{cel}$  foi feita a partir da eq. (2.2). Idealmente este efeito deveria ser nulo. Porém, como

mostra a figura 2.5, o efeito pode ser medido facilmente. Embora seja pequena, face às dilatações medidas, esta correção deve ser levada em conta.



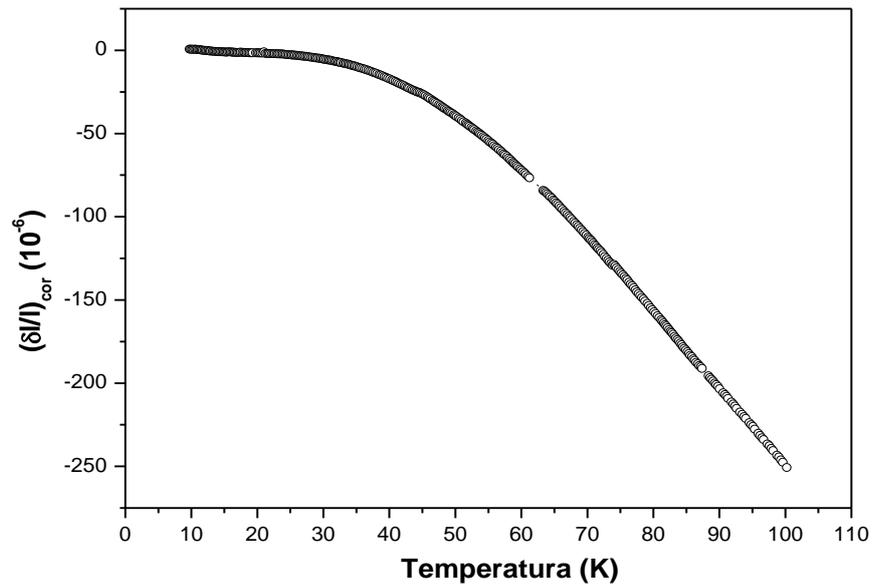
**Figura 2.5:** Medida representativa do efeito parasita da célula.

A correção do efeito parasita da célula deve ser adequadamente subtraída dos resultados das medidas de dilatação da amostra estudada. Este processo é feito através do método de interpolação de pontos.

A medida corrigida de expansão térmica é dada por

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right)_{cor} = \left(\frac{\delta l}{l}\right)_{med} - \left(\frac{\delta l}{l}\right)_{cel}, \quad (2.3)$$

onde  $(\delta l/l)_{med}$  representa os valores brutos medidos e relativos à amostra estudada e  $(\delta l/l)_{cel}$  é o efeito parasita da célula. Os dados de dilatação da amostra de ferro corrigidos estão representados na fig. 2.6.



**Figura 2.6:** Medida representativa da dilatação da amostra de ferro corrigida pelo efeito célula.

Como o dilatômetro opera numa configuração normal, aos valores corrigidos com o efeito célula deve ser adicionada à dilatação absoluta do cobre, a qual está tabelada no artigo de Kroeger e Swenson<sup>52</sup>. Assim sendo a dilatação relativa da amostra é obtida da relação

$$\left(\frac{\delta l}{l}\right) = \left(\frac{\delta l}{l}\right)_{cor} + \left(\frac{\delta l}{l}\right)_{cobre}, \quad (2.4)$$

O resultado obtido para a amostra de Fe está representado na fig. 2.7.

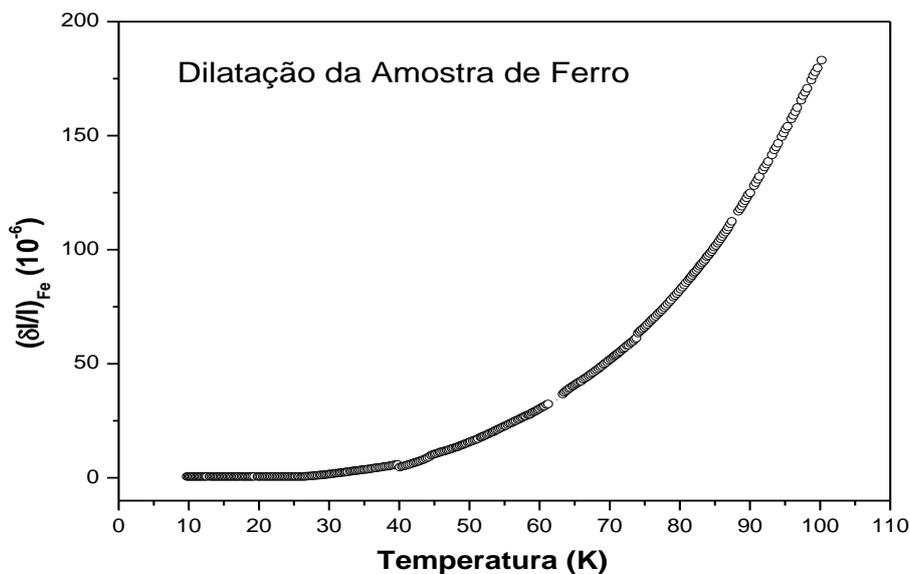


Figura 2.7: Expansão térmica relativa medida para a amostra do ferro.

Na figura 2.8, a dilatação do Fe puro determinada em nosso dilatômetro é comparada com os resultados da literatura<sup>53</sup>. Observa-se uma boa concordância de valores, o que demonstra a fidedignidade do equipamento utilizado neste trabalho.

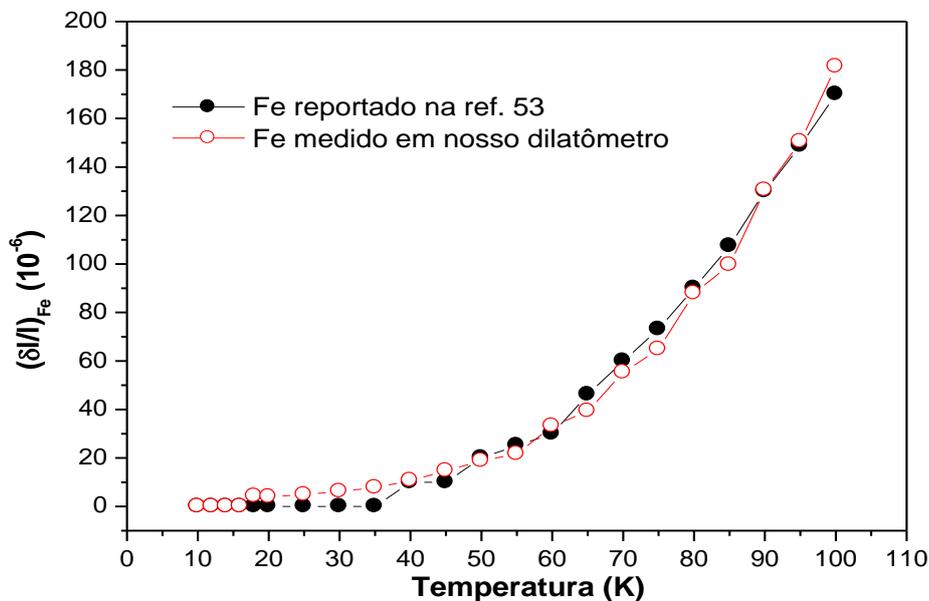
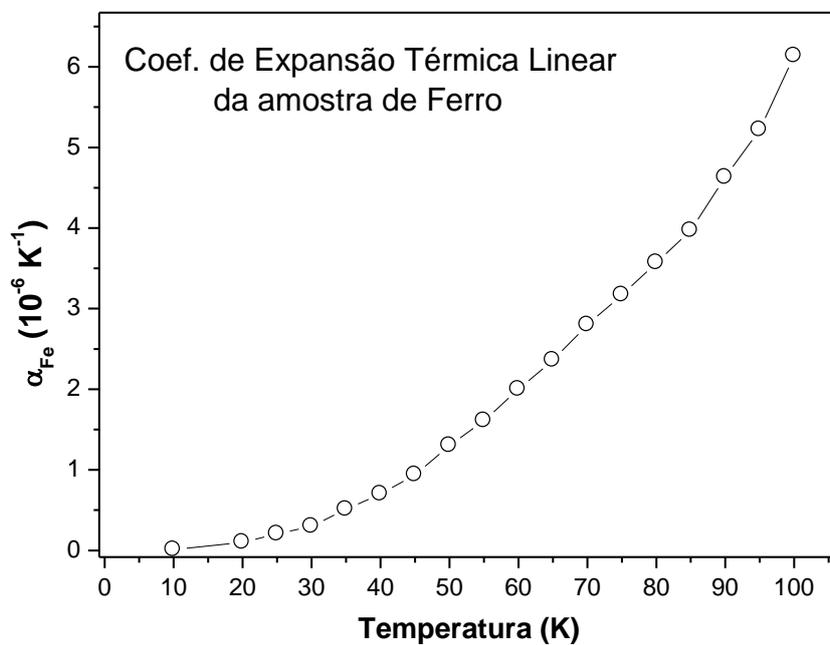


Figura 2.8: Comparação da expansão térmica relativa do Fe medida em nosso equipamento com dados reportados na literatura.

A obtenção do coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) é feita através da diferenciação numérica em relação à temperatura dos resultados de  $(\delta l/l)$  obtidos segundo a equação (2.4), ou seja <sup>54</sup>

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{d}{dT} , \quad (2.5)$$

A figura 2.9 mostra a variação do coeficiente de expansão térmica em função da temperatura para a amostra de Fe, obtidos por derivação numérica dos dados da fig. 2.7.



**Figura 2.9:** Coeficiente de expansão térmica linear para a amostra de ferro. Um número reduzido de pontos experimentais é representado para não magnificar o ruído artificialmente introduzido no processo numérico de diferenciação.

## 2.2.2 – Calor Específico

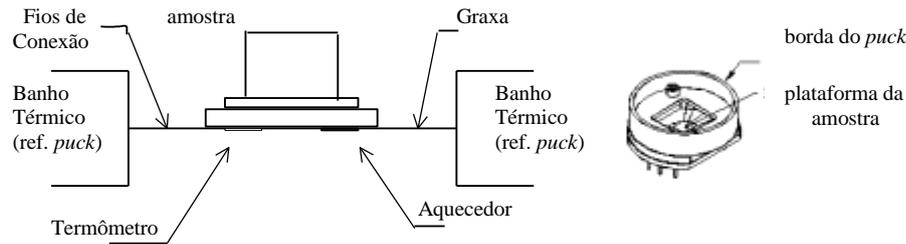
As medidas de calor específico feitas na amostra de  $\text{MgB}_2$  foram realizadas no Laboratório de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos, do Instituto de Física da UNICAMP, sob a orientação do Dr. Pascoal J. G. Pagliuso.

### 2.2.2.1 – Descrição e Funcionamento do Equipamento

O equipamento utilizado nas medidas foi um *PPMS-9 (Physical Properties Measurement System)* fabricado pela empresa *Quantum Design*. Neste sistema é possível realizar medidas de calor específico em um intervalo de temperatura de  $1.9\text{ K}$  à  $350\text{ K}$ , com aplicação de campos magnéticos entre  $-9\text{ T}$  e  $+9\text{ T}$ .

A parte criogênica do *PPMS* é composta por um criostato superisolado que envolve a câmara de amostras com as opções de medidas, o conjunto de termometria e o magneto supercondutor que é responsável pela geração do campo magnético. O sistema de controle eletrônico do equipamento consiste de um painel de controle podendo ser comandado por um computador através de uma interface *GPIB*, ou operado manualmente.

Habitualmente as amostras medidas pesam entre  $1$  e  $200$  miligramas. A amostra é presa sobre uma plataforma através de uma fina camada de graxa (*Apiezon*), que garante o contato térmico à conexão. O conjunto é localizado no centro do suporte (*puck*), conforme ilustrado na figura 2.10. Na parte inferior da plataforma estão localizados o aquecedor e o termômetro juntamente com oito fios que fazem a ligação do aquecedor e do termômetro juntamente com as conexões térmicas entre a amostra e a plataforma.



**Figura 2.10:** Montagem da amostra no suporte (puck) para medida de calor específico.

A técnica utilizada se baseia na medida de relaxação térmica a pressão constante  $C_p = (dQ / dT)_p$ , onde é controlado o ganho e a perda de calor na amostra durante a mudança de temperatura. Cada ciclo de medidas é composto de um período de aquecimento, em um intervalo de tempo fixo, seguido por um período de resfriamento, com a mesma duração. Durante este processo a variação de temperatura é monitorada. O sistema compara a totalidade da resposta térmica do suporte, porta-amostra e da amostra propriamente dita.

O calor específico da amostra é calculado por meio da subtração da contribuição do calor específico do suporte e porta-amostra da medida total. Conseqüentemente, se faz imprescindível uma dupla medição sobre a plataforma, uma com a amostra e outra sem a amostra.

O modelo básico para a obtenção dos dados representa a temperatura  $T$  da plataforma como uma função do tempo  $t$  por meio da equação:

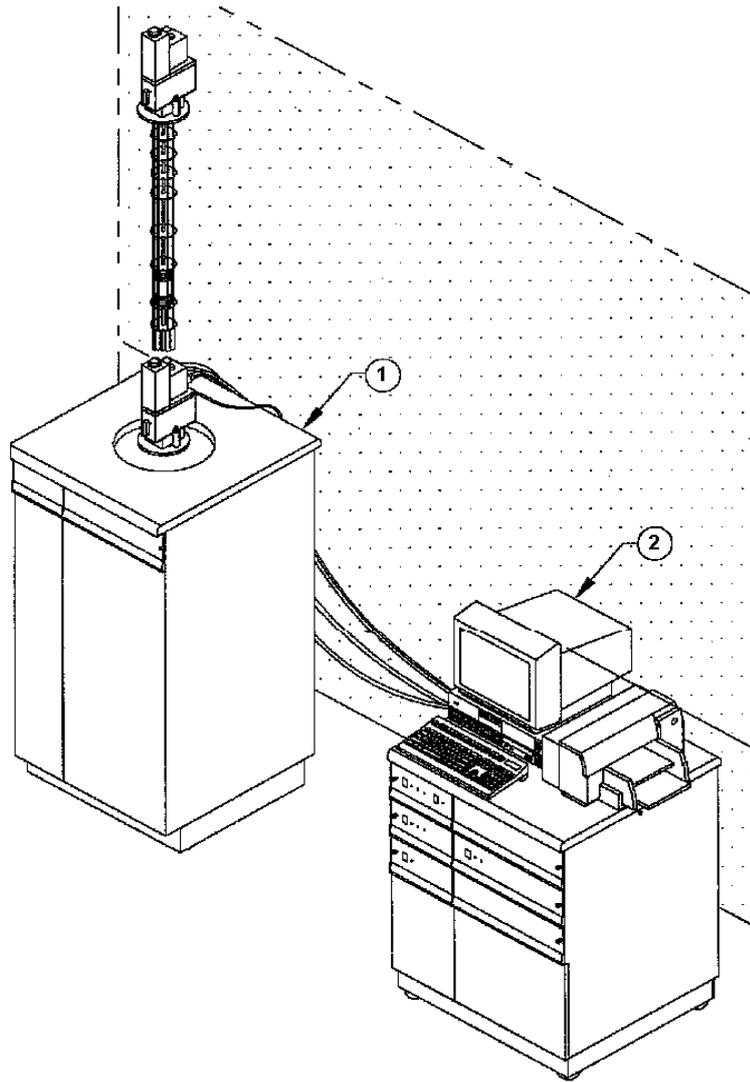
$$C_{total} \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = -K_w (T - T_b) + P(t) , \quad (2.6)$$

onde  $C_{total}$  é o calor específico da amostra e do suporte,  $K_w$  é a condutância térmica dos filamentos condutores,  $T_b$  é a temperatura de referência do porta-amostra e  $P(t)$  é a potência entregue pela corrente do aquecedor. Em cada ciclo a potência é constante durante o aquecimento e é igual a zero durante o resfriamento. A solução final desta equação é uma função exponencial com uma constante de tempo  $t$  característica que é igual à  $C_{total} / K_w$ .

## 2.2.3 – Magnetização DC

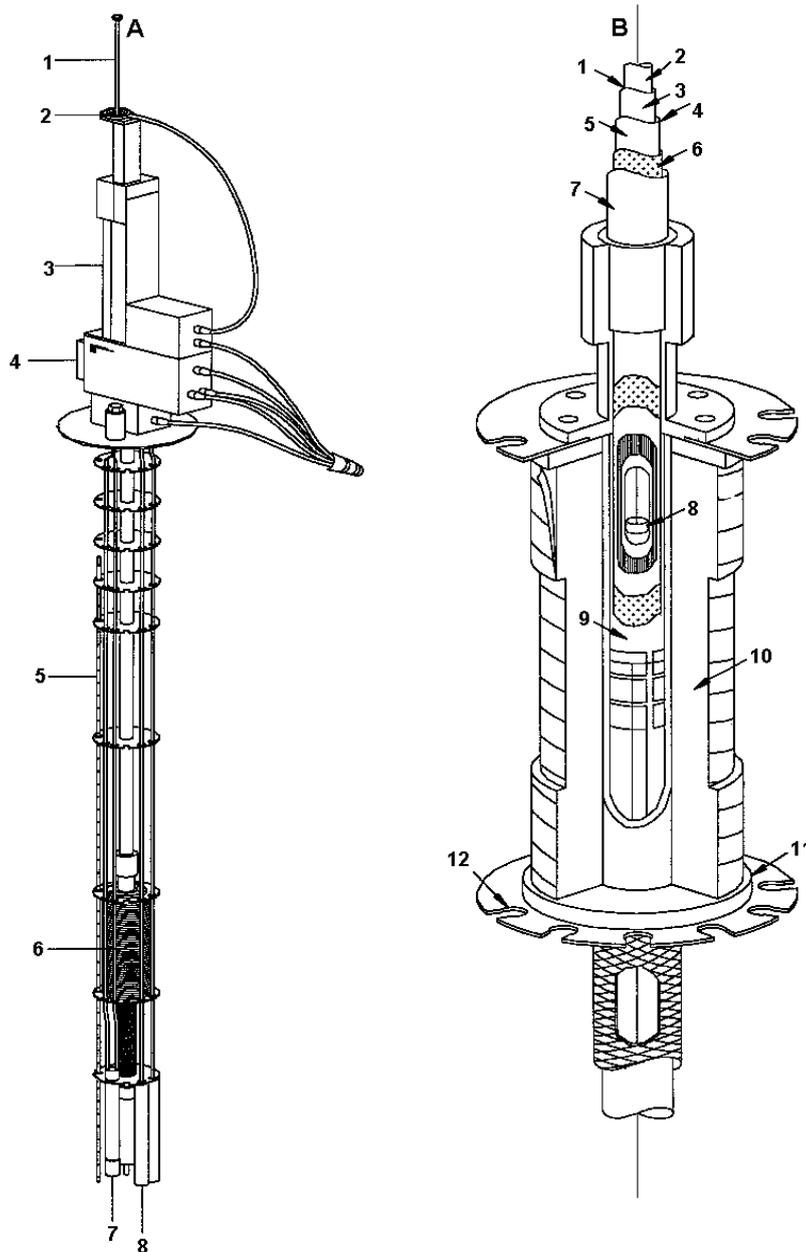
### 2.2.3.1 – Descrição e Funcionamento do Equipamento

As medidas de magnetização DC em função da temperatura realizadas na amostra do composto  $\text{MgB}_2$  tiveram como objetivo caracterizar a linha de irreversibilidade magnética e estudou o campo crítico superior. Para estas medidas, foi utilizado um magnetômetro *SQUID* (*MPMS XL – Magnetic Properties Measurement System*), modelo 2000, também fabricado pela *Quantum Design*. Este equipamento pode ser dividido, basicamente, em três partes: a criogenia, a parte eletrônica que comanda a detecção de sinal, e os servo-mecanismos eletromecânicos, responsáveis pelo controle e variação de temperatura e campo magnético



**Figura 2.11:** *Magnetômetro de SQUID. ( 1 ) Sistema criogênico e ( 2 ) sistema de controle.*

A parte criogênica é composta de um criostato superisolado que envolve a bobina supercondutora, os termômetros que medem a temperatura e o porta amostra, conforme está ilustrado na fig. 2.12.



