

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”

Rafael Borges Merlo

Supercondutividade em Materiais à Base de Carbono

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física “Gleb Wataghin”
da Unicamp para a obtenção do título
de Mestre em Física.

Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch

Este exemplar corresponde à versão final da
dissertação defendida pelo aluno, e orientada
pelo Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch.



Assinatura do orientador

Campinas, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

M548s Merlo, Rafael Borges, 1983-
Supercondutividade em materiais à base de carbono /
Rafael Borges Merlo. -- Campinas, SP : [s.n.], 2011.

Orientador: Iakov Veniaminovitch Kopelevitch.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Supercondutividade. 2. Carbono vítreo.
3. Enxofre. 4. Grafite. 5. Silício. I. Kopelevitch, Iakov
Veniaminovitch, 1959- II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Superconductivity in carbon-based materials

Palavras-chave em inglês:

Superconductivity

Carbon glass

Sulfur

Graphite

Silicon

Área de Concentração: Supercondutividade

Titulação: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Iakov Veniaminovitch Kopelevitch [Orientador]

Antonio Jefferson da Silva Machado

Eduardo Granado Monteiro da Silva

Data da Defesa: 13-09-2011

Programa de Pós-Graduação em: Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **RAFAEL BORGES MERLO - RA 024899** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 13 / 09 / 2011.

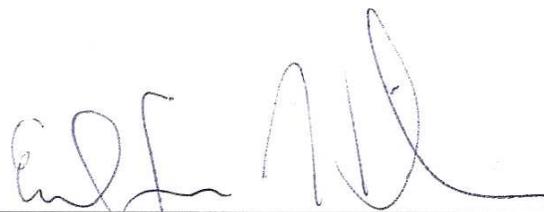
COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP



Prof. Dr. Antonio Jefferson da Silva Machado – EEL/USP



Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva – DEQ/IFGW/UNICAMP

Epígrafe

“Se um fato novo parece se opor ao que é chamado uma lei da natureza, isso não prova que o fato afirmado seja falso, mas apenas que ainda não verificamos todas as leis da natureza, ou não as aprendemos corretamente.”

Sir William Crookes, cientista inglês (1832-1919)

Agradecimentos

Agradeço ao Pai pela vida, e pelas oportunidades de aprendizado e progresso moral e intelectual que essa existência tem me proporcionado.

Aos meus pais, Antonio Carlos (*in memoriam*) e Maria Borges Merlo, e aos meus irmãos e familiares, pelo carinho e dedicação para comigo.

Aos meus colegas do Cotuca e do IFGW, à Andreza Silva, e tantos outros colegas que acompanharam, com paciência e companheirismo, as horas que dediquei a este trabalho.

Ao professor Juan Campoy, por ter me apresentado a supercondutividade pela primeira vez, e por ter me encaminhado ao estudo desse maravilhoso fenômeno.

Ao professor Iakov Kopelevitch, por ter aberto as portas do Laboratório de Materiais e Dispositivos, incentivando meu desenvolvimento acadêmico e me colocando em contato com pesquisas de ponta na área de física.

Aos demais professores do instituto, em especial os que integram nosso grupo temático (GPOMS, LMBT), e aos companheiros de laboratório Robson da Silva, Juan Medina, Luís Báring e Bruno Camargo, pelas discussões e auxílio que me prestaram; aos técnicos Cláudio Marques e Renato de Souza, pela amizade e suporte técnico prestado.

À Graziela Bartholo, por todo apoio e incentivo, companheirismo e amor, que tornaram a conclusão deste trabalho muito mais tranquila.

À CAPES, pelo auxílio financeiro concedido.

Resumo

Evidências experimentais e teóricas recentes de que a supercondutividade nas várias formas alotrópicas do carbono pode ocorrer em temperaturas próximas ou até acima da temperatura ambiente, desencadearam um grande interesse científico.

Resultados do presente trabalho demonstraram a ocorrência de supercondutividade em compósitos de carbono vítreo-enxofre (CV-S) a $T = 3$ K. Nossas medidas revelaram que a supercondutividade ocorre em uma pequena fração da amostra, e que a grafitação do carbono amorfo parece ser uma condição necessária para disparar a supercondutividade.

Apresentamos também evidências de supercondutividade à temperatura ambiente em sanduíches de grafite/Si, e demonstramos que a supercondutividade está associada à interface grafite/silício. O comportamento encontrado é semelhante ao conhecido para estruturas supercondutoras de baixa-dimensionalidade. Em particular, observamos oscilações do tipo Josephson em curvas características de corrente-tensão (I-V), bem como sua supressão pela aplicação de campo magnético. Além disso, o campo magnético perpendicular transforma as curvas características I-V do tipo supercondutor para tipo isolante, assemelhando-se à transição supercondutor-isolante induzida por campo magnético em redes de junções Josephson. Todos estes resultados indicam que a interface grafite/silício pode ser um material promissor para o desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos sem dissipação à temperatura ambiente.

Abstract

Recent both experimental and theoretical evidence that superconductivity in various allotropic forms of carbon can occur at temperatures near or even above room temperature, triggered a broad scientific interest.

Results of the present work demonstrated the occurrence of superconductivity in carbon glassy-sulfur composites (CV-S) at $T = 3$ K. Our measurements revealed that the superconductivity occurs in a small fraction of the sample, and that the graphitization of the amorphous carbon seems to be a necessary condition to trigger the superconductivity.

We also present evidence for the room temperature superconductivity in graphite/Si sandwiches and demonstrate that the superconductivity is associated with the graphite/silicon interface. The found behavior is similar to that known for low-dimensional superconducting structures. In particular, we have observed Josephson-type oscillations in current-voltage (I-V) characteristics as well as their *suppression* by applied magnetic field. Moreover, the perpendicular magnetic field transforms the *superconducting*-like to *insulating*-like I-V characteristics resembling the magnetic-field-driven superconductor-insulator transition in Josephson-junction-arrays. All these results indicate that graphite-silicon interface can be a promising material for the development of microelectronic devices without dissipation at room temperature.

Sumário

1 Introdução	1
1.1 A descoberta da supercondutividade	2
1.2 Teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau	12
1.3 Teoria microscópica (BCS)	18
1.4 Supercondutores do tipo II	24
1.5 Efeito Josephson	27
1.6 Aplicações da supercondutividade	33
Referências	37
2 Supercondutividade baseada em carbono	40
2.1 O elemento químico carbono	40
2.2 Supercondutividade em alótropos do carbono	44
Referências	53
3 Métodos experimentais	55
3.1 Caracterização estrutural dos compósitos de carbono vítreo e enxofre (CV-S)	55
3.2 Medidas de magnetização nos compósitos de carbono vítreo e enxofre (CV-S)	57
3.3 Medidas de transporte em sanduíches de grafite/Si	59
3.4 Preparação de compósitos de carbono vítreo e enxofre (CV-S)	62
3.5 Preparação de sanduíches de grafite/Si	63
Referências	67
4 Resultados e discussão	68
4.1 Compósitos de carbono vítreo e enxofre (CV-S)	68
4.2 Sanduíches de grafite/Si	85
Referências	109
5 Conclusões e perspectivas	110

Lista de figuras

<u>Figura 1.1</u> : Resistência do mercúrio em função da temperatura .	4
<u>Figura 1.2</u> : Calor específico medido em função da temperatura para uma amostra de alumínio.	8
<u>Figura 1.3</u> : Comportamento do fluxo magnético no interior de um supercondutor, submetido aos regimes de resfriamento: a) campo magnético fixo durante o resfriamento; b) resfriado a campo zero.	10
<u>Figura 1.4</u> : Evolução da temperatura crítica dos supercondutores ao longo das décadas.	11
Figura 1.5: Decaimento exponencial do campo magnético no interior de um supercondutor segundo a teoria de London.	14
<u>Figura 1.6</u> : Interface entre domínios supercondutor e normal.	17
<u>Figura 1.7</u> : Origem da interação atrativa entre dois elétrons.	21
<u>Figura 1.8</u> : Dependência do gap supercondutor com a temperatura.	24
<u>Figura 1.9</u> : Comportamento da magnetização dos supercondutores convencionais (Al, Pb, etc. - tipo I) e da nova classe de ligas supercondutoras descobertas (tipo II) mediante aplicação de campo magnético.	25
<u>Figura 1.10</u> : Imagem mostrando a formação de vórtices na superfície de um cristal supercondutor de MgB ₂ , em um campo magnético de 200 Oe.	27
<u>Figura 1.11</u> : Comportamento das funções de onda das duas regiões supercondutoras, intercaladas por uma fina camada isolante de óxido.	28
<u>Figura 1.12</u> : Curva I-V para uma junção Josephson.	30
<u>Figura 1.13</u> : Ilhas supercondutoras cercadas por material isolante, dando origem a uma rede de junções Josephson acopladas entre si.	32
<u>Figura 1.14</u> : Curva I-V para uma rede de junções Josephson.	33
<u>Figura 2.1</u> : Principais formas alotrópicas do carbono, e algumas de suas propriedades.	43
<u>Figura 2.2</u> : Representação do composto intercalado de grafite KC ₈ .	45
<u>Figura 2.3</u> : Representação do supercondutor Cs ₃ C ₆₀ .	46
<u>Figura 2.4</u> : Representação mostrando três disposições de nanotubos:	47

armchair, zigzag e chiral.

Figura 2.5: Medida da resistividade pela temperatura em amostra de grafite pirolítica altamente orientada, para diversos campos magnéticos aplicados. 48

Figura 2.6: Medida de magnetização pela temperatura em compósito de grafite-enxofre. 49

Figura 2.7: Medida de magnetização pela temperatura em compósito de carbono amorfo-enxofre. 51

Figura 3.1: Foto do difratômetro Philips utilizado nas medidas de raios-x em pó. 56

Figura 3.2: Magnetômetro SQUID modelo MPMS-5T da Quantum Design, utilizado nas medidas de magnetização. 58

Figura 3.3: Plataforma de medidas PPMS-9T da Quantum Design, utilizado nas medidas elétricas das amostras de grafite sobre silício. 60

Figura 3.4: Criostato Janis, utilizado nas medidas de transporte contra temperatura e com campo magnético aplicado, utilizado nas amostras de grafite sobre silício. 60

Figura 3.5: Plataforma montada para a obtenção de curvas I-V nas amostras de grafite sobre silício. 62

Figura 3.6: Esquema mostrando as etapas de preparação das amostras de compósitos de carbono vítreo e enxofre. 63

Figura 3.7: Foto mostrando a grafite HOPG sendo clivada com o uso de uma lâmina. Em nossas amostras, utilizamos uma fita adesiva para clivar a grafite. 64

Figura 3.8: Esquema mostrando o processo de fabricação de amostras de grafite em pó prensada sobre wafer de silício. 65

Figura 3.9: Exemplo de uma amostra de grafite em pó prensada sobre wafer de silício, já montada em um porta-amostra com contatos elétricos. 66

Figura 3.10: Foto mostrando dispositivo fabricado para prender um filme de grafite sobre um pedaço de wafer de silício. 66

Figura 4.1: Difratoograma de raios-x de pó do carbono vítreo, mostrando os halos característicos desse material amorfo. 70

Figura 4.2: Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para uma amostra virgem de carbono vítreo, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento. 71

<u>Figura 4.3:</u> Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para a amostra tratada a 1200°C por 5h em atmosfera de nitrogênio.	72
<u>Figura 4.4:</u> Magnetização normalizada a $T = 4K$ para a amostra tratada a 1200°C por 5h em atmosfera de nitrogênio, para os campos magnéticos de 50 Oe e 200 Oe.	74
<u>Figura 4.5:</u> Difratoograma de raios-x de pó da amostra tratada a 1200°C por 5h em atmosfera de nitrogênio.	75
<u>Figura 4.6:</u> Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para a amostras tratada a 800°C por 24h em vácuo.	76
<u>Figura 4.7:</u> Magnetização normalizada a $T = 4K$ para a amostra tratada a 800°C por 24h em vácuo, para diversos campos magnéticos.	77
<u>Figura 4.8:</u> Magnetização normalizada a $T = 20K$ para as amostras de: carbono vítreo virgem, carbono vítreo tratado a 800°C por 24 em vácuo, e carbono vítreo e enxofre com o mesmo tratamento.	78
<u>Figura 4.9:</u> Difratoograma de raios-x de pó da amostra tratada a 800°C por 24h em vácuo.	79
<u>Figura 4.10:</u> Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para a amostra tratada a 400°C por 5h em atmosfera de nitrogênio.	80
<u>Figura 4.11:</u> Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para a amostra tratada a 500°C por 24h em vácuo.	81
<u>Figura 4.12:</u> Magnetização normalizada a $T = 4K$ para a amostra tratada a 500°C por 24h em vácuo, para diversos campos magnéticos.	82
<u>Figura 4.13:</u> Curva I-V da amostra de silício na configuração de quatro pontas, com quatro contatos de prata, mostrando comportamento do tipo diodo Schottky.	87
<u>Figura 4.14:</u> Loop I-V a $T = 300 K$, sem campo magnético aplicado, para a amostra de silício com contatos de índio.	88
<u>Figura 4.15:</u> À esquerda, imagem de microscopia óptica da amostra mostrando o floco de grafite sobre o silício e os quatro contatos elétricos; à direita, imagem obtida por microscopia de força atômica, mostrando a espessura do floco de grafite de poucas camadas.	89
<u>Figura 4.16:</u> Loop I-V para a amostra de grafite de poucas camadas sobre silício. A medida foi feita à temperatura ambiente, sem campo magnético aplicado.	90
<u>Figura 4.17:</u> Loop I-V de um filme fino de uma liga supercondutora de	91

PbIn a $T=4,2K$.

<u>Figura 4.18</u> : Loop I-V a $T = 300 K$, sem campo magnético aplicado, para a amostra de grafite em pó e silício.	92
<u>Figura 4.19</u> : Evolução do loop I-V a $T = 300 K$, para campos magnéticos até 9T, aplicados perpendicularmente à interface grafite/silício.	93
<u>Figura 4.20</u> : Curvas I-V para pequenas correntes positivas partindo de $i=0mA$, a $T = 300 K$.	94
<u>Figura 4.21</u> : Evolução do loop I-V a $T = 300 K$, para campos magnéticos até 9T aplicados paralelamente à interface grafite/silício.	95
<u>Figura 4.22</u> : Curva I-V para uma rede de junções Josephson. No gráfico, f é um fator proporcional ao campo magnético.	96
<u>Figura 4.23</u> : Loop I-V a $T = 300 K$ para correntes negativas, mostrando a evolução das curvas mediante a aplicação de campos magnéticos até 9T perpendiculares à interface grafite/silício.	97
<u>Figura 4.24</u> : Loop I-V a $T = 300 K$ para correntes negativas, mostrando a evolução das curvas mediante a aplicação de campos magnéticos até 9T paralelos à interface grafite/silício.	98
<u>Figura 4.25</u> : Loop I-V a $T = 300 K$ para diversos campos magnéticos perpendiculares à superfície da amostra.	99
<u>Figura 4.26</u> : Loop I-V a temperatura ambiente para diversos campos magnéticos perpendiculares à superfície da amostra.	101
<u>Figura 4.27</u> : Loop I-V a $T = 300 K$ sem campo magnético aplicado, mostrando o comportamento da amostra antes e depois de ser aquecida a $T = 60^{\circ}C$ por 1 minuto.	102
<u>Figura 4.28</u> : Foto da amostra fabricada e desenho esquemático, mostrando os contatos de tensão sobre a grafite e a corrente aplicada através da interface.	103
<u>Figura 4.29</u> : Medidas da tensão em função da temperatura na amostra. Duas medidas consecutivas foram realizadas a corrente fixa de $I=4\mu A$.	104
<u>Figura 4.30</u> : Medidas de tensão em função da temperatura na amostra, mostrando a oscilação entre dois estados metaestáveis, um mais resistivo que o outro.	105
<u>Figura 4.31</u> : Medidas de resistividade em função da temperatura para um filme fino supercondutor de YBCO, para vários	106
<u>Figura 4.32</u> : Esquema mostrando a interface formada entre a grafite e o silício, com ilhas supercondutoras acopladas por efeito Josephson, formando uma camada supercondutora.	108

Figura 4.33: Esquema representando a resistência da amostra quando da aplicação de corrente através da superfície, medindo-se a tensão na superfície da grafite.

109

Lista de tabelas

<u>Tabela 1.1</u> : Campo crítico para algumas ligas supercondutoras. T(K) indica a temperatura de medida do campo crítico / extrapolação.	7
<u>Tabela 1.2</u> : Temperatura crítica e campo crítico para alguns elementos puros supercondutores.	11
<u>Tabela 1.3</u> : Comprimento de penetração de London para alguns supercondutores.	14
<u>Tabela 1.4</u> : Temperatura crítica para quatro diferentes isótopos do Hg.	18
<u>Tabela 1.5</u> : Comprimento de coerência de alguns supercondutores.	22
<u>Tabela 4.1</u> : Condições dos tratamentos térmicos aos quais as amostras foram submetidas.	69
<u>Tabela 4.2</u> : Condições experimentais que resultaram amostras com indícios de supercondutividade a $T_C=3K$.	83

Capítulo 1 – Introdução

Este capítulo é dedicado a uma introdução aos aspectos fundamentais da supercondutividade. A primeira seção trata dos aspectos históricos que envolveram a descoberta da supercondutividade, bem como as primeiras descobertas experimentais e as principais características desse fenômeno.

A segunda seção trata das primeiras abordagens teóricas na tentativa de se descrever a supercondutividade a partir dos resultados experimentais, com o destaque na importante teoria desenvolvida por Ginzburg e Landau, que constitui uma primeira abordagem do fenômeno, amplamente aceita e utilizada até os dias atuais.

A terceira seção trata de uma abordagem teórica desenvolvida por Bardeen, Cooper e Schrieffer, amplamente divulgada e aceita, que descreve o fenômeno a partir de questões microscópicas da supercondutividade, e que antecipou diversos comportamentos dos supercondutores.

A quarta seção aborda características magnéticas dos supercondutores e descreve uma nova classe de supercondutores descoberta, cujas características são essenciais para aplicações práticas da supercondutividade.

A quinta seção trata de um fenômeno de especial importância no que diz respeito a aplicações práticas da supercondutividade, amplamente relacionado

com os métodos experimentais utilizados para a obtenção dos resultados descritos nessa dissertação de mestrado.

Por último, a sexta seção justifica todo o trabalho desenvolvido ao longo desse centenário da descoberta da supercondutividade, mostrando como a sociedade pode ser beneficiar da supercondutividade, e como suas aplicações podem ser importantes ferramentas para o desenvolvimento e bem estar social.

1.1 – A descoberta da supercondutividade

Os primeiros passos para a compreensão da condução elétrica em metais foram dados no fim do século XIX e começo do século XX, por Drude [1], Riecke [2] e Lorentz [3]. O conceito principal era o de um gás de elétrons livres espalhados por íons do material. Esse conceito levou à formulação da condutividade:

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m_e^*} \quad (\text{eq. 1})$$

onde n é a densidade de elétrons livres, e é a sua carga, τ é o tempo de relaxação, ou seja, o tempo médio entre duas colisões sucessivas, m_e^* é a massa efetiva dos elétrons livres. O comportamento da resistividade do material ($\rho = 1/\sigma$) para baixas temperaturas, baseado nessa formulação da condutividade, depende

do comportamento da densidade de elétrons livres com a temperatura, $n(T)$. Se houvesse condensação dos elétrons nos átomos a baixas temperaturas, então o metal deveria tornar-se isolante a $T=0$. Essa foi uma das questões que motivou os pesquisadores da época na corrida pela liquefação de gases. A liquefação de gases e obtenção de líquidos criogênicos foi o caminho que viabilizou o estudo da matéria condensada a baixas temperaturas, e que permitiu que as teorias sobre a condução elétrica a baixas temperaturas fossem testadas.

Em 1908, Heike Kamerlingh Onnes conseguiu, pela primeira, vez liquefazer o hélio em seu laboratório em Leiden, na Holanda, atingindo a mais baixa temperatura até então, 4,25K (em algumas das suas publicações, Onnes considera essa como sendo a temperatura de ebulição do hélio a pressão ambiente – ver, p. ex., Comm. Leiden 124c (1911)). Onnes manteve o monopólio da liquefação do hélio por cerca de 15 anos. A infraestrutura de Leiden permitiu a Onnes e seus colaboradores a exclusividade das pesquisas relativas à resistividade de metais a temperaturas até então nunca alcançadas anteriormente. Os primeiros materiais estudados por Onnes foram ouro e platina. A resistividade desses materiais não seguiu nenhuma das duas tendências citadas anteriormente, e sim pareciam tender a uma resistividade residual, que acreditava-se ser devido a impurezas. Isso levou Onnes a buscar metais cada vez mais puros. Um dos materiais estudados por Onnes foi o mercúrio. Isso porque era relativamente fácil para Onnes purificar o mercúrio em seu laboratório em Leiden, através de um processo de destilação parecido com o que se utiliza para purificar água.

Os estudos com o mercúrio levaram Onnes e seu auxiliar, G. Holst, a observarem, em 1911, um comportamento intrigante para a resistência do mercúrio, em função da temperatura, como mostra a figura 1.1:

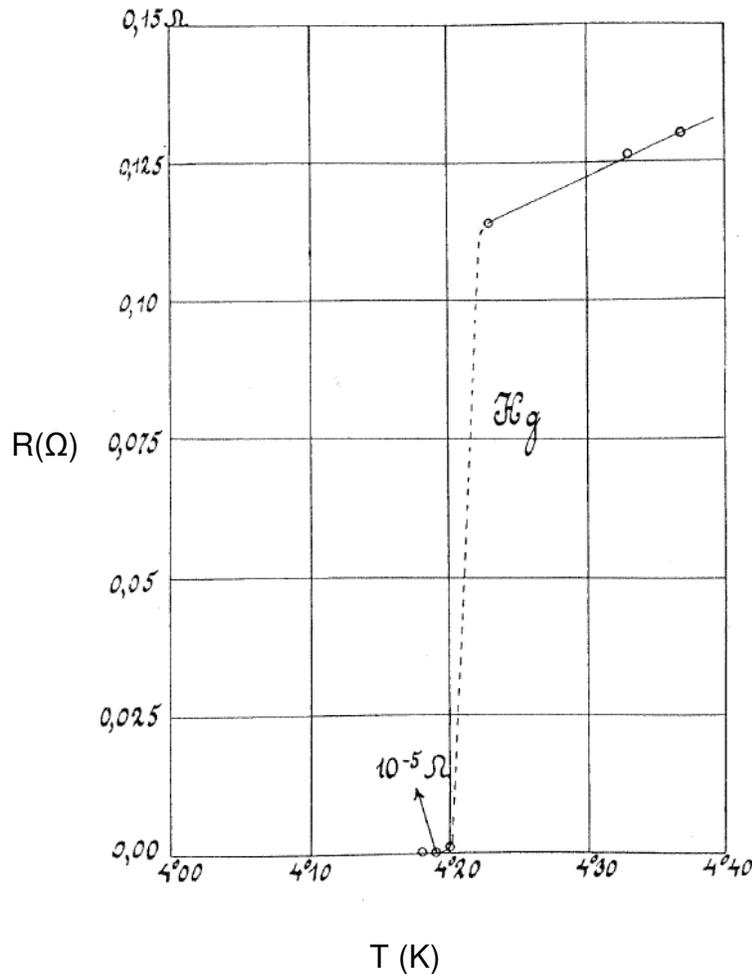


Figura 1.1: Resistência do mercúrio em função da temperatura [extraído da tradução original - H.K. Onnes: On the sudden change in the rate at which the resistance of mercury disappears. Comm. Leiden 124c (25 Nov 1911)].

O que eles observaram foi que a resistência do mercúrio desaparecia subitamente para temperaturas menores do que 4,20K, atingindo valores abaixo da resolução dos aparelhos do laboratório ($10^{-5}\Omega$). Após constatarem que se

tratava de um comportamento intrínseco do mercúrio e não de quaisquer causas espúrias, viram-se diante de um novo fenômeno. Chamaram esse fenômeno de supracondutividade (essa denominação caiu em desuso, sendo substituída pela expressão supercondutividade). A temperatura onde se observava a queda abrupta na resistência é a temperatura crítica (T_C) do material supercondutor. Para temperaturas maiores que T_C , o material sai do estado supercondutor e retorna ao estado normal. Nos anos seguintes, uma série de outros metais, como chumbo e estanho, foram estudados, e também apresentaram o mesmo tipo de comportamento, inclusive em amostras sabidamente impuras. Estava então definida uma nova propriedade da matéria condensada.

Às medidas de resistividade seguiram-se outros estudos. Um desses estudos demonstrou que a densidade de corrente que passava pelo mercúrio no estado supercondutor poderia ser aumentada até certo valor, a partir do qual era então possível medir uma resistência finita no mercúrio. Esse valor definia a densidade de corrente crítica (j_C) do material supercondutor. Para densidades de correntes maiores que j_C , o material saía do estado supercondutor e retornava ao estado normal. As experiências iniciais de Onnes permitiram densidades de corrente crítica da ordem de 10^5 A/cm² para o mercúrio.

Com a descoberta da supercondutividade em chumbo e estanho (materiais sólidos à temperatura ambiente), tornou-se viável a construção de bobinas e enrolamentos supercondutores. Na época, acreditava-se que esses dispositivos, em tese, poderiam gerar campos magnéticos da ordem de 10T, algo impraticável até então, uma vez que os magnetos convencionais utilizavam enrolamentos de

cobre, cujas características intrínsecas (resistividade e densidade máxima de corrente) eram limitantes para os projetos. No entanto, foi descoberto, em 1914, que um campo crítico (H_C) era capaz de tirar subitamente o material do estado supercondutor para o estado normal, reaparecendo uma resistividade finita no material. Baseado nos dados experimentais foi possível deduzir empiricamente o comportamento do campo crítico com a temperatura:

$$H_C \approx H_{C0} \left(1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right) \quad (\text{eq. 2})$$

No entanto, o valor relativamente pequeno do campo crítico H_C dos materiais estudados inviabilizava a construção de magnetos supercondutores capazes de atingir campos magnéticos tão elevados como o citado acima, com os materiais supercondutores conhecidos até então (ver tabela 1.2). Essa inviabilidade levou à busca por novos materiais constituídos por ligas. A partir desse novo tipo de supercondutores, tornou-se possível construir bobinas capazes de gerar campos magnéticos intensos. A tabela 1.1 mostra alguns valores atuais de campos críticos para algumas ligas supercondutoras. O destaque é para as ligas baseadas em Nb, que constituem a maioria dos magnetos utilizados em pesquisas.

Tabela 1.1: Campo crítico para algumas ligas supercondutoras. T(K) indica a temperatura de medida do campo crítico / extrapolação. Fonte:[4].

<i>Liga</i>	<i>H_C (T)</i>	<i>T (K)</i>
Nb ₃ Sn	22,1	4,2
Nb _x Ti _{1-x}	14,8	1,2
Nb _x Zr _{1-x}	12,7	1,2
PbSb	0,23	4,2

Em 1914, Onnes realizou um experimento que ajudou a dissipar ainda mais as dúvidas relativas à resistência nula dos supercondutores abaixo da temperatura crítica. Onnes induziu uma corrente em uma espira de chumbo no estado supercondutor, e observou o comportamento dessa corrente em função do tempo. Nenhuma diminuição da corrente foi observada durante o tempo em que o experimento foi realizado, que foi de cerca de uma hora. Esse experimento foi uma prova incisiva de que a resistência desses materiais adquiria valores astronômicamente pequenos.

Os estudos realizados por Onnes em seu laboratório em Leiden, na Holanda, marcaram a primeira etapa da descoberta da supercondutividade e de algumas das principais características do fenômeno. Os resultados de Onnes e sua equipe foram reportados em publicações do próprio laboratório (*Communications from the Physical Laboratory of the University of Leiden*), onde Onnes descreve os diversos trabalhos experimentais nos quais ele se envolveu (as traduções originais de algumas dessas publicações podem ser encontradas na internet). Por suas investigações sobre as propriedades da matéria a baixas

temperaturas e pela liquefação do hélio, Heike Kamerlingh Onnes foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física, em 1913.

