

Tese de Mestrado

**Instituto de Física Gleb Wataghin
DFA-UNICAMP**

Efeito De Proximidade Gigante entre Supercondutor e Grafite

Diego Fernando Gutierrez Yatacue

Comissão Examinadora:

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

Prof. Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos-EEL/USP

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

Este exemplar corresponde à redação final da tese de mestrado defendida pelo aluno Diego Fernando Gutierrez Yatacue e aprovada pela comissão julgadora.



Iakov Veniaminovitch Kopelevitch

22 de maio de 2009

30 de abril de 2009

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

G985e Gutierrez Yatacue, Diego Fernando
Efeito de proximidade gigante entre supercondutor e grafite / Diego Fernando Gutierrez Yatacue. -- Campinas, SP : [s.n.], 2009.

Orientador: Iakov Veniaminovitch Kopelevitch.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Supercondutividade. 2. Efeito de proximidade. 3. Junções Josephson. 4. Transição de fase metal-isolante. 5. Grafite. 6. Bismuto. I. Kopelevitch, Iakov Veniaminovitch. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Giant superconducting proximity effect in graphite
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Superconductivity
 2. Proximity effect
 3. Josephson junction
 4. Metal-insulator phase transition
 5. Graphite
 6. Bismuth
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch
Prof. Eduardo Granado Monteiro da Silva
Prof. Carlos Alberto Moreira dos Santos
- **Data da Defesa:** 30/04/2009
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado DE **DIEGO FERNANDO GUTIERREZ YATACUE** – RA **069823** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30 / 04 / 2009.

COMISSÃO JULGADORA:

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

Prof. Dr. Carlos Alberto Moreira dos Santos – EEL/USP

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

Agradecimentos

Um particular agradecimento ao meu orientador o Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch, exemplo de dedicação à ciência, pela atenção, paciência e conhecimento.

Um especial agradecimento ao pessoal de nosso grupo do Laboratório de Materiais e Dispositivos (LMD), ao Dr. Robson Ricardo da Silva, ao mestre Luís Augusto Gomes Báring e ao Dr. Juan Carlos Medina no apoio nas técnicas experimentais utilizadas e as discussões sobre supercondutividade e propriedades da grafite. Agradeço ao técnico Cláudio Francisco Márquez pelos serviços e apoio na instalação dos novos equipamentos agilizando o desenvolvimento do trabalho, e a Luis Gutierrez pela ajuda com as imagens de microcopia eletrônica.

Agradeço a ajuda que recebi durante todo este período a todos os meus colegas e amigos, os quais compartilharam comigo cada momento desta etapa. A meus familiares e a Juliana Martins, pelo incentivo e apoio durante estes anos.

Sumário

Resumo	xvii
abstract	xviii
Introdução	1
1 Teoria	4
1.1 Teoria BCS	5
1.1.1 Temperatura crítica	6
1.2 Teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau	9
1.2.1 Equação de GL linearizada	11
1.3 Efeito Josephson e Junções Josephson	18
1.3.1 Weak links e efeito de proximidade entre supercondutor e metal	22
1.4 Transição metal-isolante	30
2 Materias e Amostras	38
2.1 Propriedades da Grafite	38
2.1.1 Grafitização	38
2.1.2 Estrutura cristalina e propriedades elétricas	39
2.2 Propriedades do bismuto	45
2.2.1 Estrutura cristalina	45

2.2.2	Estrutura eletrônica do bismuto	47
2.3	Propriedades da liga In-Pb	50
3	Detalhes experimentais	54
3.1	Equipamentos de magneto-transporte	54
3.2	Medidas Magnéticas	58
3.3	Raios-X	61
3.4	Microscópio eletrônico	62
4	Resultados e Discussões	64
4.1	Preparação e caracterização das amostras	64
4.2	Caracterização da liga	66
4.3	Caracterização da grafite	70
4.4	Efeito de proximidade em grafite	73
4.5	Efeito da resistência dos contatos	86
4.6	Efeito de proximidade gigante em bismuto	89
5	Conclusões e perspectivas	95
5.1	Perspectivas	96