**Figura 2.12:** Vara de medidas e estrutura de inserção do criostato do magnetômetro de SQUID. Na Figura A: 1-cana, 2-rotador da cana, 3-Transporte da amostra, 4- Sonda, 5-Sensor de nível de hélio, 6-Solenóide supercondutor, 7-Impedância para admissão de He, 8-Cápsula do SQUID. Na Figura B: 1-Câmara da amostra, 2-Anticriostato onde é introduzida a amostra, 3-Folha isotérmica com aquecedor, 4-Região de isolamento térmico, 5-Parede de vácuo interno, 6-Superisolamento, 7-Parede de vácuo externo, 8-Amostra, 9-Parede interna da bobina supercondutora, 10-Fio supercondutor multifilamentar, 11-Parede externa da bobina, 12-Culote.

O controle do magnetômetro é feito por um computador Pentium que gerencia de forma totalmente automatizada o equipamento através de uma interface *IEEE-488*. O programa computacional do *SQUID* está instalado numa plataforma *Windows 95* e é desenvolvido e atualizado frequentemente pelo próprio fabricante do equipamento. Existem três controladores, gerenciados pelo computador do sistema, que se encarregam da operação do magnetômetro. O primeiro é um controlador de gás que comanda a válvula de fluxo de gás, o aquecedor e a bomba de vácuo do sistema. O segundo controlador é uma ponte que comanda o termômetro e o aquecedor de gás (1802). O último é um controlador modelo 1822 que comanda o transporte da amostra, o acoplamento do aquecedor interno, o dispositivo *SQUID* propriamente dito, a detecção do sinal *SQUID*, a fonte de corrente para a bobina supercondutora, a chave para a operação no modo persistente, a impedância e o detector de nível de hélio líquido. Resumindo, este controlador é responsável por todos os mecanismos vistos na fig. 2.12.

O magnetômetro *SQUID* opera segundo o modo *RSO* (*Reciprocating Sample Option*) para medir o momento magnético das amostras e possui um “servo motor” de alta qualidade que garante o movimento da amostra durante a leitura de dados e um processador de sinais digital (*DSP*), que permite medidas rápidas do momento magnético.

O método *RSO* de medida magnética oferece duas grandes vantagens. Uma está no fato da amostra não parar em cada posição de leitura, o que permite que os dados sejam obtidos mais rapidamente que no método de extração convencional. A outra vantagem está em que as técnicas de lock-in empregadas no *DSP* minimizam a contribuição de ruídos de baixa frequência durante a medida.

A faixa de operação de temperatura pode ser programada pelo usuário e vai de  $1.9\text{ K}$  até  $400\text{ K}$ , com precisão de  $0.01\text{ K}$ . As taxas de resfriamento ou aquecimento variam de  $0.1\text{ K/min}$

até  $10\text{ K/min}$ . O sistema permite ao usuário programar a aplicação de campos magnéticos de até  $5\text{ T}$  sobre a amostra, com incrementos de  $1\text{ Oe}$ .

### *2.2.3.2 - Procedimentos de Medida*

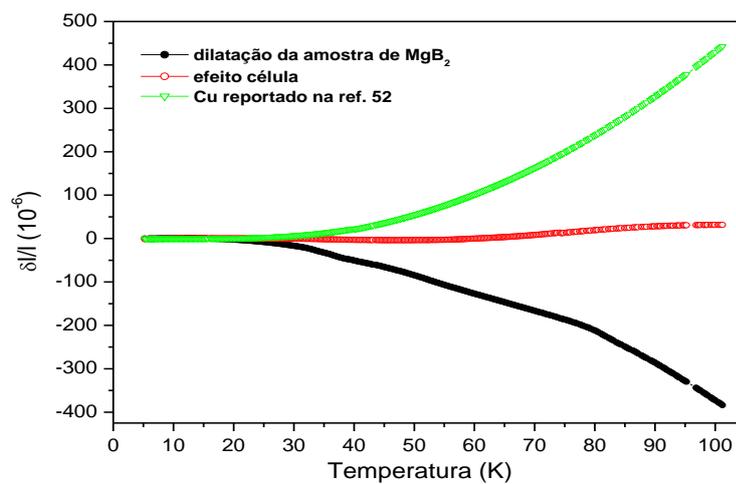
As medidas de magnetização DC em função da temperatura nas amostras de  $\text{MgB}_2$ , foram feitas segundo os procedimentos ZFC e FC, permitindo assim o estudo das irreversibilidades magnéticas. A taxa de variação da temperatura utilizada nas medidas foi de  $0.1\text{ K/min}$ . O programa fez a leitura da magnetização e da temperatura em intervalos periódicos de  $0.05\text{ K}$ . Esta variação lenta da temperatura teve o objetivo de minimizar os efeitos de gradiente térmico.

# Capítulo 3

## Propriedades Térmicas do Composto $MgB_2$

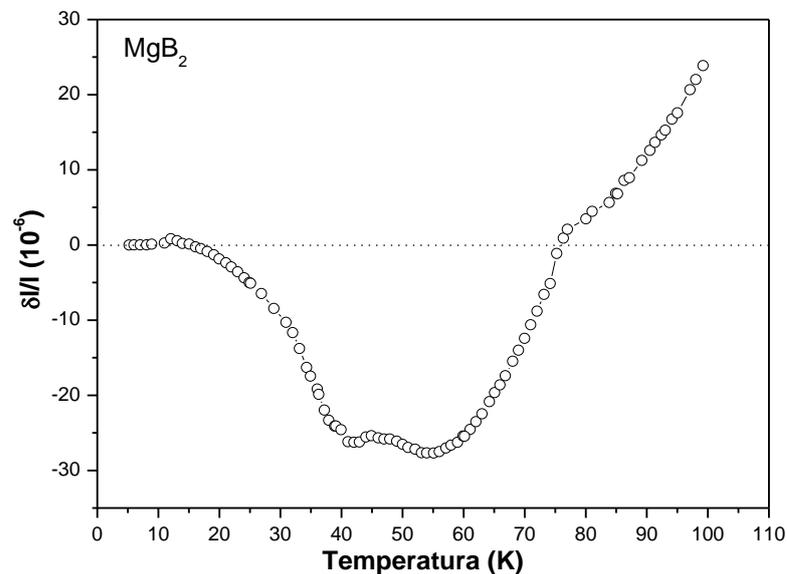
### 3.1- Expansão Térmica do $MgB_2$

Na amostra de  $MgB_2$  sinterizada em alta pressão foram feitas medidas de dilatação térmica. O processo de obtenção dos dados foi feito seguindo os procedimentos descritos na seção 2.2.1.6 no capítulo 2. A figura 3.1 ilustra os valores brutos de dilatação térmica da amostra utilizada nesta dissertação em comparação com as medidas do efeito célula parasita do sistema e os dados de dilatação do cobre, aos quais foram extraídos da literatura.



**Figura 3.1:** Medida bruta da dilatação da amostra de  $MgB_2$  comparada à dilatação do cobre e ao efeito parasita medido.

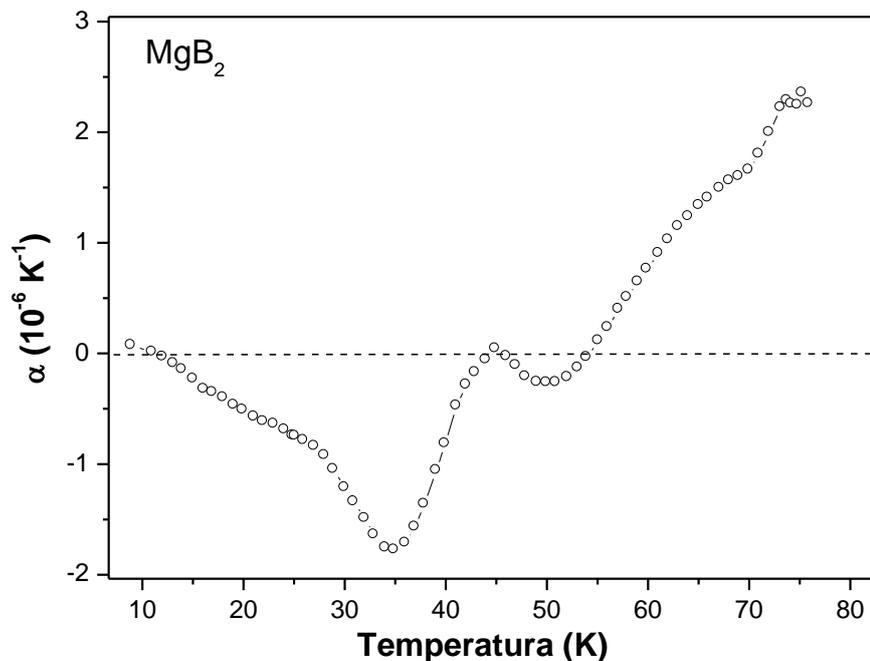
Após as devidas correções, a figura 3.2 mostra uma medida representativa da expansão térmica relativa da amostra de  $MgB_2$  na faixa de temperaturas entre 5 e 100 K.



**Figura 3.2:** Dependência com a temperatura da expansão térmica relativa da amostra de  $MgB_2$ .

Em todas as medidas de dilatação térmica em nossa amostra de  $MgB_2$  foram observadas instabilidades na forma de saltos no valor da capacitância e, conseqüentemente, nos resultados de dilatação térmica relativa. As causas destas instabilidades provavelmente se devem a rearranjos na microestrutura da amostra granular. Estes sistemas, em geral, apresentam microrachaduras que provocam variações descontínuas na expansão térmica. Outras causas de instabilidades são: (i) a presença de gradientes térmicos através do corpo do dilatômetro e (ii) o ruído produzido por vibrações externas ao sistema criogênico. Assim sendo, as anomalias encontradas na curva de dilatação relativa de nossa amostra nas imediações de 40 K e 75 K, conforme mostra a figura 3.2, não podem ser atribuídas, com toda segurança, a efeitos intrínsecos. Observa-se, no entanto, que na temperatura  $T \approx 40$  K ocorre à transição supercondutora, a qual poderia responder pela anomalia observada nesta temperatura.

Os resultados experimentais da variação com a temperatura do coeficiente de expansão térmica, obtidos por derivação numérica dos dados da figura 3.2, são representados na figura 3.3.



**Figura 3.3:** Dependência com a temperatura do coeficiente de expansão térmica linear da amostra de  $MgB_2$ . A anomalia em torno de 40 K pode estar relacionada à transição supercondutora.

O coeficiente de expansão térmica linear da amostra estudada apresenta valores negativos no intervalo de temperaturas entre 7 K e 54 K, tal como ilustra a fig. 3.3. Este comportamento é condizente com as observações de Jorgensen e col.<sup>24</sup>, o qual observou uma expansão térmica negativa no volume e nos parâmetros de rede de um monocristal de  $MgB_2$  nas proximidades da temperatura de transição ( $T_c \approx 39,9 K$ ). Expansão térmica negativa foi observada em outra medida reportada na literatura<sup>23</sup>. No entanto, em outros resultados da literatura não se obteve contribuições negativas à expansão térmica<sup>25</sup>, o que sugere a possibilidade de que este efeito seja uma propriedade extrínseca de certas amostras. De fato, a

grande dispersão nos valores do coeficiente de expansão térmica linear do MgB<sub>2</sub> reportados em diferentes artigos (ver tabela 3.1) indica que efeitos extrínsecos são importantes em grande parte das amostras deste composto.

Autor/Amostra	$\alpha$ ( $10^{-6} K^{-1}$ )	T (K)	Referência
Margadonna / monocristal*			
Eixo a	9.0	2 a 53	56
Eixo c	4.0		
	0.5	50	
Lortz / policristal	1.0	75	25
	2.0	100	
	8.0	300	
	-0.5	50	
Este trabalho / policristal	2.7	75	
	1.5	100	

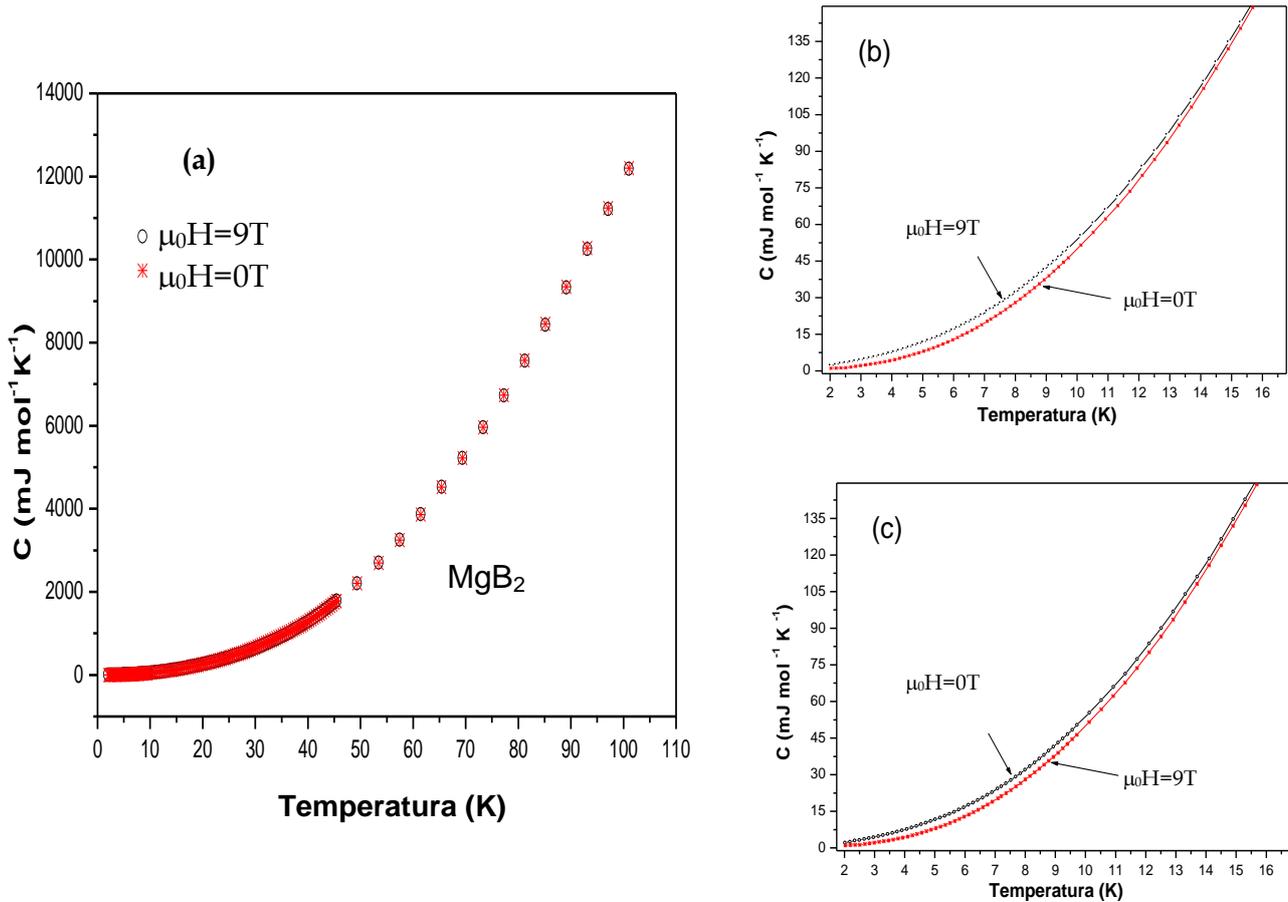
\* Valores médios de  $\alpha$  medidos no intervalo de temperatura definido na tabela.

**Tabela 3.1:** Valores dos coeficientes de expansão térmica linear de diferentes amostras de MgB<sub>2</sub>, medidos em diferentes temperaturas. Dados apresentados na literatura são comparados com a amostra estudada neste trabalho.

O valor do coeficiente de expansão térmica linear encontrado em nosso trabalho a 100 K,  $\alpha=1.53 \times 10^{-6} K^{-1}$ , aproxima-se do valor obtido por Lortz e col.<sup>25</sup> para um policristal,  $\alpha=2.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ .

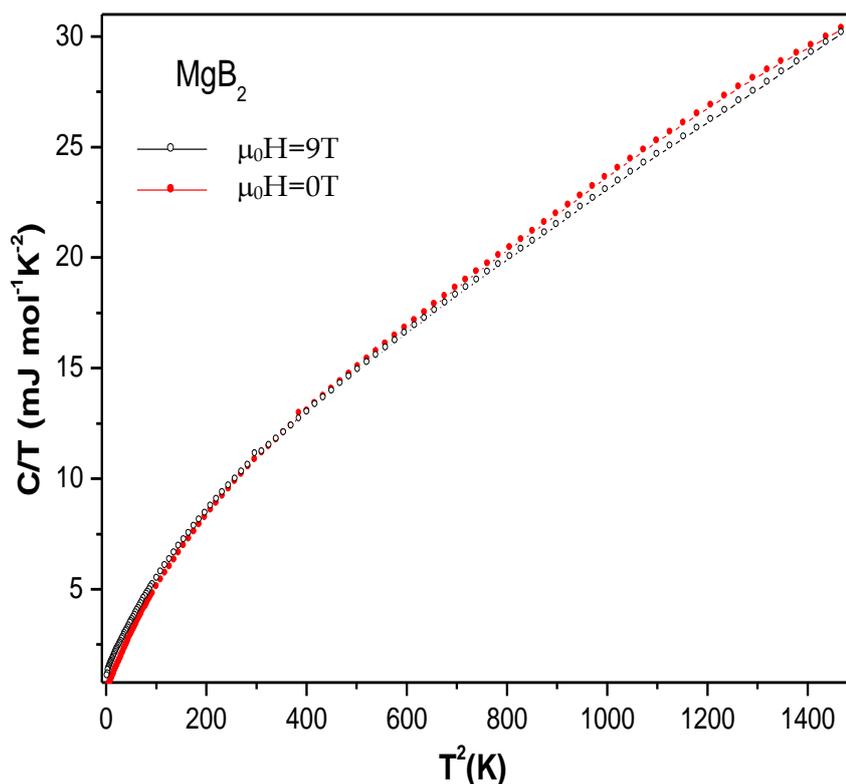
### 3.2- Calor Específico

Os resultados das medidas de calor específico em função da temperatura na amostra de  $MgB_2$  são mostrados nas figuras 3.4(a), 3.4(b) e 3.4(c). Na fig. 3.4(a) são mostradas medidas de calor específico em campo magnético nulo e na presença de um campo magnético de  $9T$ . As figuras 3.3(b) e 3.3(c) correspondem a medidas de  $C \times T$ , com e sem campo magnético, em distintos intervalos de temperaturas abaixo da transição. Acima da temperatura crítica ( $T_c \approx 40K$ ), a amostra encontra-se no estado normal. Nesta região, os calores específicos medidos em  $\mu_0 H = 0$  e em  $\mu_0 H = 9T$  são iguais. Abaixo de  $T_c$  a curva  $C(0)$  comporta-se de forma distinta de  $C(9T)$ .



**Figura 3.4:** Dependência do calor específico da amostra de  $MgB_2$  medido na ausência e na presença de campo magnético de 9T, no intervalo de temperaturas entre (a) 2-100 K, (b) 2-16 K e (c) 20-40 K. Conforme mostrado nas figuras (b) e (c), o comportamento do calor específico é dependente do campo magnético abaixo de 40 K.

Na figura 3.5 representamos os dados na forma  $C(H)/T \times T^2$ , na presença e na ausência de campo magnético, no intervalo de baixas temperaturas (2-39K).



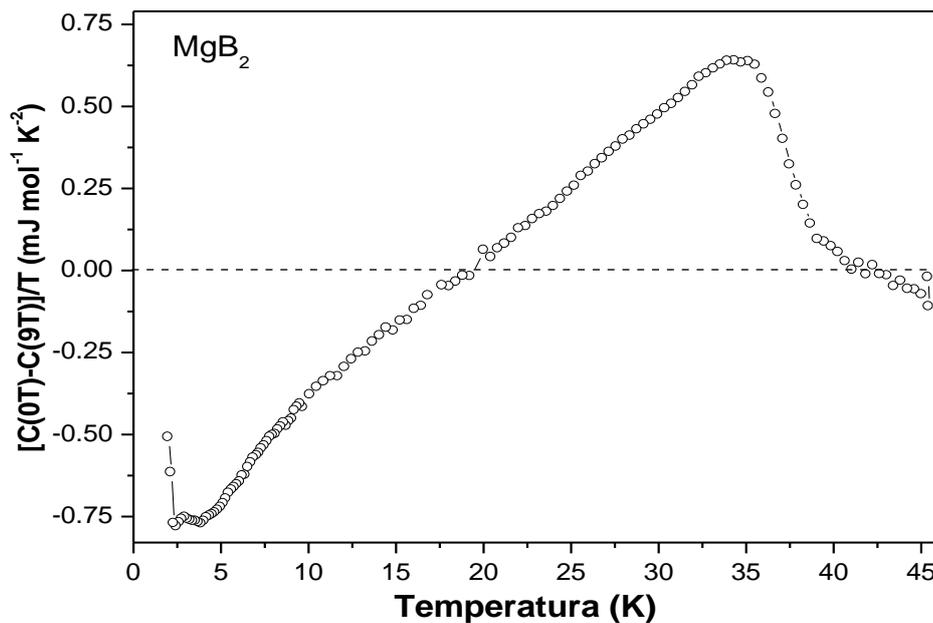
**Figura 3.5:** Gráfico de  $C/T$  x  $T^2$ , relativo aos pontos experimentais medidos na ausência e na presença de campo magnético de 9T.

Inspecionando as figuras 3.4(c) e 3.5, é possível ver que, num ponto entre as temperaturas de 20 e 22K, as curvas  $C(0)/T$  e  $C(9T)/T$  se cruzam. Este cruzamento deve ocorrer na temperatura de  $0.52T_c$  para um supercondutor BCS isotrópico respeitando o limite de acoplamento fraco<sup>55</sup>. Nossas medidas de calor específico no  $MgB_2$ , portanto, sugerem que a teoria BCS se aplica a este supercondutor.

A magnitude do campo magnético de 9T não é suficiente para a total supressão da supercondutividade no  $MgB_2$ . Como a curva  $C(9T)/T$  x  $T^2$  revela uma forte inclinação negativa em baixas temperaturas, que é uma característica do estado supercondutor neste sistema (ver fig. 3.5), não é possível extrair a contribuição eletrônica ao calor específico em baixas temperaturas, a fim de separá-la dos demais termos que são inerentes às contribuições da rede cristalina. De qualquer forma, a medida em presença do campo é útil para extrair a

contribuição eletrônica ao calor específico da amostra de  $MgB_2$  em temperaturas próximas à temperatura de transição supercondutora ( $T_c \approx 40K$ ), pois o campo magnético de  $9T$  promove uma larga redução no parâmetro de ordem e reduz a temperatura de transição para valores próximos a  $20 K$ . A diferença nos calores específicos medidos na ausência e na presença do campo magnético é mostrada na forma  $[C(0) - C(9T)]/T$  na figura 3.6. Nesta figura está claro o cruzamento em  $T \approx 20 K$ , em acordo com as previsões da teoria BCS.

Removendo a contribuição de fônons, ou seja, fazendo-se a diferença entre os calores específicos no estado supercondutor e no estado normal e representando-a na forma  $[C(0) - C(9T)]/T$ , o salto em  $T_c$  é mais bem definido, como mostra a fig. 3.6.



**Figura 3.6:** Diferença do calor específico da amostra de  $MgB_2$  no estado normal e supercondutor.

*Este resultado representa, aproximadamente, a contribuição eletrônica ao calor específico do  $MgB_2$  em temperaturas pouco abaixo de  $T_c$ .*

O comportamento encontrado para o calor específico eletrônico é condizente com o que reporta a literatura<sup>31,32</sup>. O *gap* mais largo, correspondente à banda  $\sigma$ , está associado ao salto na temperatura de transição supercondutora da amostra ( $T_c \approx 40K$ ), tal como está evidenciado

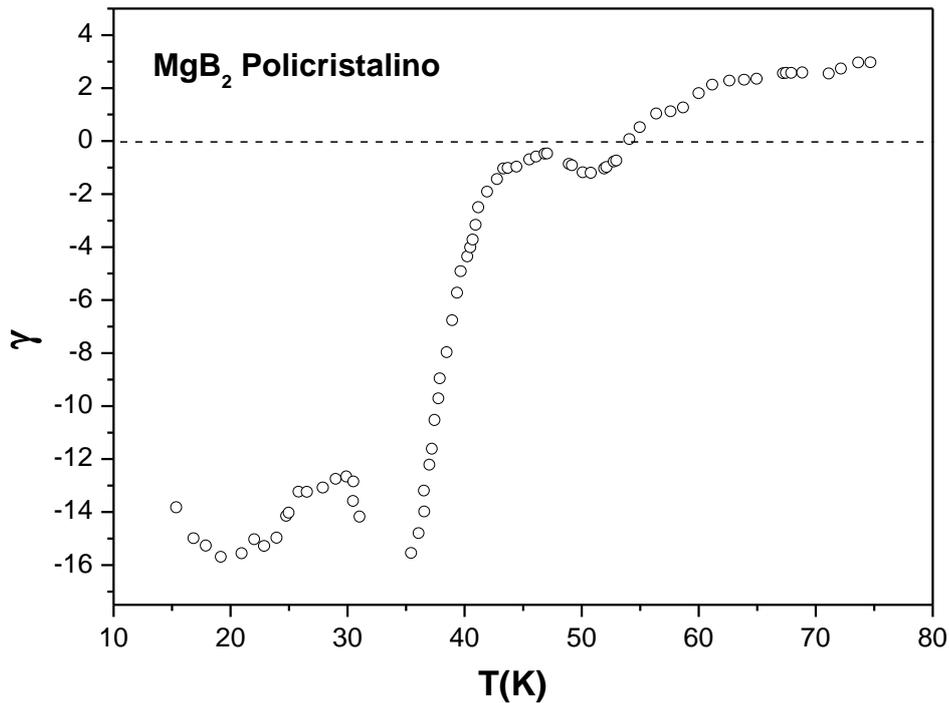
na figura 3.6. Nas temperaturas entre 6 e 12 K, a anomalia que se manifesta na forma de um desvio ao comportamento aproximadamente linear em  $(\Delta C/T) \times T$  deve-se ao segundo *gap* supercondutor, associado à banda  $\pi$ .

### 3.3- Parâmetro de Grüneisen

Tendo em vista que o parâmetro de Grüneisen quantifica os efeitos ligados à anarmonicidade na dinâmica da rede cristalina, examinamos o comportamento da amostra de MgB<sub>2</sub> estudada neste trabalho através deste parâmetro.

O cálculo do parâmetro de Grüneisen, conforme a definição dada pela equação (1.9), exige que sejam conhecidos os valores do módulo elástico volumétrico ( $B$ ), o volume molar ( $V_m$ ), o calor específico ( $C$ ) e o coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) da amostra em questão. Nossas medidas de  $\alpha$  versus  $T$  e  $C$  versus  $T$  nos permitem determinar a variação do parâmetro de Grüneisen com a temperatura, ou seja, a função de Grüneisen. O volume molar para o MgB<sub>2</sub> é  $1.73 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . O valor do módulo elástico volumétrico,  $B = 151 \text{ GPa}$ , foi obtido através da técnica de difração de raios-X e está reportado na referência [35]. Este valor está em acordo com estimativas teóricas.<sup>16</sup>

A figura 3.7 ilustra a função Grüneisen para a amostra de MgB<sub>2</sub> estudada neste trabalho, no intervalo de temperaturas entre 15 e 75 K.



**Figura 3.7:** Parâmetro de Grüneisen em função da temperatura para a amostra de  $MgB_2$  policristalina.

Em geral espera-se que a função de Grüneisen dependa muito fracamente da temperatura. Em nossos resultados, porém, observa-se que a função de Grüneisen comporta-se aproximadamente como uma constante na fase supercondutora e como outra constante na fase normal. No intervalo  $50K < T < 75K$ , o valor médio da função Grüneisen é aproximadamente  $\gamma \approx 1.2$ . Na fase supercondutora, a função Grüneisen possui valores negativos. Uma variação abrupta ocorre em torno de  $40 K$ , a qual corresponde à temperatura crítica. Na faixa de temperaturas entre  $15K < T < 35K$ , a função Grüneisen é aproximadamente constante e possui o valor médio de  $\gamma \approx -15$ .

O valor médio encontrado para a função Grüneisen na fase metálica da amostra ( $T \geq 50K$ ),  $\gamma \approx 1.2$ , aproxima-se do valor reportado no trabalho de Jorgensen e col.<sup>24</sup>,  $\gamma \approx 1.33$ , para

temperaturas acima de  $T_c$ . Contudo, o valor  $\gamma \approx -15$ , obtido em temperaturas abaixo de  $35\text{ K}$  é distinto dos demais valores apresentados na literatura<sup>16,24,37,38</sup>.

Autor /Amostra	$\gamma$	T (K)	Método	Referência
Islam	1.8 - 2.35	-	Cálculos de Estrutura Eletrônica	16
Jorgensen / monocristal	1.33 -0.304	50 à 300 2 à 50	Difração de Nêutrons	24
Tomita /pó de $MgB_2$	2.36	-	Medidas de Susceptibilidade AC em Pressão	37
Goncharov / pó de $MgB_2$	$2.9 \pm 0.3$	-	Espectroscopia Raman	38
Este trabalho / policristal	1.2	50 à 75	-	-
	-15	15 à 35		

**Tabela 3.2:** Valores dos parâmetros de Grüneisen de diferentes amostras de  $MgB_2$ , medidos em diversas faixas de temperatura, encontrados na literatura, em comparação com os valores encontrados para nossa amostra. Uma estimativa teórica também é indicada.

### 3.4- Contribuições de Termos de Einstein para a Expansão Térmica do MgB<sub>2</sub>

Para sólidos homogêneos e isotrópicos, o coeficiente de expansão térmica volumétrico é obtido através do coeficiente de expansão térmica linear,

$$\beta = 3\alpha = 3 \left( \frac{\partial \ln l}{\partial T} \right)_P, \quad (3.1)$$

Relacionando a equação acima com a eq. (1.9), obtemos

$$\left( \frac{\partial \ln l}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3} \left( \frac{\gamma \mathcal{V}_m C_L}{B} \right)_P, \quad (3.2)$$

onde  $\gamma$  é o parâmetro de Grüneisen,  $B$  é o módulo elástico volumétrico,  $V_m$  é o volume molar e  $C_L$  é o calor específico da rede cristalina. Esta análise não leva em conta a contribuição eletrônica, tanto para  $\alpha$  quanto para o calor específico. Assim, a expressão (3.2) estabelece a relação entre o coeficiente de expansão térmica linear ( $\alpha$ ) e o calor específico da rede ( $C_L$ ). Para avaliar a dependência com a temperatura do coeficiente de expansão térmica linear, supomos que a única contribuição relevante é do calor específico da rede. Nesta análise, utilizaremos a proposta feita no trabalho de Jorgensen e col.<sup>24</sup>, no qual foi considerado o modelo convencional de Einstein para descrever a dinâmica da rede cristalina e o efeito de expansão térmica negativa encontrado em um monocristal de MgB<sub>2</sub>.

No modelo de Einstein, todos os átomos que constituem um sólido são considerados osciladores harmônicos quânticos desacoplados vibrando com uma mesma frequência angular  $\omega_E$ <sup>57</sup>. Neste modelo, o calor específico da rede é dado por,

$$C_L(T, V) = \frac{3nk_B \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \exp\left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)}{V_m \left[ \exp\left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right) - 1 \right]^2}, \quad (3.3)$$

onde  $n$  é o número de átomos por cela unitária,  $V_m$  é o volume molar e  $\omega_E$  é a frequência de Einstein.

Define-se a temperatura de Einstein,  $\theta_E$ , como

$$k_B \theta_E = \hbar\omega_E, \quad (3.4)$$

Então, o calor específico da rede, eq. (3.3), pode ser reescrito como

$$C_L(T, V) = \frac{3nk_B \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \exp\left( \frac{\theta_E}{T} \right)}{V_m \left[ \exp\left( \frac{\theta_E}{T} \right) - 1 \right]^2}, \quad (3.5)$$

Para temperaturas baixas, a hipótese de Einstein é demasiadamente simplificada para a descrição das vibrações da rede cristalina. Esta simplificação é corrigida pelo modelo de Debye<sup>27</sup>. Para altas temperaturas, no entanto, quando são ativados os modos óticos de vibração, cujas relações de dispersão são estreitas, o modelo de Einstein passa a descrever de forma satisfatória o comportamento da dinâmica cristalina.