Alguns anos após as publicações de Onnes e seu grupo, a liquefação do hélio foi conseguida por outros grupos, e os criostatos para medidas com hélio líquido tornaram-se mais acessíveis para outros grupos de pesquisa da Europa. Isso permitiu que mais grupos estudassem a supercondutividade, e novas características dos supercondutores fossem descobertas. Uma dessas características foi descoberta em 1932, por W.H. Keesom e seus colaboradores [5]. Eles observaram que na transição entre o estado normal e o estado superconductor ocorria um salto no calor específico, conforme o mostrado na figura 1.2. No capítulo 1.3 discutiremos esse efeito.

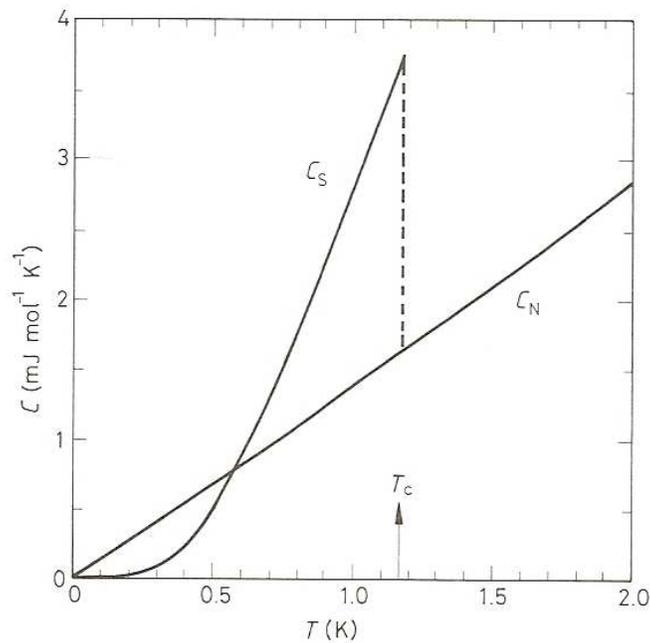


Figura 1.2: Calor específico medido em função da temperatura para uma amostra de alumínio, nos regimes supercondutor (C_S) e normal (C_N). Para manter a amostra no estado normal durante a medida, a amostra foi submetida a um campo magnético $H > H_C$. Fonte: [6].

Após 22 anos da descoberta da supercondutividade no mercúrio, em 1933, uma nova e importante característica dos supercondutores foi descoberta. W. Meissner e R. Ochsenfeld estudavam o comportamento do campo magnético aplicado em monocristais de estanho, quando observaram que o fluxo magnético era expelido do interior do supercondutor quando o cristal era resfriado abaixo de T_C com campo magnético aplicado – figura 1.3a (procedimento conhecido pela sigla FCC, do inglês *field cooled on cooling*, ou, campo fixo no resfriamento). Esse comportamento não era o esperado para um condutor perfeito, que deveria conservar o fluxo no seu interior. Observaram ainda que, quando aplicado um campo magnético num supercondutor abaixo de T_C (regime ZFC, *zero-field cooled*, ou, resfriado a campo zero), o fluxo não penetrava no material – figura 1.3b. Na verdade, Meissner e Ochsenfeld observaram que o fluxo dentro do supercondutor era zero. Um material que reage ao campo magnético externo tentando minimizar o fluxo em seu interior é chamado de diamagnético. Portanto, no caso dos supercondutores, em que o campo interno do material é $B=0$, temos o diamagnetismo perfeito. A propriedade dos supercondutores de expelir o fluxo do seu interior ficou conhecida como efeito Meissner-Ochsenfeld.

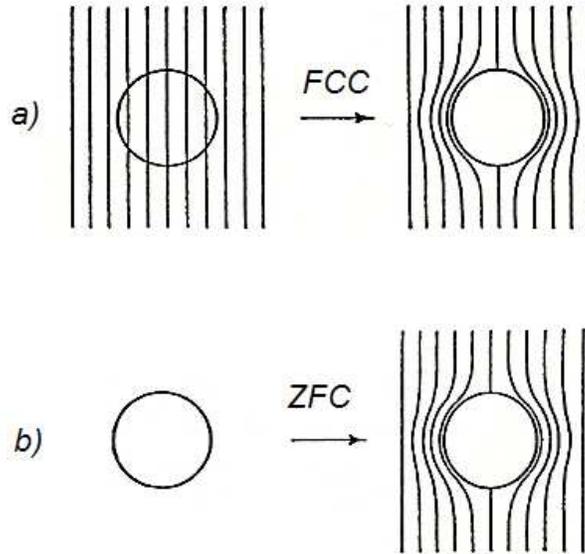


Figura 1.3: Comportamento do fluxo magnético no interior de um supercondutor, submetido aos regimes de resfriamento: a) campo magnético fixo durante o resfriamento; b) resfriado a campo zero; Ver texto acima para detalhes dos regimes.

Na tabela 1.2 estão listadas a temperatura crítica e o campo crítico a $T=0$ de alguns elementos puros supercondutores. A figura 1.4 mostra a evolução da temperatura crítica dos supercondutores desde a descoberta da supercondutividade. Nessa figura, destacamos o ano de 1986, quando J.G. Bednorz e K.A. Müller descobriram a supercondutividade a $T_C=30K$ no composto cerâmico La-Ba-Cu-O [7], inaugurando assim uma nova e importante classe de materiais supercondutores de alta temperatura crítica, os cupratos. No ano seguinte, foi descoberta a supercondutividade no composto Y-Ba-Cu-O, com $T_C=92K$ [8], o primeiro material supercondutor a temperaturas acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77K), líquido criogênico capaz de ser produzido de forma mais barata, em abundância (o nitrogênio é retirado do ar) e de fácil e

segura manipulação, em comparação a outros líquidos criogênicos (hélio – escasso; hidrogênio – explosivo; etc). Essa descoberta deu um novo e excitante impulso na busca por supercondutores a temperaturas ainda mais altas.

Tabela 1.2: Temperatura crítica e campo crítico para alguns elementos puros supercondutores Fonte:[4].

Elemento	T_c (K)	H_{c0} (Oe)
Al	1.175 ± 0.002	104.9 ± 0.3
Hg (α)	4.154 ± 0.001	411 ± 2
In	3.408 ± 0.001	281.5 ± 2
Mo	0.915 ± 0.005	96 ± 3
Nb	9.25 ± 0.02	2060 ± 50
Pb	7.196 ± 0.006	803 ± 1
Sn	3.722 ± 0.001	305 ± 2
Ti	0.40 ± 0.04	56
W	0.0154 ± 0.0005	1.15 ± 0.03
Zn	0.85 ± 0.01	54 ± 0.3

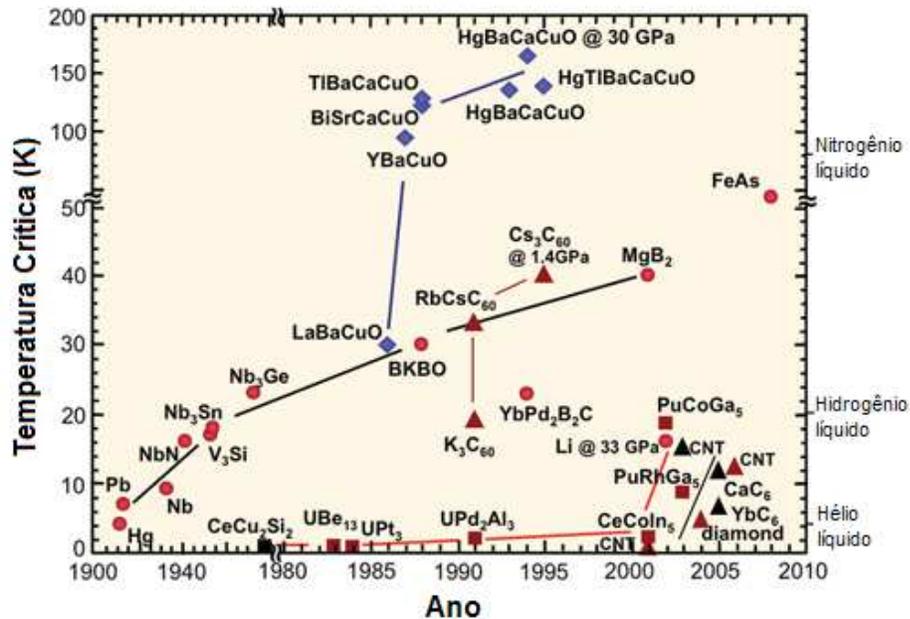


Figura 1.4: Evolução da temperatura crítica dos supercondutores ao longo das décadas.

As novas características observadas nos anos que se seguiram após a descoberta da supercondutividade demonstraram que o fenômeno ia além da condutividade perfeita, e que qualquer tentativa de se descrever teoricamente a supercondutividade deveria também levar em conta seu comportamento magnético como ponto fundamental. A seguir, apresentamos os pontos principais do desenvolvimento das teorias a respeito da supercondutividade.

1.2 – Teoria fenomenológica de Ginzburg-Landau

A exclusão total do campo magnético de um supercondutor depende do surgimento de correntes superficiais diamagnéticas no material. Em 1933, foi demonstrado por R.Becker et al.[9] que a corrente induzida pelo surgimento de um campo magnético numa região do espaço contendo um condutor ideal seria uma corrente fluindo na superfície do material por uma espessura dada por λ :

$$\mu_0\lambda^2 = \frac{m}{n_s e^2} \quad (\text{eq. 1})$$

onde m , e , n_s são a massa, a carga e a densidade dos elétrons, respectivamente. Isso significa que o campo magnético penetraria no material por um comprimento λ .

Em 1935, os irmãos Fritz e Heinz London [10] propuseram uma teoria descrevendo o comportamento magnético de um supercondutor por:

$$\Lambda \nabla \times \mathbf{j}_s = -\mathbf{B} \quad (\text{eq. 2})$$

onde $\Lambda > 0$ é a constante de London, um parâmetro do material. Aplicando as equações de Maxwell para campos estacionários, o resultado é um comportamento para o campo magnético dentro do material com um decaimento exponencial, dado por:

$$B(z) = B_0 e^{-z/\lambda_L} \quad (\text{eq. 3})$$

com um comprimento de decaimento dado por :

$$\mu_0 \lambda_L^2 = \Lambda \quad (\text{eq. 4})$$

onde a constante de London assume o valor:

$$\Lambda = \frac{m}{n_s e^2} \quad (\text{eq. 5})$$

O resultado da teoria de London para o comprimento de decaimento repete o mesmo valor obtido por R. Becker et al. anos antes. O comprimento que o campo magnético penetra no material ficou conhecido como comprimento de penetração de London, representado por λ_L , correspondendo ao comprimento tal

que o campo magnético no interior do material diminua por um fator $1/e$ em relação ao campo externo.

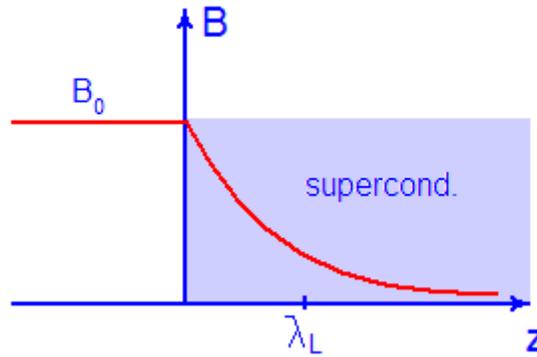


Figura 1.5: Decaimento exponencial do campo magnético no interior de um supercondutor segundo a teoria de London.

Tabela 1.3: Comprimento de penetração de London para alguns supercondutores. Fonte: [11].

Supercondutor	T_C (K)	λ_L (Å)
Pb	7,22	370
Sn	3,75	340
Al	1,2	160

Baseado na teoria de London, esperava-se que o comprimento de penetração fosse uma característica intrínseca do material, como podemos observar nas equações anteriores, não sendo influenciado pela presença de pequenas quantidades de impurezas. Essa expectativa foi contrariada quando, em 1953, A. B. Pippard demonstrou [12] um aumento acentuado no valor do comprimento de penetração dopando-se Sn com pequenas quantidades de In. Essa evidência levou Pippard a propor uma abordagem não-local para a relação

entre a supercorrente e o vetor potencial. No desenvolvimento de sua teoria, Pippard introduziu o parâmetro ξ_0 , comprimento de coerência, um novo comprimento característico dos materiais supercondutores. Esse parâmetro, um conceito importante introduzido nas idéias teóricas da época, pode ser interpretado microscopicamente como sendo referente à região de coerência da função de onda supercondutora.

V. L. Ginzburg e L. D. Landau deram um importante passo na descrição fenomenológica dos supercondutores [13], quando introduziram um parâmetro de ordem para a fase supercondutora. Esse parâmetro de ordem é uma função complexa representando os elétrons supercondutores:

$$\psi = |\psi|e^{i\theta} \quad (\text{eq. 6})$$

onde a fase θ representa as propriedades de coerência do estado supercondutor. Essa função carrega propriedades macroscópicas do sistema, onde

$$n_s = |\psi|^2 \quad (\text{eq. 7})$$

pode ser interpretado como sendo a densidade de portadores supercondutores.

Ginzburg e Landau, baseados na teoria de transição de fase de segunda ordem previamente desenvolvida por Landau, construíram uma expressão para a energia livre no estado supercondutor, invariante em relação ao gauge, em função de potências do parâmetro de ordem supercondutor:

$$f_s = a(T)|\psi|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|-i\hbar\nabla\psi - e\mathbf{A}\psi|^2 \quad (\text{eq. 8})$$

Da expressão para a energia livre, foram obtidas duas expressões, uma para o parâmetro de ordem ψ e outra para a densidade de supercorrente, respectivamente:

$$\frac{1}{2m^*}(-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2\psi + a\psi + b|\psi|^2\psi = 0 \quad (\text{eq. 9})$$

$$\mathbf{j}_s = -i\frac{\hbar e}{2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^2}{m^*}\psi^*\psi\mathbf{A} \quad (\text{eq. 10})$$

A partir desse formalismo, foi possível tratar de temas além da teoria de London, como nos casos onde o parâmetro ψ varia em função da aplicação de campos magnéticos ou espacialmente.

A teoria de Ginzburg-Landau introduziu um comprimento característico, o comprimento de coerência dependente da temperatura:

$$\xi(T)^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*|a|} \quad (\text{eq. 11})$$

Esse parâmetro é diferente daquele definido por Pippard, embora os dois sejam iguais em supercondutores puros, para temperaturas muito abaixo de T_c .

Um dos pontos importantes da teoria de Ginzburg-Landau foi tratar do chamado estado intermediário, onde domínios supercondutores e normais coexistem na presença de um campo magnético $H \sim H_C$.

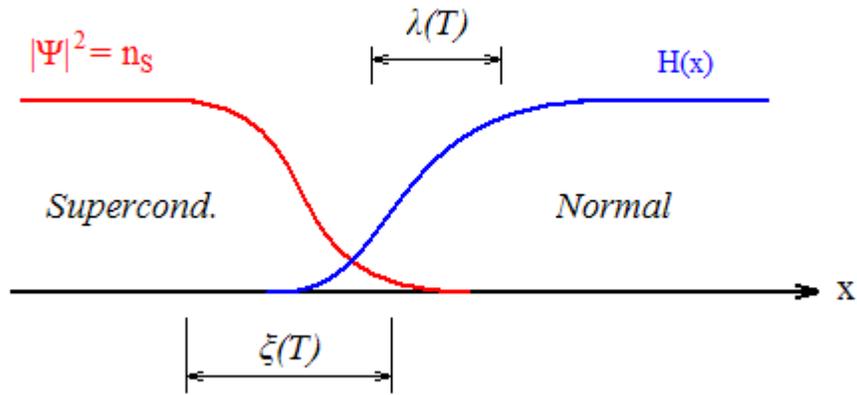


Figura 1.6: Interface entre domínios supercondutor e normal.

Nesse estado intermediário, existe um custo energético para a variação de ψ do domínio supercondutor para o domínio normal, onde seu valor vai a zero. Essa zona de transição costuma ser caracterizada pelo parâmetro de G-L, definido por:

$$k = \frac{\lambda}{\xi} \quad (\text{eq. 12})$$

Para supercondutores puros típicos, temos $k \ll 1$. No entanto, veremos mais adiante que ao valor de k estão associadas mudanças significativas do comportamento de supercondutores não-puros.

Em 1959, Gor'kov [14] provou que a teoria de G-L, embora fosse uma teoria essencialmente fenomenológica, poderia ser entendida como um caso limite da teoria microscópica (BCS), onde ψ é diretamente proporcional ao gap supercondutor e pode ser entendido como a função de onda do centro de massa dos pares de Cooper. Essa comprovação auxiliou na divulgação e aceitação da teoria de G-L como uma primeira abordagem para a compreensão da natureza quântica da supercondutividade e de suas propriedades eletrodinâmicas.

1.3 – Teoria microscópica (BCS)

Em 1950, foi observado por Maxwell [15] e Reynolds et al. [16] o Efeito Isótopo na supercondutividade do mercúrio. Nesses experimentos, foi observada uma sistemática diminuição da T_C com o aumento da massa atômica, indicando que a interação do elétron com a rede estava envolvida no mecanismo da supercondutividade nesse material.

Tabela 1.4: Temperatura crítica para quatro diferentes isótopos do Hg. Fonte: [16]

Sample	Average mass number	$T_0(^{\circ}\text{K})$
1	203.4	4.126
2	202.0	4.143
3	200.7	4.150
4	199.7	4.161

Medidas precisas do calor específico feitas por Corak et al. [17], trouxeram à tona uma nova constatação à respeito das propriedades dos supercondutores. Essas medidas mostraram que o calor específico para temperaturas bem abaixo de T_C era dominado por uma dependência exponencial, dada por:

$$C_s \approx \rho T_C a e^{-bT_C/T} \quad (\text{eq. 1})$$

onde ρ , a e b são constantes numéricas (ρT_C é o calor específico no estado normal). Tal dependência implica em um mínimo de energia de excitação por partícula. A essas medidas, seguiram-se medidas de absorção eletromagnética na região de microondas [18] e medidas de espectroscopia [19], todas levando à constatação da existência de um gap de energia no estado supercondutor.

Em 1956, Cooper demonstrou [20] que dois elétrons pareados, interagindo em um mar de Fermi, tem um estado ligado na presença de uma interação atrativa arbitrariamente fraca. Um estado ligado sugere um *gap* no espectro de energia do condutor normal (metal), o que é consistente com o decaimento exponencial do calor específico, observado experimentalmente

Diante dessa constatação, baseados em todo background teórico e fenomenológico até então desenvolvido no estudo da supercondutividade, Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) formularam, em 1957, uma teoria microscópica da supercondutividade [21]. Nessa teoria, os portadores de cargas dos supercondutores são os pares de Cooper, pares de elétrons ocupando

estados com momento e spin iguais e opostos, formando um estado ligado por uma interação atrativa ente eles.

Pode parecer estranho que dois elétrons sintam uma força atrativa, uma vez que, intuitivamente, imaginamos que eles sempre sofram forte repulsão Coulombiana. Inicialmente, devemos levar em conta a presença dos demais elétrons e dos íons positivos da rede do material, que contribuem para a blindagem e conseqüente redução da interação Coulombiana de longo alcance entre dois elétrons. Além disso, é necessário compreender o panorama microscópico em que o pareamento ocorre. De maneira simplificada, podemos dizer que a força atrativa surge porque um elétron, ao se mover pelo material, atrai os íons positivos da rede ao longo do seu trajeto, retirando-os de sua posição de equilíbrio e alterando então a densidade local de cargas positivas (vide figura 1.7), numa região da ordem do espaçamento interatômico, $\sim 1\text{Å}$. Esses íons demoram certo tempo para retornar à sua posição de equilíbrio, o que podemos entender com sendo um rastro de cargas positivas deixado pelo elétron inicial. Esse rastro pode então atrair um segundo elétron. Logo, é o movimento da rede que comunica a interação entre os dois elétrons.

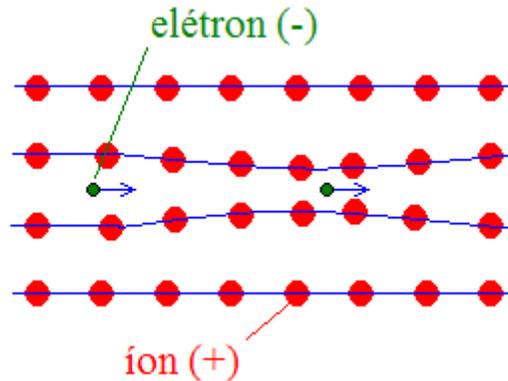


Figura 1.7: Origem da interação atrativa entre dois elétrons. O primeiro elétron desloca os íons da rede, modificando a densidade local das cargas positivas, o que atrai um segundo elétron nas proximidades.

Segundo à teoria BCS, a $T=0$, todos os elétrons do supercondutor estão pareados. Como as funções de onda dos pares são idênticas, estando todos no mesmo estado fundamental, a supercondutividade costuma ser descrita em analogia a uma condensação de Bose dos pares de Cooper. Embora não devamos nos aprofundar muito nessa definição, ela é útil, porque engloba duas condições fundamentais para a ocorrência da supercondutividade: a presença de pares de Cooper e a coerência em fase de suas funções de onda. Se essas duas condições não forem satisfeitas, qualquer que seja a temperatura, não há supercondutividade. Apenas a presença de pares de Cooper no material não é suficiente para disparar a supercondutividade, o que demonstra o caráter coletivo do fenômeno.

É descrita uma função de onda comum aos pares, com um parâmetro de ordem espacial ξ_0 , o comprimento de coerência BCS, que podemos relacionar à

separação espacial entre os dois elétrons do par, em um metal puro, a $T=0$. A expressão abaixo define o comprimento de coerência para $T>0$:

$$\xi = \frac{\xi_0}{(1 - T/T_C)^{1/2}}, \quad \xi_0 = \hbar v_f / \pi \Delta(0) \quad (\text{eq. 2})$$

onde v_f é a velocidade de Fermi e $\Delta(0) = 1,76 k_B T_C$ é o gap a $T=0$. A tabela 1.5 mostra o comprimento de coerência para alguns materiais. Nota-se que a separação entre os elétrons do par ultrapassa enormemente a distância entre os átomos dos materiais (que é tipicamente da ordem de alguns angstroms).

Tabela 1.5: Comprimento de coerência de alguns supercondutores. Fonte: [11]

Supercondutor	T_C (K)	ξ_0 (Å)
Pb	7,22	830
Sn	3,75	2300
Al	1,2	16000

O regime de aplicação da teoria BCS é o regime de acoplamento fraco, onde $k_B T_C \ll \hbar \omega_D$, onde ω_D é a frequência de Debye. Para temperaturas acima de 30K, aproximadamente, a agitação térmica (fônons de mais alta energia) inviabilizaria a formação de pares de Cooper, e não haveria supercondutores acima dessa temperatura. Essa falha na previsão teórica foi provada com a descoberta de supercondutores com $T_C > 30K$, que são os chamados

supercondutores de alta temperatura crítica. Nesses supercondutores, outros mecanismos disparam a supercondutividade, embora não haja uma teoria consensual para esse caso. No entanto, a teoria BCS continua como uma abordagem inicial, e explica muito bem a supercondutividade em baixas temperaturas, nos chamados supercondutores convencionais (que é o caso da maioria dos metais supercondutores, por exemplo).

A teoria BCS tornou-se robusta e confiável no momento em que conseguiu reproduzir os resultados das teorias fenomenológicas, explicando os mecanismos microscópicos que disparam a supercondutividade. Outro ponto fundamental para a consolidação desta teoria foram as previsões teóricas estabelecidas, posteriormente comprovadas experimentalmente, como a dependência do gap supercondutor com a temperatura (figura 1.8) e o quantum do fluxo aprisionado em um anel supercondutor, $\Phi_0 = hc/2e$, refletindo a natureza pareada do portador de carga (fator 2 da expressão).

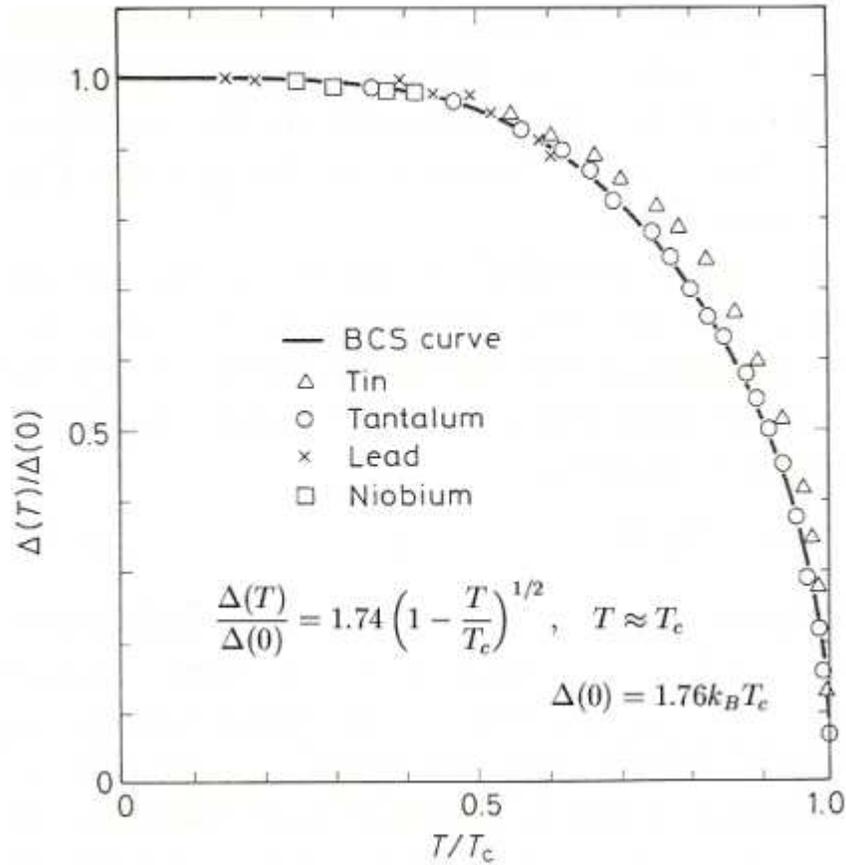


Figura 1.8: Dependência do gap supercondutor com a temperatura. A curva ilustra a previsão teórica. Fonte: [22]

1.4 – Supercondutores do tipo II

Em 1930, W. J. de Haas e J. Voogd observaram [23] um comportamento de grande potencial tecnológico enquanto estudavam a supercondutividade da liga Pb-Bi. A liga apresentou $T_c = 8,8$ K, muito próxima das T_c do chumbo (7,2 K) e do bismuto sob pressão (8,5 K). No entanto, o campo crítico desse material a $T =$

4,2K é igual a $H_C = 2,0T$, quase 40 vezes maior do que o campo crítico do chumbo, à mesma temperatura. Nos anos seguintes, diversas outras descobertas foram feitas a respeito do comportamento supercondutor de outras ligas, e que culminaram nas pesquisas realizadas por L.V. Shubnikov et al [24], demonstrando a existência de um novo tipo de supercondutor.

O comportamento desses novos supercondutores diferenciava-se do comportamento dos supercondutores puros, como o chumbo, alumínio, etc. A figura 1.9 apresenta essa diferença. O primeiro tipo apresenta uma transição de primeira ordem quando atinge-se o campo crítico H_C , saindo bruscamente do regime Meissner, permitindo que o campo penetre no material. Já esse novo tipo de material supercondutor comporta-se de maneira idêntica ao anterior até um campo crítico H_{C1} ; a partir desse campo, apresenta uma transição de segunda ordem até um campo H_{C2} , quando então o material sai do regime supercondutor.

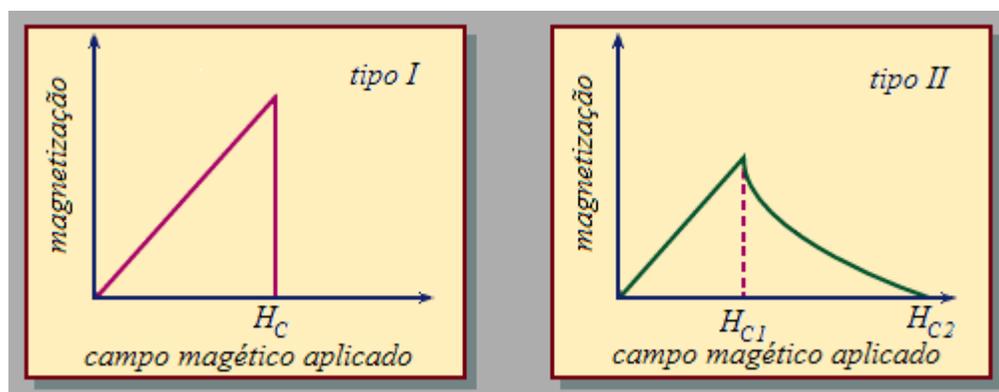


Figura 1.9: Comportamento da magnetização dos supercondutores convencionais (Al, Pb, etc. - tipo I) e da nova classe de ligas supercondutoras descobertas (tipo II) mediante aplicação de campo magnético.