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática do <i>gap</i> resultante do pareamento de elétrons. . .	6
1.2	O comportamento de um supercondutor do tipo-I e do tipo-II, na presença de um campo magnético externo – fonte: referência [10].	14
1.3	O estado misto, predito por Abrikosov – fonte: referência [1].	15
1.4	Diagrama esquemático da variação dos parâmetros h e ψ na fronteira de um domínio. O caso $\kappa < 1/\sqrt{2}$ se refere a um supercondutor do tipo-I (energia de superfície positiva) e o caso $\kappa > 1/\sqrt{2}$ a um supercondutor do tipo-II (energia de superfície negativa) – fonte: referência [6].	17
1.5	Dois supercondutores separados por uma fina camada isolante – fonte: referência 11.	18
1.6	Variação de J/J_C em função do fluxo magnético.	21
1.7	Dependência espacial do potencial de emparelhamento segundo a equação 1.32. A temperatura do sistema encontra-se abaixo da temperatura de transição [16].	24
1.8	Perfil de variação do potencial de emparelhamento numa junção SMS [16]. .	25
1.9	Decaimento da resistência, evidenciando o efeito de proximidade de fios de Cu cobertos por estanho. A espessura de cada material é 1000Å . A temperatura de transição do Sn é 3,7K. Referência [15].	25

1.10 a) Reflexão normal por um isolante (I). A reflexão normal conserva a carga mas não conserva o momento. b) Reflexão de Andreev por um supercondutor (S). A energia do elétron deve estar próxima ao nível de Fermi. A reflexão de Andreev conserva o momento mas não a carga [18].	27
1.11 Dependência exponencial da corrente crítica com o comprimento da junção HBCO-LBCO-HBCO. A linha contínua é o ajuste em 4.2K, com comprimento de decaimento 65 nm. O valor de comprimento de coerência esperado é 2.5nm Este valor não concorda com um efeito de proximidade na escala de 100 a 400 nm[21].	28
1.12 <i>Phase glass</i> para um supercondutor sem coerência em fase, no exemplo, um cuprato pouco dopado [23].	28
1.13 a) Geometria da amostra. Imagem obtida mediante microscopia de força atômica. Distância entre os eletrodos supercondutores 500 nm. b) Efeito de proximidade no grafeno e grafite de várias camadas. Os diferentes valores de voltagem <i>gate</i> são proporcionais à densidade de portadores. O efeito de proximidade existe tanto para elétrons quanto para buracos emparelhados[29].	30
1.14 Os estados isolante e supercondutor de pares de Cooper (C), ilustrando a relação existente entre fase e a flutuação do número de partículas dos pares de Cooper. No estado isolante, a flutuação do número de pares de Cooper é nula e a incerteza na fase é infinita. Por outro lado, em um supercondutor, temos coerência em fase, o que conduz a uma incerteza infinita no número de pares de Cooper. Fonte: referência [23].	32
1.15 Os dados experimentais da referência 32 para MoGe, utilizado para a análise de escala feita por Das e Doniach e mostrada na figura 1.16 – fonte: referência 32.	34