Substituindo a eq. (3.5) na eq. (3.2) e integrando com relação à temperatura, obtemos

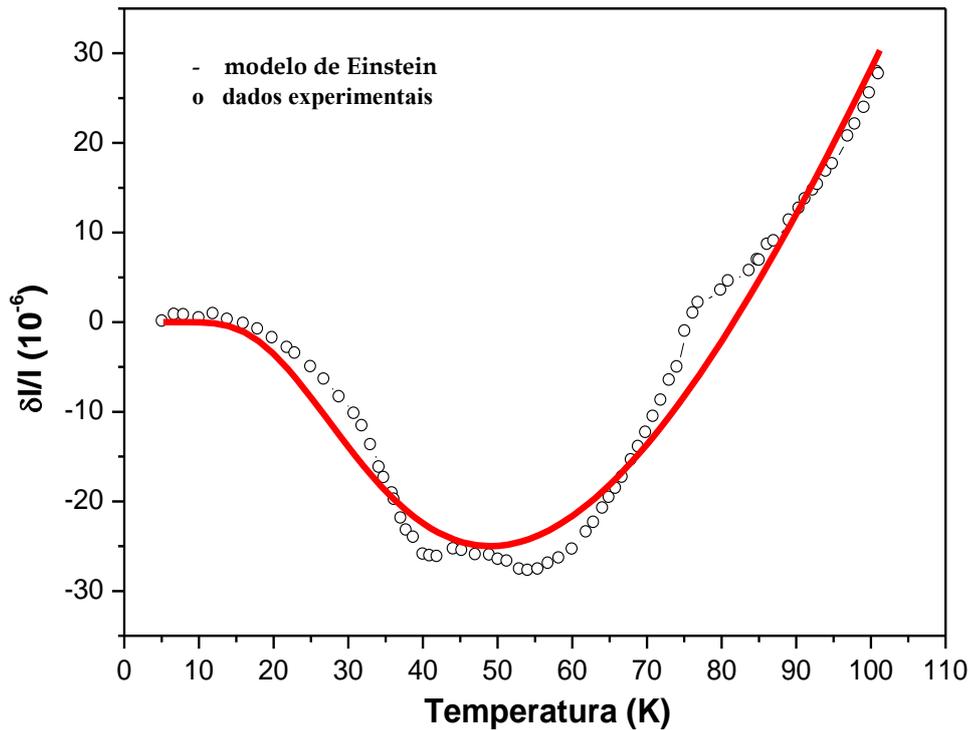
$$\ln \frac{l}{l_0} = \frac{nk_B}{B} \left( \frac{\gamma\theta_E}{e^{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)} - 1} \right), \quad (3.6)$$

Supondo duas frequências características de fônons, a equação (3.6) assume, então, a forma

$$\ln \frac{l}{l_0} = \frac{nk_B}{B} \left( \frac{\gamma_1\theta_1}{e^{\left(\frac{\theta_1}{T}\right)} - 1} + \frac{\gamma_2\theta_2}{e^{\left(\frac{\theta_2}{T}\right)} - 1} \right), \quad (3.7)$$

no modelo de Jorgensen e col.<sup>24</sup>,  $\theta_1 > \theta_2$ ,  $\gamma_1 > 0$  e  $\gamma_2 < 0$ .

A figura 3.8 compara o modelo de Einstein, baseado em duas frequências típicas de fônons, com os resultados experimentais de dilatação térmica relativa da amostra de  $MgB_2$  estudada neste trabalho.



**Figura 3.8:** Dependência com a temperatura da dilatação térmica relativa da amostra de  $MgB_2$  policristalina. A curva sólida representa o modelo de Einstein com duas frequências de fônons, ajustado aos dados medidos experimentalmente.

Do ajuste da equação (3.7) aos dados de dilatação térmica, mostrado na fig. 3.8, obteve-se dois valores de frequências de fônons correspondentes às temperaturas características,  $\theta_1=121 K$  e  $\theta_2=118 K$ , juntamente com dois parâmetros de Grüneisen,  $\gamma_1=2.04$  e  $\gamma_2=-1.99$ , a elas respectivamente associados.

Os valores encontrados neste trabalho para as temperaturas características e os parâmetros de Grüneisen são distintos dos valores obtidos no trabalho de Jorgensen e col.<sup>24</sup> ( $\theta_1=222K$ ,  $\theta_2=69K$ ,  $\gamma_1=1.33$  e  $\gamma_2=-0.304$ ). Embora o ajuste dos nossos experimentos a expressão (3.7) seja relativamente bom, não nos parece possível estabelecer como regra que uma mudança na expansão térmica do  $MgB_2$  para valores negativos seja simplesmente devido a efeitos de fônons de Einstein, como propõe Jorgensen e col.<sup>24</sup>. Assim, como sugerem os resultados da figura 3.7, é essencial que a contribuição eletrônica, tanto para o calor específico quanto para a expansão térmica, sejam consideradas na descrição dos efeitos anarmônicos da rede. Isto não é surpreendente, pois sendo o  $MgB_2$  um supercondutor com temperatura crítica relativamente elevada, a contribuição eletrônica não pode ser simplesmente ignorada.

# Capítulo 4

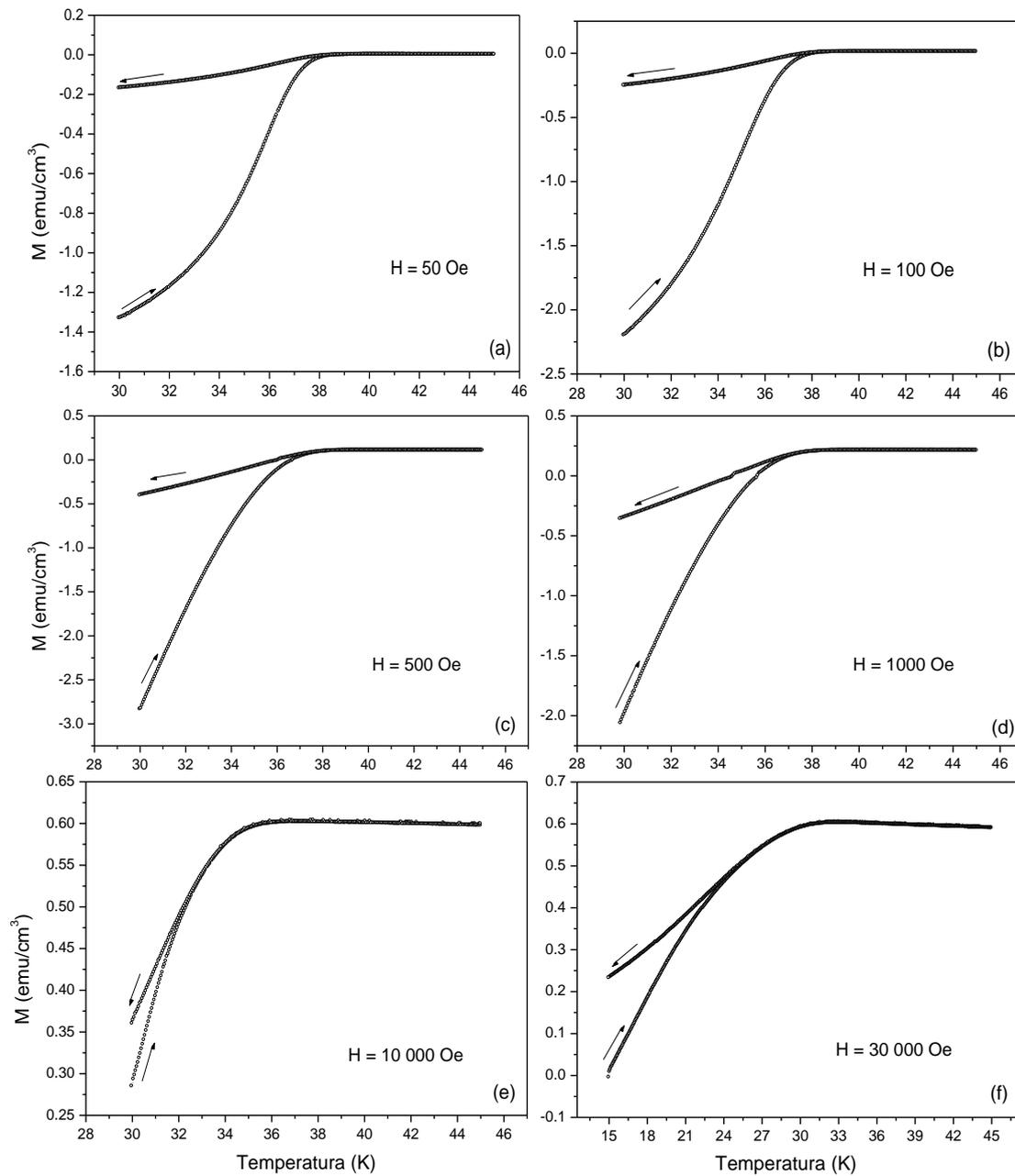
## Linha de Irreversibilidade Magnética e Campo Crítico Superior no Supercondutor $\text{MgB}_2$

No presente capítulo, será feita uma análise da linha de irreversibilidade magnética e do campo crítico superior do composto  $\text{MgB}_2$  determinados experimentalmente a partir de medidas de magnetização DC, segundo os procedimentos ZFC e FC descritos no Capítulo 1.

### *4.1- Magnetização ZFC e FC*

O comportamento magnético da amostra de  $\text{MgB}_2$  foi estudado em função de campos magnéticos aplicados no intervalo entre  $0.05$  e  $30 \text{ kOe}$ . A figura 4.1 mostra algumas das curvas de magnetização ZFC (amostra resfriada em campo nulo) e FC (amostra resfriada na presença de campo magnético) obtidas em diferentes valores de campos. Observa-se que a amostra estudada apresenta uma contribuição diamagnética à susceptibilidade em temperaturas inferiores à temperatura crítica. Este comportamento deve-se ao efeito de blindagem magnética no procedimento ZFC, e ao efeito *Meissner* no procedimento FC. Um termo paramagnético, devido à susceptibilidade de Pauli, também se manifesta claramente. Na presença de altos campos, este termo torna-se quantitativamente mais importante que a contribuição devido à supercondutividade, e a amostra deixa de ser globalmente diamagnética

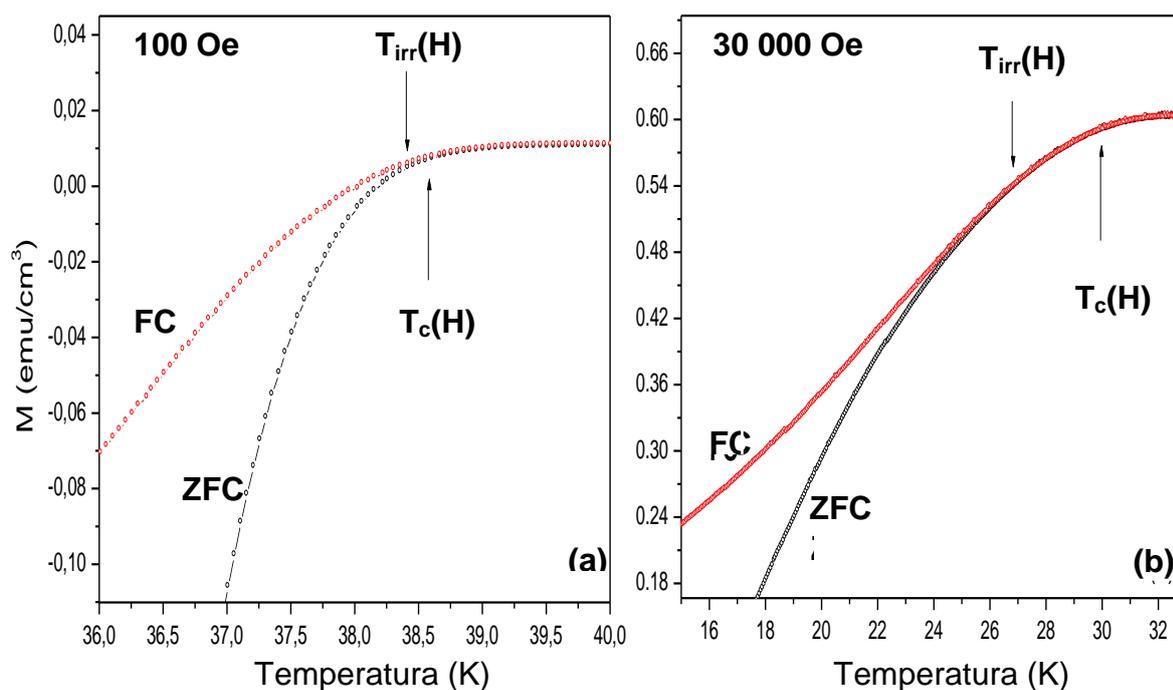
em temperaturas próximas a  $T_c$ . A contribuição diamagnética, no entanto, mantém-se claramente observável até o mais alto campo estudado, conforme mostra a figura 4.1.



**Figura 4.1:** Curvas de magnetização ZFC e FC em função da temperatura obtidas na presença de campos magnéticos (a) $H=50$  Oe, (b) $H=100$  Oe, (c) $H=500$  Oe, (d) $H=1000$  Oe, (e) $H=10\,000$  Oe e (f) $H=30\,000$  Oe. As curvas ZFC( $\rightarrow$ ) e FC( $\leftarrow$ ) são representadas por setas nas figuras, as quais indicam o sentido de variação da temperatura durante as medidas.

Conforme se pode observar na figura 4.1, a magnetização da amostra revela um comportamento não reversível abaixo de certa temperatura, denominada de temperatura de irreversibilidade,  $T_{irr}(H)$ . Esta temperatura denota a separação entre as curvas de magnetização ZFC e FC a partir de um comportamento magnético reversível acima de  $T_{irr}(H)$ . Esta temperatura mostra-se dependente do valor do campo do magnético aplicado.

A figura 4.2 ilustra dois dos resultados mostrados na fig. 4.1, porém numa escala magnificada com a finalidade de mostrar a posição de  $T_{irr}(H)$  e ressaltar a extensão do intervalo reversível entre esta temperatura e  $T_c(H)$ .



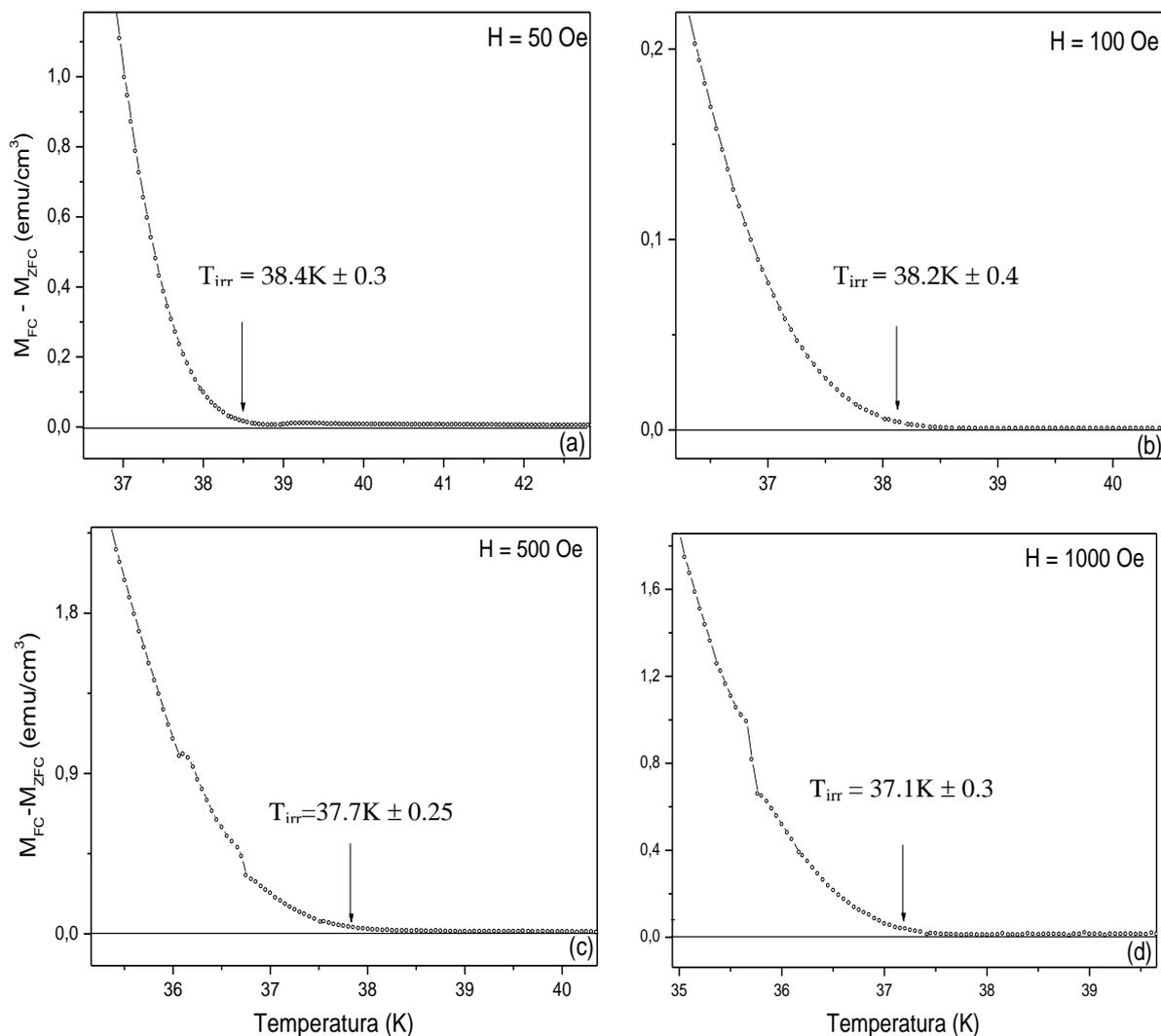
**Figura 4.2:** Curvas de magnetização ZFC e FC obtidas na presença dos campos magnéticos (a)  $H=10$  Oe e (b)  $H=30\,000$  Oe, visualizadas em intervalos de temperaturas magnificados em termos de  $T_{irr}$ . As posições de  $T_{irr}(H)$  e  $T_c(H)$  encontram-se indicadas nas figuras.

Os valores de  $T_c(H)$  indicados na fig. 4.2 são determinados das curvas de magnetização segundo procedimentos que serão discutidos na seção 4.3. Entre  $T_{irr}(H)$  e  $T_c(H)$  os dados

obtidos referem-se à magnetização de equilíbrio (reversível). Abaixo de  $T_{irr}(H)$  as respostas magnéticas ZFC e FC são diferentes devido aos efeitos irreversíveis originados pelo fenômeno de aprisionamento de vórtices, característico de supercondutores do tipo-II desordenados. Comportamentos similares foram obtidos para os demais valores de campo magnético aplicados na amostra.

## ***4.2–Determinação da Linha de Irreversibilidade Magnética***

As temperaturas de irreversibilidade foram determinadas pelo ponto de separação das curvas FC e ZFC, obtido a partir da diferença entre  $M_{FC}(T)$  e  $M_{ZFC}(T)$  para um mesmo valor de campo magnético aplicado. Dessa forma, levando-se adequadamente em conta a imprecisão experimental, o critério utilizado para determinar  $T_{irr}(H)$  consiste em considerar que este ponto é o que primeiro abandona a linha de referência  $M_{FC} - M_{ZFC} = 0$ . A figura 4.3 mostra a determinação desta temperatura, para a amostra aqui estudada, a partir da subtração das curvas de magnetização FC e ZFC como função da temperatura para diferentes valores de campos magnéticos aplicados.