Apenas em 1957 foi formulada uma teoria capaz de explicar a diferença no comportamento desses dois tipos de supercondutores. A. A. Abrikosov [25] investigou o que aconteceria na teoria de G-L quando k fosse grande, ou seja, $\xi < \lambda$. Ele demonstrou que para materiais onde $k > 1/\sqrt{2}$, que ele chamou de supercondutores do tipo II, a partir de um primeiro campo crítico H_{C1} , o fluxo magnético aumenta no interior do material. Isso diminui a energia diamagnética que mantém o campo externo fora do material. O campo magnético penetra no material até um campo crítico H_{C2} , sem que o estado supercondutor seja destruído. O campo H_{C2} é maior do que o campo H_C dos materiais convencionais, onde $k < 1/\sqrt{2}$.

Abrikosov também descreveu a maneira como o campo magnético penetra no material. O campo não penetra continuamente em regime laminar, mas sim na forma de vórtices, cujo valor do fluxo é igual ao fluxo quântico supercondutor, $\Phi_0 = hc/2e$. Os vórtices possuem um núcleo (core) onde o material não está mais no estado supercondutor, cujo diâmetro é igual ao comprimento de coerência supercondutor, ξ . Nas condições em que esses vórtices possuem mobilidade no material, eles se reorganizam formando uma rede de vórtices, com padrão triangular. A figura 1.10 foi obtida através de microscopia eletrônica de varredura em uma rede de vórtices na superfície de um cristal supercondutor de MgB_2 [26]. A técnica consiste em resfriar o material até o regime supercondutor com um campo magnético aplicado, depositando sobre a superfície micropartículas de ferro, o que permite observar os pontos onde os vórtices estão aprisionados.

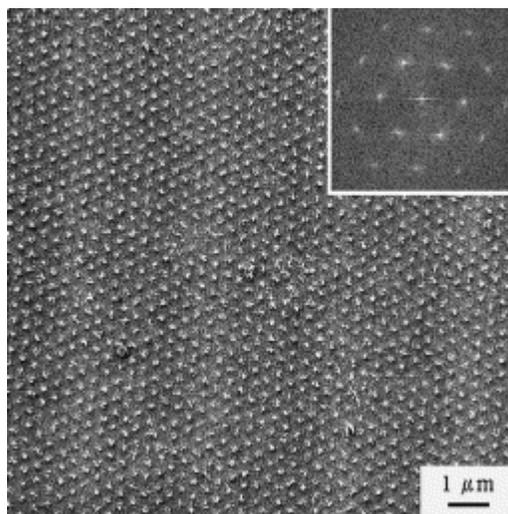


Figura 1.10: Imagem mostrando a formação de vórtices na superfície de um cristal supercondutor de MgB₂, em um campo magnético de 200 Oe. O inserto mostra o padrão FFT, com um padrão triangular. Fonte: [26]

Os materiais supercondutores do tipo II são de suma importância tecnológica. Devido ao elevado campo crítico desses materiais e, conseqüentemente, da elevada densidade de corrente crítica, é possível desenvolver fios supercondutores que transportam grandes correntes elétricas sem dissipar energia, permitindo, por exemplo, a construção de bobinas que geram elevados campos magnéticos persistentes (não é preciso aplicar corrente continuamente na bobina; uma vez aplicada a corrente, a mesma não se dissipa).

1.5 – Efeito Josephson

A despeito da fenomenologia que caracteriza o comportamento supercondutor, que se revela através da resistência elétrica nula e do efeito

Meissner, o que podemos definir como característica universal da supercondutividade é a existência de uma função de onda que descreve o comportamento coletivo dos pares de Cooper no estado supercondutor, e que possui amplitude e fase e mantém a coerência a distâncias macroscópicas. A figura 1.11 ilustra a junção de duas regiões supercondutoras, separadas por uma fina barreira de óxido isolante com espessura da ordem do comprimento de coerência supercondutor, formando um acoplamento fraco entre essas duas regiões, sem nenhum campo elétrico ou corrente aplicada. Um acoplamento fraco significa que é possível manter nessas regiões fases diferentes para a função de onda do estado supercondutor, ao mesmo tempo em que os elétrons podem atravessar a barreira via tunelamento quântico.

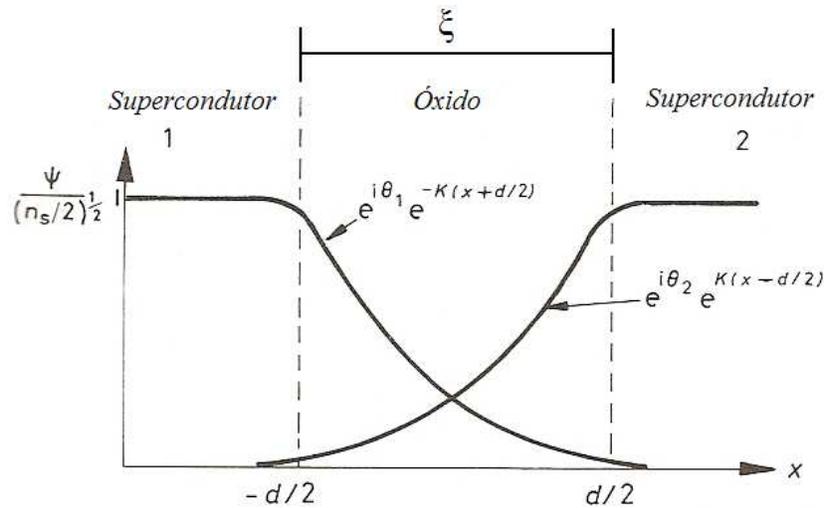


Figura 1.11: Comportamento das funções de onda das duas regiões supercondutoras, intercaladas por uma fina camada isolante de óxido. θ_1 e θ_2 são as fases das funções de onda das regiões supercondutoras, K é o vetor de onda.

O tunelamento dos pares de Cooper faz com que o parâmetro de ordem supercondutor se estenda através da barreira. Na barreira, há uma contribuição das duas regiões supercondutoras, com o decaimento exponencial dos parâmetros de ordem. Na barreira, temos:

$$\psi = (n_s/2)^{1/2} (e^{i\theta_1 - K(x+d/2)} + e^{i\theta_2 + K(x-d/2)}) \quad (\text{eq. 1})$$

Calculando a densidade de corrente associada ao parâmetro de ordem na região da barreira, obtemos:

$$j = j_0 \text{sen}(\theta_1 - \theta_2) \quad (\text{eq. 2})$$

Isso significa que existe uma corrente fluindo através da barreira (transiente) enquanto há uma diferença de fase. Abaixo de T_C , é possível que os pares de Cooper tunelem através da barreira sem a aplicação de uma corrente externa ou a presença de uma diferença de potencial entre as duas regiões supercondutoras, o que corresponde a uma supercorrente (não dissipa energia). Esse comportamento foi descrito por Brian Josephson em 1962 [27], e comprovado experimentalmente no ano seguinte. O fenômeno recebeu o nome de efeito Josephson, e a montagem supercondutor-isolante-supercondutor, junção Josephson. A figura 1.12 mostra a curva i-v característica de uma junção Josephson padrão.

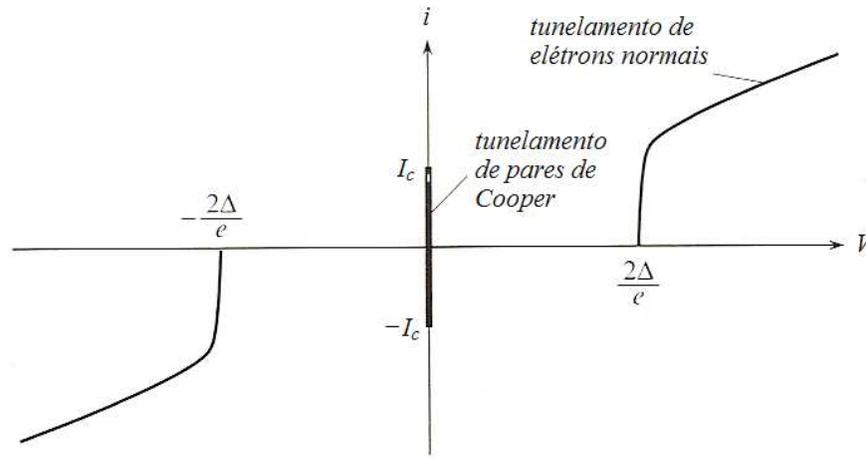


Figura 1.12: Curva I-V para uma junção Josephson. Para uma tensão maior do que $|2\Delta/e|$, os pares de Cooper são quebrados, e o que observamos é o tunelamento de elétrons normais.

Observamos a ocorrência de corrente sem a aplicação de uma tensão na junção, o que caracteriza o efeito Josephson. A partir de $V = |2\Delta/e|$, há energia suficiente para quebrar o par de Cooper, e o que observamos é a ocorrência de tunelamento dos elétrons normais. Devido ao efeito Josephson, é possível passar uma corrente dc através da junção sem desenvolver uma tensão. Mas existe uma corrente máxima I_c , a partir da qual os pares de Cooper são quebrados, e uma tensão aparece na junção. Isso significa que é possível utilizar junções Josephson como dispositivos de lógica digital, onde uma corrente aplicada chaveia o estado lógico de uma tensão zero para uma tensão finita. A vantagem, frente aos dispositivos semicondutores, é que a junção Josephson chaveia estados com tensão da ordem de milivolts, enquanto uma tensão da ordem de volts é necessária para chavear estados lógicos em semicondutores. A lógica supercondutora é energeticamente mais eficiente pois não dissipa calor, o que

significa que pode ser empacotada de maneira mais densa do que a lógica semicondutora.

Quando aplicamos uma tensão dc na junção menor do que $|2\Delta/e|$, aumentamos a energia dos pares de Cooper. Os pares de Cooper respondem a esse aumento de energia, oscilando entre as duas regiões supercondutoras da junção. Isso faz com que a junção Josephson emita radiação mediante a aplicação de uma tensão dc. Por outro lado, a junção é sensível a radiação eletromagnética, gerando uma tensão.

A junção Josephson é também sensível a campo magnético. A densidade de corrente Josephson máxima está intrinsecamente ligada ao fluxo magnético aplicado à junção, e é dada por: $j_c = j_0 \text{sen}(\pi\phi/\phi_0)/(\pi\phi/\phi_0)$. Isso permite que a junção Josephson seja utilizada para detectar campos magnéticos. Junções Josephson são empregadas na fabricação de SQUIDs (superconducting quantum interference devices), dispositivos ultra sensíveis, capazes de sentir campos magnéticos da ordem de 10^{-15} T. Como comparação, o campo magnético terrestre é da ordem de 10^{-5} T. Magnetômetros SQUID são amplamente empregados na pesquisa de materiais supercondutores, pois sua sensibilidade permite medir com grande precisão o momento magnético de pequenas quantidades de materiais, e identificar propriedades supercondutoras, como por exemplo, o efeito Meissner. Os SQUIDs são ainda empregados em montagens de medidores de tensão e de corrente, sendo um dos dispositivos mais sensíveis que o homem já produziu.

No entanto, podemos ter uma situação em que, ao invés de uma única junção Josephson, podemos ter uma rede com um número enorme de junções

Josephson acopladas entre si, disparando a supercondutividade em regiões muitas vezes maiores do que o comprimento de coerência supercondutor. Podemos fabricar essas redes de maneira ordenada, utilizando métodos de litografia, etc, ou podemos obter redes desordenadas, em uma amostra constituída por pequenas ilhas supercondutoras cercadas por material isolante, como mostra a figura 1.13.

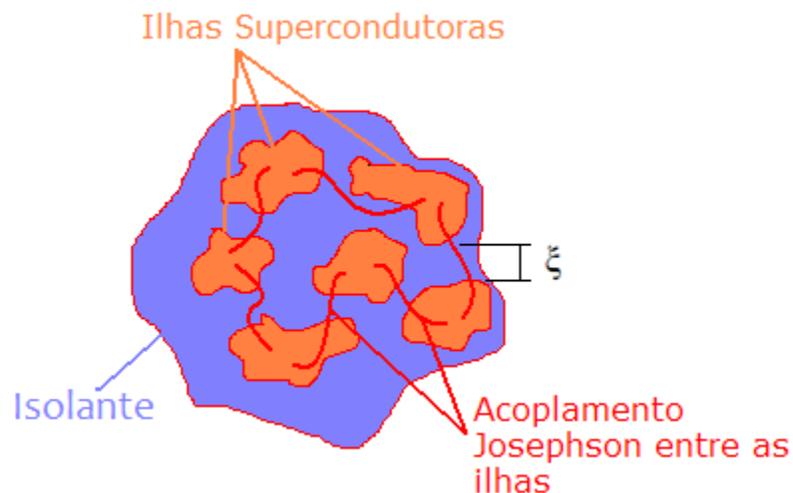


Figura 1.13: Ilhas supercondutoras cercadas por material isolante, dando origem a uma rede de junções Josephson acopladas entre si, disparando a supercondutividade em uma região maior do que o comprimento de coerência supercondutor.

As redes de junções Josephson se assemelham a supercondutores granulares, pela presença de grãos supercondutores distribuídos em uma matriz intergranular. Nesse sistema, ocorre uma competição entre a energia Josephson de acoplamento entre os grãos, dada por $E_J = \Phi_0 I_C / c$, e a energia Coulombiana das junções (que atuam como se fossem capacitores). Quando $E_J > E_C$, temos o acoplamento entre os grãos supercondutores e conseqüente tunelamento de

pares de Cooper através da rede. Quando aplicamos campo magnético, diminuimos a corrente que flui pela rede, e, conseqüentemente, diminuimos a energia Josephson. Quanto $E_C > E_J$, os pares de Cooper estão localizados no interior das ilhas supercondutoras, o que significa que a rede passa então a apresentar característica isolante. Portanto, podemos observar transição supercondutor-isolante induzida por campo magnético em redes de Junções Josephson, como mostra a figura 1.14.

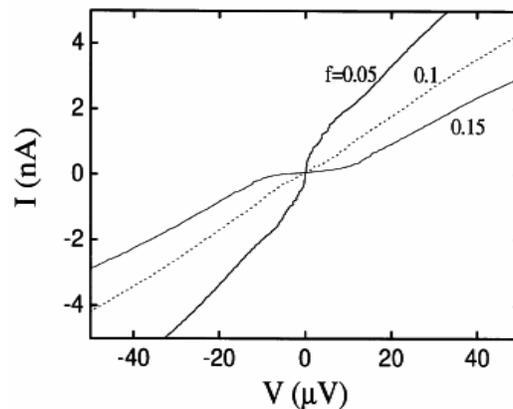


Figura 1.14: Curva I-V para uma rede de junções Josephson. No gráfico, f é um fator proporcional ao campo magnético. Para $f=0.05$, uma corrente flui pela rede sem dissipação (supercondutor). Já para $f=0.15$, é preciso certa tensão para passar uma corrente pela rede (isolante) Fonte: [28].

1.6 – Aplicações da supercondutividade

No ano de 2011, comemoramos o centenário da descoberta da supercondutividade. Nesses 100 anos, muitas mentes trabalharam com o intuito

de entender o fenômeno e registrar esse conhecimento para a humanidade. Muitos pesquisadores dedicaram horas de trabalho, toda uma carreira científica, em busca de novos materiais supercondutores. Muito dinheiro público e privado foi e continua sendo investido em prol desses objetivos. E o que justifica todos esses 100 anos de esforços no estudo da supercondutividade são os benefícios que a supercondutividade pode trazer à sociedade.

Dados da Eletrobrás [29] indicam uma perda média de 15% nas linhas de transmissão de energia elétrica no Brasil. Essas perdas ocorrem principalmente por efeito Joule, perda por calor devido à resistividade dos materiais que compõem os cabos das linhas de transmissão – em sua maioria, uma liga especial de aço, e também alumínio. Se os cabos das linhas de transmissão fossem supercondutores, não haveria perda por efeito Joule. Nesse caso, a simples substituição dos cabos convencionais das linhas de transmissão por cabos supercondutores significaria um aumento imediato da potência instalada no país. Além disso, os cabos supercondutores permitem densidades de corrente maiores do que os cabos convencionais, aumentando ainda mais a eficiência na transmissão de energia elétrica.

Existem algumas unidades experimentais de transmissão baseadas em cabos supercondutores operando no mundo [30]. Essas unidades utilizam cabos supercondutores de alta temperatura ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$, $T_C=110\text{K}$) resfriados a nitrogênio líquido sob pressão. Por exemplo, a Southwire Company, nos Estados Unidos, instalou no ano de 2000 uma linha de transmissão supercondutora de 30 metros, operando a uma tensão de 12.4 kV e transportando uma corrente de 1250

A [31]. Embora existam algumas unidades experimentais de transmissão de energia elétrica por cabos supercondutores operando no mundo, essa ainda não é uma tecnologia implementada comercialmente.

A medicina se beneficia da supercondutividade basicamente em dois tipos de aplicação. Uma delas envolve a obtenção de campos magnéticos intensos para diagnósticos. A prática mais conhecida é a da Imagem e Diagnóstico por Ressonância Magnética [32]. Essa técnica revolucionou a medicina, por permitir a obtenção de imagens sem a necessidade do uso de radiação ionizante (raios-x), bem como a redução do emprego de técnicas cirúrgicas no diagnóstico de doenças. A supercondutividade foi importante nessa área por permitir, através do uso de bobinas construídas com fios supercondutores, a obtenção de campos magnéticos homogêneos, estáveis e de grande intensidade, o que não seria possível com o uso de magnetos convencionais (cobre). Outra área de aplicação envolve biomagnetismo.

Algumas atividades e órgãos do corpo humano geram campos magnéticos de baixa intensidade. O coração humano chega a gerar pulsos magnéticos da ordem de 1 pT. Atividades cerebrais também geram campos magnéticos dessa ordem. Não é possível detectar campos dessa magnitude por métodos clássicos. Nesse caso, a supercondutividade, através dos dispositivos SQUID, permite que sinais tão pequenos sejam detectados, e seja possível diagnosticar doenças e planejar tratamentos sem a necessidade de técnicas invasivas [33].

A supercondutividade também encontra aplicação na área de transporte. A eletrificação do sistema de transporte tem ganhado novo impulso no começo

desse século diante dos novos paradigmas relacionados ao crescente custo de extração e instabilidades internacionais relacionadas aos combustíveis fósseis, bem como seu impacto ambiental. Navios tem empregado propulsores (geradores e motores) utilizando enrolamentos supercondutores de alta temperatura crítica [34]. Esses propulsores supercondutores são menores e mais leves do que os propulsores convencionais de cobre, o que permite que todo o navio seja redesenhado, com um uso mais eficiente do espaço interno. Além disso, as perdas elétricas desses propulsores são reduzidas, o que aumenta a sua eficiência, resultando em menor consumo de combustível e maior autonomia da embarcação.

No transporte ferroviário, a levitação magnética permite que trens flutuem sem atrito mecânico com os trilhos: é o chamado sistema Maglev [35]. Existem linhas experimentais operando no Japão, Alemanha e China, que utilizam a supercondutividade para obter a levitação magnética. Esse sistema faz uso de potentes magnetos supercondutores para manter o trem flutuando sobre o trilho. Isso permite a esses trens atingir a velocidades de até 800 km/h, diminuindo o tempo entre os trajetos.

Os computadores tem crescido exponencialmente na sua capacidade de processamento. Processadores cada vez mais rápidos e menores tem sido fabricados. No entanto, esse avanço está limitado devido a características intrínsecas do silício. Nessa área, a supercondutividade pode expandir as fronteiras da frequência de clock e do tamanho dos processadores [36]. Junções Josephson permitem o chaveamento de uma lógica binária da ordem de milivolts,

em contraposição à lógica do silício, da ordem de volts. Isso permite uma eficiência energética maior, menor dissipação de calor, e tamanhos de dispositivos mais reduzidos, implicando também em velocidades de processamento maiores. A eletrônica supercondutora tem sido considerada como um ponto chave para o desenvolvimento de supercomputadores.

Essas são algumas aplicações da supercondutividade com impacto direto para a sociedade, e que justificam os esforços despendidos nas pesquisas sobre o fenômeno. Atualmente, o principal limitante para a aplicação da supercondutividade em nossa vida cotidiana é a temperatura crítica dos supercondutores, o que exige toda uma estrutura criogênica associada que acaba, muitas vezes, tornando a tecnologia supercondutora inviável economicamente ou inacessível à grande massa. Portanto, o objetivo principal das pesquisas sobre supercondutividade é o desenvolvimento de materiais que apresentem supercondutividade a temperatura ambiente. É esse o objetivo que nós perseguimos, e todo esforço nesse sentido deve ser apoiado em nossa sociedade.

Capítulo 1 - Referências

- [1] P. Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566 (1900)
- [2] E. Riecke, *Annalen der Physik* **2**, 835 (1900)
- [3] H.A. Lorentz, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **7**, 438 (1904)
- [4] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91st ed. (2010)
- [5] W.H. Keesom, J.N. van der Ende, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **35**, 143 (1932)

- [6] N.E. Philips, Phys. Rev. **114**,676 (1959)
- [7] J.G. Bednorz e K.A. Müller, Z. Phys. B **64**, 189 (1986)
- [8] P.H. Hor et al., Phys. Rev. Lett. **58**, 911 (1987)
- [9] R. Becker, G. Heller e F. Sauter, Z. Physik **85**, 772 (1933)
- [10] F. e H. London, Proc. Roy.Soc.(London)A **149**, 71 (1935)
- [11] R. Meservey e B.B. Schwartz, *Superconductivity*, Vol. I, pág. 122, R.R. Parks (Marcel Dekker, Nova Iorque, 1969)
- [12] A.B. Pippard, Proc. Roy. Soc.(London) A **216**, 547 (1953)
- [13] V.L. Ginzburg e L.D. Landau, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950)
- [14] L.P. Gor'kov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **36**, 1918 (1959)
- [15] E. Maxwell, Phys. Rev. **78**, 477 (1950)
- [16] C.A. Reynolds, B. Serin, W.H. Wright e L.B. Nesbitt, Phys. Rev. **78**, 487 (1950)
- [17] W.S. Corak, B.B. Goodman, C.B. Satterthwaite e A. Wexler, Phys. Rev. **96**, 1442 (1954); **102**, 656 (1956)
- [18] M.A. Biondi, M.P. Garfunkel e A. O. McCoubrey, Phys. Rev. **101**, 1427 (1956)
- [19] R.E. Glover e M. Tinkham, Phys. Rev. **104**, 884 (1956)
- [20] L.N.Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956)
- [21] J. Bardeen, L. N. Cooper e J.R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957)
- [22] P. Townsend e J. Sutton, Phys. Rev. **128**, 591 (1962)
- [23] W. J. De Haas e J. Voogd, Proceedings of the Amsterdam Akademie der Wetenschappen **33**, 262 (1930)

- [24] L. V. Shubnikov et al., Zh. Exper. Teor. Fiz. (USSR) **7**, 221 (1937); Ukrainian Journal of Physics **53**, Special Issue, 42 (2008).
- [25] A.A. Abrikosov, Zh. Eksperim. i Teor. Fiz. **32**, 1442 (1957)
- [26] L.Y. Vinnikov et al., Phys. C: Supercond. **385**, 177, (2003)
- [27] B.D. Josephson, Phys. Letters **1**, 251 (1962)
- [28] H. S. J. van der Zant et al., Phys. Rev. B **54**, 10081 (1996)
- [29] CENTRAIS ELÉTRICAS BRASILEIRAS. *Mercado de energia elétrica: relatório analítico: Ciclo 2001*. Rio de Janeiro: Eletrobrás (2001).
- [30] W.V. Hassenzahl et al., Proceedings of the IEEE. **92**, 1655 (2004)
- [31] J. W. Lue et al., *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 1785 (2001)
- [32] G. Morrow, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **10**, 744 (2000)
- [33] J.P. Wikswo, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5**, 74 (1995)
- [34] Coalition for the Commercial Application of Superconductors, *Superconductivity: Present and Future Applications*, (2009)
- [35] J. S. Wang et al., Phys. C Supercond. **378**, 809 (2002)
- [36] J.M. Rowell, *Solid State Commun.* **102**, 269 (1997)
- [37] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, McGraw-Hill Inc. (1975)
- [38] J.G. Bednorz e K.A. Müller, *Earlier and recent aspects of superconductivity*, Springer-Verlag (1990)
- [39] T.P. Orlando e K.A. Delin, *Foundations of applied superconductivity*, Addison-Wesley (1991)
- [40] J.R. Hook e H.E. Hall, *Solid state physics*, John Willey & Sons (2001)

Capítulo 2 – Supercondutividade baseada em carbono

Neste capítulo, apresentamos os principais resultados que motivaram nossos trabalhos durante o mestrado. Inicialmente, apresentamos uma introdução sobre o elemento carbono e suas propriedades. Em seguida, apresentamos um histórico da descoberta da supercondutividade nos diversos alótropos do carbono, bem como os resultados mais recentes, demonstrando a importância e o potencial desse tema para a ciência e para o futuro da humanidade.

2.1 – O elemento químico carbono

O carbono é um elemento químico de número atômico 6, do grupo 14 da tabela periódica, com 4 elétrons disponíveis para ligações químicas (tetravalente). Existem 15 isótopos do carbono, sendo que o carbono natural consiste de 98,8% de ^{12}C e 1,1% de ^{13}C . Outro importante isótopo é o ^{14}C que é radioativo, possuindo um tempo de meia-vida de 5715 anos. Essa propriedade do ^{14}C é amplamente utilizada para datação arqueológica.

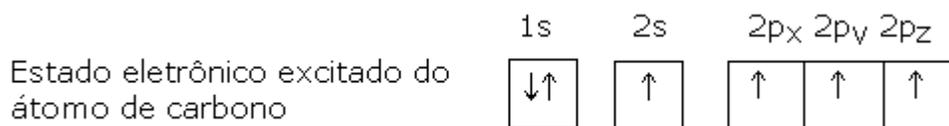
Existem aproximadamente 10 milhões de compostos de carbono conhecidos! Milhares desses compostos são essenciais à vida, sendo alguns dos mais importantes o dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), metano

(CH₄), benzeno (C₆H₆), etc. A capacidade de formar tantos compostos com as mais variadas propriedades faz do carbono um elemento singular na natureza. O carbono constitui a base da vida no nosso planeta.