1.16	Análise de escala de Das e Doniach sobre os dados da figura 1.15 – fonte: referência 30.	34
2.1	Resistividade de fibras de carbono derivadas de benzeno depositado por CVD em função da temperatura. Curvas feitas para vários tratamentos térmicos comparados com o monocristal [3].	40
2.2	Estrutura cristalográfica hexagonal da grafite com os parâmetros da rede cristalina, segundo o chamado empacotamento de Bernal ABABAB...).	41
2.3	Estrutura de bandas de uma camada de grafite (grafeno). A zona de Brillouin é indicada na figura. A banda de condução e a banda de valência se tocam em 6 pontos, produzindo uma forma cônica. Este ponto de contato é chamado ponto de Dirac. Os pontos da mesma cor são pontos equivalentes, ou seja, conectados por um vetor da rede recíproca [8].	42
2.4	Zona de Brillouin da grafite mostrando vários pontos de alta simetria e uma versão esquemática das superfícies de Fermi de elétrons e buracos ao longo do eixo HK [12].	43
2.5	À esquerda: estrutura cristalina do Bi, mostrando a estrutura de bicamadas desse material. À direita: projeção plana da estrutura de bicamadas do Bi, com os círculos abertos representando pontos de rede sobre o plano do papel e os círculos preenchidos representando pontos de rede abaixo do plano – fonte: referência 17.	46
2.6	Zona de Brillouin do Bi volumétrico. A superfície de Fermi ocupa uma fração de 10^{-5} da zona de Brillouin.	48
2.7	O espectro linear do Bi, que origina muitas de suas interessantes propriedades.	48

2.8	À esquerda: resistividade de uma amostra de bismuto policristalina em função da temperatura, para vários campos magnéticos $B c$. $T_{\text{mín}}$ e $T_{\text{máx}}$ marcam o início das transições metal-isolante e isolante-metal, respectivamente. À direita: Análise de escala da resistividade da mesma amostra, segundo a lei de escala proposta por Das e Doniach [27] – com $B_{cr} = 350$ Oe, $z = 1$ e $\nu = 2$ – fonte: referência 26.	49
2.9	A magnetização normalizada $M(T)/ M(T = 15\text{K}) $ em função da temperatura, para vários campos magnéticos $B c$. No <i>inset</i> vemos $M(T)$ nos processos <i>zero field cooling</i> (ZFC) e <i>field cooling</i> (FC) para $B = 150$ Oe. Para definição destes processos, vide capítulo 3.	49
2.10	Temperatura de transição em função da porcentagem atômica índio para a liga Pb-In [31]	50
2.11	Magnetização em função do campo magnético aplicado para diferentes concentrações da liga $Pb_{1-x}-In_x$. Curva A para $x = 0$, B para $x = 0.02$, C para $x = 0.08$, D para $x = 0.2$ (T em 4.2K) [32]	51
3.1	A plataforma PPMS usada neste trabalho.	55
3.2	Suporte de amostra para medidas de transporte no PPMS.	55
3.3	O criostato da Janis Research utilizado para medidas de transporte.	56
3.4	Esquema do criostato <i>Supervaritemp</i> fabricado por Janis Inc. e os equipamentos eletrônicos controlados por um computador via placa controladora de interface GPIB para aquisição de dados.	57
3.5	Magnetômetro SQUID utilizado nas medidas de magnetização em função da posição da amostra.	59
3.6	Montagem da amostra no tubo de plástico para medidas de magnetização.	60
3.7	Sinal do sensor squid em função da posição da amostra.	60

3.8	Uma reflexão de Bragg devido a uma família particular de planos de rede, separados por uma distância d . Os raios incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos. A diferença de caminho é $2d \sin \theta$, conforme pode ser verificado por simples argumentos geométricos - fonte: referência [4].	61
3.9	O difratômetro de raios-X Philips utilizado neste trabalho	62
3.10	a)Microscópio eletrônico de varredura b) Componentes principais [6]	63
4.1	Medida de difração de raios-x da amostra HOPG.	65
4.2	R é a resistência medida numa amostra de In-Pb sem campo magnético aplicado. A queda de resistência determina a temperatura crítica da liga utilizada nas amostras HOPG1 e HOPG3. A temperatura critica é $6.36 \pm 0.05K$ e a fração supercondutora é de 92% para o regime FCC a 2 K e 20 Oe, estimada como mostrado no texto.	66
4.3	Magnetização por grama da liga supercondutora In-Pb para campos magnéticos aplicados de 20 Oe e 100 Oe. $T_c = 6.08 \pm 0.05$ para 20 Oe e $T_c = 5.64 \pm 0.05$ para 100 Oe.	67
4.4	Resistência da liga de In-Pb contra temperatura para campos magnéticos aplicados de $0Oe < H < 4KOe$	69
4.5	Diagrama de fase da liga de In-Pb.	69
4.6	Resistência basal de uma amostra inicial de HOPG contra temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados perpendicular aos planos da HOPG.	70
4.7	Transição metal isolante na HOPG em baixas temperaturas. As curvas não apresentam quedas abruptas de resistência, quando a amostra é contactada com eletrodos não supercondutores.	71
4.8	Análise de escala para a resistência da grafite segundo a teoria de Das and Doniach. Os expoentes utilizados neste ajuste são $z = 1$ e $\nu = 2$	71