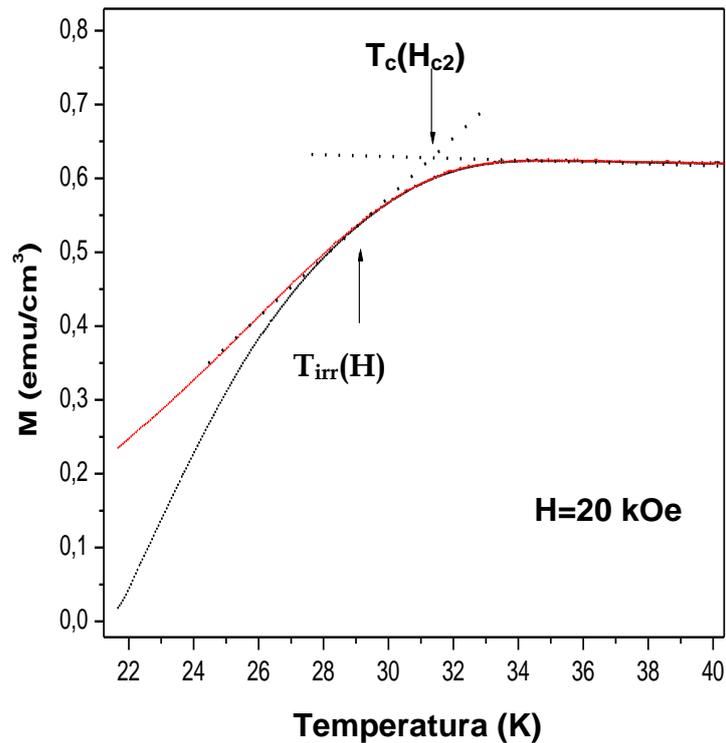
**Figura 4.3:** Diferença entre as magnetizações FC e ZFC usada na determinação das temperaturas de irreversibilidade magnética em campos aplicados de (a) $H=50$  Oe, (b) $H=100$  Oe, (c) $H=500$  Oe e (d) $H=1000$  Oe.

### 4.3–Critério Prático para a Determinação da Linha de Campo Crítico Superior

Efeitos irreversíveis na susceptibilidade magnética de um supercondutor de tipo II resultam, em geral, de efeitos de aprisionamento de vórtices relacionados aos defeitos da estrutura cristalina da amostra. Em princípio, o potencial de aprisionamento para um dado vórtice deveria se anular em  $T_c$ , quando o parâmetro de ordem se anula. Isto significa que a

linha de irreversibilidade deveria se confundir, ou ser muito próxima à linha de campo crítico superior. Isto é, de fato, o que acontece com os supercondutores metálicos de baixa temperatura crítica. Os cupratos de alta temperatura crítica constituem uma exceção notável a este comportamento<sup>58</sup>. Devido às fortes energias de ativação térmica e aos potenciais de aprisionamento relativamente fracos, em geral observam-se largos regimes reversíveis na magnetização destes materiais em temperaturas imediatamente inferiores a  $T_c$ .

Assim, no caso do  $MgB_2$  é importante determinar se não ocorre coincidência entre a linha de irreversibilidade e a linha do campo crítico superior  $T_c(H_{c2})$ . Para quantificar a diferença entre  $T_{irr}(H)$  e  $T_c(H_{c2})$  determina-se a linha das temperaturas críticas através de um critério prático baseado na extrapolação linear da magnetização nas fases normal e supercondutora. O ponto de cruzamento entre as retas obtidas é usado como definição de  $T_c(H_{c2})$ . A figura 4.4 ilustra a aplicação deste critério para o campo  $H = 20 \text{ kOe}$  na magnetização FC.



**Figura 4.4:** Determinação de  $T_c(H_{c2})$  por meio do critério prático baseado na extrapolação linear da magnetização FC nas fases normal e supercondutora da amostra de  $MgB_2$  na presença do campo de  $H=20\text{kOe}$ . O ponto de cruzamento entre as linhas pontilhadas, conforme ilustrado na figura, é usado como definição de  $T_c(H_{c2})$ .

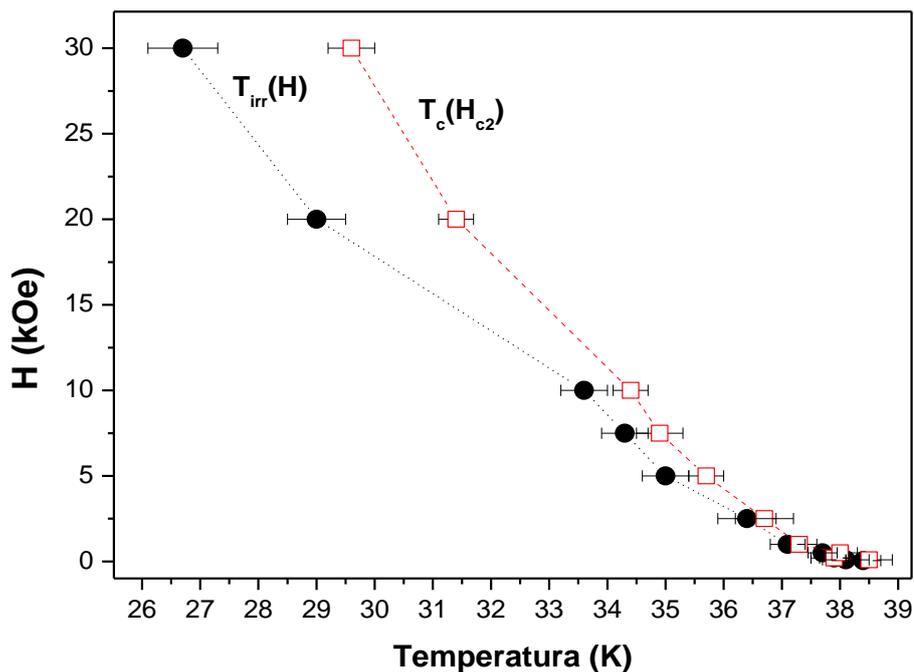
#### 4.4–Interpretação da Linha de Irreversibilidade Magnética

Com os valores de  $T_{irr}(H)$  obtidos supondo o critério representado pela figura 4.3 foi construída a tabela 4.1, onde estão contidas as temperaturas de irreversibilidade magnética e valores para  $T_c(H_{c2})$  estimados segundo o critério prático, descrito na seção anterior.

$H$ (kOe)	$T_{irr}(H)$ (K)	$T_c(H_{c2})$ (K)
<b>0.05</b>	$38.4 \pm 0.3$	$38.6 \pm 0.4$
<b>0.10</b>	$38.2 \pm 0.4$	$38.5 \pm 0.4$
<b>0.20</b>	$37.9 \pm 0.25$	$37.9 \pm 0.4$
<b>0.50</b>	$37.7 \pm 0.25$	$38.0 \pm 0.3$
<b>1.00</b>	$37.1 \pm 0.3$	$37.2 \pm 0.3$
<b>2.50</b>	$36.5 \pm 0.5$	$36.7 \pm 0.5$
<b>5.00</b>	$35.0 \pm 0.4$	$35.7 \pm 0.3$
<b>7.50</b>	$34.3 \pm 0.4$	$34.9 \pm 0.4$
<b>10.0</b>	$33.6 \pm 0.4$	$34.4 \pm 0.3$
<b>20.0</b>	$29.0 \pm 0.5$	$31.4 \pm 0.3$
<b>30.0</b>	$26.7 \pm 0.6$	$29.6 \pm 0.4$

**Tabela 4.1:** Valores das temperaturas de irreversibilidade magnética  $T_{irr}(H)$  e da temperatura crítica  $T_c(H_{c2})$ , ambos em função do campo magnético aplicado para a amostra de  $MgB_2$ .

A partir dos resultados experimentais registrados na tabela 4.1, obteve-se o diagrama  $H-T$  mostrado na figura 4.5, onde está contida a linha de irreversibilidade magnética juntamente com a linha que descreve o comportamento de  $T_c(H_{c2})$ .



**Figura 4.5:** Resultados experimentais para a linha de irreversibilidade magnética  $T_{irr}(H)$  e  $T_c(H_{c2})$  para a amostra de  $MgB_2$  estudada. A linha pontilhada para ambas as curvas é um guia para os olhos.

#### 4.4.1-Principais Modelos Propostos para Descrever a Linha de Irreversibilidade Magnética no $MgB_2$

O supercondutor  $MgB_2$  é um sistema com menor anisotropia e com temperatura de transição relativamente baixa quando comparado aos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica. Estes fatos indicam que a influência da desordem dinâmica (flutuações e desordem induzida termicamente) no sistema de vórtices tende a ser reduzida. De fato, os resultados apresentados nas figuras 4.1, 4.2 e 4.5 mostram que os regimes reversíveis na magnetização, embora sejam significativos, são mais estreitos que nos cupratos. Por outro lado, o caráter granular da amostra investigada neste trabalho e outros defeitos microscópicos, como precipitados de fases espúrias, favorecem a desordem estática. Assim sendo, é de se supor que a fase mista de baixa temperatura seja do tipo vidro-de-vórtices. Neste contexto, a

linha de irreversibilidade tem sido interpretada como uma linha de transição de fases, na qual a rede desordenada de vórtices sofre uma fusão e se transforma em um líquido de vórtices, cujas propriedades magnéticas são totalmente reversíveis<sup>50,51</sup>. Esta fase caracteriza-se pela presença de desordem e frustração. Na região de altas temperaturas, acima da linha de fusão, as flutuações térmicas dominam e os efeitos de aprisionamento (*pinning*) são inoperantes. A rede passa a mostrar um caráter dinâmico, onde o estado resistivo é restaurado. A fase líquido de vórtices é limitada superiormente pelo campo crítico  $H_{c2}$ .

O critério de Lindemann<sup>59</sup> estabelece que a rede de vórtices torna-se instável quando a amplitude quadrática média das flutuações térmicas aumenta além de uma certa fração da constante da rede. Em temperaturas elevadas, se as constantes elásticas da rede forem pequenas, as flutuações térmicas provocam deslocamentos das linhas de fluxo de grande amplitude, causando a perda de correlação entre os vórtices.

Em amostras com alto grau de desordem, a linha de fusão que separa o estado líquido de vórtices do estado desordenado, vidro de vórtices, praticamente coincide com a linha de irreversibilidade. Assim, teorias baseadas no critério de Lindemann para a fusão da rede de vórtices prevêem que a linha crítica que delimita a fronteira entre as fases rede de vórtices e líquido de vórtices no limite de baixos campos é descrita pela relação<sup>60</sup>:

$$H^{1/2} \approx |1 - t| \quad (4.1)$$

onde  $t = TT_{irr}(0)$  é a temperatura reduzida.

Outra situação que tem sido discutida na literatura sobre os cupratos de alta temperatura crítica, e que também pode ser relevante para o MgB<sub>2</sub>, é a possibilidade de que a linha de fusão vidro-de-vórtices (linha de irreversibilidade) possa ser descrita em termos de flutuações genuinamente críticas e descritas pelo modelo 3D-XY<sup>61</sup>. Neste caso,

$$H^{1/2\nu_0} \approx |1 - t| \quad (4.2)$$

onde  $\nu_0 = 2/3$  é o expoente do comprimento de correlação para o modelo 3D-XY.

Outra descrição proposta para a linha de irreversibilidade é baseada no modelo de vidro-supercondutor, que é o limite granular da teoria de vidro-de-vórtices. Este modelo pode ser relevante para nossa amostra de MgB<sub>2</sub>, que apresenta características granulares. O modelo de vidro-supercondutor foi originalmente proposto por Ebner e Stroud<sup>62</sup> e prevê a ocorrência de frustração relacionada às ligações fracas entre grãos, que podem estar acoplados por junções do tipo Josephson (supercondutor-isolante-supercondutor) ou por efeito de proximidade (supercondutor-normal-supercondutor). O modelo é descrito por um Hamiltoniano do tipo 3D-XY, na forma:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} \cos(\theta_i - \theta_j - A_{ij}) \quad (4.3)$$

onde  $J_{ij}$  é a energia de acoplamento entre grãos, e  $\theta_i$  e  $\theta_j$  são as fases do parâmetro de ordem nos grãos  $i$  e  $j$ , respectivamente. A frustração é introduzida pelo fator de fase

$$A_{ij} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_i^j \vec{A} \cdot d\vec{l},$$

onde  $\vec{A}$  é o potencial vetor e a integral de linha é avaliada do centro do

grão  $i$  ao centro do grão  $j$ . Como  $A_{ij}$  varia aleatoriamente, num anel fechado de grãos não é possível encontrar uma configuração de fases que minimize simultaneamente as energias de acoplamento entre todos os pares de grãos. Assim sendo, ocorre frustração induzida pelo campo magnético. Como consequência, o estado fundamental desse tipo de sistema é constituído por um conjunto altamente degenerado de configurações não equivalentes, mas com aproximadamente a mesma energia. Situação análoga é verificada nos sistemas magnéticos do tipo vidros-de-spin<sup>62</sup>. Assim, segundo este modelo, a linha de irreversibilidade denotaria uma fronteira na qual o sistema passa a mostrar uma quebra de ergodicidade, dominada por desordem e frustração, como nos vidros-de-spin.

No caso em que os spins são do tipo *Ising*, a linha de irreversibilidade é descrita pela função de Almeida-Thouless<sup>63</sup>

$$H^{2/3} \approx |1 - t| \quad (4.4)$$

Aplicada aos supercondutores, esta interpretação equivale a supor que as fases do parâmetro de ordem  $\theta_i$  podem assumir apenas dois valores ( $0$  e  $\pi$ , por exemplo).

No caso em que os spins são do tipo XY ou Heisenberg (duas ou três componentes), a linha de irreversibilidade deve ter curvatura invertida, conforme a previsão de Gabay-Toulouse<sup>64</sup>:

$$H^2 \approx |1 - t| \quad (4.5)$$

Um cenário totalmente distinto para descrever a linha de irreversibilidade supõe que a dinâmica de vórtices é resultado de um movimento de deriva termicamente ativado (*TAFF: Thermal Activated Flux Flow*)<sup>65</sup>. De acordo com este modelo, a linha  $T_{irr}(H)$  seria essencialmente uma linha de *depinning* no plano  $H$ - $T$ , acima da qual os vórtices estariam livres dos centros de aprisionamento. Em filmes finos e também em amostras granulares de MgB<sub>2</sub>, encontrou-se que a linha de irreversibilidade se desloca para temperaturas mais altas quando se introduz centros de *pinning* por processos de irradiação com prótons<sup>66</sup> e com a adição de nanopartículas<sup>67,68</sup>. Este fato pode evidenciar que a linha de irreversibilidade é função de forças de aprisionamento clássicas e não representa uma transição de fase.

Um dos modelos baseado no cenário de *depinning* foi proposto em alternativa à idéia de vidro-supercondutor e se baseia na ocorrência de efeitos gigantes de deriva de fluxo<sup>69</sup>. O modelo supõe que o potencial de aprisionamento é tipicamente uma ordem de magnitude menor do que se obtém experimentalmente em supercondutores convencionais do tipo II, o que tende a promover fortes efeitos de ativação térmica. A dependência prevista para a temperatura de *depinning* é do tipo Almeida-Thouless, tal como na equação (4.4).

Nesta mesma linha, idéias mais elaboradas foram desenvolvidas por T. Matsushita<sup>70</sup>, que aplicou uma teoria elástica à rede de vórtices e estudou seu comportamento frente à desordem térmica na presença de potenciais de aprisionamento supostos fracos ou fortes. No limite fraco, a linha de *depinning* (linha de irreversibilidade) ocorre bem abaixo da linha de fusão da rede de vórtices. No caso em que o campo de irreversibilidade é suficientemente menor que  $H_{c2}$ , a dependência em temperatura da linha de irreversibilidade é do tipo

$$H^{1/n} \approx \left| 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right| \quad (4.6)$$

onde

$$n = \frac{2m}{3 - 2\gamma} \quad (4.7)$$

sendo os índices  $\gamma$  e  $m$  relacionados à dependência da corrente crítica com o campo magnético aplicado e com  $H_{c2}$ , respectivamente. Ou seja, no limite em que  $H \ll H_{c2}$ ,

$$J_c \sim \frac{H_{c2}^m}{H^{1-\gamma}} \quad (4.8)$$

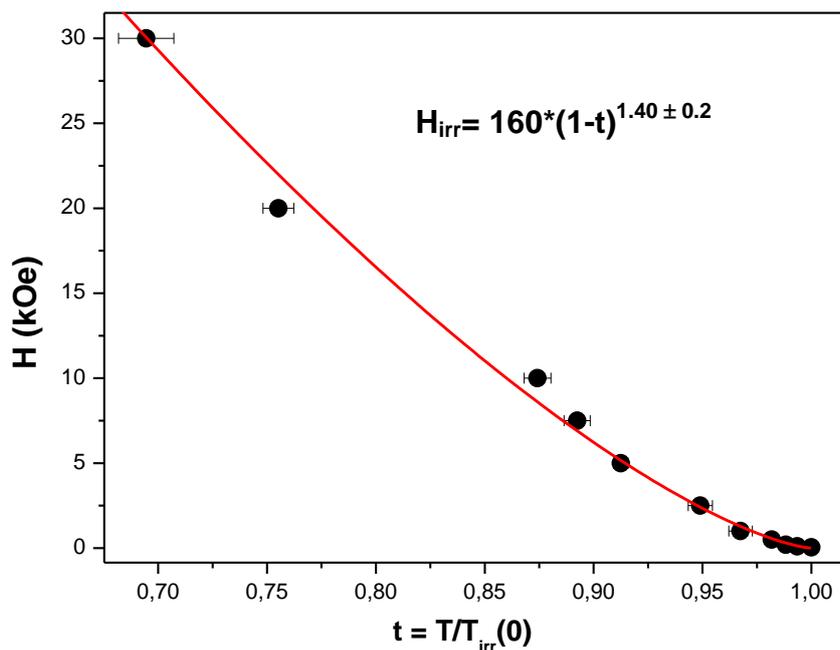
No caso simples, representado pelo modelo de Bean,  $\gamma = 1$ , pois  $J_c$  não depende de  $H$ <sup>71</sup>. Outro caso simples é representado pelo modelo de Kim, onde  $\gamma = 0$ <sup>72</sup>. Usando argumentos simples, baseados em leis de escala para o potencial de aprisionamento, supõe-se que  $m=2$ <sup>73</sup>. Assim,  $n$  poderia variar entre  $n = 4/3$  e  $4$ . No entanto estas hipóteses não são restritivas e, dependendo do potencial de aprisionamento, que é uma característica extrínseca de amostra, valores para  $n$  fora desta faixa não são à priori incompatíveis com efeitos de ativação térmica.