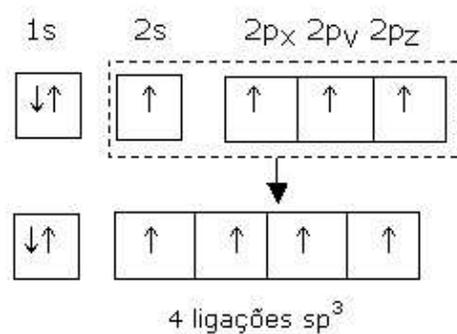
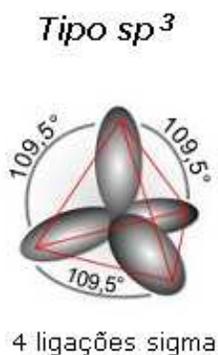
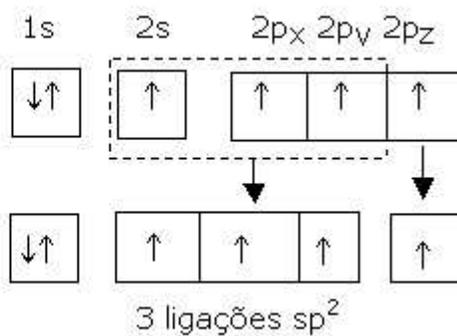
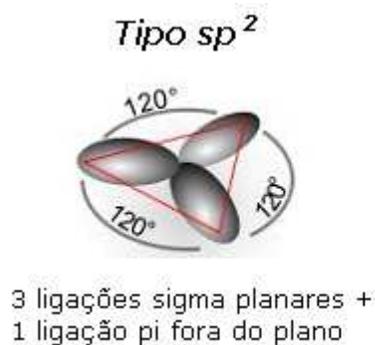
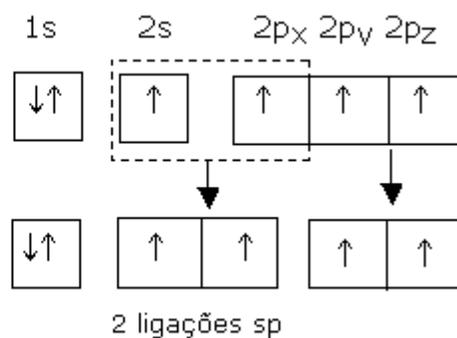
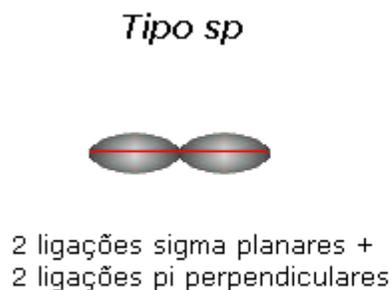
A hibridização dos orbitais *s* e *p* do carbono é outra característica fundamental desse elemento. Isso permite ao carbono formar ligações simples, duplas e triplas. No estado fundamental, os elétrons do átomo de carbono estão dispostos da seguinte forma:



Do estado fundamental podemos notar que o carbono possui 4 elétrons de valência, sendo dois na camada 2s e dois na camada 2p. Os dois elétrons da camada 1s são os elétrons de caroço, mais ligados ao núcleo do átomo. No entanto, o carbono tende a minimizar sua energia aumentando o número de ligações possíveis. Isso ocorre com a promoção de 1 elétron da camada 2s para a camada 2p, formando um estado excitado:



Esse estado excitado permite ao carbono estabelecer 4 ligações com 3 tipos distintos de hibridização, sp , sp^2 e sp^3 , a partir de uma “mistura” dos orbitais 2s e 2p:



As formas hibridizadas dos orbitais do carbono e as diferentes formas de ligação permitem ao carbono se apresentar na natureza em diversas formas alotrópicas. Alotropia é a propriedade de um determinado elemento químico originar substâncias simples (formadas por um único elemento químico) distintas. A figura 2.1 apresenta os diversos materiais alotrópicos do carbono, com algumas das suas propriedades.

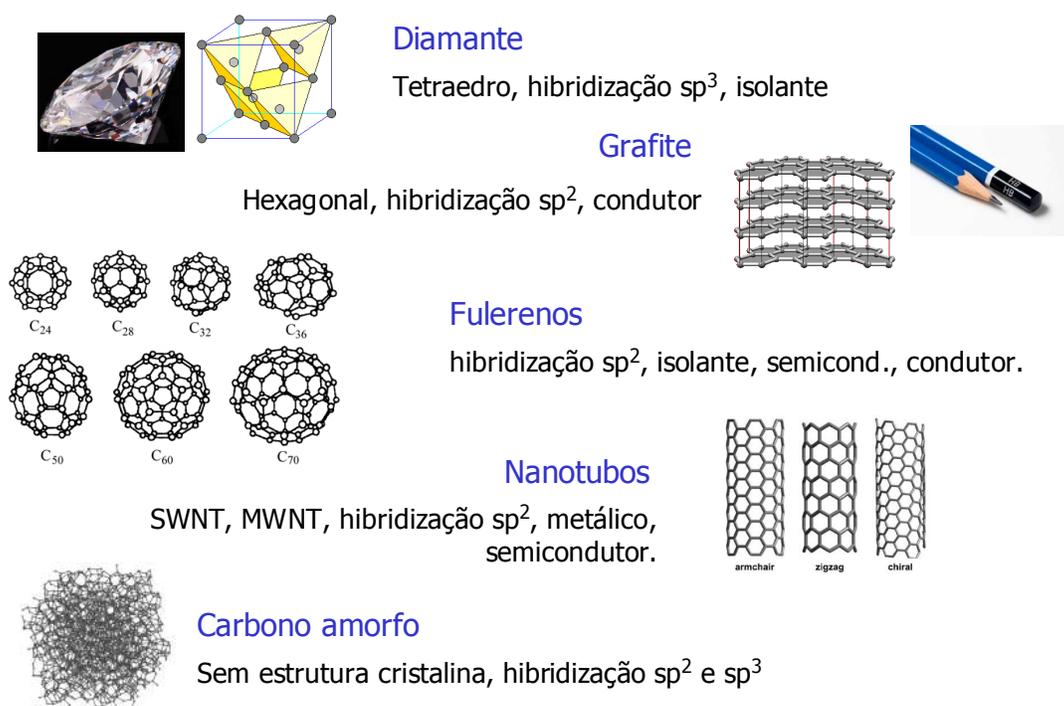


Figura 2.1: Principais formas alotrópicas do carbono, e algumas de suas propriedades: diamante, com estrutura tetraédrica; grafite, empilhamento de planos hexagonais; fulerenos, com diversos números de carbono, sendo o mais conhecido o C_{60} (*bulkyball*); nanotubos de carbono com uma única camada (SWNT) e varias camadas (MWNT); carbono amorfo, sem estrutura cristalina definida, formado por uma mistura de ligações sp^2 e sp^3 .

Como podemos observar, as formas alotrópicas do carbono apresentam propriedades distintas, como o diamante que é um isolante elétrico, enquanto a

grafite é um bom condutor, ou ainda os fulerenos, que podem apresentar propriedade isolante, condutora ou semicondutora. Ainda, o carbono é capaz de formar o elemento de maior dureza conhecido na natureza, que é o diamante, e ainda formar um elemento lubrificante como a grafite. Portanto, podemos concluir que o carbono possui uma propriedade ímpar na natureza de formar diversas substâncias com propriedades até mesmo antagônicas entre si. Mas, um ponto muito importante é que todas essas formas alotrópicas do carbono apresentam supercondutividade, em uma ampla faixa de temperatura que vai de alguns milikelvins a indícios de supercondutividade à temperatura ambiente, como mostraremos a seguir.

2.2 – Supercondutividade em alótropos do carbono

A primeira observação de supercondutividade em carbono ocorreu em compostos intercalados de grafite (CIG) em 1965 no composto KC_8 , com temperatura crítica $T_C = 0,15$ K [1]. Os CIGs são sintetizados pela inserção de átomos ou moléculas (intercalantes) entre os planos da grafite, como mostra a figura 2.2.

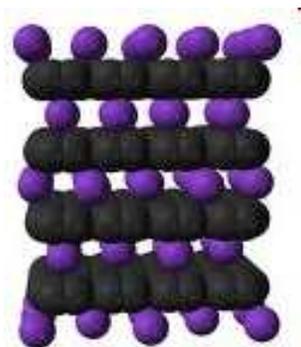


Figura 2.2: Representação do composto intercalado de grafite KC_8 . As esferas roxas representam o intercalante, no caso, K.

Os elétrons doados pelos intercalantes modificam as propriedades eletrônicas da grafite, disparando a supercondutividade. A mais alta T_C obtida na primeira fase das pesquisas com esses compostos foi $T_C = 5$ K, para o composto C_2Na [2]. As pesquisas com compostos intercalados de grafite foram reativadas mais recentemente, em parte impulsionadas pelas recentes descobertas de supercondutividade em sistemas grafite-enxofre (como mostraremos adiante), e em 2005 novos CIGs foram descobertos, sendo eles YbC_6 com $T_C = 6,5$ K e CaC_6 com $T_C = 11,5$ K [3].

Também foi observada a supercondutividade em compostos moleculares de fulerenos (C_{60}). Nesses compostos, foi observada em 1991 uma $T_C=18$ K em K_3C_{60} [4] e $T_C=33$ K em $Cs_xRb_yC_{60}$ [5]. Em 2008, foi descoberta a supercondutividade a $T_C=38$ K no composto molecular Cs_3C_{60} [6], representado na figura 2.3.

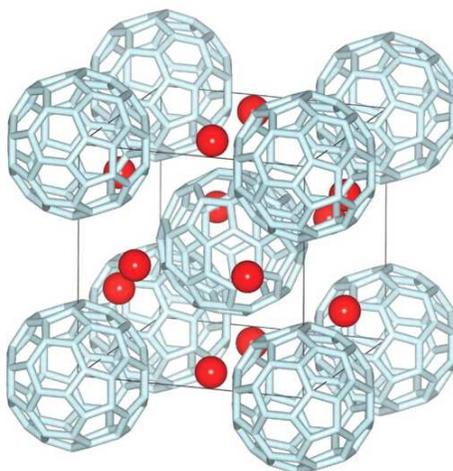


Figura 2.3: Representação do supercondutor Cs₃C₆₀. Retirado de [7]

Os fulerenos são materiais de grande importância para o estudo da supercondutividade, gerando uma quantidade substancial de trabalhos experimentais e teóricos na área. Os mecanismos que disparam a supercondutividade nesses materiais ainda não são bem compreendidos.

A ocorrência de supercondutividade em nanotubos de carbono a 0,55 K foi demonstrada em 2001 [8]. Foi reportado, em 2007, efeito Meissner em nanotubos de carbono de múltiplas camadas a $T < 23\text{K}$ [9], enquanto que em 2010 medidas de resistividade demonstraram supercondutividade a $T_c = 12\text{K}$ em nanotubos de carbono de uma única camada. Outros resultados sugerem que correlações supercondutoras em nanotubos de carbono podem ocorrer, aparentemente, acima da temperatura ambiente [10,11].

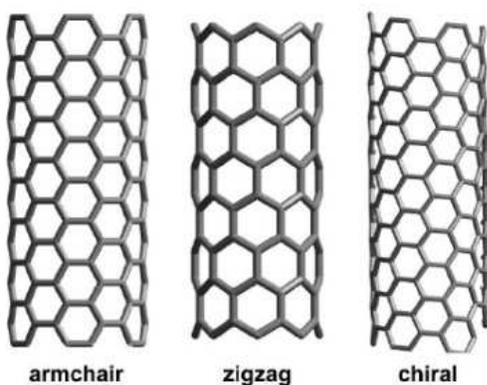


Figura 2.4: Representação mostrando três disposições de nanotubos: armchair, zigzag e chiral.

A supercondutividade em altas temperaturas nesses materiais é um fenômeno intrigante, uma vez que se sabe que a supercondutividade em sistemas de baixa dimensionalidade (quase-1D) é difícil de se produzir devido à baixa densidade de estados, e outros fenômenos [12]. Além disso, muitos desses nanotubos apresentam transporte balístico a baixas temperaturas [13], o que sugere uma fraca interação elétron-fônon. Compreender os mecanismos da supercondutividade nos nanotubos de carbono constitui não só um avanço nesse tema, mas também uma importante contribuição para a nanotecnologia, tema esse de suma importância para a ciência.

A grafite, outro importante alótropo do carbono, presente no nosso dia-a-dia, também apresenta supercondutividade. A primeira indicação de correlações supercondutoras (pares de Cooper) em grafite foi publicada em 1999 [14], para amostra de grafite pirolítica altamente orientada, que apresenta um alto ordenamento na direção do eixo-c cristalográfico (perpendicular aos planos). Foi observado um aumento da resistência no plano da grafite com a diminuição da

temperatura, seguida por uma queda acentuada abaixo de uma determinada temperatura, que para campo magnético nulo foi de $T_{C0}=50\text{K}$.

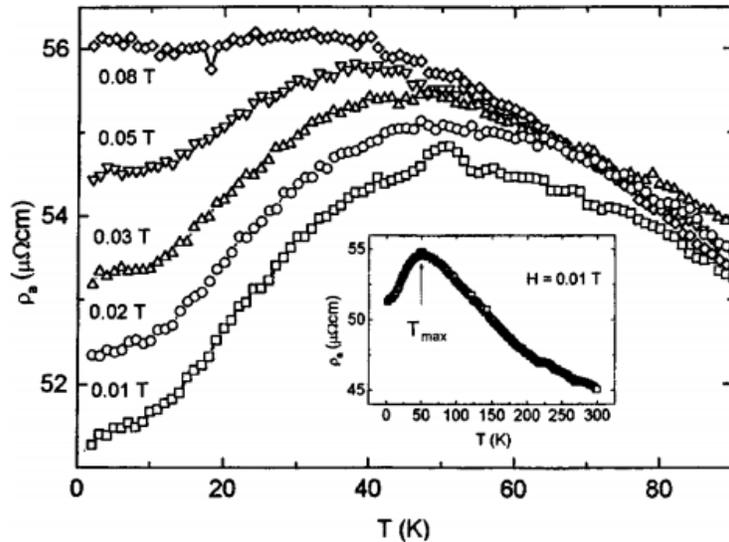


Figura 2.5: Medida da resistividade pela temperatura em amostra de grafite pirolítica altamente orientada, para diversos campos magnéticos aplicados. O inserto mostra a transição em $T=50\text{K}$. Fonte: Y. Kopelevich et al., Phys. Solid State, 41, 1959 (1999).

Além desse comportamento, foi observada uma dependência dessa temperatura com o campo magnético, $T_C(H)$, apresentando uma dependência semelhante à observada em supercondutores granulares, muito embora a resistividade nessa amostra não foi a zero até $T = 2\text{K}$.

Outra observação importante foi a de que um campo magnético da ordem de $\mu_0 H_c \sim 0,1 \text{ T}$ aplicado perpendicularmente aos planos da grafite suprimiu o estado metálico na grafite pirolítica altamente orientada [15]. Esse comportamento lembra uma transição de fase supercondutor-isolante induzida por campo magnético.

Foi reportada a ocorrência de supercondutividade local abaixo da temperatura crítica $T_{c0} = 35$ K em compósitos de grafite-enxofre (C-S) [16]. Foram observados o efeito Meissner-Oschensfeld, as correntes de blindagem e os ciclos de histerese magnética característicos de um supercondutor do tipo II.

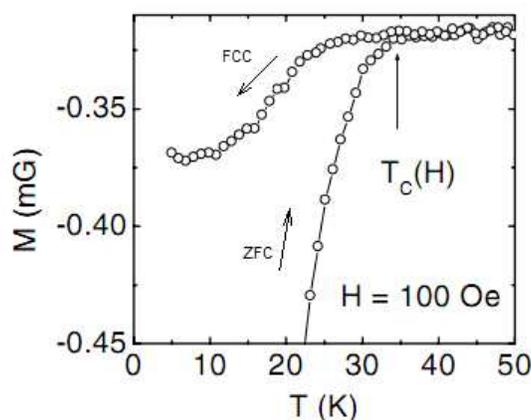


Figura 2.6: Medida de magnetização pela temperatura em compósito de grafite-enxofre, nos regimes ZFC e FCC, mostrando um comportamento diamagnético acentuado abaixo de 35K, característico de efeitos Meissner e supercorrentes de blindagem. Fonte: R. R. da Silva, J. H. S. Torres e Y. Kopelevich, Phys. Rev. Lett. 87, 147001 (2001).

Os resultados indicam que a supercondutividade ocorreu em uma pequena fração da amostra, possivelmente relacionada à sua superfície e localizada dentro de “grãos” desacoplados tal que a resistência da amostra não vai à zero abaixo da temperatura supercondutora T_{c0} dos “grãos”. Um comportamento semelhante para um compósito de grafite-enxofre foi observado por outro grupo independente [17].

Foi também observado que a supercondutividade em compostos de grafite-enxofre ocorre em planos, e coexiste com o ferromagnetismo [18]. Uma interação dos parâmetros de ordem ferromagnética e supercondutora foi observada nos

compósitos de grafite-enxofre, onde a supercondutividade rotaciona a direção do momento magnético em 90° , confinando esse momento dentro dos planos basais da grafite. Estudos recentes também revelaram o ordenamento ferromagnético à temperatura ambiente para grafite pirolítica altamente orientada [19,20].

Mais recentemente [21], foram apresentados resultados relacionados ao estudo das propriedades magnéticas e supercondutoras da grafite e dos compostos de grafite-enxofre em mais detalhes. Análises mostraram claramente a ocorrência de ferromagnetismo intrínseco ao carbono devido a defeitos estruturais e/ou adsorção de átomos e moléculas de elementos leves. Em particular, foi observado o efeito do oxigênio nas propriedades ferromagnéticas da grafite, fornecendo uma evidência clara de que o ferromagnetismo pode ser induzido pelo oxigênio, e que este efeito é reversível com o tempo.

Foi reportado em 2009 [22] indicações de supercondutividade em carbono amorfo e compósitos de carbono amorfo-enxofre a temperaturas abaixo de 38 K. O diagrama de fase de temperatura e campo magnético assemelha-se ao de um supercondutor do tipo II, além das amostras apresentarem um comportamento do tipo ferromagnético coexistindo com o estado supercondutor, assim como observado nos compósitos de grafite-enxofre.

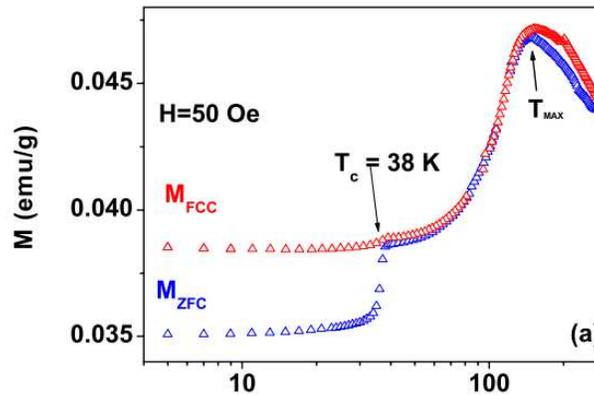


Figura 2.7: Medida de magnetização pela temperatura em compósito de carbono amorfo-enxofre, mostrando um comportamento diamagnético abaixo de 38K, característico de efeitos Meissner e supercorrentes de blindagem. Fonte: F. Israel e Y. Kopelevich, Phys. Rev. B 79, 233409 (2009).

Com relação a indicações teóricas de supercondutividade de alta T_c em grafite, foi mostrado que desordem topológica em folhas de grafeno pode induzir instabilidades supercondutoras em altas temperaturas [23]. Foi prevista também a supercondutividade a alta temperatura em grafite dopada por buracos [24], que é consistente com as observações da resposta supercondutora em sistema de grafite-enxofre. Estudos teóricos [25] mostraram que a incorporação dos átomos de enxofre nas bordas dos fragmentos de grafite muda a curvatura global das folhas de grafeno, o que leva a um aumento local na densidade de estados eletrônica no nível de Fermi, $N(E_F)$. Outras teorias [26,27] também estão em concordância com os resultados experimentais apresentados sobre a supercondutividade na grafite e em compósitos de grafite-enxofre, e implicam, inclusive, em uma semelhança entre o comportamento da supercondutividade na grafite e nos cupratos.

Em 1974, foram reportados indícios de supercondutividade à temperatura ambiente em sanduiches de alumínio-carbono amorfo-alumínio [28]. Medidas de corrente em função do campo magnético nessas amostras, a temperatura ambiente, mostraram oscilações observadas tipicamente em Junções Josephson. Outros resultados também promissores foram os sinais de supercondutividade detectados em grafite mesmo acima de temperatura ambiente [29]. Entretanto, a supercondutividade ocorre dentro de pequenos domínios (grãos) isolados uns dos outros, o que impossibilita a passagem de corrente elétrica sem dissipação através da amostra macroscópica. Portanto, aumentando o volume supercondutor da amostra e/ou promovendo o acoplamento Josephson entre os grãos supercondutores, será possível obter supercondutividade à temperatura ambiente.

Os resultados aqui apresentados constituem um sumário das principais descobertas relacionadas à supercondutividade em materiais baseados no carbono. Eles nos levam à conclusão de que a supercondutividade em carbono é um tema de grande importância na comunidade científica, e tem atraído muita atenção. Fica claro que o estudo dos alótropos do carbono tem trazido grandes resultados para a sociedade, e as evidências de supercondutividade nas mais variadas formas do carbono, em uma grande amplitude de temperaturas críticas, fazem do carbono um elemento único e promissor para futuras descobertas e, quem sabe, a mais importante delas: a descoberta de um material supercondutor à temperatura ambiente.

Capítulo 2 – Referências

- [1] N. B. Hannay et al., Phys. Rev. Lett. **14**, 225 (1965)
- [2] I. T. Belash et al., Solid State Commun. **64**, 1445 (1987)
- [3] T.E. Weller et al., Nature Physics **1**, 39 (2005)
- [4] A. F. Hebard et al., Nature **350**, 600 (1991)
- [5] K. Tanigaki et al., Nature **352**, 222 (1991)
- [6] A. Y. Ganin *et al.*, Nat. Mater. **7**, 367 (2008)
- [7] Y. Takabayashi et al., Science **323**, 1585(2009)
- [8] M. Kociak et al., Phys. Rev. Lett. **86**, 2416 (2001)
- [9] N. Murata et al., Phys. Rev. B **76**, 245424 (2007)
- [10] V. I. Tsebro et al., JETP. Lett. **70**, 462 (1999)
- [11] G. M. Zhao and Y. S. Wang, cond-mat/0111268
- [12] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes (Imperial College Press, London, 1998)
- [13] A. Bachtold et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 6082 (2000)
- [14] Y. Kopelevich et al., Phys. Solid State **41**, 1959 (1999)
- [15] H. Kempa et al., Solid State Commun. **115**, 539 (2000)
- [16] R. R. da Silva, J. H. S. Torres e Y. Kopelevich, Phys. Rev. Lett. **87**, 147001 (2001)
- [17] H.P. Yang et al., Chin. Phys. Lett. **18**, 1648 (2001)
- [18] S. Moehlecke, Y. Kopelevich., M. B. Maple, Phys. Rev. B, **69**, 134519 (2004).
- [19] Y. Kopelevich et al., J. Low Temp. Phys. **119**, 691 (2000)

- [20] P. Esquinazi, et al., Phys. Rev. B, **66**, 024429 (2002)
- [21] Y. Kopelevich, S. Moehlecke, e R. R. da Silva, em *Carbon based magnetism*, T. Makarova and F. Palacios (eds.), Elsevier Science, Chap. 18, 417 (2006).
- [22] F. Israel e Y. Kopelevich, Phys. Rev. B **79**, 233409 (2009)
- [23] J. González et al., Phys. Rev. B **63**, 134421 (2001)
- [24] E. Cappelluti et al., Phys. Rev. Lett. **88**, 117003 (2002)
- [25] D. S. Galvão et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **689**, E5.2.1 (2002)
- [26] A. M. Black-Schaffer e S. Doniach, Phys. Rev. B **75**, 134512 (2007)
- [27] C. Honerkamp, Phys. Rev. Lett. **100**, 146404 (2008)
- [28] K. Antonowicz, Nature **247**, 358 (1974)
- [29] Y. Kopelevich et al., Journal of Low Temperature Physics **119**, 691 (2000);
ibid. **146**, 629 (2007)

Capítulo 3 – Métodos experimentais

Neste capítulo, apresentaremos os equipamentos e métodos experimentais utilizados no decorrer dos trabalhos dessa tese, bem como a metodologia utilizada na preparação e caracterização das amostras. Os métodos referem-se a dois tipos de amostras fabricadas e estudadas nessa tese. O primeiro, compósitos de carbono vítreo e enxofre, e o segundo, sanduíches de grafite sobre silício. Os detalhes de fabricação e materiais utilizados estão descritos mais adiante.

3.1 - Caracterização estrutural dos compósitos de carbono vítreo e enxofre (CV-S)

O método que utilizamos para caracterizar a estrutura dos materiais nos compósitos de carbono vítreo e enxofre que fabricamos foi difração de raios-x em pó. O método consistiu em colocar uma fina camada de graxa de vácuo a base de silicone sobre uma lâmina de vidro (dessas utilizadas comumente em microscopia óptica) e, sobre essa graxa, depositar o pó da nossa amostra. Em seguida, essa lâmina assim preparada era medida no difratômetro Philips da figura 3.1, que gerava então os dados dos difratogramas. A difração de raios-X consiste em

incidir raios-x sobre diversos ângulos θ em relação à amostra que estamos investigando, e observar os picos resultantes no difratograma. Os picos correspondem a situações onde a lei de Braag, $n\lambda = 2d \sin\theta$, é satisfeita, onde n é natural, λ é o comprimento de onda e d é a distância entre planos do cristal. Cada cristal gera uma série de picos em determinados ângulos já conhecidos e catalogados na literatura, de maneira que a análise desses picos em um difratograma corresponde em analogia a uma impressão digital do cristal. Com isso, podemos investigar a composição de uma determinada amostra analisando os picos de um difratograma de raios-x.



Figura 3.1: Foto do difratômetro Philips utilizado nas medidas de raios-x em pó.

3.2 - Medidas de magnetização nos compósitos de carbono vítreo e enxofre (CV-S)

Com o intuito de observarmos efeito Meissner nas amostras, utilizamos um equipamento comercial da empresa Quantum Design, um magnetômetro SQUID modelo MPMS-5T. Esse dispositivo é capaz de fazer medidas até a temperatura de 2K, com campo aplicado de até 5T. Ele funciona utilizando hélio líquido para refrigerar a amostra, a bobina supercondutora que aplica o campo magnético na amostra, a bobina supercondutora de detecção e o interferômetro supercondutor. Nas medidas, a amostra em pó era alojada dentro de uma cápsula de gelatina, como as utilizadas em farmácias de manipulação, e colocada dentro de um canudo plástico. Esse canudo era então preso em um dispositivo e inserido no interior do equipamento.

Inicialmente, resfriávamos a amostra até uma determinada temperatura, sem a aplicação de campo magnético. Em seguida, aplicávamos campo magnético fixo na amostra, e medíamos a sua magnetização enquanto aquecíamos a amostra até a temperatura desejada. Esse regime é chamado de ZFC, do inglês *zero field cooling*, ou resfriamento a campo zero. Em seguida, ainda com o campo magnético aplicado, resfriávamos novamente a amostra até uma determinada temperatura, completando o ciclo térmico no regime FCC, do

inglês *field cooled on cooling*, ou campo fixo no resfriamento. Com isso, obtivemos curvas de magnetização em função da temperatura.

O equipamento mede a magnetização deslocando a amostra no interior de uma bobina de detecção. A variação do fluxo induz uma corrente na bobina, que é detectada pelo SQUID e convertida em tensão. Essa tensão é então amplificada, e seu sinal relacionado à magnetização da amostra. A figura 3.2 mostra uma foto do equipamento.



Figura 3.2: Magnetômetro SQUID modelo MPMS-5T da Quantum Design, utilizado nas medidas de magnetização.

3.3 - Medidas de transporte em sanduíches de grafite/Si

Para as medidas de caracterização elétrica das amostras de grafite sobre silício (sanduíches de grafite/Si), utilizamos três equipamentos. O PPMS-9T da empresa Quantum Design, figura 3.3, é uma plataforma de medidas de propriedades físicas de materiais, que utilizamos para as medidas de transporte eletrônico. Assim como o magnetômetro SQUID, esse equipamento permite realizar medidas a temperatura de até 2K, com um campo aplicado de até 9T. Nesse equipamento, obtivemos curvas I-V aplicando corrente e medindo a tensão na amostra, com diversos campos magnéticos aplicados, além de medidas de tensão em função da temperatura para uma corrente fixa. Os mesmos tipos de medidas foram também realizados no criostato Janis do nosso laboratório, da figura 3.4, que permite medidas de transporte DC com campo magnético de até 9T, e temperaturas até 2K.



Figura 3.3: Plataforma de medidas PPMS-9T da Quantum Design, utilizado nas medidas elétricas das amostras de grafite sobre silício.



Figura 3.4: Criostato Janis, utilizado nas medidas de transporte contra temperatura e com campo magnético aplicado, utilizado nas amostras de grafite sobre silício.