4.9	Esquema da configuração usada nas medidas de resistência contra temperatura. V_1 mede a tensão na amostra HOPG. V_2 mede a tensão no sistema In-Pb/HOPG. A corrente I se mantém constante. O campo magnético H é aplicado perpendicularmente ao plano da amostra. A resistência da grafite é R_1 , e a do sistema todo é R_2	72
4.10	Fotografias obtidas mediante microscopia eletrônica. Notamos que a escala de distâncias envolvida é muito maior que o comprimento de coerência supercondutor.	73
4.11	Resistência do sistema In-Pb/HOPG-1 contra temperatura para campos magnéticos $0Oe \leq H \leq 500Oe$ paralelos ao eixo-c, medida na geometria esquematizada na figura 4.9b. As quedas de resistência indicam a transição supercondutora da liga In-Pb.	74
4.12	Resistência do sistema In-Pb/HOPG-1 contra temperatura para campos magnéticos $600Oe \leq H \leq 1000Oe$ paralelos ao eixo-c, medida na geometria da configuração 4.9b. As quedas de resistência indicam a transição supercondutora da liga In-Pb.	75
4.13	Ausência da queda abrupta de resistência no sistema HOPG1/InPb, medido segundo a configuração da geometria fig. 4.9b. A redução de resistência abaixo de 6.5K é devida ao reentrante isolante-metal, já observado na referência [3].	75
4.14	Resistência da amostra HOPG1 contra temperatura para 0 e 100 Oe aplicados, com H paralelo ao eixo-c da grafite, medida na configuração mostrada na figura 4.2a. Notamos, no painel (b), uma pequena anomalia em torno de 3 K, que deve estar relacionada a uma pequena porção de In segregada.	76

4.15 Resistência da amostra HOPG1 contra temperatura para 200 e 700 Oe aplicados paralelamente ao eixo-c da grafite, medida segundo a configuração mostrada na figura 4.2a. Desta figura e da figura 4.14 vemos que a transição é perceptível tanto nos regimes metálico (figuras 4.14 e 4.15a) quanto no regime isolante (4.15b).	77
4.16 Resistência da amostra HOPG1 contra temperatura para campo magnético aplicado de H=1.5 kOe paralelamente ao eixo-c medida na geometria da configuração 4.9a, mostrando que, mesmo em 1.5 kOe, ainda há transição, mostrada na figura pelo desvio em relação à linha pontilhada.	78
4.17 Resistência da amostra HOPG2 contra temperatura para H=0 e H=300 Oe aplicados paralelamente ao eixo-c, medida na configuração mostrada na figura 4.9a.	79
4.18 Resistência da amostra HOPG2 contra temperatura para H=700 Oe aplicado paralelamente ao eixo-c, medida na configuração mostrada na figura 4.9a. . .	80
4.19 Resistência da amostra HOPG3 contra temperatura medida na geometria da configuração 4.9a com campo magnético aplicado de 100 Oe paralelo ao eixo-c da grafite. Os eletrodos supercondutores são somente de índio.	80
4.20 No painel superior mostramos a resistência de um fio de platina contra temperatura sem campo magnético medida na configuração mostrada na figura 4.9a. No painel inferior, a mesma medida, segundo a configuração mostrada na figura 4.9b.	81
4.21 Resistência da amostra HOPG4/InPb (segundo a geometria mostrada na figura 4.9b) contra temperatura para vários campos magnéticos aplicados paralelos ao eixo-c da grafite. A queda de resistência em torno de 6K é devida a liga supercondutora e a pequena transição em torno de 7.2K, vista no painel superior, se deve, provavelmente, a uma porção de chumbo segregada.	83