#### 4.4.2 - Resultados Experimentais para a Linha de Irreversibilidade

Na figura 4.6 é mostrado um ajuste de nossos pontos experimentais (que estão listados na tabela 4.1) para as temperaturas de irreversibilidade. O ajuste para a linha de irreversibilidade é feito genericamente com a equação<sup>58</sup>

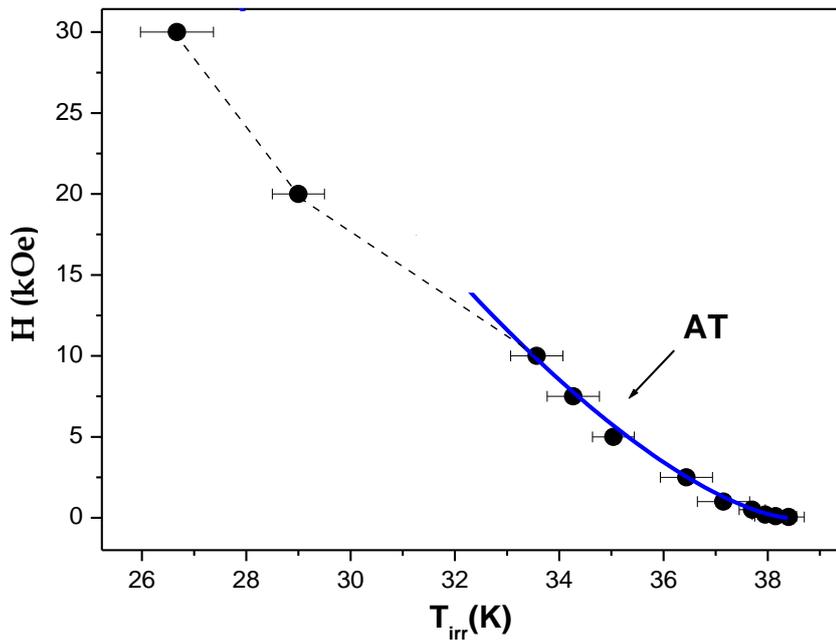
$$H = H_0 \left| 1 - \left( \frac{T_{irr}(H)}{T_{irr}(0)} \right) \right|^\alpha \quad (4.9)$$

Assim, o melhor ajuste tomando todos os pontos, conforme mostra a fig. 4.6, corresponde a  $\alpha = 1.40 \pm 0.2$  e  $H(0) = 160 \text{ kOe}$ . O expoente  $\alpha$  caracteriza um comportamento próximo ao verificado na função de Almeida-Thouless, dada pela eq. (4.4) e observada em sistemas de vidros-de-spin. O valor obtido para  $\alpha$  também não é incompatível com aquele previsto pelo modelo de vidro-de-vórtices mais geral<sup>61</sup>, segundo o qual  $\alpha = 4/3$ . Observa-se, contudo, que entre  $H = 10 \text{ kOe}$  e  $H = 20 \text{ kOe}$ , a linha de irreversibilidade experimental sofre uma mudança de curvatura, de modo que as temperaturas de irreversibilidades correspondentes a estes campos não se ajustam bem à curva calculada. Não se pode excluir que tal mudança de curvatura seja devido a erro experimental, pois apenas dois pontos se afastam significativamente do ajuste com a equação (4.9). Porém, deve-se notar que outros trabalhos reportam linhas de irreversibilidades que mostram comportamentos similares<sup>74</sup>.



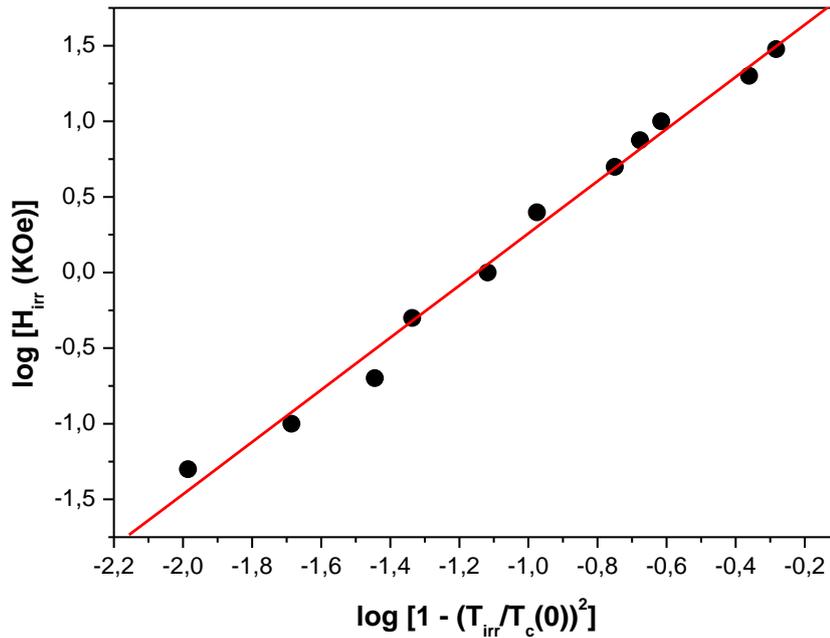
**Figura 4.6:** Ajuste da linha de irreversibilidade magnética para a amostra  $MgB_2$ .

Restringindo o ajuste da equação (4.9) à linha de irreversibilidade para campos inferiores a  $10\text{ kOe}$ , tal como mostra a fig. 4.7, o expoente obtido é  $\alpha = 1.5 \pm 0.15$  (o que caracteriza um comportamento do tipo AT). Dessa forma, é possível acenar com a possibilidade de que quando os valores de campos magnéticos aproximam-se de  $10\text{ kOe}$ , ocorre um *crossover* para um comportamento do tipo Gabay-Toulouse (GT), o qual é observado em cupratos supercondutores de alta temperatura crítica<sup>75</sup>. O ajuste do tipo GT poderia permanecer válido até campos magnéticos de aproximadamente  $20\text{ kOe}$ . Contudo, devido à insuficiência de pontos experimentais na curva não é possível determinar com exatidão um comportamento em  $H^2$ . Porém, pode-se perceber na fig. 4.7 que em campos acima de  $20\text{ kOe}$  a linha de irreversibilidade aparenta novamente inverter sua curvatura, desviando fortemente do comportamento GT e sugerindo a ocorrência de um *crossover* para um comportamento caracterizado por outra fenomenologia.



**Figura 4.7:** Resultados experimentais para a linha de irreversibilidade na amostra  $MgB_2$ . Em baixos campos magnéticos (até 10 kOe) a linha de irreversibilidade é descrita por um comportamento do tipo Almeida-Thouless (AT), ao passo que um comportamento do tipo Gabay-Toulouse (GT) poderia descrever a inflexão observada no intervalo  $10 \text{ kOe} < H < 20 \text{ kOe}$ .

Outra explicação que pode esclarecer a origem da linha de irreversibilidade neste trabalho é interpretá-la como uma linha de *depinning*. Assim, o comportamento do tipo Almeida-Thouless encontrado nas figuras 4.6 e 4.7, seria devido ao *depinning* termicamente ativado dos fluxóides<sup>69</sup>. Este fenômeno ocorre quando a energia de ativação térmica é suficiente para suavizar o potencial de aprisionamento dos fluxóides, permitindo que estes vençam as barreiras de aprisionamento e se movimentem quando sujeitos a uma força motriz. Seguindo esta hipótese, para extrair a dependência de  $H_{irr}$  com a temperatura segundo o modelo proposto por Matsushita<sup>70</sup>, representam-se os dados da tabela 4.1 em uma dupla escala logarítmica de campo magnético e de temperatura reduzida, conforme a eq. (4.6). Os resultados são mostrados na figura 4.8.



**Figura 4.8:** Representação em curva log-log de  $H_{irr}$  vs  $[1 - (T_{irr}/T_c(0))^2]$ . A linha sólida representa uma lei de potência com expoente  $n=1.72$ .

No ajuste linear da fig. 4.8 obteve-se a inclinação da reta,  $n=1.72 \pm 0.05$ , que corresponde ao expoente nas expressões (4.6) e (4.7). Supondo que  $m=2$  na expressão (4.7), o valor encontrado para  $n$  implica que  $\gamma \approx 0.33$ , que corresponde a um comportamento próximo ao previsto teoricamente pelo modelo de Kim <sup>72</sup>.

O ajuste da linha de irreversibilidade do MgB<sub>2</sub> no modelo de Matsushita, representado na figura 4.8, é bastante bom em todo o intervalo de campos estudado. O valor encontrado para o expoente  $n$  é fisicamente aceitável e está na ordem dos valores reportados em outros trabalhos. Assim, é razoável supor que a linha de irreversibilidade na amostra estudada seja explicável por um modelo simples de *depinning*. Porém, não é possível descartar, apenas com base nos resultados experimentais obtidos, a hipótese de transição do tipo vidro-de-vórtices. De forma geral, as duas linhas de interpretação têm sido propostas na literatura para descrever a linha de irreversibilidade no composto MgB<sub>2</sub>. A interpretação baseada na hipótese de fusão

da rede de vórtices é feita, por exemplo, no trabalho de Wen e col.<sup>51</sup>. Nesta mesma linha, Kim e col.<sup>76</sup> analisaram seus dados através da teoria de vidro de vórtices, proposta por Fisher<sup>61</sup>. Neste contexto, a fase vidro de vórtices é proposta como origem para a alta corrente crítica em filmes finos de MgB<sub>2</sub>.

A segunda descrição para a linha de irreversibilidade se baseia nos modelos de *depinning*. Contudo, o papel do *flux flow* termicamente ativado (TAFF) no MgB<sub>2</sub> parece ser fortemente reduzido quando comparado ao caso dos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica. O alargamento da fase vidro-vórtice somado a alta corrente crítica encontrada em filmes finos sugere que o *pinning* é forte no MgB<sub>2</sub>. Isto limita a aplicabilidade dos modelos baseados em TAFF. Hucho e col.<sup>49</sup> interpretaram a linha  $T_{irr}(H)$  como uma linha de *depinning*, através do modelo de Matsushita<sup>70</sup>. Entretanto, foram observadas inconsistências entre resultados em filmes finos orientados e experimentos em amostras sinterizadas, levando os autores a concluir que há incertezas na aplicação deste modelo na descrição do comportamento magnético irreversível do MgB<sub>2</sub>.

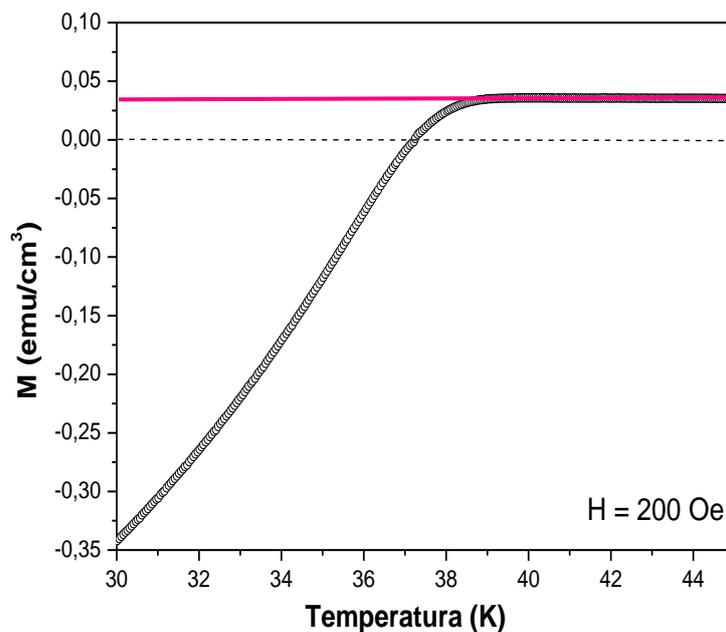
Através de nossos resultados não é possível afirmar definitivamente que a linha  $T_{irr}(H)$  corresponde a uma linha de *depinning* ou se representa uma linha de fusão da rede de vórtices. Contudo, observamos que os resultados mostrados nas figuras 4.6, 4.7 e 4.8 estão, do ponto de vista experimental, em pleno acordo com os trabalhos até agora reportados na literatura<sup>49,51,76</sup>.

### 4.5–Efeito de Flutuações Térmicas na Magnetização abaixo de $T_c$

O sinal magnético total medido nas proximidades de  $T_c$  em uma amostra supercondutora de MgB<sub>2</sub> corresponde à superposição de duas contribuições, ou seja,

$$M_{total} = M_{para} + M_{diam} \quad , \quad (4.10)$$

onde  $M_{para}$  é uma contribuição paramagnética, que descreve o comportamento magnético da fase normal, enquanto que  $M_{diam}$  é a contribuição diamagnética à magnetização. Um exemplo representativo da contribuição paramagnética acima de  $T_c$  pode ser observado na medida de magnetização FC mostrada na figura 4.10.



**Figura 4.10:** Comportamento paramagnético da magnetização do MgB<sub>2</sub> na fase normal, medido na presença do campo magnético de 200 Oe.

Como o sinal paramagnético é aproximadamente independente da temperatura num intervalo de alguns graus logo acima da transição, admite-se que ele também permaneça constante no intervalo de temperaturas imediatamente inferior a  $T_c$ . Assim, a contribuição

diamagnética é obtida pela subtração do sinal paramagnético constante da magnetização medida,

$$\Delta M = M_{diam} = M_{total} - M_{para} \quad (4.11)$$

A análise da contribuição das flutuações termodinâmicas à magnetização abaixo de  $T_c$  é feita supondo-se que a resposta diamagnética tende a zero de acordo com uma lei de potência, ou seja

$$\Delta M = M(0)|\varepsilon|^\beta \quad (4.12)$$

onde  $M(0)$  é uma amplitude constante,  $\varepsilon$  é a temperatura reduzida dada por  $\varepsilon \equiv \frac{T - T_c(H)}{T_c(H)}$  e

$\beta$  é o expoente crítico. É importante notar que a descrição representada pela equação (4.7) admite que  $T_c$  varie com o campo, mantendo a criticalidade da linha  $H_{c2}(T)$ .

O expoente  $\beta$  e a temperatura crítica,  $T_c(H)$ , podem ser extraídos dos dados experimentais sem o uso de procedimentos de ajuste com parâmetros variáveis. Para tanto, determina-se numericamente a derivada logarítmica de  $\Delta M$  em relação à temperatura, a qual se define como

$$Q_M \equiv -\frac{d}{dT} \ln(\Delta M) = -\frac{1}{\Delta M} \frac{d(\Delta M)}{dT} \quad (4.13)$$

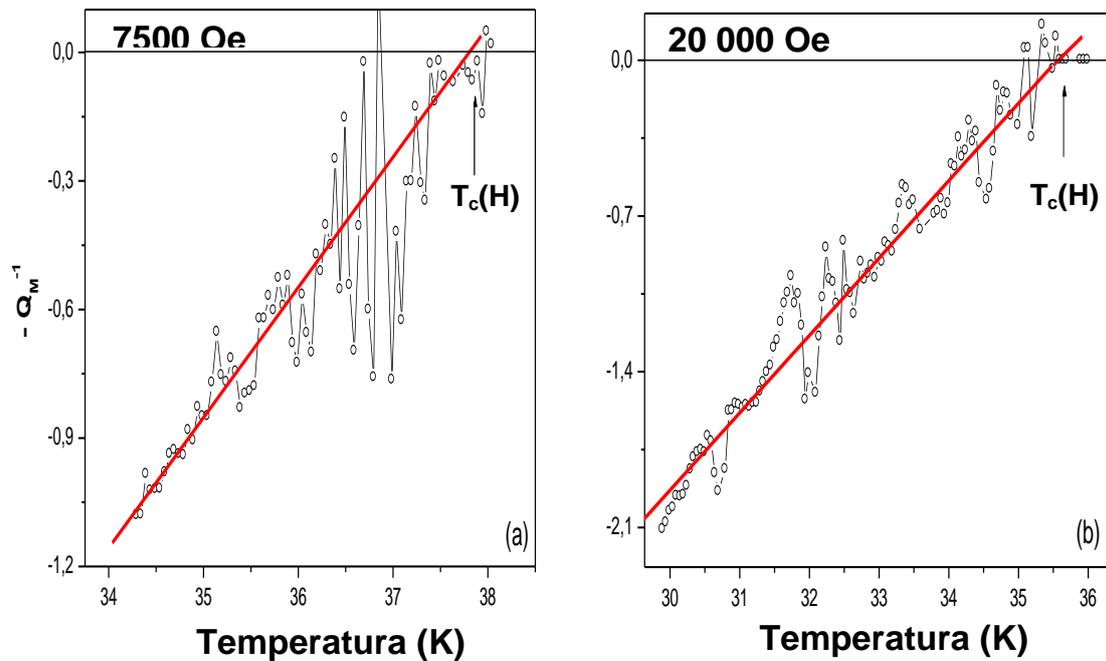
Usando a equação (4.12) é possível mostrar que,

$$-\frac{1}{Q_M} = \frac{1}{\beta} (T - T_c(H)) \quad (4.14)$$

Assim, a identificação de um comportamento linear num gráfico de  $-Q_M^{-1}$  em função de  $T$  permite a obtenção da temperatura crítica,  $T_c(H)$ , juntamente com o expoente crítico  $\beta$ . A inclinação da reta fornece o inverso do expoente, enquanto que através da intersecção desta com o eixo das temperaturas obtém-se o valor de  $T_c$ . A determinação de  $T_c$  para cada campo aplicado permite a obtenção da curva de  $H_{c2}(T)$ .