No decorrer dos trabalhos, nos deparamos com algumas dificuldades na caracterização elétrica das amostras de grafite sobre silício. Uma delas foi o limite da fonte de corrente da plataforma PPMS. A fonte de corrente desse equipamento possui uma tensão de conformidade (do inglês, *compliance voltage*) de 5V. Isso acabava por restringir a corrente máxima que podíamos aplicar no silício, visto que a resistência entre os terminais de algumas amostras que fabricamos eram da ordem de M Ω . Por esse motivo montamos especialmente para a obtenção de curvas I-V à temperatura ambiente e sem campo magnético aplicado, um equipamento constituído por um computador, um multímetro e uma fonte de corrente. Programamos, através da linguagem de programação LabVIEW, um software para a aquisição de dados, que permitia operar automaticamente medidas I-V nas amostras controlando uma fonte de tensão com tensão de conformidade de 100V, permitindo aplicar até 100mA nas amostras, com um controle refinado do tempo de aplicação da corrente na amostra e número de pontos de aquisição de dados do loop I-V. A figura 3.5 mostra uma foto dessa montagem. As medidas eram realizadas com a amostra exposta ao ambiente sobre uma bancada, e as medidas de temperatura da amostra eram feitas colocando-se uma gota de graxa de vácuo sobre a superfície do silício e colocando-se um termopar em contato com essa gota, sem tocar a superfície do silício.

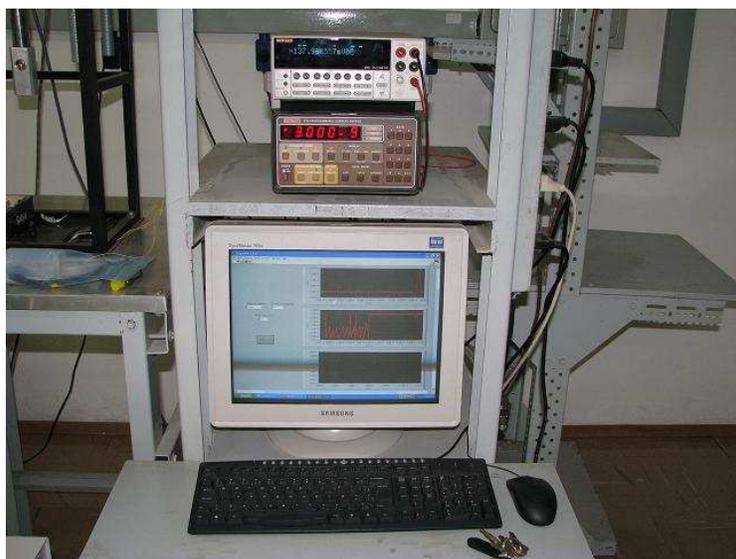


Figura 3.5: Plataforma montada para a obtenção de curvas I-V nas amostras de grafite sobre silício.

3.4 - Preparação de compósitos de carbono vítreo e enxofre (CV-S)

Os compósitos foram preparados misturando-se quantidades iguais em massa de carbono vítreo (99,99%, pó esférico de 10-40 μ m, Sigma Aldrich) e enxofre (99,998%, flocos, Sigma Aldrich) manualmente em um almofariz de ágata. O pó era então prensando a aproximadamente 1kPa, na forma de pastilha. A pastilha era então encapsulada em uma ampola de quartzo. A ampola era evacuada e preenchida com algum gás do nosso interesse, como nitrogênio, argônio, ou era mantido à atmosfera ambiente ou até mesmo em vácuo (da ordem de 10⁻² Torr). Um esquema da preparação está representado na figura 3.6. Então,

a ampola era submetida a tratamento térmico em forno tipo mufla, em variadas temperaturas e tempos de tratamento.

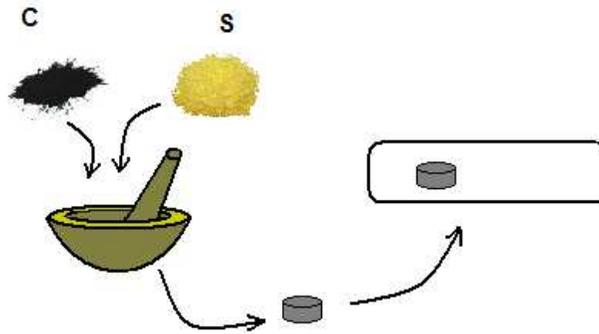


Figura 3.6: Esquema mostrando as etapas de preparação das amostras de compósitos de carbono vítreo e enxofre.

3.5 - Preparação de sanduíches de grafite/Si

O silício que usamos na preparação das amostras é foi wafer de 50mm de diâmetro por 0,5mm de espessura, do tipo N dopado com fósforo em concentração de $1,5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, resistividade entre 10 e 12 $\Omega \cdot \text{cm}$ e orientação $\langle 100 \rangle$, da MTI Corporation. Pedacos do wafer da ordem de 15 mm x 10mm eram cortados e limpos em ácido fluorídrico, para remoção de óxidos, e em outros solventes (acetona, álcool e água).

As amostras de grafite sobre silício foram preparadas através de três métodos diferentes. O primeiro método que apresentaremos é o da esfoliação mecânica da grafite pirolítica altamente orientada (HOPG, do inglês *highly oriented pyrolytic graphite*). A grafite HOPG é um material sintetizado a altas temperaturas

e pressões, altamente ordenado na direção do eixo-c, perpendicular aos planos. Isso faz com que esse material seja facilmente clivado, como mostra a figura 3.7.

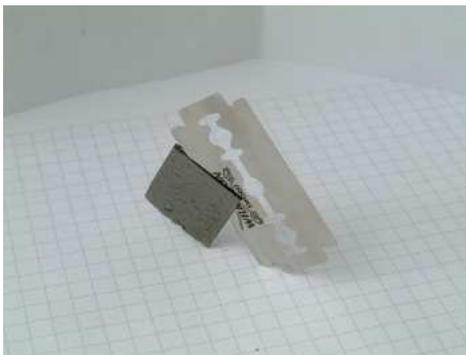


Figura 3.7: Foto mostrando a grafite HOPG sendo clivada com o uso de uma lâmina. Em nossas amostras, utilizamos uma fita adesiva para clivar a grafite.

Para as nossas amostras, clivamos uma grafite de dimensões 10mm x 10mm x 1mm, mas utilizamos para isso fita adesiva plástica. Primeiro, fixamos a grafite em uma lâmina de microscópio usando um verniz. Depois, pressionamos um pedaço da fita adesiva sobre a grafite e destacamos a fita. A grafite era então esfoliada, e algumas folhas da grafite ficavam presas na fita. Em seguida, um novo pedaço de fita adesiva era colado sobre as folhas presas na fita adesiva antiga, e uma nova esfoliação era realizada. Esse passo se repetia mais algumas vezes, até que restasse, na fita adesiva, pedaços de grafite que são quase transparentes quando observados contra a luz. Essa fita adesiva era então colocada em acetona até que o solvente atacasse totalmente a fita e a cola da fita. O que sobrava eram pequenos flocos de grafite flutuando no solvente. Um pedaço de silício era então colocado sob esses flocos. Quando o solvente evaporava, esses flocos aderiam à

superfície do silício. Em seguida, contatos elétricos eram adicionados tanto no silício quanto na grafite. Fizemos contatos com tinta prata e com índio, utilizando fios de ouro. Os contatos com índio eram feitos com um ferro de solda aquecido a cerca de 200 °C.

Outro método de preparação de amostras que utilizamos foi a prensagem mecânica de pó de grafite sobre o pedaço de wafer de silício, como mostra o esquema da figura 3.8. Cerca de 100mg de grafite em pó (99,998%, Sigma-Aldrich) era colocado sobre o pedaço de grafite e prensado em prensa hidráulica entre duas placas de polietileno. Ao fim do processo, um filme entre de 80 a 200µm de espessura de grafite prensado ficava preso na superfície do silício. Os contatos elétricos eram feitos como descrito acima. A figura 3.9 mostra uma das amostras fabricadas por esse método, pronta para medida na plataforma PPMS.

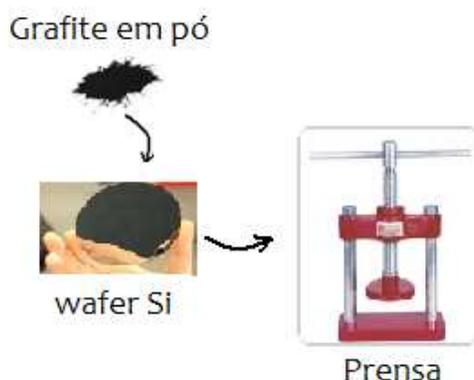


Figura 3.8: Esquema mostrando o processo de fabricação de amostras de grafite em pó prensada sobre wafer de silício.

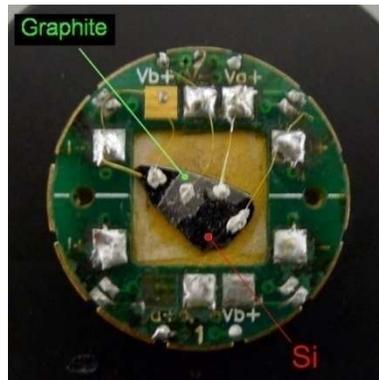


Figura 3.9: Exemplo de uma amostra de grafite em pó prensada sobre wafer de silício, já montada em um porta-amostra com contatos elétricos.

O terceiro método de fabricação dessas amostras consistia em prensar apenas o grafite em pó, cerca de 100mg, entre duas placas de polietileno. Com isso, obtínhamos um filme como aquele obtido com o método anterior, mas que podia ser descolado do polietileno. Fabricamos, então, uma espécie de mini-prensa, também em polietileno, como mostra a figura 3.10. O filme de grafite era colocado sobre o pedaço de silício, e o conjunto era então pressionado pelo dispositivo, mediante o aperto de um parafuso. Em seguida, os contatos eram colocados nas regiões da amostra que ficavam para fora do dispositivo.



Figura 3.10: Foto mostrando dispositivo fabricado para prender um filme de grafite sobre um pedaço de wafer de silício.

Capítulo 3 – Referências

- [1] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin. Solid State Physics. Saunders College Publishing, 1976.
- [2] B. D. Cullity. Introduction to Magnetic Materials. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [3] M. McElfresh, Fundamentals of Magnetism and Magnetic Measurements, Quantum Design Press, 1994

Capítulo 4 – Resultados e discussão

Neste capítulo, apresentamos os principais resultados experimentais obtidos durante a realização do mestrado. Os resultados contemplam a caracterização das propriedades de dois tipos de amostras estudadas: o primeiro, compósitos de carbono vítreo e enxofre (CV-S), onde observamos indicações de supercondutividade à temperatura crítica de $T_C=3K$; o segundo, grafite sobre wafer de silício, onde foram observados indícios de supercondutividade à temperatura ambiente na interface entre os dois materiais, além de outros efeitos, como descrevemos mais à diante.

4.1 – Compósitos de carbono vítreo e enxofre (CV-S)

Foram preparadas 59 amostras de carbono vítreo e enxofre (CV-S), nas condições descritas na seção Métodos Experimentais. As variáveis foram: temperatura do tratamento térmico, o tempo de tratamento térmico e a atmosfera do tratamento térmico. Nessa seção, apresentamos os resultados mais relevantes, onde obtivemos indicação de supercondutividade com temperatura crítica em torno de 3K.

A tabela 4.1 lista todas as combinações de temperaturas de tratamento, tempo e atmosferas em que as amostras foram preparadas. Após o tratamento térmico, em todas as condições, o conteúdo final de enxofre da amostra era em torno de 1% em massa. O restante do enxofre condensava numa região mais fria do tubo de quartzo.

Tabela 4.1: Condições dos tratamentos térmicos aos quais as amostras foram submetidas. O índice **SC** indica as condições onde as amostras apresentaram indícios de supercondutividade.

	Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Atmosfera Ar = argônio, N ₂ = nitrogênio, ar, vácuo (10 ⁻² Torr)
SC	400	5	N ₂
	400	10	Ar
	420	2, 5	Ar, N ₂
	450	1, 5, 24	Ar, ar, vácuo
SC	500	24	vácuo
	500	1, 5, 10, 48	Ar, ar, vácuo
	550	24	vácuo
	600	5, 24	N ₂ , vácuo
	620	24	vácuo
	650	24	vácuo
	700	24	vácuo
	720	24	vácuo
	750	24	vácuo
SC	800	24	vácuo
	1000	1, 10	Ar, N ₂
SC	1200	5	N ₂
	1200	1, 10, 24	Ar, N ₂ , vácuo

Na figura 4.1, mostramos o difratograma de raios-x (θ - 2θ) do pó de carbono-vítreo virgem, ou seja, sem nenhum tratamento térmico. A análise desse difratograma, sem nenhum pico característico, demonstra o caráter amorfo do pó de carbono-vítreo, o que era de se esperar, pois não temos a

formação de nenhuma estrutura cristalográfica, como por exemplo, a estrutura hexagonal da grafite, outro material à base apenas de átomos de carbono. O que observamos no gráfico são os halos característicos do carbono vítreo, além de um halo relativo à graxa de vácuo, que foi o material que usamos para aglutinar o pó da amostra que seria medida no difratômetro.

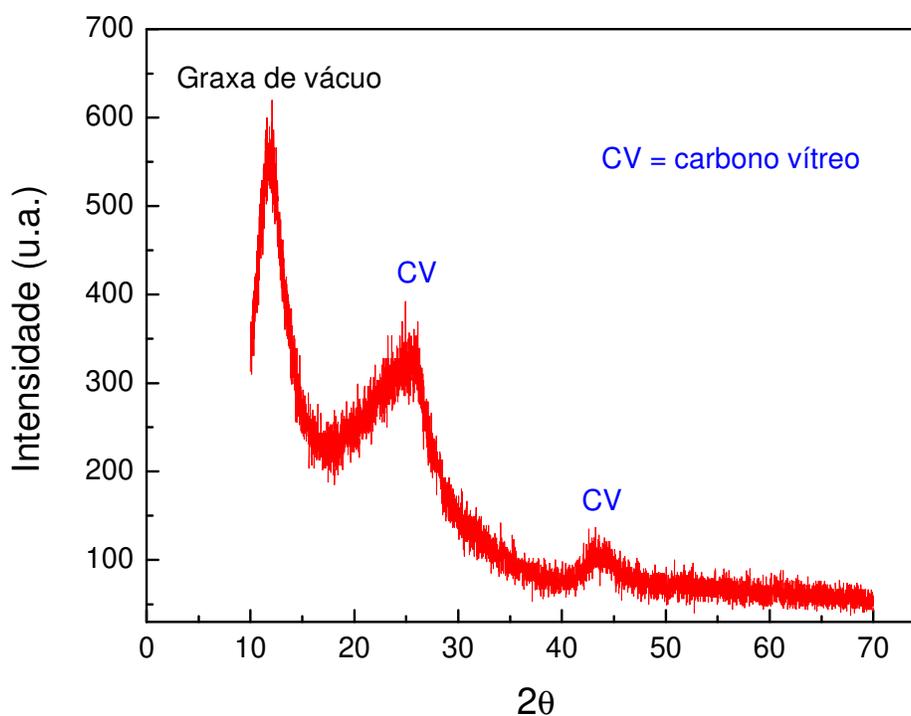


Figura 4.1: Difratograma de raios-x de pó do carbono vítreo, mostrando os halos característicos desse material amorfo. Como foi usada graxa de vácuo para aglutinar o pó, o halo característico desse material também apareceu no difratograma.

A figura 4.2 mostra a curva de magnetização contra temperatura, a um campo magnético aplicado $H = 100$ Oe, para uma amostra de carbono vítreo virgem, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento de qualquer natureza. A medida foi realizada nos regimes ZFC e FCC até a temperatura de $T = 2$ K. A linha azul fita

o comportamento da magnetização com a função $m = -1.3 \cdot 10^{-5} + 2.40 \cdot 10^{-6} \cdot (1/T)$. A amostra apresenta um comportamento diamagnético, com uma contribuição paramagnética em baixas temperaturas, e um comportamento do tipo spin-glass, caracterizado pela histerese entre a magnetização no regime ZFC e no regime FCC.

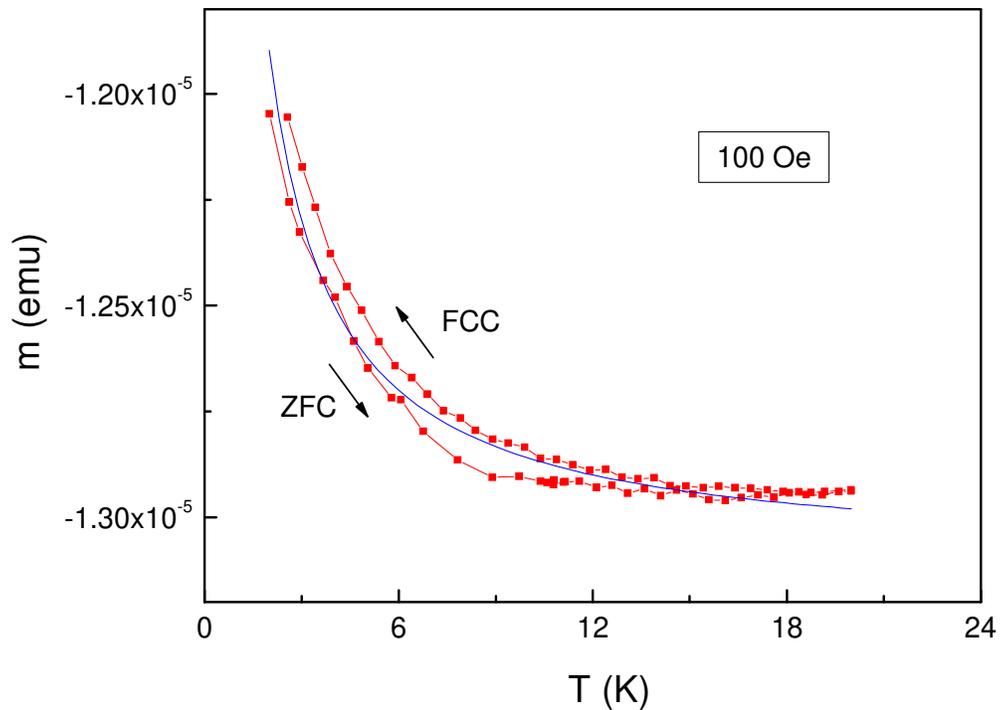


Figura 4.2: Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para uma amostra virgem de carbono vítreo, ou seja, sem nenhum tipo de tratamento.

A figura 4.3 mostra a dependência da magnetização contra temperatura para $H = 50$ Oe, para a amostra de CV-S, obtida num tratamento térmico à 1200°C por 5 horas num tubo de quartzo selado com N_2 . Observa-se uma pronunciada

diferença entre $m_{ZFC}(T)$ e $m_{FCC}(T)$ que ocorre com a diminuição da temperatura. Na vizinhança de T_c (temperatura crítica igual a 3K) percebe-se uma maior separação entre $m_{ZFC}(T)$ e $m_{FCC}(T)$, e que também tanto a $m_{ZFC}(T)$ quanto a $m_{FCC}(T)$ tornam-se mais diamagnéticas para $T < T_c$. Esse comportamento da magnetização é característico de supercondutores. A diferença da magnetização entre o estado supercondutor e o estado normal na vizinhança de $T=3K$ no regime ZFC corresponde ao surgimento de supercorrentes de blindagem devido a aplicação do campo magnético, e é igual a $\Delta m_{ZFC} = -1.83 \cdot 10^{-5} \text{ emu/g}$. Com esse valor, podemos estimar a fração supercondutora da amostra.

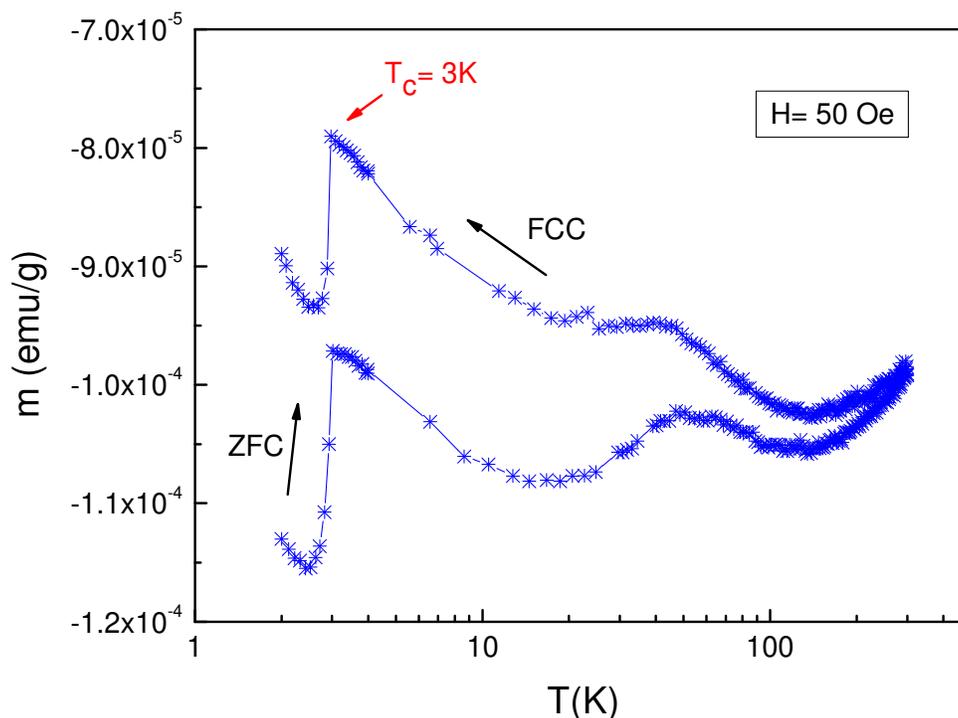


Figura 4.3: Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para a amostra tratada a 1200°C por 5h em atmosfera de nitrogênio. O gráfico mostra um aumento brusco no diamagnetismo da amostra para $T < 3K$, o que sugere um comportamento supercondutor na amostra.

Dado que, no estado supercondutor, o campo induzido no interior da amostra é zero ($B=0$), podemos relacionar diretamente a magnetização da amostra com o campo magnético externo aplicado, que no equilíbrio é:

$$B = H + 4\pi M \rightarrow 0 = H + 4\pi M \rightarrow M = -1/4\pi H$$

(em unidades Gaussianas: $[B, H] = \text{Oe}$, $[M] = \text{emu/cm}^3 = \text{Gauss}$)

Esse é o resultado esperado caso 100% do volume da amostra for supercondutor. Aplicando $H=50 \text{ Oe}$ na medida de magnetização da amostra, para uma amostra 100% supercondutora no volume, teríamos $M_{SC100\%} = -3.98 \text{ emu/cm}^3$.

A magnetização M é dada pelo momento magnético m dividido pelo volume V da amostra, $M = m/V$. A densidade do carbono vítreo é $\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$. Como a massa da amostra medida era $m_{am} = 6.3 \cdot 10^{-2} \text{ g}$, o volume da amostra era de $V = 4.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$. O momento magnético relativo ao sinal supercondutor é $m = \Delta m_{ZFC}$. $m_{am} = 1.16 \cdot 10^{-6} \text{ emu}$. Então, a magnetização da amostra era de $M_{am} = 2.75 \cdot 10^{-3} \text{ emu/cm}^3$. Portanto, a fração volumétrica supercondutora estimada para a amostra é $M_{am}/M_{SC100\%} = 0.069\%$ ou 690 ppm.

A figura 4.4 mostra a magnetização ZFC normalizada a $T = 4\text{K}$ ($m(T)/m(T = 4\text{K})$) medida para dois campos magnéticos, $H = 50 \text{ Oe}$ e $H = 200 \text{ Oe}$, na

mesma amostra, demonstrando que a temperatura de transição $T_c(H)$ é totalmente suprimida para $H= 200$ Oe.

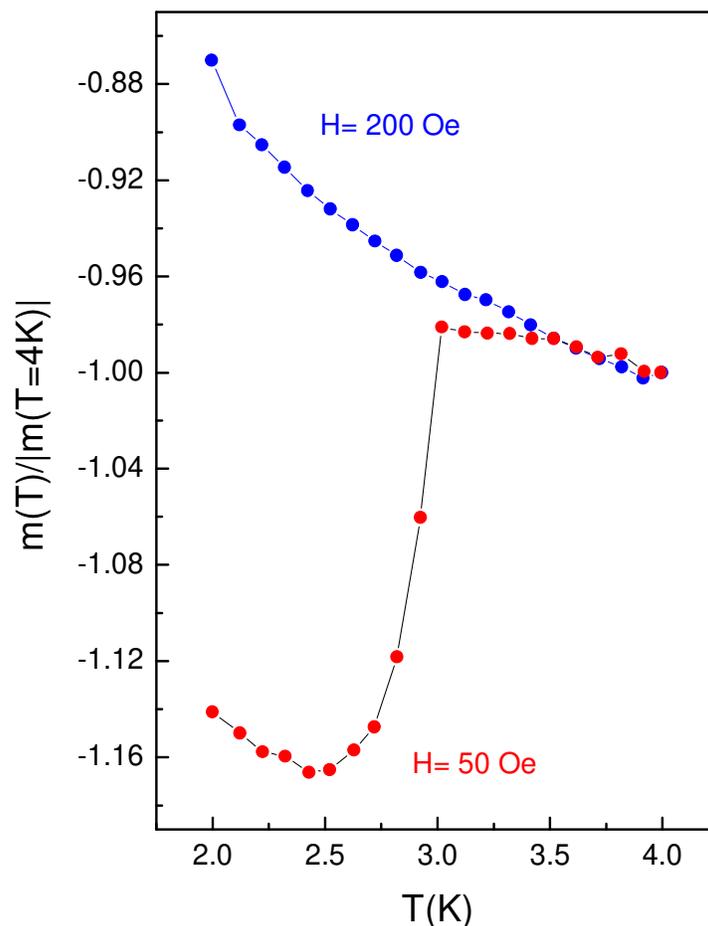


Figura 4.4: Magnetização normalizada a $T = 4$ K para a amostra tratada a 1200°C por 5h em atmosfera de nitrogênio, para os campos magnéticos de 50 Oe e 200 Oe, mostrando que o aumento do campo tende a suprimir a transição diamagnética para $T < 3$ K.

A figura 4.5 mostra o difratograma de raios-x ($\theta-2\theta$) para a amostra em questão. Nele, nós notamos o background relativo aos halos do carbono vítreo, além dos picos relativos ao enxofre, como era esperado. No entanto, aparece no

difratograma um pico relativo à orientação (002) da grafite, o que indica um possível processo de grafitização do carbono vítreo.

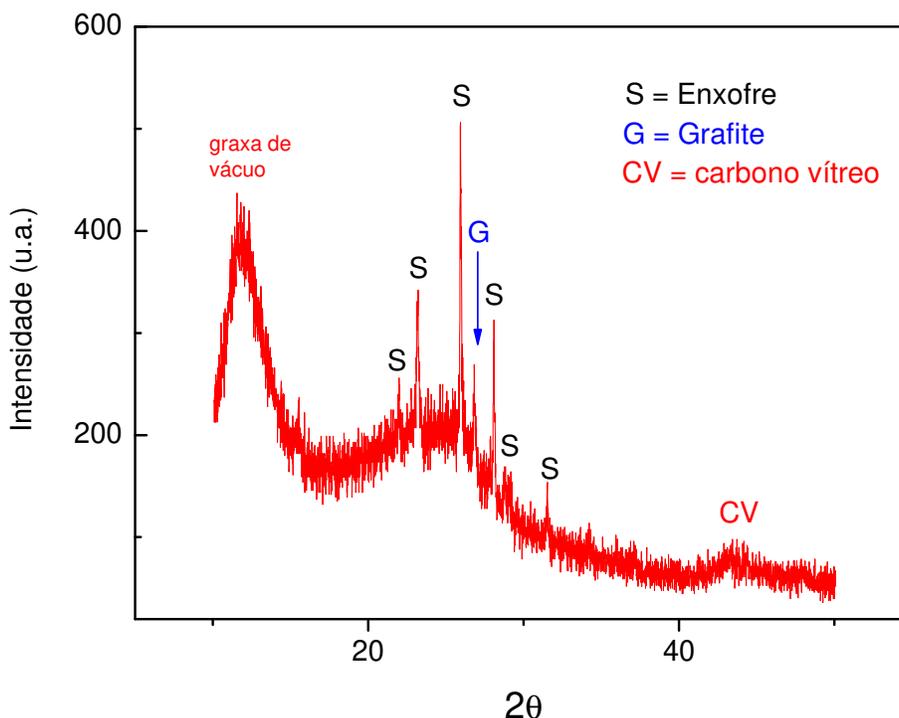


Figura 4.5: Difratograma de raios-x de pó da amostra tratada a 1200°C por 5h em atmosfera de nitrogênio. O difratograma mostra os halos característicos do carbono vítreo e os picos de difração do enxofre, que eram os resultados esperados. No entanto, aparece no difratograma o pico principal da grafite, sugerindo a ocorrência de um processo de grafitização na amostra.