4.22 Resistência da amostra HOPG4 (medida segundo a configuração mostrada na figura 4.9a) contra temperatura para campos magnéticos de: (a) 0 Oe a 400 Oe e (b) 500 Oe a 1k Oe.	84
4.23 Resistência em função da temperatura para dois conjuntos de filmes de estanho. O aumento típico da espessura é de 0.1Å. A seta mostra a temperatura em que ocorre aumento da resistência devido a pares de Cooper localizados, como discutido no texto (ref.[11])	85
4.24 Variação da resistência relativa na variação da resistência \times campo magnético aplicado para a amostra HOPG4.	86
4.25 Resistência em função da temperatura, medida para o sistema HOPG5/InPb, para H=0 (painel a) e para H=0, H=300 Oe, H=500 Oe e H=1 kOe (painel b) paralelo ao eixo c. Vemos que, mesmo em H=0, a resistência já é maior que o valor medido para as demais amostras.	87
4.26 Resistência R_1 em função da temperatura, medida para a amostra HOPG5, com campos de até 500 Oe (painel a) e acima de 700 Oe (painel b), paralelo ao eixo c.	88
4.27 Esquema da disposição de contatos a) na amostra Bi1 e b) na amostra Bi2.	89
4.28 Resistência R_2 em função da temperatura, medida para a amostra Bi1, com campos de até 1 kOe, paralelo ao eixo c.	90
4.29 Resistência R_1 em função da temperatura, medida para a amostra Bi1, com campos de até 1 kOe, paralelo ao eixo c.	90
4.30 Resistência R_2 em função da temperatura, medida para a amostra Bi2, com campos de até 1 kOe, paralelo ao eixo c.	91
4.31 Resistência R_1 em função da temperatura, medida para a amostra Bi2, com campos de até 1 kOe, paralelo ao eixo c.	91

4.32	Varição relativa da resistência da amostra Bi1 $\Delta R/R$ em função do campo magnético, mostrando a queda monotônica dessa quantidade.	92
4.33	Varição relativa da resistência da amostra Bi2 $\Delta R/R$ em função do campo magnético, mostrando a queda monotônica dessa quantidade.	93

Lista de Tabelas

4.1	Geometria das amostras estudadas.	65
4.2	Concentração atômica de índio em chumbo.	66
4.3	Resistividade das amostras e resistência de contato em 2K.	88
4.4	Características das amostras de Bi estudadas.	89

Resumo

No intuito de verificar a existência de correlações supercondutoras em grafite, estudamos a possível existência do fenômeno conhecido como efeito de proximidade gigante em amostras de grafite pirolítica altamente orientada (HOPG). Medidas de magneto-transporte realizadas em amostras de HOPG com eletrodos supercondutores de In ou In-Pb revelaram a ocorrência de efeito de proximidade em uma escala muito maior que o comprimento de coerência dos eletrodos supercondutores, o que indica que a grafite pode ser considerada um supercondutor com flutuações de fase. Além disso, nossos estudos revelaram uma supressão do efeito de proximidade para campos magnéticos da ordem de 1 kOe aplicado perpendicularmente aos planos de grafite. Adicionalmente, realizamos estudos comparativos do efeito de proximidade em bismuto metálico. Discutimos os resultados obtidos em termos de modelos teóricos propostos para este assunto.