### 4.5.1 – Resultados e Discussões

Na figura 4.11 são mostradas, de forma ilustrativa, duas curvas do inverso da derivada logarítmica,  $-Q_M^{-1}$ , (equação (4.14)) em função da temperatura para os campos de 7500 Oe e 20 000 Oe. Através destes resultados, embora a dispersão experimental pode-se perceber claramente a presença de regimes em leis de potência na magnetização abaixo de  $T_c$ , os quais estão identificados por linhas retas. Estes regimes podem ser interpretados como resultantes de flutuações termodinâmicas, pois são observados na região em que a magnetização é reversível, ou seja, se comporta como uma propriedade de equilíbrio.



**Figura 4.11:** Curvas do inverso da derivada logarítmica de magnetização,  $-Q_M^{-1}$ , em função da temperatura para campos magnéticos de (a)  $H=7500$  Oe e (b)  $H=20\ 000$  Oe. As setas indicam a temperatura crítica extrapolada,  $T_c(H)$ .

A tabela 4.2 fornece as amplitudes  $M(0)$ , as temperaturas críticas,  $T_c(H)$  e os intervalos de temperatura em que os regimes críticos são definidos juntamente com os valores obtidos para os expoentes críticos  $\beta$ .

$H$ (kOe)	$M(0)$ (u.a.)	$T_c$ (K)	$\Delta T$ (K)	$\beta$
<b>0.10</b>	0.024	$39.7 \pm 0.2$	38.8-39.54	$2.7 \pm 0.2$
<b>0.20</b>	0.036	$39.6 \pm 0.3$	38.59-39.54	$2.6 \pm 0.1$
<b>0.50</b>	0.118	$39.6 \pm 0.25$	38.0-39.14	$2.9 \pm 0.2$
<b>2.50</b>	0.428	$38.9 \pm 0.3$	36.6-38.3	$3.0 \pm 0.2$
<b>5.00</b>	0.538	$38.1 \pm 0.2$	35.89-37.84	$3.3 \pm 0.5$
<b>7.50</b>	0.603	$37.8 \pm 0.4$	35.0-37.0	$3.7 \pm 0.4$
<b>10.0</b>	0.607	$37.5 \pm 0.3$	34.2-36.84	$3.5 \pm 0.4$
<b>20.0</b>	0.617	$35.5 \pm 0.25$	30.0-35.0	$2.9 \pm 0.1$
<b>30.0</b>	0.627	$33.5 \pm 0.3$	27.0-33.0	$2.3 \pm 0.1$
<b>Média</b>				<b><math>2.98 \pm 0.3</math></b>

**Tabela 4.2:** Valores obtidos para as amplitudes da magnetização,  $M(0)$ , as temperaturas críticas,  $T_c(H)$ , os intervalos de temperatura em que os regimes em lei de potência são definidos,  $\Delta T$ , e os expoentes críticos,  $\beta$ .

No limite de campos aplicados elevados, ou altas temperaturas ( $H \lesssim H_{c2}$ ), a magnetização de equilíbrio de um supercondutor do tipo II é dada por <sup>60</sup>

$$M = \frac{H_{c2}(T) - H}{\delta(1 - 2k^2)} \quad (4.15)$$

onde  $\delta$  é um fator numérico dependente da geometria da rede de vórtices e  $k$  é o parâmetro de Ginzburg-Landau. O MgB<sub>2</sub> é um supercondutor fortemente do tipo II, onde  $k \approx 26$ . Assim, a expressão (4.15) pode ser aproximada por

$$M = -\frac{[H_{c2}(T) - H]}{2\delta} \cdot \left(\frac{\xi}{\lambda}\right)^2 \quad (4.16)$$

onde  $\xi$  é o comprimento de coerência e  $\lambda$  é o comprimento de penetração de London.

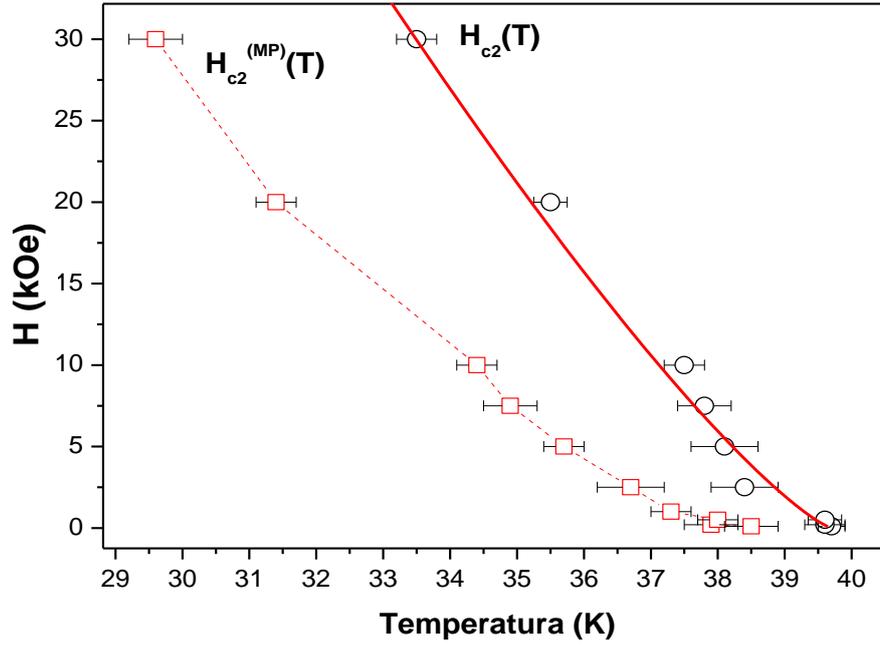
Nas proximidades de  $T_c$ ,  $H_{c2} \sim 1/\xi^2$ . Portanto, segundo a teoria de Ginzburg-Landau na aproximação Gaussiana<sup>77</sup>, espera-se que  $M \sim -|T - T_c|$ , pois  $\xi$  e  $\lambda$  divergem como  $|T - T_c|^{-1/2}$ . De fato, este é o comportamento da magnetização que está implícito no critério prático utilizado na determinação de  $H_{c2}(T)$  (ver seção 4.3). Porém, a magnetização comporta-se linearmente com a temperatura em região relativamente afastada de  $T_c$ . Na região reversível próxima à transição, onde as flutuações são correlacionadas e os efeitos de desordem se tornam importantes, pode-se supor que  $\xi \sim |T - T_c|^{-\nu}$  e  $\lambda \sim |T - T_c|^{-\mu}$ , onde os expoentes positivos  $\nu$  e  $\mu$  não são necessariamente iguais. Nesta situação, a magnetização nas vizinhanças de  $T_c$  passa a ser controlada pela divergência do comprimento de penetração, ou seja

$$M \sim -|T - T_c|^{2\mu} \quad (4.17)$$

O valor experimentalmente encontrado para  $\beta = 2\mu$ , conforme mostrado na tabela 4.2, implica que  $\mu \approx 3/2$ . Este é um valor particularmente elevado, que indica que os efeitos de desordem são fortes e relevantes para descrever o comportamento crítico da amostra estudada.

## 4.6 – Campo Crítico Superior

A análise delineada na seção anterior considera que a transição supercondutora se dá segundo uma linha crítica  $T_c(H)$ . Esta suposição fornece um critério para a obtenção da linha  $H_{c2}(T)$  que é fisicamente mais justificável que o método prático delineado na seção 4.3. Coletando os valores listados na tabela 4.2, a figura 4.12 mostra a linha  $H_{c2}(T)$  no regime de baixos campos e altas temperaturas para nossa amostra de MgB<sub>2</sub>. Para comparação, em tracejado está indicada a linha obtida pelo critério prático da seção 4.3, que representa uma aproximação de campo médio ao campo crítico superior.



**Figura 4.12:** As linhas  $H_{c2}^{(MP)}(T)$  e  $H_{c2}(T)$  representam os valores de campo crítico superior calculados a partir de um ajuste linear à curva de magnetização FC e por meio da análise do regime de flutuações críticas na magnetização, respectivamente.

A função que ajusta os pontos de  $H_{c2}(T)$  na forma da curva ilustrada na figura 4.12 é dada por:

$$H_{c2}(T) = H_{c2}(0) \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^\alpha, \quad (4.18)$$

sendo  $H_{c2}(0)$  e  $\alpha$  parâmetros de ajuste. Os coeficientes determinados pelo ajuste da eq. (4.18) aos nossos dados são  $H_{c2}(0) = 305 \text{ kOe}$  e  $\alpha = 1.25 \pm 0.5$ . Os resultados aqui obtidos estão em total acordo com os dados reportados em outras publicações<sup>78</sup>. A peculiaridade na curva de  $H_{c2}(T)$  é sua pronunciada curvatura positiva em temperaturas próximas a  $T_c$ , tal como mostrado na fig. 4.12. Este comportamento é similar ao observado em borocarbeto não-magnéticos do tipo  $RNi_2B_2C$  ( $R=Y, Lu$ ), onde foi explicado levando em conta a dispersão

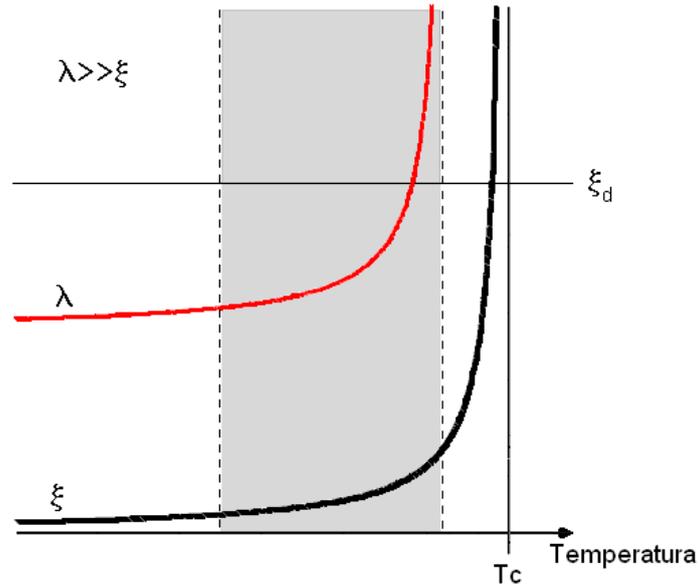
da velocidade de Fermi usando um modelo efetivo de 2-bandas para supercondutores no limite limpo<sup>79</sup>.

Por outro lado, admitindo-se que a descrição de  $H_{c2}(T)$  pela equação (4.18) reflete um comportamento crítico, nota-se que, sendo  $H_{c2}(T) \sim 1/\xi^2$ , obtém-se

$$H_{c2}(T) \sim |T - T_c|^{2\nu} \quad (4.19)$$

O expoente  $\alpha = 1.25 \pm 0.5$  experimentalmente obtido indica que  $\nu \approx 0.63$ . Este valor é consistente com a previsão do modelo 3D-XY ( $\nu = 2/3$ ), o qual descreve a termodinâmica crítica de transição supercondutora<sup>80,81</sup>. Este resultado indica que a criticalidade da transição no MgB<sub>2</sub> é robusta mesmo frente a campos magnéticos de  $3T$ . Nota-se, contudo, que o modelo 3D-XY também prediz que  $\mu \approx 1/3$ <sup>80</sup> no caso ordenado. O valor experimentalmente encontrado,  $\mu \approx 3/2$ , somente pode ser entendido se admitirmos que a desordem afeta a criticalidade do comprimento de penetração,  $\lambda(T)$ , mas não a do comprimento de coerência,  $\xi(T)$ . Embora exija confirmação, esta hipótese parece plausível num sistema granular onde  $\lambda \gg \xi$ . Nas vizinhanças da transição  $\lambda(T)$  adquire dimensões comparáveis ao comprimento de correlação da estrutura de desordem (o tamanho de grão, por exemplo). Neste caso, num certo intervalo de temperatura, espera-se que a desordem seja relevante na descrição do comportamento crítico de  $\lambda(T)$ , enquanto que a divergência em  $\xi(T)$  permanece a mesma do caso ordenado.

Na região hachurada da figura 4.13 está representado esquematicamente o intervalo crítico em que o comprimento de penetração  $\lambda(T)$  é comparável ao comprimento de correlação da estrutura de desordem ( $\xi_d \approx$  tamanho de grão), porém o comprimento de coerência  $\xi(T)$  permanece muito menor que  $\xi_d$ . Neste caso espera-se que o expoente crítico para  $\lambda$  seja afetado pela desordem enquanto  $\xi(T)$  mantém o comportamento típico do caso ordenado.



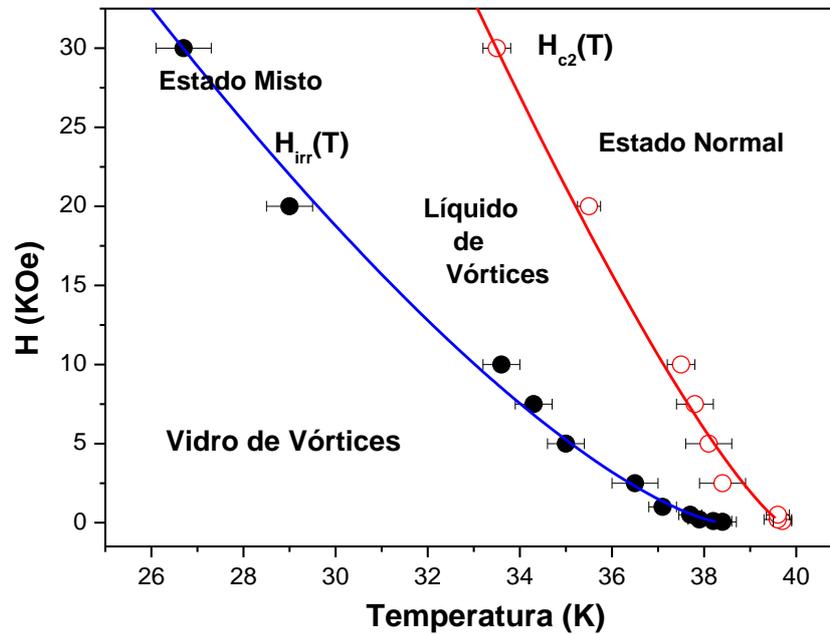
**Figura 4.13:** Intervalo crítico em que o comprimento de penetração  $\lambda(T)$  é comparável ao comprimento de correlação da estrutura de desordem. O comprimento de coerência  $\xi(T)$  permanece muito menor que  $\xi_d$ .

## 4.7 – Diagrama de Fase

Representando as temperaturas  $T_{irr}(H)$  e  $T_c(H_{c2})$  num diagrama  $H$ - $T$ , obtém-se a figura 4.14. A linha mais baixa refere-se à linha  $T_{irr}(H)$ , que é identificada como a linha de separação entre as fases vidro de vórtices e líquido de vórtices. Logo acima desta curva, encontra-se a linha  $H_{c2}(T)$  referente aos valores de campo crítico superior calculados através da análise de efeitos do regime crítico de flutuações na magnetização. A linha  $H_{c2}(T)$  separa o estado normal do estado supercondutor líquido de vórtices. Estes resultados sugerem que no regime de campos estudados, a linha  $H_{c2}(T)$  mantém-se como uma fronteira crítica no regime de altas temperaturas e de baixos campos.

Com os resultados obtidos neste trabalho não é possível afirmar qual o mecanismo que origina a linha  $T_{irr}(H)$ . As análises feitas na seção 4.4.2 mostraram que a linha  $T_{irr}(H)$  poderia representar uma linha de fusão que tem seu aparecimento devido à formação de estruturas magnéticas frustradas formadas por anéis de grãos acoplados<sup>61</sup>. Por outro lado, a dependência

de  $H_{irr}(T)$  com a temperatura, mostrou bom acordo com as previsões do modelo simples de *depinning* proposto por Matshusita<sup>70</sup>.



**Figura 4.14:** Diagrama de fases para o MgB<sub>2</sub>. A linha  $T_{irr}(H)$  representa a linha de separação entre os estados “líquido” e “vidro” de vórtices e ocorre em temperaturas nitidamente inferiores àquelas do campo crítico superior  $H_{c2}(T)$  obtido a partir do regime crítico de flutuações térmicas. Na fase líquido de vórtices, o aprisionamento não é efetivo e a corrente crítica é nula.

# *Conclusões*

No presente trabalho realizou-se a investigação experimental das propriedades térmicas e magnéticas de uma amostra policristalina de  $\text{MgB}_2$  sinterizada em alta pressão. Dentre as propriedades térmicas se estudou a expansão térmica e o calor específico. Na magnetização foram analisados a influência dos efeitos de desordem, a linha de irreversibilidade e o comportamento do campo crítico superior.

Em relação aos resultados obtidos no estudo da expansão térmica e do calor específico, as principais conclusões são:

1. O coeficiente de expansão térmica linear apresentou valores negativos no intervalo de temperaturas entre  $7\text{ K}$  e  $54\text{ K}$ , que podem ser consequência de efeitos extrínsecos relacionados à fabricação da amostra.
2. As medidas de calor específico sugerem que a teoria BCS no limite de acoplamento fraco se aplica a este supercondutor. A indicação provém do cruzamento entre as curvas  $C(0)/T$  e  $C(9T)/T$  observado em  $T \approx 20\text{ K}$ . Na análise do calor específico eletrônico foi identificado um salto na temperatura próxima à transição supercondutora da amostra ( $T \approx 40\text{ K}$ ). Este salto deve-se à abertura do *gap* de energia correspondente à banda  $\sigma$ . Foi também observada uma anomalia no intervalo entre  $6$  e  $12\text{ K}$  que tem a forma de um desvio ao comportamento aproximadamente linear do calor específico no regime de baixas temperaturas. Esta anomalia deve-se ao segundo *gap* de energia, que é associado à banda  $\pi$ .

3. Através das medidas de expansão térmica e calor específico determinou-se a função de Grüneisen, a qual revelou um comportamento anômalo, com valores negativos, em temperaturas entre  $7\text{ K}$  e  $54\text{ K}$ . Em temperaturas próximas à transição supercondutora ( $T \approx 40\text{ K}$ ), observou-se uma variação abrupta desta função. No intervalo de temperaturas entre  $50\text{ K} < T < 75\text{ K}$ , onde a amostra se encontra na fase normal, a função de Grüneisen é positiva e aproximadamente constante, com valor  $\gamma \approx 1.2$ . Na fase supercondutora, em  $15\text{ K} < T < 35\text{ K}$ , a função de Grüneisen tem o valor médio de  $\gamma \approx -15$ .