Uma segunda amostra apresentou resultado bem similar com T_c próximo de 3K. No entanto as condições de tratamento térmico desta amostra foram diferentes. A mesma foi selada num tubo de quartzo em vácuo (10^{-2} Torr) e levada ao forno numa temperatura de 800°C por 24 horas. A figura 4.6 mostra a dependência da magnetização contra temperatura para $H= 100$ Oe nos regimes ZFC e FCC para essa amostra. No gráfico, observamos a separação entre as

curvas $m_{ZFC}(T)$ e $m_{FCC}(T)$ para baixas temperaturas, bem como o diamagnetismo mais pronunciado para $T < T_C = 3K$. Em $T = 100K$ a amostra parece passar por uma transição do tipo ferromagnética, com uma diminuição abrupta do diamagnetismo. A fração supercondutora foi estimada em 0.00025% ou 2.5 ppm.

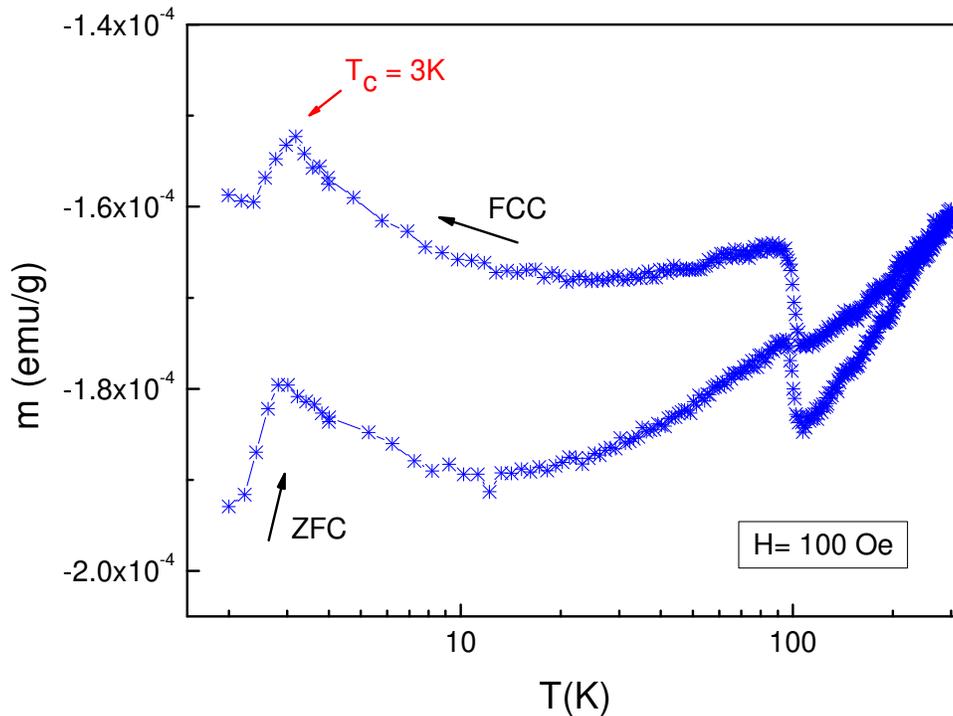


Figura 4.6: Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para a amostra tratada a 800°C por 24h em vácuo. O gráfico mostra um comportamento diamagnético para $T < 3K$ nos dois regimes, sugerindo um comportamento supercondutor.

Na figura 4.7 temos a magnetização ZFC normalizada a $T = 4K$ ($m(T)/m(T = 4K)$) para os campos magnéticos, $H = 50, 100, 150$ e 200 Oe . O background paramagnético da amostra foi subtraído. O gráfico demonstra que a temperatura de transição $T_c(H)$ diminui com o aumento do campo magnético aplicado, e o

aumento do campo tende a suprimir a transição. Esses são comportamentos típicos observados em supercondutores.

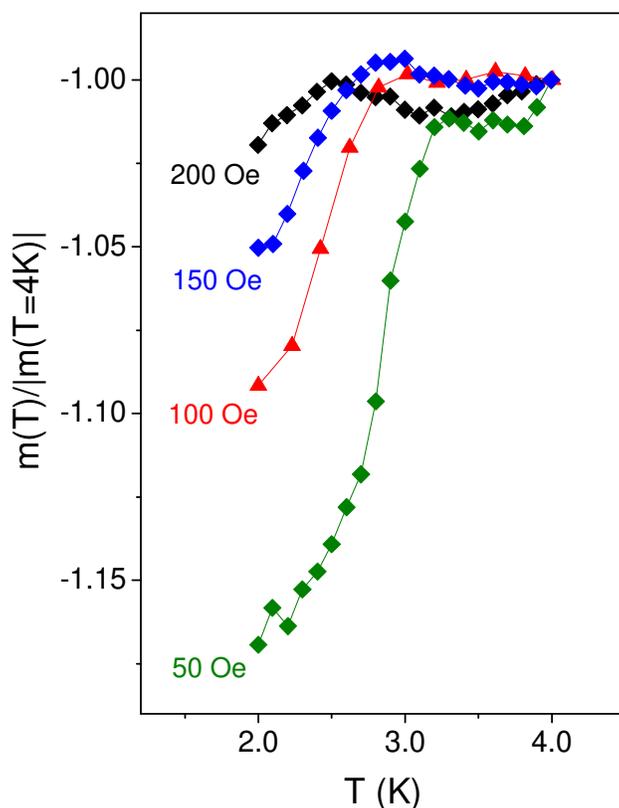


Figura 4.7: Magnetização normalizada a $T = 4K$ para a amostra tratada a $800^{\circ}C$ por 24h em vácuo, para diversos campos magnéticos, mostrando que a aplicação de campos magnéticos mais intensos desloca a transição para temperaturas menores, além da tendência de suprimir a transição. A contribuição paramagnética da amostra foi subtraída.

Repetimos esse mesmo tratamento térmico, $800^{\circ}C$ por 24h em vácuo, no pó-virgem de carbono-vítreo, para descobrir se a supercondutividade estava relacionada apenas ao carbono-vítreo sem interferência alguma do enxofre. A figura 4.8 mostra a magnetização ZFC normalizada $m(T)/|m(T = 20K)|$ para

três amostras: carbono vítreo virgem sem tratamento térmico, carbono vítreo com tratamento térmico (800°C/24h/ vácuo) e amostra (carbono-vítreo + enxofre com o mesmo tratamento térmico). Como se percebe pelo gráfico, apenas a amostra com enxofre apresenta aumento do diamagnetismo abaixo de 3K, o que nos faz acreditar que o enxofre tem um papel crucial no aparecimento da supercondutividade.

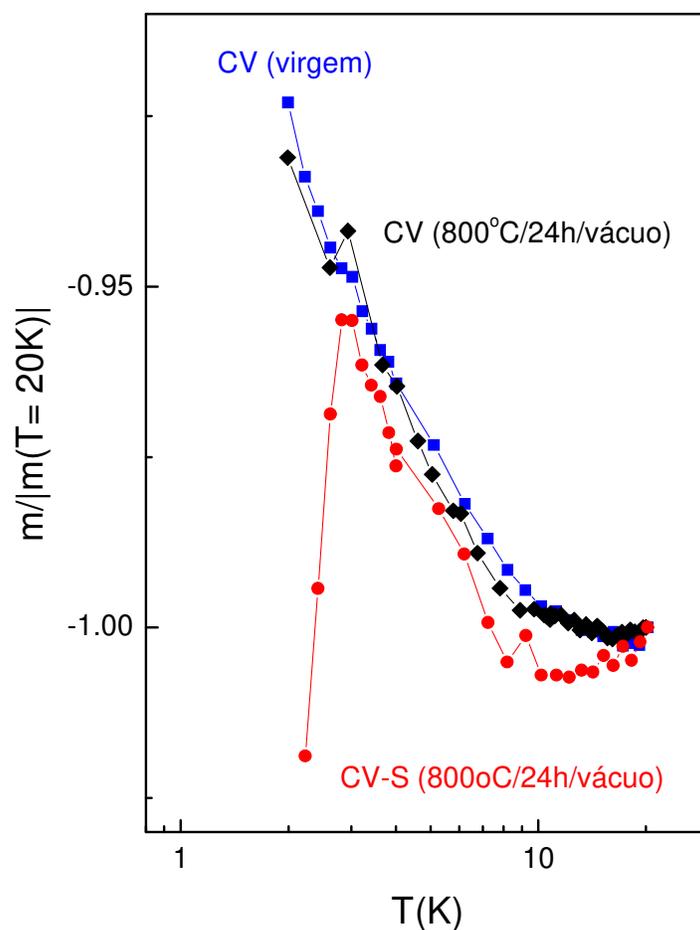


Figura 4.8: Magnetização normalizada a $T = 20K$ para as amostras de: carbono vítreo virgem, carbono vítreo tratado a 800°C por 24 em vácuo, e carbono vítreo e enxofre com o mesmo tratamento. Somente a amostra com enxofre apresenta a transição, o que indica que o enxofre desempenha papel importante na ocorrência da transição.

Posteriormente, realizamos medidas de raios-x na amostra. O difratograma mostrado na figura 4.9 evidencia picos de enxofre como também um pico característico da estrutura cristalográfica da grafite (002), assim como ocorreu na figura 4.5. Estes dois resultados parecem indicar que a supercondutividade requer estrutura gráfrica para ocorrer, e que as condições experimentais estão induzindo a grafitização do carbono vítreo.

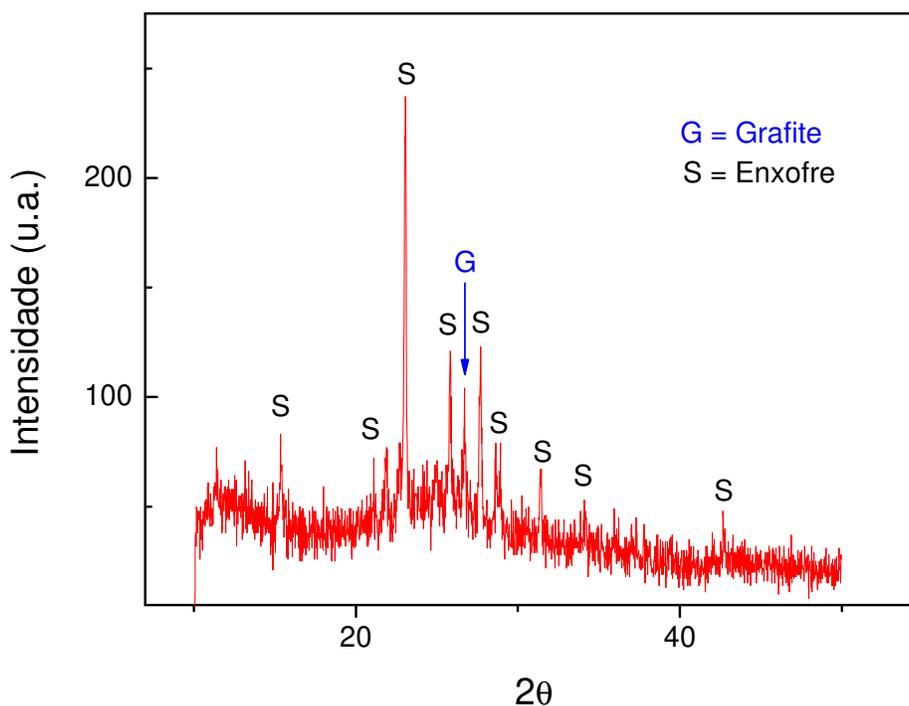


Figura 4.9: Difratograma de raios-x de pó da amostra tratada a 800°C por 24h em vácuo. O difratograma mostra, além do pico do enxofre, o pico de maior intensidade da grafite (002). Assim como na amostra tratada a 1200°C (figura 4.5), isso indica que ocorreu possivelmente um processo de grafitização parcial na amostra.

Uma terceira amostra também apresentou resultado bastante semelhante, como mostra a figura 4.10. Essa amostra foi selada em tubo de quartzo com atmosfera de N_2 , e levada ao forno numa temperatura de 400°C por 5 horas. Também observamos, como nas amostras anteriores, uma transição com $T_C=3\text{K}$. A fração supercondutora da amostra foi estimada em 0.0018% ou 18 ppm.

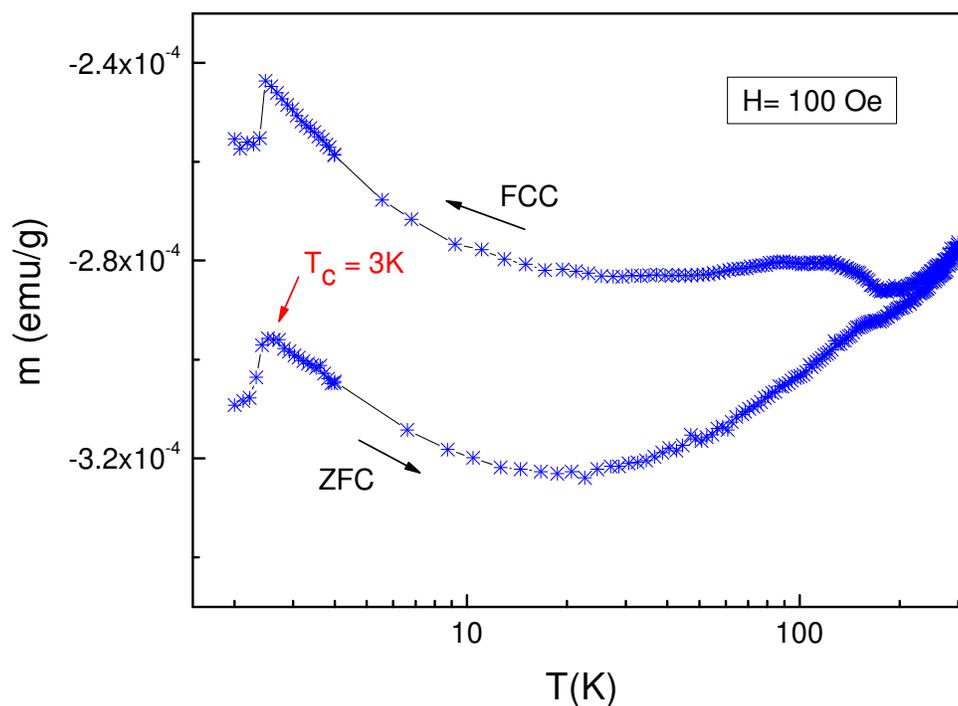


Figura 4.10: Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para a amostra tratada a 400°C por 5h em atmosfera de nitrogênio. O gráfico mostra um aumento brusco no diamagnetismo da amostra para $T < 3\text{K}$, o que sugere um comportamento supercondutor na amostra.

A quarta amostra que apresentou indícios de transição supercondutora a $T_C=3\text{K}$ foi preparada com tratamento térmico de 500°C por 24h em vácuo. A figura

4.11 mostra a magnetização da amostra em função da temperatura. Observamos nessa amostra o mesmo padrão de transição observado nas amostras anteriores, com um aumento abrupto do diamagnetismo para $T < T_C = 3K$. Além disso, essa amostra apresentou um comportamento do tipo spin-glass mais pronunciado, caracterizado pela histerese entre os regimes ZFC e FCC. A fração supercondutora foi estimada em 0.00094% ou 9.4 ppm.

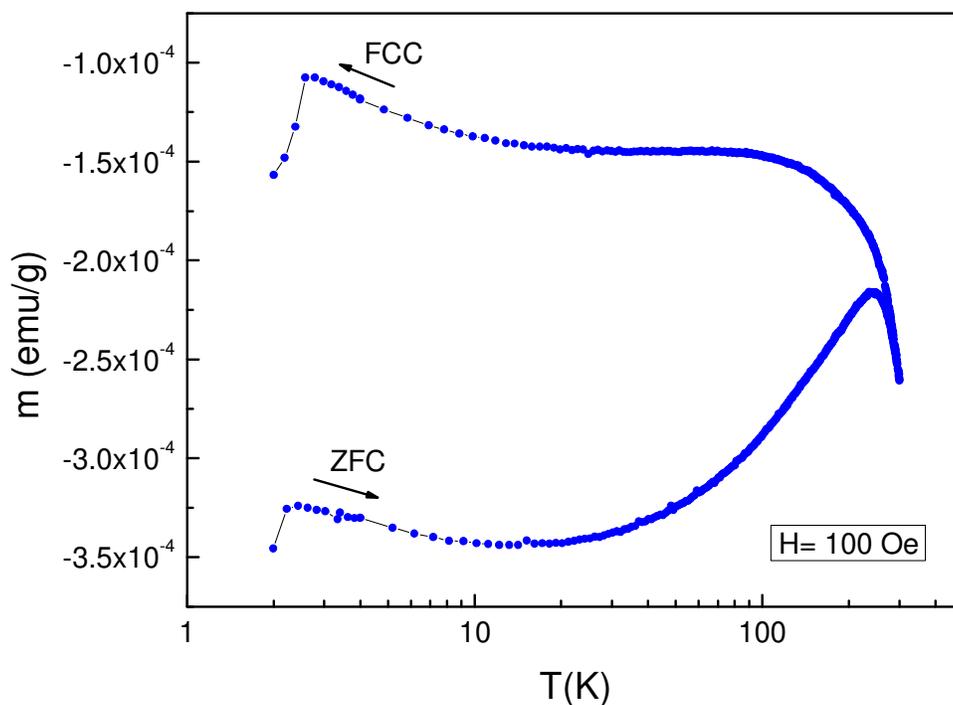


Figura 4.11: Dependência da magnetização pela temperatura nos regimes ZFC e FCC, para a amostra tratada a 500°C por 24h em vácuo. O gráfico mostra uma mudança brusca na curva de magnetização para $T < 3\text{K}$, no sentido de aumento do diamagnetismo, o que sugere um comportamento supercondutor na amostra.

Repetimos o mesmo tratamento, 500°C por 24h em vácuo, e conseguimos reproduzir a transição em torno de $T_C = 3\text{K}$. A figura 4.12 mostra a evolução da

magnetização normalizada ($m(T)/m(T=4K)$) no regime ZFC para diversos campos. Mais uma vez, observamos que a aplicação de campo magnético tende a suprimir a transição supercondutora.

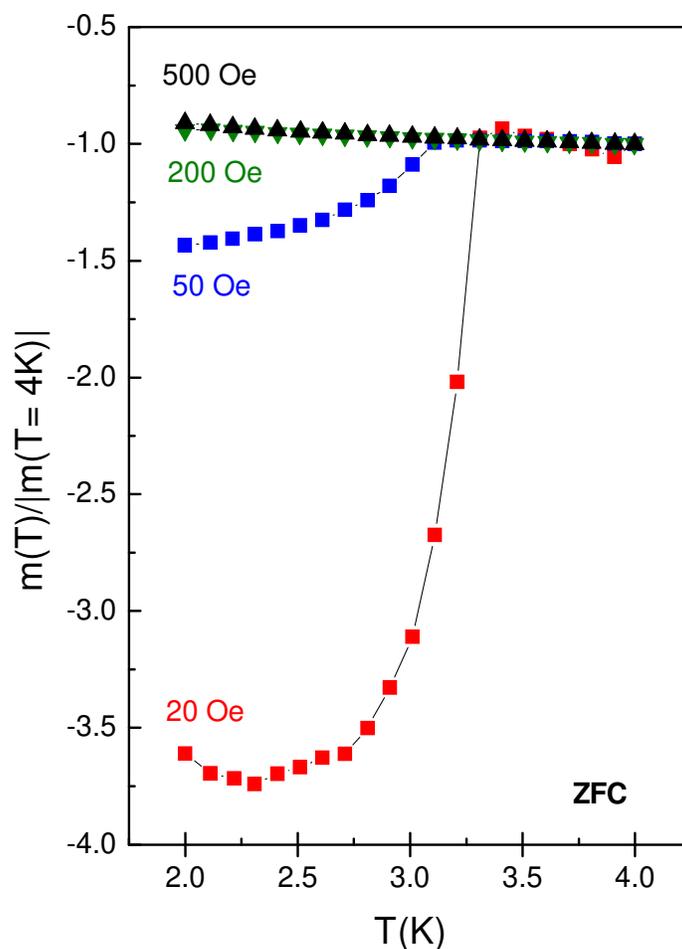


Figura 4.12: Magnetização normalizada a $T = 4K$ para a amostra tratada a 500°C por 24h em vácuo, para diversos campos magnéticos, mostrando que a aplicação do campo mais intensos desloca a transição para temperaturas menores, além da tendência de suprimir a transição.

A tabela 4.2 lista as condições experimentais das amostras que apresentaram indícios de transição supercondutora, e a fração supercondutora que estimamos nas amostras. Cinco amostras apresentaram indícios de transição supercondutora, ou seja, cerca de 10% de todas as amostras preparadas.

Tabela 4.2: Condições experimentais que resultaram amostras com indícios de supercondutividade a $T_c=3K$.

Temperatura (°C)	Tempo (horas)	Atmosfera	Fração supercondutora
1200	5	nitrogênio	0.069 %
400	5	nitrogênio	0.0018 %
500*	24	vácuo	0.00094%
800	24	vácuo	0.00025 %

* foram produzidas duas amostras nessa condição, e as duas apresentaram $T_c=3K$.

Além disso, a tabela demonstra as tão distintas condições onde foi possível observar transição supercondutora, como por exemplo, com tratamento térmico a 1200°C e 400°C, ou com o tempo de 24 horas ou 5 horas. Isso evidencia que não temos o controle total de todas as variáveis envolvidas no processo de aparecimento de supercondutividade nos compósitos de CV-S. Também parece indicar que a supercondutividade nesse material é um fenômeno meta-estável e, portanto, um trabalho minucioso e sistemático é necessário.

A presença de contaminantes na amostra, que possam ser responsáveis pelos indícios de transição supercondutora e ferromagnetismo, é uma preocupação sempre presente. No entanto, as evidências apontam para outra direção. O gráfico da figura 4.8 é um resultado importante, pois indica que o

enxofre exerce papel importante para disparar a supercondutividade nesse material. Além disso, os gráficos das figuras 4.5 e 4.9 indicam a presença de estrutura grafítica associada às amostras supercondutoras. Isto nos leva a acreditar que em nossas amostras (compósitos de CV-S), a grafitização num certo nível do carbono-vítreo, gerando estruturas grafíticas com defeitos estruturais mais a adsorção do enxofre e eventualmente N_2 são um processo que, mediante um determinado ajuste refinado das variáveis, pode disparar a supercondutividade. O pequeno volume supercondutor nas amostras é um indicativo de que, possivelmente, a supercondutividade esteja relacionada à formação de ilhas de estruturas grafitizadas com uma baixa concentração de enxofre, o que significaria que a supercondutividade é induzida localmente nas amostras de CV-S.

Esse ponto se reforça pelo fato de que esse mesmo mecanismo foi observado na supercondutividade e ferromagnetismo observados em amostras de grafite e enxofre (ver seção 2.7). Outros resultados reportados na literatura revelam que tratamentos térmicos em baixo-vácuo em amostras de grafite pirolítica altamente orientada (HOPG) podem tanto aumentar o ferromagnetismo ou mesmo induzir loops de histerese $M(H)$ do tipo supercondutor a temperatura ambiente, sugerindo que elementos leves adsorvidos têm um papel crucial no comportamento magnético anômalo em grafite e outros materiais a base de carbono. Também é bem sabido que a oxidação da grafite é impulsionada pela presença de defeitos na superfície. Isto tudo nos faz acreditar que a combinação de desordem estrutural e a adsorção de átomos de outros elementos tais como S,

O e N pode estar por detrás do comportamento supercondutor observados nos e materiais à base de carbono, como o carbono vítreo.

Os resultados obtidos com compósitos de carbono-vítreo e enxofre complementam uma série de observações experimentais [1,2] e resultados teóricos [3,4] que dão conta de que a supercondutividade em sistemas grafite-enxofre possivelmente é um efeito relacionado à superfície das amostras, indicando que efeitos de interface podem ser importantes para disparar a supercondutividade nesses materiais.

Vários resultados foram reportados na literatura mostrando que a interface entre dois materiais pode disparar a supercondutividade. Por exemplo, foi reportado que a interface entre um cuprato sabidamente metálico ($\text{Ln}_{1,55}\text{Sr}_{0,45}\text{CuO}_4$) e um cuprato isolante (La_2CuO_4) apresenta supercondutividade com $T_C=30\text{K}$ [5]. Outro resultado interessante, reportado em 1989, mostrou que a interface entre cloreto de cobre e silício cristalino apresenta efeito Meissner a temperaturas de até $T_C=150\text{K}$, além de medidas elétricas, que mostraram uma queda de 5 ordens de grandeza na resistividade a $T_C=77\text{K}$ [6]. Esse panorama nos levou a focar a nossa atenção na dopagem superficial da grafite como tentativa de disparar supercondutividade a alta temperatura.

4.2 – Sanduíches de grafite/Si

O sistema que estudamos foi a interface entre grafite e silício. Foram fabricadas amostras de grafite sobre wafer de Si utilizando grafite pirolítica

altamente orientada (HOPG) e grafite em pó. Foram então realizadas medidas de transporte eletrônico, com e sem a aplicação de campo magnético, a várias temperaturas. As medidas com campo magnético foram realizadas no equipamento comercial PPMS da Quantum Design e no criostato Janis, enquanto que as medidas sem campo foram realizadas em uma montagem experimental desenvolvida especialmente para esse estudo, com um sistema de aquisição de dados por computador. Detalhes dos métodos experimentais empregados na fabricação e medição das amostras estão descritos no capítulo 3.5. Abaixo estão descritos os principais resultados obtidos.

Nas primeiras amostras que fabricamos, utilizamos tinta prata para estabelecer os contatos elétricos no silício. As curvas I-V nessas amostras revelaram que os contatos elétricos feitos com prata em silício apresentam resistência elevada (da ordem de $10^6 \Omega$) e comportamento do tipo diodo Schottky. A figura 4.13 mostra a curva I-V, à temperatura ambiente e sem campo magnético, para uma medida na configuração de quatro pontas em silício com contatos de prata, onde podemos notar o comportamento tipo diodo Schottky. Como os efeitos dessa natureza na interface dos contatos não eram desejados, mudamos o material utilizado na fabricação dos contatos elétricos, com o intuito de estabelecer contatos ôhmicos na superfície do silício.

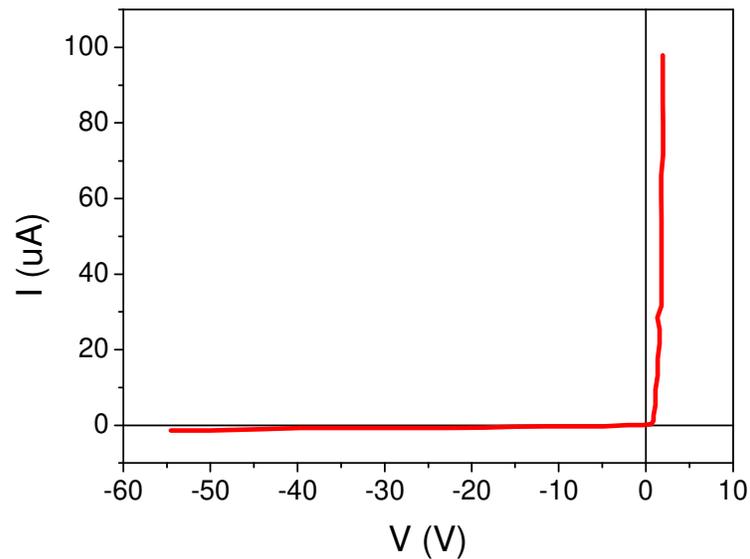


Figura 4.13: Curva I-V da amostra de silício na configuração de quatro pontas, com quatro contatos de prata, mostrando comportamento do tipo diodo Schottky.