As principais conclusões obtidas das medidas de magnetização DC, em campos magnéticos aplicados entre  $0.05$  e  $30\text{ kOe}$ , são descritas a seguir:

1. A linha de irreversibilidade magnética apresentou um comportamento do tipo Almeida-Thouless. Este comportamento é compatível com o modelo de vidro-de-vórtices<sup>61</sup>.
2. A linha de irreversibilidade também pode ser interpretada pelo modelo de *depinning* termicamente ativado dos fluxóides, proposto por Matsushita<sup>70</sup>. Esta teoria reproduz os resultados experimentais obtidos neste trabalho em todo o intervalo de campos estudado. Todavia, através de nossos resultados não foi possível determinar com exatidão se a linha de irreversibilidade corresponde a uma linha de *depinning* ou se é devida a uma transição do tipo vidro-de-vórtices<sup>61</sup>.
3. Da análise do regime de flutuações críticas nas curvas de magnetização abaixo de  $T_c$ , verificou-se a presença de um regime em lei de potência com expoente  $\beta \cong 3.0$ . O valor elevado para este expoente indica que os efeitos de desordem são fortes e relevantes na descrição do comportamento crítico da amostra estudada.
4. A linha de campo crítico superior revelou uma pronunciada curvatura positiva em temperaturas próximas à  $T_c$ . O comportamento de  $H_{c2}$  mostrou ser consistente com o modelo 3D-XY, o qual descreve a termodinâmica crítica da transição supercondutora. Através destes

resultados concluiu-se que a criticalidade da transição no  $\text{MgB}_2$  é robusta frente à aplicação de campos magnéticos e que a desordem afeta a criticalidade do comprimento de penetração sem afetar o comprimento de coerência.

5. Apresentamos um diagrama  $H$ - $T$  para o  $\text{MgB}_2$  no limite de altas temperaturas e baixos campos magnéticos que mostra as posições das linhas de irreversibilidade e do campo crítico superior. O diagrama permite apreciar a extensão do regime reversível, genericamente denominado de líquido de vórtices, entre as linhas de irreversibilidade e  $H_{c2}(T)$ .

NOTA FINAL. Depois de concluir a redação desta dissertação, tomamos conhecimento de um trabalho ainda não publicado de J.J. Neumeier e colaboradores que reporta a observação de expansão térmica negativa na fase supercondutora do  $\text{MgB}_2$ . Esta observação corrobora os resultados relatados no Capítulo 3 desta dissertação. A referência ao trabalho de J. J. Neumeier e col. é:

J. J. Neumeier; T. Tomita; J. S. Schilling; A. Serquis, V. F. Nesterenko, and S. S. Indrakanti—  
“*Negative thermal expansion of  $\text{MgB}_2$  below  $T_c$  – violation of the Ehrenfest relation.*”

## ***Referências Bibliográficas***

- [1] CAVA, R. J. et al. Superconductivity at 23 K in yttrium palladium boride carbide. *Nature*, v. 367, p. 146-148, Jan. 1994.
- [2] NAGAMATSU, J. et al. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature*, v. 410, p. 63-64, March 2001.
- [3] GAVALER, J. R. Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K. *Applied Physics Letters*, v. 23, p. 480-482, Oct. 1973.
- [4] SLUSKY, J. S. et al. Loss of superconductivity with the addition of Al to MgB<sub>2</sub> and a structural transition in Mg<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>B<sub>2</sub>. *Nature*, v. 410, p. 343-345, March 2001.
- [5] BHARATHI, A. et al. Carbon solubility and superconductivity in MgB<sub>2</sub>. *Physica C*, v. 370, p. 211-218, Fev. 2002.
- [6] ZHAO, Y. G. et al. Effect of Li doping on structure and superconducting transition temperature of Mg<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>B<sub>2</sub>. *Physica C*, v. 361, p. 91-94, June 2001.
- [7] XU, S. et al. Mn-substitution effects on MgB<sub>2</sub> superconductor. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 70, p. 1889-1891, Apr 2001.
- [8] COOPER, A. S. et al. Superconductivity: the transition temperature peak below four electrons per atom. *Proc. Natl Acad. Sci*, v. 67, p. 313-319, 1970.
- [9] LEYAROVSKA, L., LEYAROVSKI, E. A search for superconductivity below 1K in transition metal borides. *Journal of the Less-Common Metals*, v. 67, p. 249-255, Sept. 1979.
- [10] KACZOROWSKI, D. et al. Incipient superconductivity in TaB<sub>2</sub>. *Cond-mat/010357* (2001).
- [11] FELNER, I. Absence of Superconductivity in BeB<sub>2</sub>. *Physica C*, v. 353, p. 11-13, May 2001.
- [12] YOUNG, D. P. et al. Superconducting properties of BeB<sub>2.75</sub>. *Physical Review B*, v. 65, p. 518-520, May 2002.
- [13] GASPAROV, V. A. et al Electron transport in diborides: observation of superconductivity in ZrB<sub>2</sub>. *JETP Letters*, v. 73, p. 532-535, May 2001.

- [14] BUZEA, C., YAMASHITA, T. Review of the superconducting properties of MgB<sub>2</sub>. *Superconductor Science and Technology*, v. 14, p. R115-R146, Nov. 2001.
- [15] HIRSCH, J. E. Hole superconductivity in MgB<sub>2</sub>: a high T<sub>c</sub> cuprate without Cu. *Physics Letters A*, v. 282, p. 392-398, Apr. 2001.
- [16] ISLAM, A. K. M. et al. Ab initio investigation of mechanical behaviour of MgB<sub>2</sub> superconductor under pressure. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 13, p. L641-L645, July 2001.
- [17] BUD'KO, S. L. et al. Boron isotope effect in superconducting MgB<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, v. 86, p. 1877-1880, Feb. 2001
- [18] KOGAN, V. G., BUD'KO, S. L. Anisotropy parameters of superconducting MgB<sub>2</sub>. *Physica C*, v. 385, p. 131-142, March 2003.
- [19] GIUBILEO, F. et al. Strong coupling and double-gap density of states in superconducting MgB<sub>2</sub>. *Europhysics Letters*, v. 58, p. 764-770, June 2002.
- [20] RAVINDRAN, P. et al. Detailed electronic structure studies on superconducting MgB<sub>2</sub> and related compounds. *Physical Review B*, v. 64, p. 224509, Nov. 2001.
- [21] KORTUS, J. et al. Superconductivity of Metallic Boron in MgB<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, v. 86, p. 4656-4659, May 2001.
- [22] CHOL, H. J. et al. The origin of the anomalous superconducting properties of MgB<sub>2</sub>. *Nature*, v. 418, p. 758-760, Aug. 2002.
- [23] ANSHUKOVA, N. V. et al. Thermal expansion anomaly of MgB<sub>2</sub> at low temperatures and magnetic field influence. *Physica C*, v. 377, p. 190-195, Sept. 2002.
- [24] JORGENSEN, J. D. et al. Larger anisotropic thermal expansion anomaly near the superconducting transition temperature in MgB<sub>2</sub>. *Cond-mat/0205486* (2002).
- [25] LORTZ, R. et al. High-resolution thermal expansion of MgB<sub>2</sub>. *Journal of Low Temperature Physics*, v. 131, p. 1101 – 1104, March 2003.
- [26] JORGENSEN, J. D. et al. Lattice properties of MgB<sub>2</sub> versus temperature and pressure. *Physical Review B*, v. 63, p. 224522, June 2001.
- [27] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. USA: John Wiley&Sons, p. 117-140, 1996.
- [28] BOUQUET, F. et al. Phenomenological two-gap model for the specific heat of MgB<sub>2</sub>. *Europhysics Letters*, v. 56, p. 856-862, Dec. 2001.
- [29] JUNOD, A. et al. Specific heat of ceramic and single crystal MgB<sub>2</sub>. *Physica C*, v. 388-389, p. 107-108, May 2003.

- [30] ANSHUKOVA, N. V. et al. Low-temperature anomalies in the specific heat and thermal conductivity of MgB<sub>2</sub>. *Physics of the Solid State*, v. 45, p. 1207-1212, Oct. 2003.
- [31] WANG, Y. et al. Specific heat in the superconducting and normal state (2-300 K, 0-16 T), and magnetic susceptibility of the 38 K superconductor MgB<sub>2</sub>: evidence for a multicomponent gap. *Physica C*, v. 355, p. 179-193, June 2001.
- [32] FISHER, R. A. et al. Specific heat of Mg<sup>11</sup>B<sub>2</sub>: evidence for a second energy gap. *Physical Review Letters*, v. 87, p. 047001, July 2001.
- [33] ICHITSUBO, T. et al. Elastic stiffness and ultrasonic attenuation of superconductor MgB<sub>2</sub> at low temperatures. *Physical Review B*, v. 66, p. 052514, Aug. 2002.
- [34] HARMS, U. et al. Low temperature elastic constants of polycrystalline MgB<sub>2</sub>. *Journal de Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, v. 16, p. 941-944, Dec. 2003.
- [35] VOGT, T. et al. Compressibility and electronic structure of MgB<sub>2</sub> up to 8 GPa. *Physical Review B*, v. 63, p. 220505(R), May 2001.
- [36] MIE, G. *Ann. Phys.*, v. 11, p.657, 1926.
- [37] TOMITA, T. et al. Dependence of T<sub>c</sub> on hydrostatic pressure in superconducting MgB<sub>2</sub>. *Physical Review B*, v. 64, p. 092505, Sept. 2001.
- [38] GONCHAROV, A. F., STRUZHUKIN, V. V. Pressure dependence of the Raman spectrum, lattice parameters and superconducting critical temperature of MgB<sub>2</sub>: evidence for pressure-driven phonon-assisted electronic topological transition. *Physica C*, v. 385, p.117-130, March 2003.
- [39] ELTSEV, Y. et al. Anisotropic resistivity and Hall effect in MgB<sub>2</sub> single crystals. *Physical Review B*, v. 66, p. 180504(R), Nov. 2002.
- [40] FINNEMORE, D. K. et al. Thermodynamic and transport properties of superconducting Mg<sup>10</sup>B<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, v. 86, p. 2420-2422, March 2001.
- [41] PRADHAN, A. K. et al. Electrical transport and anisotropic superconducting properties in single crystalline and dense polycrystalline MgB<sub>2</sub>. *Physical Review B*, v. 64, p. 212509, Nov. 2001.
- [42] WU, T. et al. Study of synthesis technology and superconductivity of MgB<sub>2</sub>. *Physica C*, v. 386, p. 638-642, Apr. 2003.
- [43] CANFIELD, P. C. et al. Superconductivity in dense MgB<sub>2</sub> wires. *Physical Review Letters*, v. 86, p. 2423-2426, March 2001.
- [44] TAKANO, Y. et al. Superconducting properties of MgB<sub>2</sub> bulk materials prepared by high pressure sintering. *Applied Physics Letters*, v. 78, p. 2914-2916, May 2001.

- [45] CANFIELD, P. C. et al. An overview of the basic physical properties of MgB<sub>2</sub>. *Physica C*, v. 385, p. 1-7, March 2003.
- [46] BUD'KO, S. L. et al. Magnetoresistivity and complete H<sub>c2</sub>(T) in MgB<sub>2</sub>. *Physical Review B*, v. 63, p. 22503, June 2001.
- [47] PATNAIK, S. et al. Electronic anisotropy, magnetic field-temperature phase diagram and their dependence on resistivity in c-axis oriented MgB<sub>2</sub> thin films. *Superconductor Science and Technology*, v. 14, n. 11, p. 315-319, June 2001.
- [48] FUCHS, G. et al. Upper critical field and irreversibility line in superconducting MgB<sub>2</sub>. *Solid State Communication*, Oxford, v. 118, n. 10, p. 497-501, Apr. 2001.
- [49] HUCHO, C. et al. Interpretation of the irreversibility line of polycrystalline MgB<sub>2</sub>. *Physica C*, v. 377, p. 399-406, Sept. 2002.
- [50] GIAOCCHINO, D. D. et al. Irreversibility line and magnetic field dependence of the critical current in superconducting MgB<sub>2</sub> bulk samples. *Superconductor Science and Technology*, v. 16, p. 534-537, March 2003.
- [51] WEN, H. H. et al. Magnetic relaxation and critical current density of the new superconductor MgB<sub>2</sub>. *Superconductor Science and Technology*, v. 15, p. 315-319, Jan. 2002.
- [52] KROEGER, F. R., SWENSON, C. A. Absolute linear thermal-expansion measurements on copper and aluminum from 5 to 320 K. *Journal of Applied Physics*, v. 48, p. 853-864, March 1977.
- [53] JOHNSON, V. J. Properties of Materials at Low Temperature (Phase 1). *National Bureau of Standards*, New York, p. 2181, 1961.
- [54] BARRON, T. H. K., COLLINS, J. G., WHITE, G. K. Thermal expansion of solids at low temperatures. *Advances in Physics*, v. 29, p. 609-730, July/Aug. 1980.
- [55] MÜHLSCHLEGEL, B. Z. *Physik* 155, 131 (1959).
- [56] MARGADONNA, S. et al. Phase inhomogeneities and lattice expansion near T<sub>c</sub> in the Mg<sup>11</sup>B<sub>2</sub> superconductor. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, p. L795-L802, Sept. 2001.
- [57] MYERS, H. P. *Introductory Solid State Physics*. 5 ed., p. 113-116, ed. Taylor & Francis 1990.
- [58] MÜLLER, K., TAKASHIGE, M., BEDNORZ, J. G. Flux trapping and superconductive glass state in La<sub>2</sub>CuO<sub>4-y</sub>Ba. *Physical Review Letters*, v. 58, p. 1143-1146, Mar. 1987.
- [59] NELSON, D. R. Vortex entanglement in high-T<sub>c</sub> superconductors. *Physical Reviews Letters*, v. 60, p. 1973-1976, May 1988.

- [60] BLATTER, G. et al. Vortices in high-temperature superconductors. *Reviews of Modern Physics*, v. 66, p. 1125-1388, Oct. 1994.
- [61] FISHER, D. S., FISHER, M. P. A., HUSE, D. A. Thermal fluctuations, quenched disorder, phase transitions, and transport in type-II superconductors. *Physical Review B*, v. 43, p. 130-159, Feb. 1990.
- [62] EBNER, C. STROUD, D. Diamagnetic susceptibility of superconducting clusters: Spin-glass behaviour. *Physical Review B*, v. 31, p. 165-171, Jan. 1985.
- [63] ALMEIDA, J. R. L., THOULESS, D. J. Stability of the Sherrington-Kirpatrick solution of a spin glass model. *Journal of Physics A: Mathematical General*, v. 11, p. 983-990, Jan. 1978.
- [64] GABAY, M., TOULOUSE, D. J. Coexistence of spin-glass and ferromagnetic orderings. *Physical Review Letters*, v. 47, p. 201-204, July 1981.
- [65] ANDERSON, P. W., KIM, Y. B. Hard superconductivity : theory of the motion of Abrikosov flux lines. *Reviews of Modern Physics*, v. 36, p. 39-43, Jan. 1964.
- [66] BUGOSLAVSKY, Y. et al. Enhancement of the high-magnetic-field critical current density of superconducting MgB<sub>2</sub> by proton irradiation. *Nature*, v. 411, p. 561-563, May 2001.
- [67] EISTERER, M. et al. Neutron irradiation of MgB<sub>2</sub> bulk superconductors. *Superconductor Science and Technology*, v. 15, p. L9-L12, Nov. 2002.
- [68] WANG, J. et al. High critical current density and improved irreversibility field in bulk MgB<sub>2</sub> made by a scaleable, nanoparticle addition route. *Applied Physics Letters*, v. 81, p. 2026-2028, July 2002.
- [69] YESHURUN, Y., MALOZEMOFF, A. P. Giant flux creep and irreversibility in an Y-Ba-Cu-O crystal: an alternative to the superconducting-glass model. *Physical Review Letters*, v. 60, p. 2202-2205, May 1988.
- [70] MATSUSHITA, T. On the origin of the irreversibility line in superconductors. *Physica C*, v. 214, p. 100-106, May 1993.
- [71] BEAN, C. P. Magnetization of high-field superconductors. *Reviews of Modern Physics*, v. 36, p. 31-39, Jan. 1964.
- [72] CHEN, D.-X., GOLDFARB, R. B. Kim model for magnetization of type-II superconductors. *Journal of Applied Physics*, v. 66, p. 2489-2500, Sept. 1989.
- [73] MATSUSHITA, T. et al. Flux creep and irreversibility line in high-temperature oxide superconductors. *Applied Physics Letters*, v. 56, p. 2039-2041, May 1990.
- [74] HORVAT, J. et al. Paramagnetic Meissner effect in MgB<sub>2</sub> superconductor. *Cond-mat/0201006* (2002).

- [75] RODRIGUES, Jr., P., SCHAF, J., PUREUR, P. Field and oxygen dependence of the magnetic irreversibility line in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . *Physical Review B*, v. 49, p. 15292-15298, Dec. 1994.
- [76] KIM, H-J. et al. High current-carrying capability in c-axis-oriented superconducting  $\text{MgB}_2$  thin films. *Physical Review Letters*, v. 87, p. 087002, Au. 2001.
- [77] PACE, S., ACQUARONE, M. Superconductivity – *Proceedings of the XXIV Italian National School on Condensed Matter Physics*. USA, v. 17, p. 34-37, 1989.
- [78] MÜLLER, K.-H. et al. The upper critical field in superconducting  $\text{MgB}_2$ . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 322, p. L10-L13, Feb. 2001.
- [79] SHULGA, S. V. et al. Upper critical field peculiarities of superconducting  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$  and  $\text{LuNi}_2\text{B}_2\text{C}$ . *Physical Review Letters*, v. 80, p. 1730-1733, Feb. 1998.
- [80] LOBB, C. J. Critical fluctuations in high- $T_c$  superconductors. *Physical Review B*, v. 36, p. 3930-3932, Sept. 1987.
- [81] KAPITULNIK, A. et al. Thermodynamic fluctuations in the high- $T_c$  perovskite superconductors. *Physical Review B*, v. 37, p. 537-540, Jan. 1988.