Tentamos fabricar contatos ôhmicos com o silício utilizando índio como material de contato. A figura 4.14 mostra medidas I-V para uma amostra de silício com 4 contatos de índio. A curva em vermelho é a medida de loop I-V feita à temperatura ambiente sem campo magnético aplicado ($B=0T$). O resultado mostra um comportamento assimétrico em relação à corrente, com um comportamento ôhmico para correntes positivas e uma pequena inflexão na curva, para correntes negativas. Para analisarmos a natureza dessa assimetria, subtraímos o valor da tensão, para uma dada corrente, pelo valor da tensão para a mesma corrente simétrica, ou seja: $V(\pm I) - V(\mp I)$. Quando realizamos esse tratamento a assimetria na medida desaparece, como mostra a curva em azul da figura 4.14. A assimetria na medida original, em vermelho, demonstra uma dependência do sentido da corrente na amostra, e pode estar relacionada a um efeito do tipo Peltier, ou seja,

a formação de gradiente de temperatura devido a uma diferença de potencial no contato entre índio e silício. Quando realizamos o tratamento dos dados como descrito acima, o efeito Peltier, que depende do sentido da corrente, se anula, e o que obtemos é uma curva simétrica em relação à corrente (curva em azul). Obtivemos contatos de melhor qualidade utilizando índio, com resistência de contato tipicamente da ordem de 10-100 Ω , e não observamos efeitos do tipo diodo Schottky.

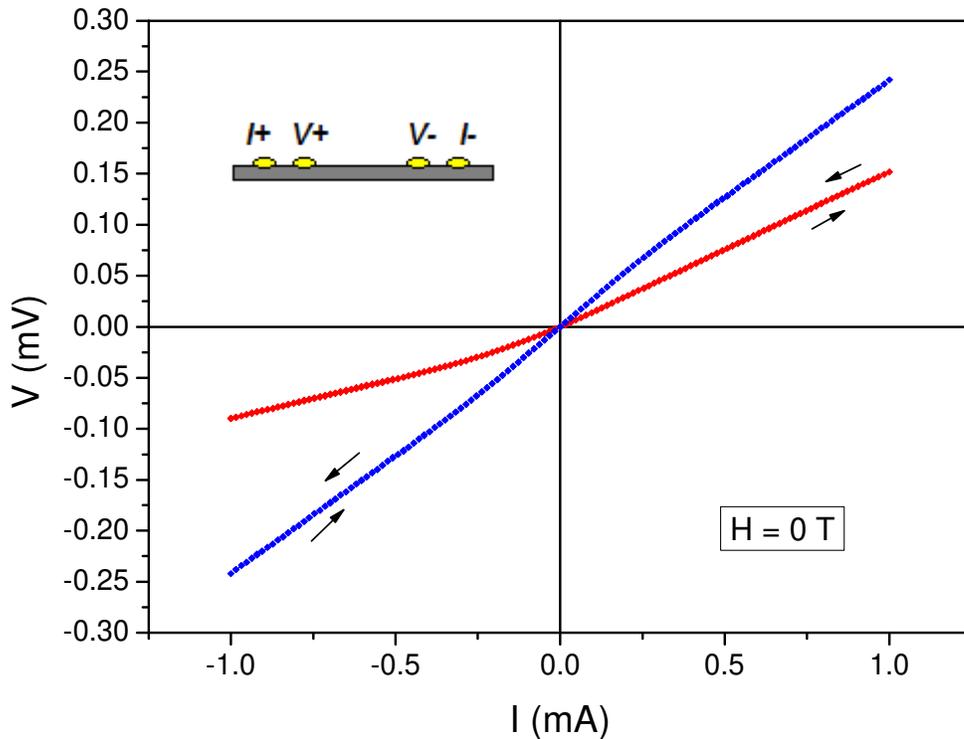


Figura 4.14: Loop I-V a $T = 300$ K, sem campo magnético aplicado, para a amostra de silício com contatos de índio. A curva em vermelho apresenta os dados originais, sem nenhum tratamento, e mostra uma assimetria em relação à corrente; já a curva em azul, simétrica em relação à corrente, foi obtida subtraindo-se os valores de tensão entre correntes simétricas, $V(\pm I) - V(\mp I)$.

As primeiras amostras que fabricamos com grafite sobre silício utilizaram o método de esfoliação mecânica descrito no capítulo 3, que permite obter grafite de poucas camadas (GPC). A figura 4.15 apresenta imagens de microscopia óptica e de força atômica de uma das amostras preparadas. Como podemos observar, foi depositado sobre um substrato de silício um floco de grafite de poucas camadas de aproximadamente 0.5mm x 0.5mm, com espessura variando entre 80nm e 300nm. Os contatos nessa amostra foram feitos com tinta prata.

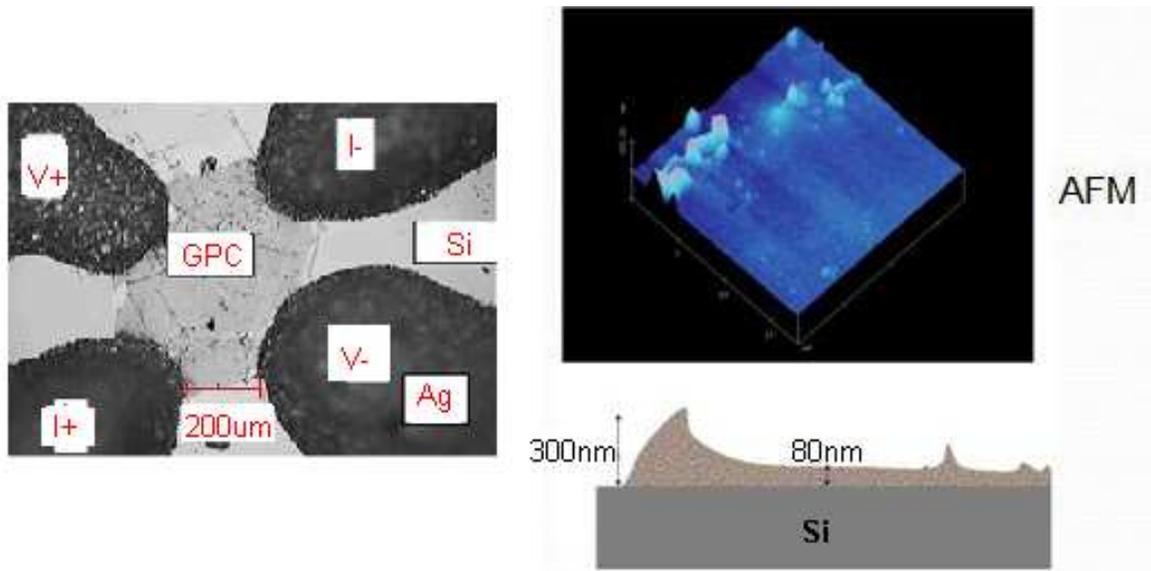
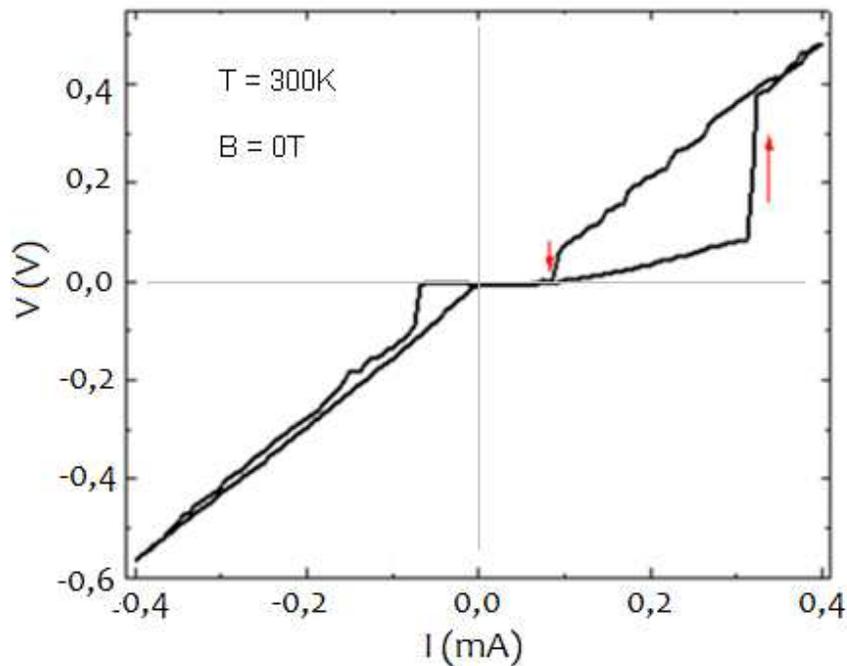


Figura 4.15: À esquerda, imagem de microscopia óptica da amostra mostrando o floco de grafite sobre o silício e os quatro contatos elétricos; à direita, imagem obtida por microscopia de força atômica, mostrando a espessura do floco de grafite de poucas camadas.

A figura 4.16 mostra o loop I-V medido na amostra à temperatura ambiente, sem campo magnético aplicado. Observamos anomalias na curva I-V, em especial, uma histerese pronunciada na parte positiva da curva. No sentido de aumento da corrente, em aproximadamente 0.3mA, a amostra parece “chavear”

para um estado mais resistivo. Esse novo estado se mantém durante a diminuição da corrente até aproximadamente 0.1mA, onde parece acontecer um novo chaveamento, para um estado menos resistivo.

Figura 4.16: Loop I-V para a amostra de grafite de poucas camadas sobre silício. A medida foi feita à temperatura ambiente, sem campo magnético aplicado.



Ou seja, a amostra parece apresentar dois estados metaestáveis de condução, um deles mais resistivo do que o outro. Esse mesmo tipo de comportamento foi observado em supercondutores. Por exemplo, como mostra a figura 4.17, onde esse efeito de chaveamento foi observado em um filme fino supercondutor de uma liga de chumbo-índio. Observamos a semelhança entre o comportamento I-V da amostra supercondutora e o comportamento que nós medimos na amostra de grafite em silício, exceto pelo fato de que a medida da liga

supercondutora foi realizada a $T=4.2K$, enquanto a nossa amostra foi medida à temperatura ambiente.

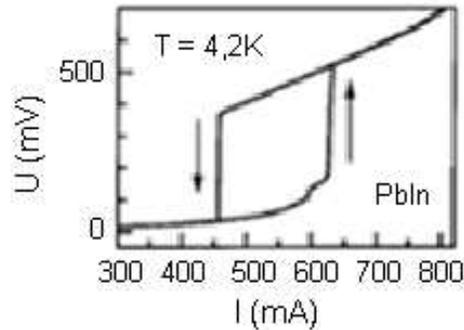


Figura 4.17: Loop I-V de um filme fino de uma liga supercondutora de Pbln a $T=4,2K$, mostrando uma histerese do tipo da que observamos em nossa amostra de grafite sobre silício, à temperatura ambiente. Fonte: [7].

As amostras preparadas pelo método de esfoliação mecânica, como descrito no capítulo 3, são amostras muito frágeis, feitas manualmente, e que demandam um grande tempo de preparação desde a esfoliação da grafite até a colocação de contatos elétricos. Após dias de preparação da amostra, não era raro perdê-la ao tentar colocar contatos, quando a grafite se soltava do silício ou se rompia. Com o intuito de superar a dificuldade da preparação dessas amostras, além de estudar o efeito da interface de diversos cristais de grafite colocados simultaneamente sobre o silício, ao invés de um único cristal altamente orientado como as amostras anteriores, desenvolvemos outro método de preparação de amostras, dessa vez, prensando pó de grafite sobre um pedaço de wafer de silício. O método, descrito no capítulo 3, simplificou a preparação de amostras, e proporcionou interessantes resultados, como veremos a seguir.

A figura 4.18 mostra o loop I-V para uma amostra com interface grafite/silício, sem campo magnético aplicado. A amostra foi preparada prensando-se grafite em pó sobre a superfície de um pedaço de wafer de silício. A corrente foi aplicada através do silício, enquanto a tensão foi medida por dois contatos em cima da grafite. O que nós observamos é uma série de oscilações no loop I-V na região de corrente positiva, enquanto que a parte negativa apresenta um comportamento sem oscilações ou histereses. As medidas foram realizadas no equipamento PPMS 9T da Quantum Design, e as oscilações repetiram durante várias medidas consecutivas.

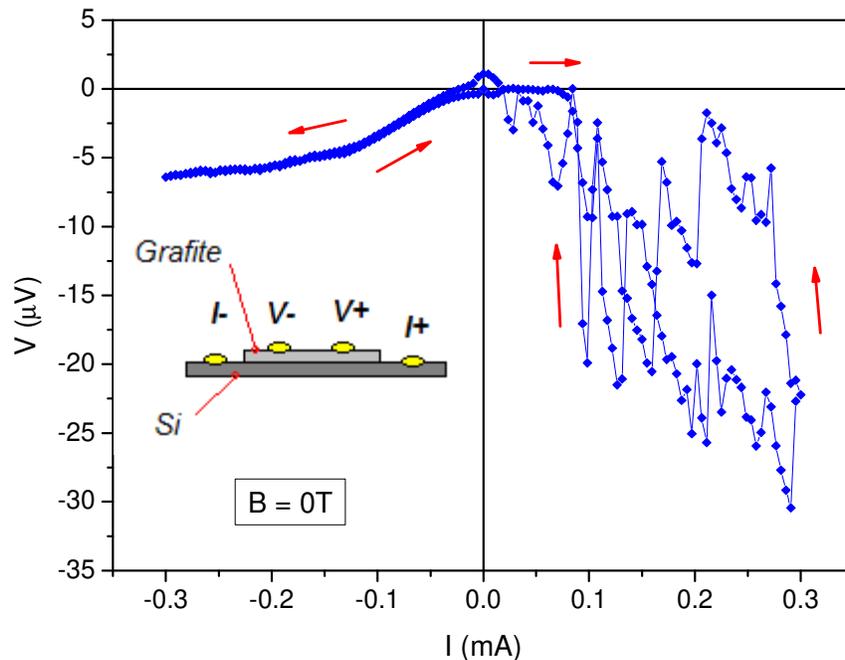


Figura 4.18: Loop I-V a $T = 300\text{ K}$, sem campo magnético aplicado, para a amostra de grafite em pó e silício. As setas indicam o sentido do loop, e o desenho esquemático da amostra identifica os contatos de tensão e de corrente.

O comportamento da parte positiva do loop, mediante a aplicação de campo magnético perpendicular à superfície, pode ser observado na figura 4.19. Podemos observar que o campo magnético perpendicular à superfície tende a suprimir as oscilações, e para $B = 9\text{ T}$, as oscilações estão totalmente suprimidas.

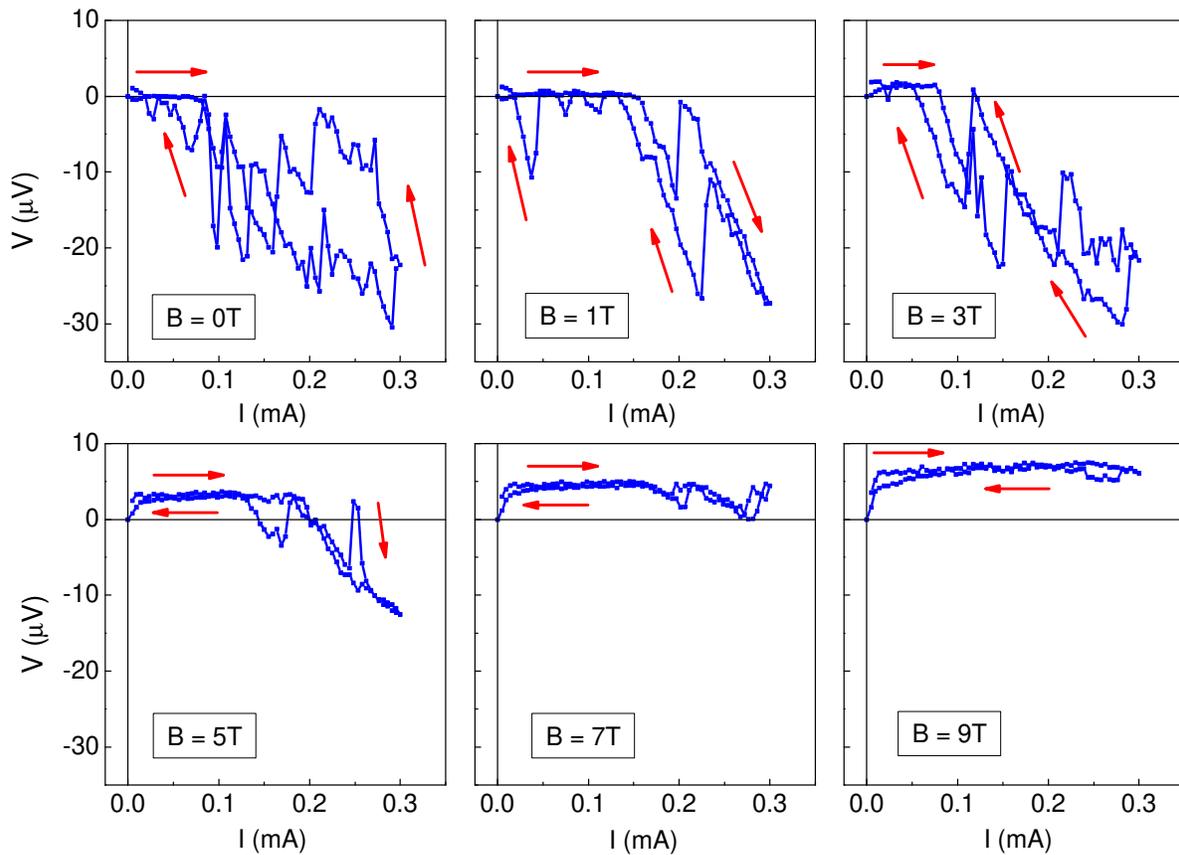


Figura 4.19: Evolução do loop I-V a $T = 300\text{ K}$, para campos magnéticos até 9 T , aplicados perpendicularmente à interface grafite/silício.

Além da supressão das oscilações, podemos observar com mais detalhes, na figura 4.20, o comportamento da curva I-V para pequenas correntes positivas. Com a aplicação de campo magnético, há uma indicação clara de que a amostra

torna-se isolante, ou seja, são necessárias tensões maiores para que uma mesma corrente flua na amostra. Esses dados evidenciam uma possível transição do tipo supercondutor-isolante mediante campo magnético aplicado perpendicularmente à amostra. Vale ressaltar que todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, $T = 300$ K.

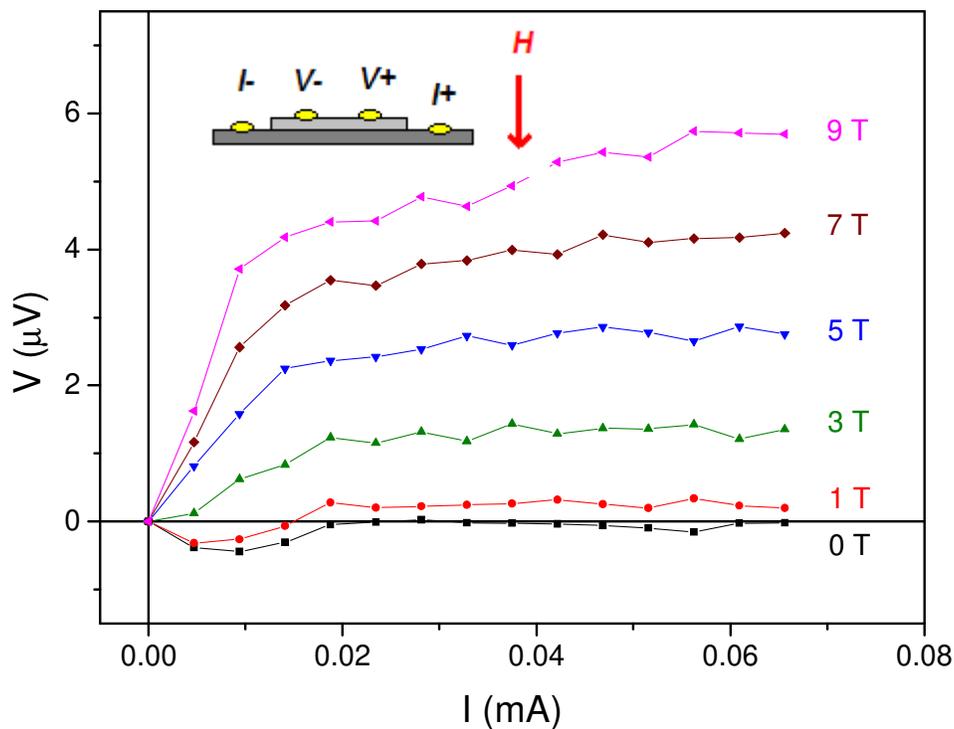


Figura 4.20: Curvas I-V para pequenas correntes positivas partindo de $i=0$ mA, a $T = 300$ K, mostrando a evolução das curvas mediante a aplicação de campo magnético perpendicular à interface grafite/silício.

Já quando o campo magnético é aplicado paralelo à superfície, observamos um comportamento diferente em relação à aplicação de campo magnético perpendicular, como mostra a figura 4.21. Nesta configuração, as oscilações não são totalmente suprimidas com a aplicação de campo magnético até $B=9$ T.

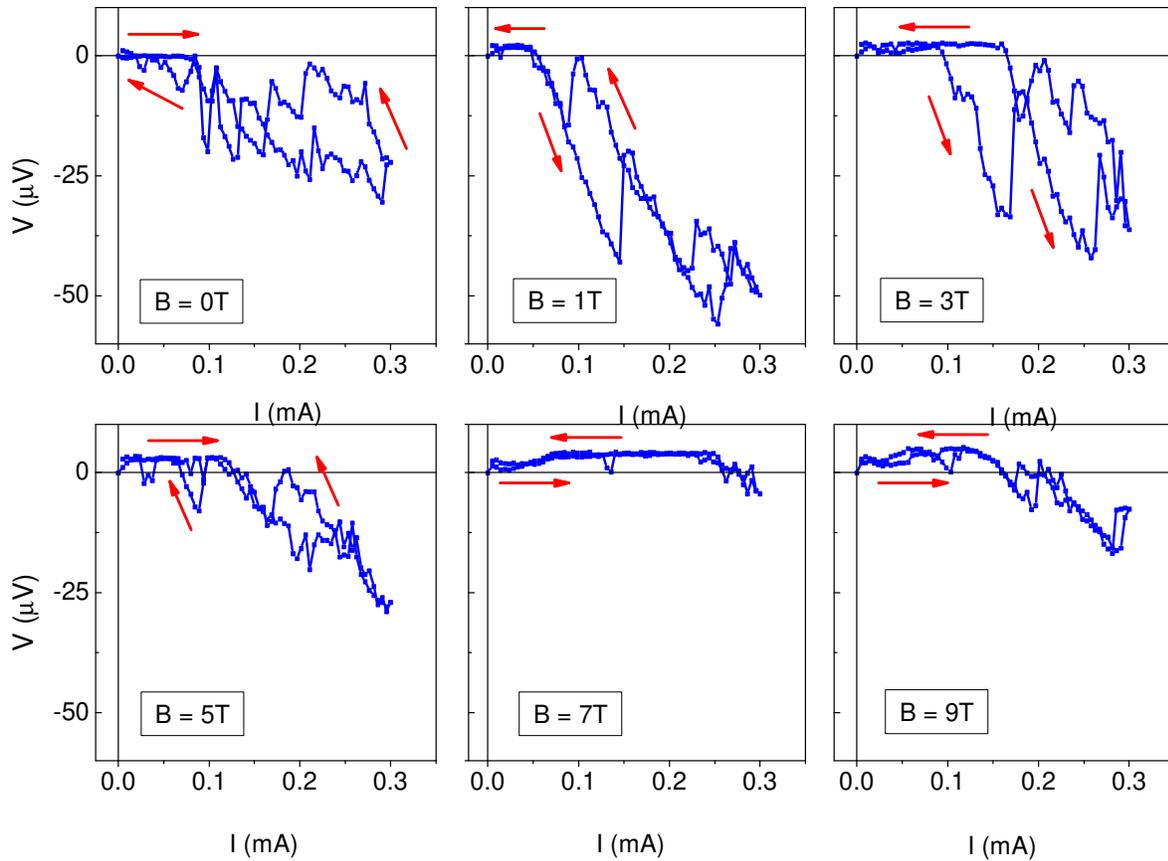


Figura 4.21: Evolução do loop I-V a $T = 300\text{ K}$, para campos magnéticos até 9T aplicados paralelamente à interface grafite/silício.

As oscilações presentes na parte positiva do loop I-V dessa amostra, assim como a transição do tipo supercondutor-isolante induzida por campo magnético, possuem um comportamento análogo ao observado em algumas redes de junções Josephson. Nesses sistemas, existe um acoplamento entre regiões supercondutoras separadas por regiões isolantes. Quando a energia de acoplamento Josephson E_J supera a energia Coulombiana E_C , ocorre o tunelamento de pares de Cooper entre as regiões supercondutoras da amostra. Já

quando E_C torna-se maior que E_J , ocorre o bloqueio Coulombiano do tunelamento de pares de Cooper, onde canais de tunelamento supercondutores passam a se tornar isolantes. A figura 4.22 mostra o comportamento I-V para uma rede de junções Josephson mediante a aplicação de campo magnético. No gráfico, o fator f é proporcional ao campo magnético aplicado. Como podemos observar, com o aumento do campo magnético, o comportamento I-V muda de um estado supercondutor, onde é possível passar uma corrente na rede sem medir uma tensão, para um estado isolante, onde é preciso certa tensão para fazer fluir corrente na rede. O que observamos nesse gráfico para uma rede de junções Josephson é um comportamento análogo ao que observamos na nossa amostra, uma transição do tipo supercondutor-isolante induzida por campo magnético.

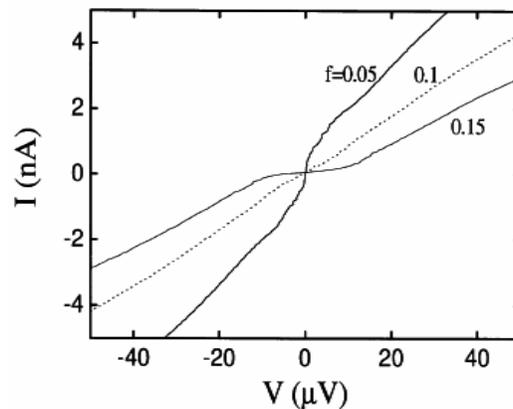


Figura 4.22: Curva I-V para uma rede de junções Josephson. No gráfico, f é um fator proporcional ao campo magnético. Fonte: [8].

As figuras 4.23 e 4.24 apresentam a parte negativa do loop I-V para duas configurações de campo magnético. Na figura 4.23, temos o campo magnético aplicado perpendicularmente à interface grafite/ silício, enquanto na figura 4.24 o campo magnético está aplicado paralelamente à interface grafite/silício. Notamos um efeito de magnetoresistência nas medidas, que é mais pronunciado quando o campo é aplicado perpendicularmente.

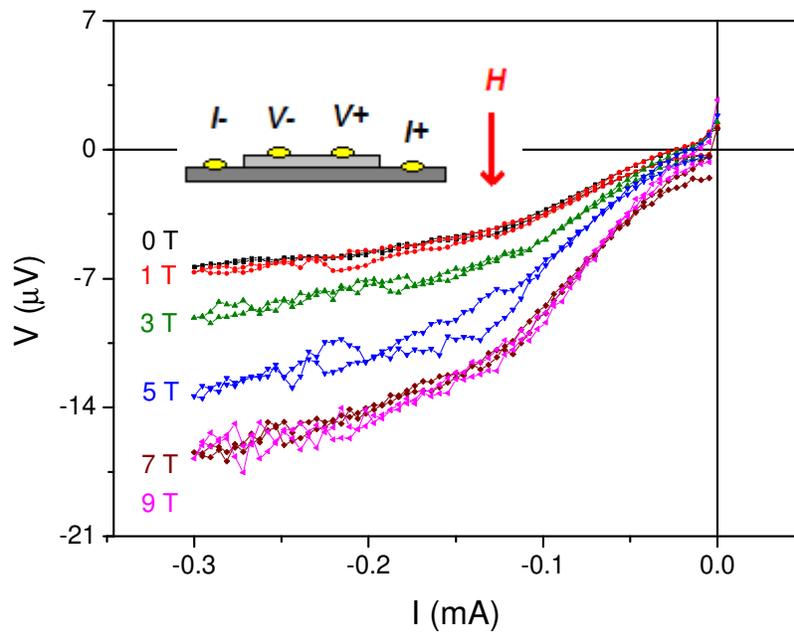


Figura 4.23: Loop I-V a $T = 300$ K para correntes negativas, mostrando a evolução das curvas mediante a aplicação de campos magnéticos até 9 T perpendiculares à interface grafite/silício.

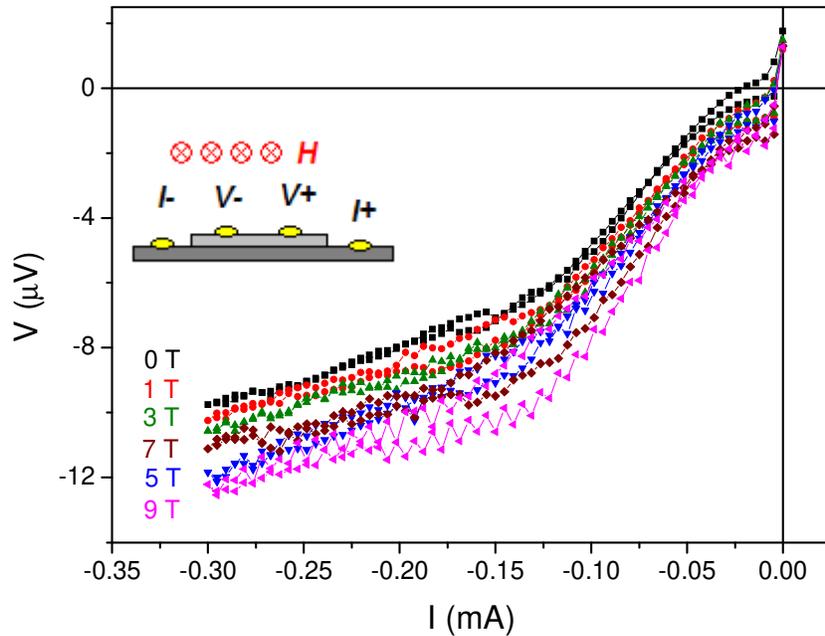


Figura 4.24: Loop I-V a $T = 300$ K para correntes negativas, mostrando a evolução das curvas mediante a aplicação de campos magnéticos até 9T paralelos à interface grafite/silício.

Na figura 4.25, temos a curva I-V para uma amostra que foi preparada com tinta prata entre o silício e a grafite. A superfície do wafer de silício foi pintada com tinta prata, e, em seguida, o pó de grafite foi prensado sobre essa superfície. Observamos um comportamento totalmente diferente do observado na amostra anterior, que possuía uma interface direta entre a grafite e o silício. Ou seja, destruindo a interface grafite/silício não observamos mais os efeitos nas medidas I-V.

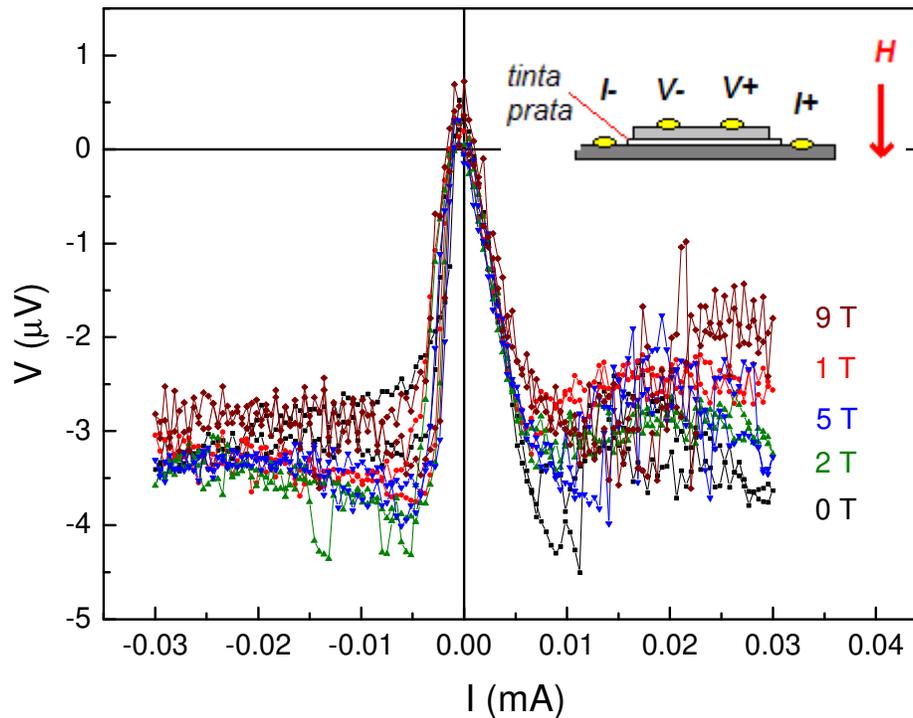


Figura 4.25: Loop I-V a $T = 300$ K para diversos campos magnéticos perpendiculares à superfície da amostra. A amostra foi fabricada usando-se tinta prata como intercalante entre as superfícies da grafite e do silício.

Reunimos, até então, uma série de indicativos de que os efeitos que temos observados originam-se da interface entre a grafite e o silício. As curvas I-V medidas em amostras de grafite sobre silício em nada se assemelham às curvas I-V do silício e da grafite, ambos os materiais separados. Além disso, as observações de que o campo magnético induz transição do tipo supercondutor-isolante, e de que a orientação do campo magnético em relação à interface (paralelo ou perpendicular) dá origem a comportamentos distintos nas curvas I-V podem ser indicativos da presença de vórtices nas amostras.

Como as amostras anteriores eram preparadas em prensa hidráulica sob uma pressão de cerca de 10 MPa, varias amostras trincavam durante esse processo, e surgiu a dúvida de que o processo de prensagem da amostra poderia estar produzindo efeitos espúrios, como, por exemplo, microfissuras na superfície do silício, dificultando a formação da interface entre a grafite e o silício. Desenvolvemos, então, outro método de preparação de amostras, para eliminar a prensagem direta da grafite sobre o silício. Nesse método, descrito no capítulo 3, o pó de grafite era prensado separadamente, formando um filme, que era então colocado sobre o wafer de silício, formando um sanduíche. Esse sanduíche era então mantido sob uma leve pressão por um parafuso em um dispositivo próprio, fabricado em polietileno.

A figura 4.26 mostra a curva I-V para uma amostra preparada por esse método, sob diversos campos magnéticos. Observamos no gráfico a evolução das curvas em função do campo magnético. O inserto mostra a resistência em função do campo magnético, normalizada pela resistência a $B = 100$ Oe. Observamos um efeito de magnetoresistência negativa na amostra, onde $dR/dH < 0$ para a faixa de campo magnético aplicado. A resistência da amostra diminuiu aproximadamente 24% com o campo magnético $B=5$ kOe em toda a faixa de correntes aplicadas.

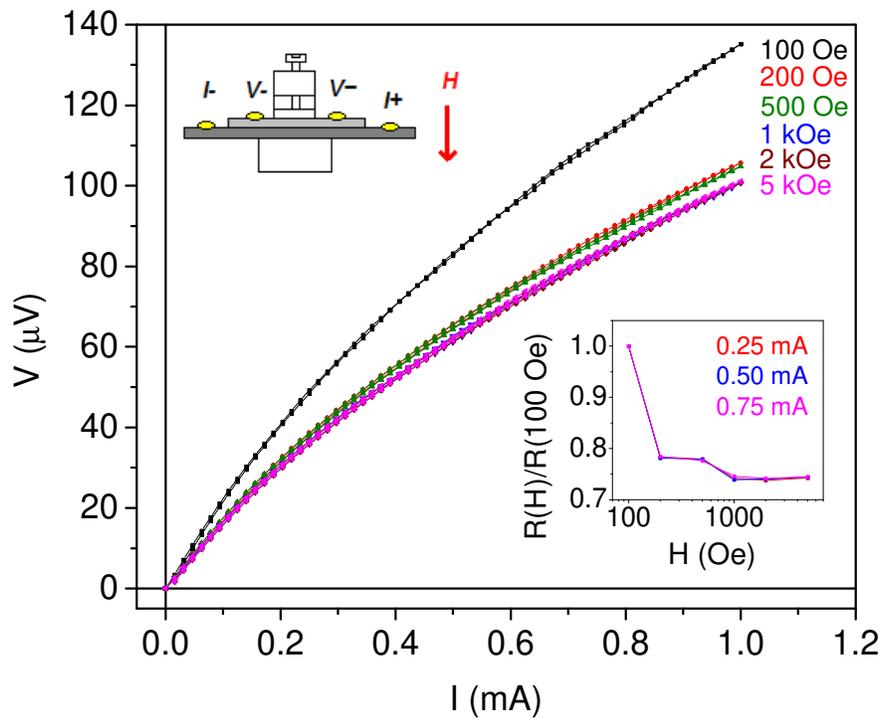


Figura 4.26: Loop I-V a temperatura ambiente para diversos campos magnéticos perpendiculares à superfície da amostra. O inserto mostra a magnetoresistência normalizada a 100 Oe, para 3 correntes distintas.

A figura 4.27 mostra a curva I-V para outra amostra. Dessa vez, aplicamos a corrente através da interface, e realizamos duas medidas. A primeira medida I-V foi realizada logo após a preparação da amostra. Em seguida, uma corrente de 30 mA foi aplicada na amostra por 1 minuto, o que fez com que a temperatura da amostra atingisse 60°C . A temperatura foi medida colocando uma pequena gota de graxa para alto vácuo (Dow Corning) sobre a superfície do silício e encostando um termopar nessa gota, sem tocar o silício. Em seguida, uma segunda medida I-V foi realizada, como mostra a figura. Observamos que, após o aquecimento, a

amostra tornou-se isolante, como está destacado no inserto da figura. Isso indica que a interface é bastante sensível, e que pequenos aquecimentos podem mudar drasticamente as propriedades da amostra.

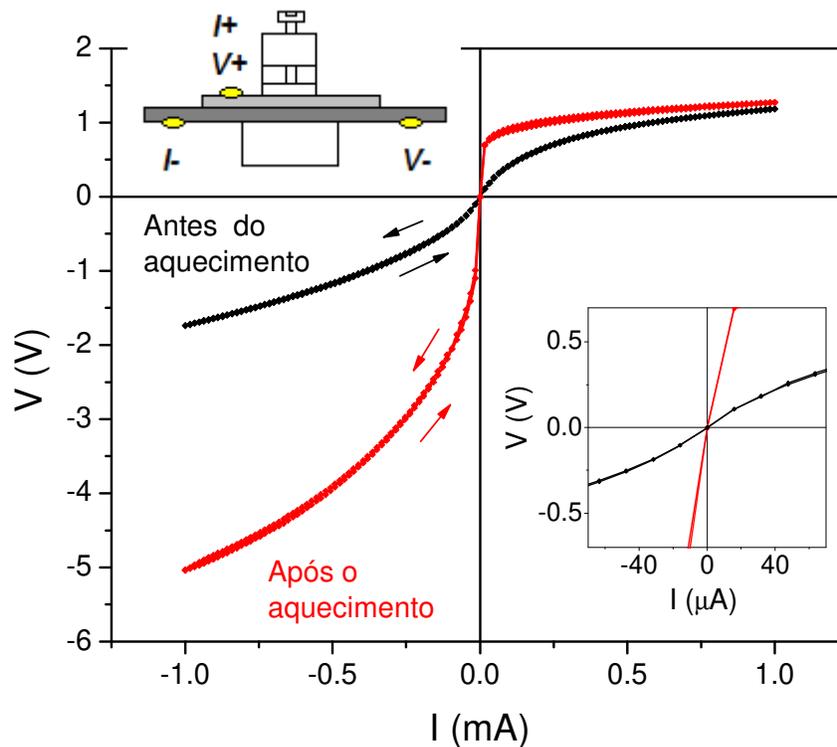


Figura 4.27: Loop I-V a $T = 300$ K sem campo magnético aplicado, mostrando o comportamento da amostra antes e depois de ser aquecida a $T = 60^\circ\text{C}$ por 1 minuto. O inserto mostra uma ampliação da região de pequenas correntes do gráfico.

Esses resultados, dos quais fomos pioneiros, foram posteriormente estudados em colaboração com o *Hewlett-Packard Laboratories*, em Palo Alto na Califórnia, Estados Unidos. Apresentamos abaixo os principais resultados obtidos em colaboração com esse grupo.

Foi fabricada uma amostra de grafite sobre silício, utilizando o método de esfoliação mecânica. Na figura 4.28 observamos uma foto da amostra e, ao lado, um desenho esquemático, representando a posição dos contatos de corrente e tensão na amostra. A corrente foi aplicada através da interface, enquanto a tensão foi medida sobre a grafite

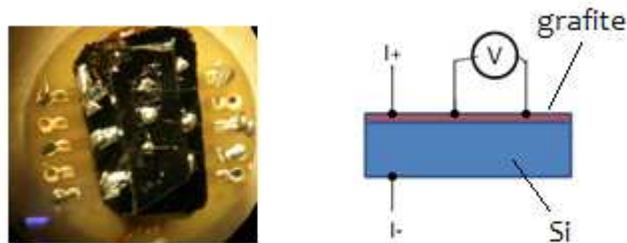


Figura 4.28: Foto da amostra fabricada e desenho esquemático, mostrando os contatos de tensão sobre a grafite e a corrente aplicada através da interface.

Nessa amostra, foi aplicada uma corrente fixa e medida a tensão em função da temperatura, resfriando a amostra. A figura 4.29 mostra duas medidas consecutivas realizadas nessa amostra, para uma corrente fixa de $4\mu\text{A}$. Na primeira medida, em azul, observamos uma queda abrupta da tensão em aproximadamente $T_C=250\text{K}$, e um comportamento do tipo metálico. Na segunda medida, em preto, realizada imediatamente após a primeira, observamos novamente uma queda abrupta na tensão em aproximadamente $T_C=250\text{K}$, seguida por um mínimo na tensão em aproximadamente $T=200\text{K}$ e uma nova queda em $T=150\text{K}$.

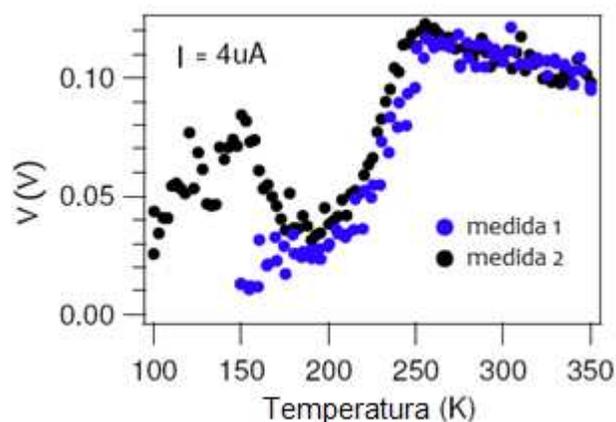


Figura 4.29: Medidas da tensão em função da temperatura na amostra. Duas medidas consecutivas foram realizadas a corrente fixa de $I=4\mu A$.

Uma nova amostra foi preparada nas condições idênticas às condições da amostra anterior, com a corrente sendo aplicada através da interface e a tensão sendo medida sobre a grafite, com contatos de índio. Medidas da tensão em função da temperatura foram também realizadas, como mostra a figura 4.30. Uma primeira medida, em preto, foi realizada, partindo-se de $T=300K$ para $T=170K$ e retornando para $T=300K$. Observamos uma histerese nesse ciclo térmico, com uma queda abrupta na primeira parte do ciclo em torno de $T_C=270K$. Chamamos a atenção para o eixo da tensão, que está em escala logarítmica. Em seguida, uma segunda medida foi realizada, em roxo, com passos mais curtos da temperatura. Dessa vez, a amostra foi resfriada de $T=290K$ para $T=190K$, aquecida até $T=390K$, mantida aquecida a $T=390K$ por 1 hora, e resfriada até $T=190K$. No primeiro ciclo de resfriamento, observamos uma queda abrupta da tensão em aproximadamente $T_C=280K$. No segundo ciclo, durante o aquecimento, notamos uma serie de mudanças abruptas na tensão, para $T > 300K$, que se mantém até

aproximadamente $T=350\text{K}$. Para temperaturas maiores que $T=350\text{K}$, a amostra manteve-se estável em um estado mais resistivo. No último ciclo, resfriando a amostra, observamos um máximo da tensão em aproximadamente $T=325\text{K}$, e uma queda abrupta da tensão em aproximadamente $T_C=240\text{K}$.

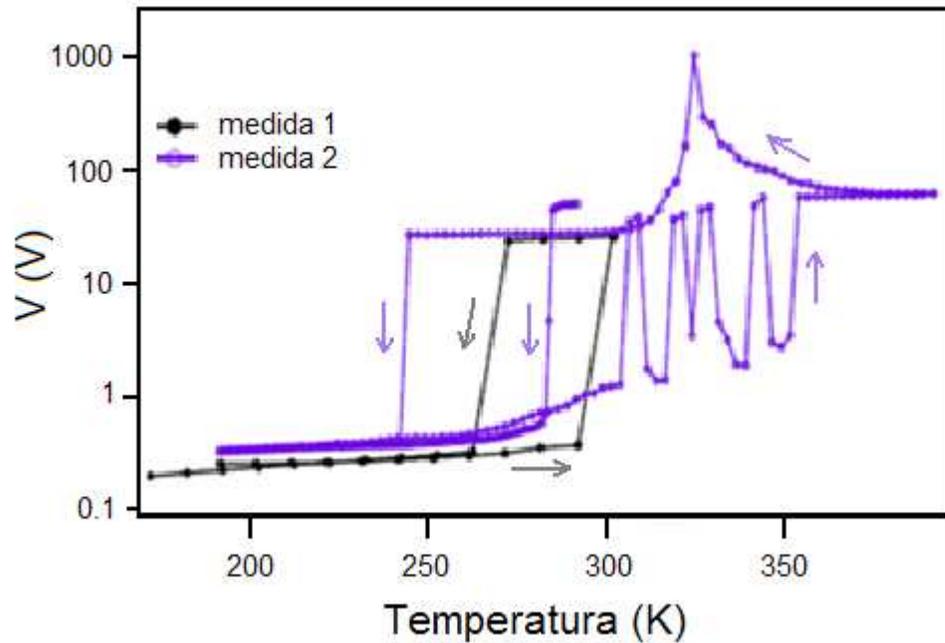


Figura 4.30: Medidas de tensão em função da temperatura na amostra, mostrando a oscilação entre dois estados metaestáveis, um mais resistivo que o outro.

O que observamos nessa medida é um possível efeito de chaveamento na amostra, onde a amostra parece apresentar dois ou mais estados metaestáveis para a corrente, mais resistivos ou menos resistivos. Observamos uma mudança de pelo menos duas ordens de grandeza na medida de tensão entre esses dois estados. Essas oscilações entre os dois estados estão bastante claras no ciclo de aquecimento da amostra, entre $T=300\text{K}$ e $T=350\text{K}$. Um ponto importante é que esse tipo de comportamento de biestabilidade, com oscilações nos ciclos térmicos,

é um efeito característico de supercondutividade filamentar, onde há um chaveamento da corrente entre pequenos grãos ou filamentos supercondutores e regiões normais da amostra, e já foi observado em várias amostras supercondutoras. Por exemplo, a figura 4.31 mostra evidências de supercondutividade filamentar a $T_C=220\text{K}$ em um filme fino de YBCO, um supercondutor de alta temperatura crítica bastante conhecido. Notamos as semelhanças entre os resultados que obtivemos com a nossa amostra e o reportado para o filme fino de YBCO.

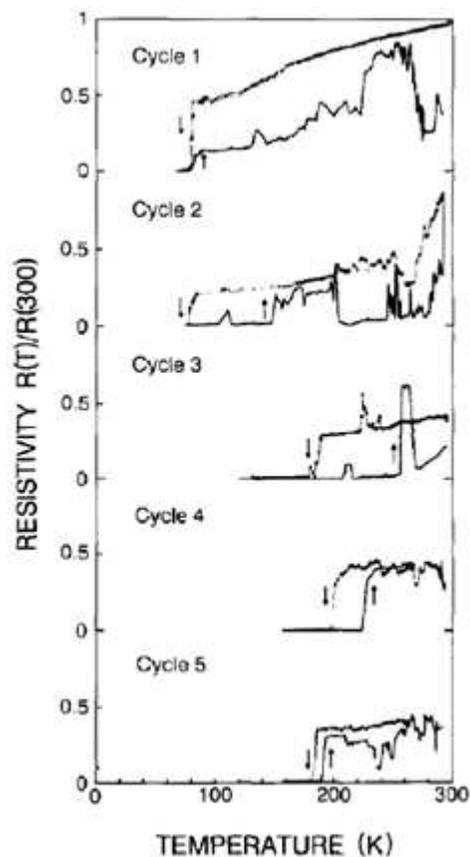


Figura 4.31: Medidas de resistividade em função da temperatura para um filme fino supercondutor de YBCO, para vários ciclos térmicos. Observamos um comportamento semelhante ao observado em nossa amostra. Fonte: [9].

Uma possível explicação para os fenômenos que observamos é a que segue. Nas regiões onde o cristal de grafite está bem orientado em relação à superfície do silício, temos um efeito de interface. Nessa interface, ocorre a formação de ilhas, clusters ou filamentos supercondutores. Pode ocorrer a percolação entre essas regiões supercondutoras através de acoplamento Josephson, dando origem à formação de uma camada supercondutora na interface, onde a corrente é capaz de fluir sem dissipação, como mostra o esquema da figura 4.32. Com o aumento da corrente aplicada na amostra, pode-se ultrapassar certa corrente crítica ou aquecer localmente regiões da amostra, o que suprime o acoplamento entre essas regiões e chaveia a corrente para regiões normais da interface. Esse chaveamento alterna a condução de corrente entre canais metaestáveis com diferentes resistências, dando origem às histereses observadas nas curvas I-V. Por outro lado, a aplicação de campo magnético perpendicular à interface implica no surgimento de vórtices nas regiões supercondutoras, e a dinâmica desses vórtices resulta em dissipação, o que explica a transição do tipo supercondutor-isolante observada nas amostras.

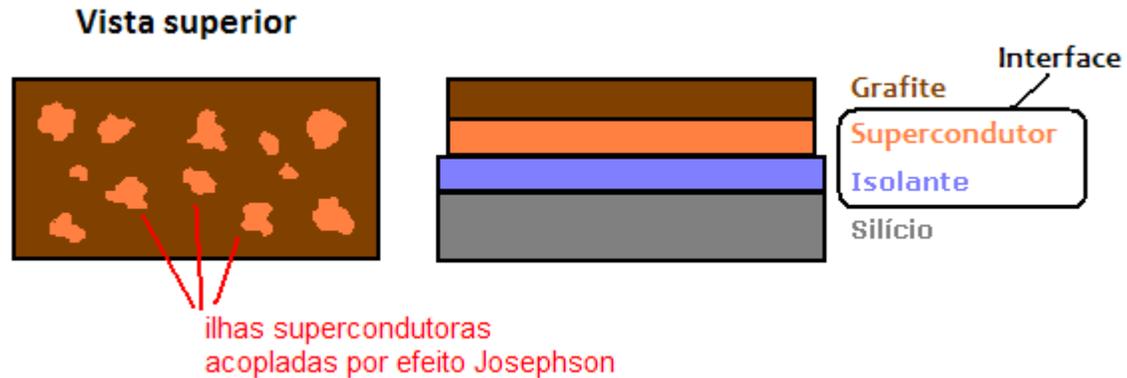


Figura 4.32: Esquema mostrando a interface formada entre a grafite e o silício, com ilhas supercondutoras acopladas por efeito Josephson, formando uma camada supercondutora.

De maneira esquemática, podemos entender a resistência elétrica na amostra como uma associação de resistores, como mostra a figura 4.33. Quando aplicamos corrente através da interface, a tensão que medimos sobre a grafite é uma associação em paralelo da resistência da grafite, da resistência do silício e da resistência da interface. A resistência da interface é variável a partir de efeitos externos como, por exemplo, a aplicação de campo magnético ou efeitos de aquecimento local, o que faz com que o comportamento da interface varie entre tipo supercondutor e tipo isolante, dando origem aos efeitos de biestabilidade, histereses na curva I-V e transição tipo supercondutor-isolante.

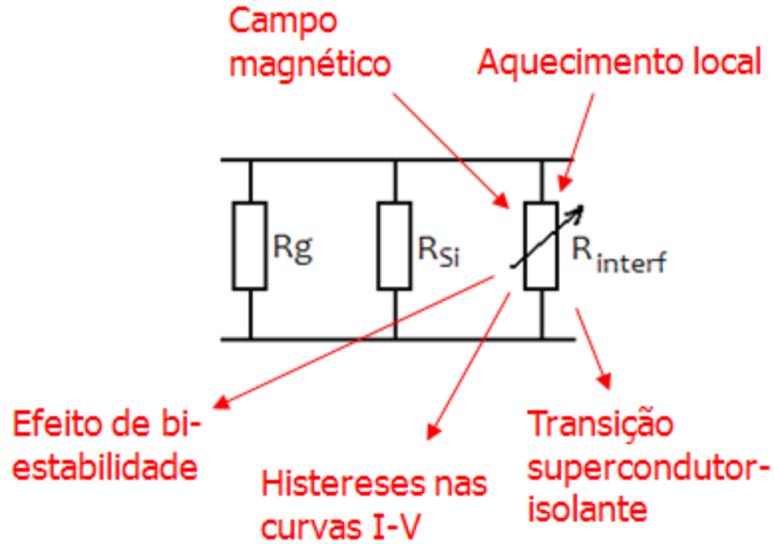


Figura 4.33: Esquema representando a resistência da amostra quando da aplicação de corrente através da superfície, medindo-se a tensão na superfície da grafite.

Capítulo 4 - Referências

- [1] R. R. da Silva, J. H. S. Torres e Y. Kopelevich, Phys. Rev. Lett. **87**, 147001 (2001),
- [2] S. Moehlecke, Y. Kopelevich., M. B. Maple, Phys. Rev. B, **69**, 134519 (2004)
- [3] D. S. Galvão et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **689**, E5.2.1 (2002)
- [4] A. M. Black-Schaffer e Sebastian Doniach, Phys. Rev. B **81**, 014517 (2010)
- [5] A. Gozar et al. Nature **455**, 782 (2008)
- [6] B. Mattes, Physica C **162-164**, 554 (1989)
- [7] M. Danckwerts et al., Phys. Rev. Lett. **84**, 3702 (2000)
- [8] H. S. J. van der Zant et al., Phys. Rev. B **54**, 10081 (1996)
- [9] R. Schönberger et al, Physica C **173**, 159 (1991)

Capítulo 5 – Conclusões e perspectivas

Indícios de supercondutividade local foram observados em compósitos de carbono-vítreo e enxofre (CV-S). Medidas de magnetização indicaram que a supercondutividade aparece em pequenas frações da amostra e é sensível ao tratamento térmico. O enxofre parece participar ativamente para a ocorrência da supercondutividade, e a grafitação do carbono amorfo parece ser uma condição necessária para disparar a supercondutividade, mas essa é ainda uma questão aberta, que demanda novos trabalhos experimentais.

Observamos indícios de supercondutividade à temperatura ambiente em medidas de transporte (loop I-V e magnetoresistência) em sanduíches de grafite/Si. Em especial, observamos que o campo magnético induz transição do tipo supercondutor-isolante nas amostras. Oscilações e histereses nas curvas I-V a altas temperaturas indicaram transições entre dois ou mais estados metaestáveis, chaveando o sistema entre estados mais e menos resistivos. Tal comportamento se assemelha ao observado em supercondutores de baixa dimensionalidade.

Os resultados, muito embora iniciais, são promissores, e um sistemático trabalho experimental deve ser continuado para esclarecer os efeitos observados.

Um estudo minucioso utilizando diferentes wafers de silício (diferentes orientações cristalográficas, tipo de dopante e concentração, etc) deve ser levado em conta no futuro. Os resultados que obtivemos foram reproduzidos em outros laboratórios do mundo (p. ex., *Hewlett-Packard Laboratories* nos EUA e Universidade de Leipzig na Alemanha), mas a reprodutibilidade das amostras é uma preocupação. Devemos aplicar métodos experimentais que permitam o controle das variáveis que envolvem a preparação das amostras, utilizando técnicas de microfabricação em ambientes controlados (litografia, focused ion beam, etc.).

Irrespective à natureza dos fenômenos que observamos nos sanduíches de grafite/Si, a interface grafite/Si mostrou-se promissora, por exemplo, para o desenvolvimento de novos componentes da microeletrônica moderna, com a possibilidade de utilização futura em dispositivos sem dissipação à temperatura ambiente.