Abstract

In order to verify the existence of superconducting correlations in graphite, in this work we studied the possibility of the so-called giant proximity effect in highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) samples. Magnetoresistance measurements performed on various thoroughly characterized HOPG samples with attached superconducting In or Pb-In electrodes revealed the occurrence of proximity effect on a scale much bigger than a coherence length of superconducting electrodes, indicating that graphite can be considered as a phase-fluctuating superconductor, indeed. Besides, our studies revealed a suppression of the proximity effect in magnetic field $H \sim 1$ kOe applied perpendicularly to graphene planes. Additionally, we performed comparative studies of the proximity effect in semimetallic bismuth. We discuss the obtained results in terms of available theoretical models.

Introdução

Recentemente, a possibilidade de supercondutividade em grafeno (uma única camada de grafite) atraiu a atenção da comunidade científica [1–9]. Isso foi motivado, em muitos aspectos, pelo enorme interesse atual em grafeno [10, 11] e pelas observações de supercondutividade de alta temperatura crítica em materiais semelhantes, como fulerenos dopados [12, 13], grafite [14–18], diamante [19, 20] e nanotubos de carbono [21, 22].

Foi previsto, nas referências [5, 7], que o grafeno pode apresentar supercondutividade tipo BCS com temperatura crítica *mean-field* T_C^{MF} tão grande quanto 150 K. Além disso, utilizando o formalismo de *resonance valence bond* (RVB) [23], foi previsto que T_C^{MF} pode ser ainda maior que a temperatura ambiente.

Há, também, diversos resultados experimentais que suportam a ocorrência de supercondutividade local em compósitos de grafite-enxofre [14–16]. Talvez estes resultados sejam a mais convincente observação experimental das previsões teóricas para a supercondutividade induzida por dopagem em grafeno [1, 2, 4, 8]. Os modelos teóricos prevêm tanto simetrias tipo *d wave* [1, 8] quanto *p wave* [1, 24, 25] para o parâmetro de ordem supercondutor no grafeno. O pareamento tipo *p-wave* pode coexistir com ferromagnetismo [26], o que já foi experimentalmente observado [16].

De acordo com a referência [24], a supercondutividade *p wave* de alta T_C , se confirmada em materiais grafiticos, pode ter consequências muito além da pesquisa básica, devido às estatísticas não Abelianas dos vórtices na supercondutividade *p wave*, que podem ter aplicações

na computação quântica [27].

O carbono amorfo é outro material de grande interesse, consistindo de folhas de grafeno submicrométricas curvadas, com um empilhamento misto entre as camadas. A presença de fragmentos de carbono grafitizado, possuindo curvaturas negativas e positivas, é uma condição necessária para a ocorrência de supercondutividade [28].

Todas estas características motivaram a realização do presente trabalho, em que verificamos a ocorrência de efeito de proximidade gigante em grafite. Além disso, realizamos um estudo comparativo com bismuto metálico.

Referências Bibliográficas

- [1] A. M. Black-Shaffer and S. Doniach. *Phys. Rev. B*, 75:134512, 2007.
- [2] B. Uchoa and A. H. Castro Neto. *Phys. Rev. Letters*, 98:146801, 2007.
- [3] C. Honerkamp. *Phys. Rev. Letters*, 100:146404, 2008.
- [4] N. B. Kopnin and E. B. Sonin. *Phys. Rev. Letters*, 100:246808, 2008.
- [5] K. I. Sasaki et al. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 76:033702, 2007.
- [6] P. Ghaemi and F. Wilczek. *arXiv: 0709.2626*.
- [7] D. V. Khveschenko. *J. Phys.: Condens. Matter*, 21:075303, 2009.
- [8] S. Pathak, V. B. Shenoy, and G. Baskaran. *arXiv:0809.0244*.
- [9] P. K. Panigrahi, V. M. Vyas, and T. Shreecharan. *arXiv:0901.1034*.
- [10] A. K. Geim and A. H. MacDonald. *Phys. Today*, page 35, August 2007.
- [11] Y. Kopelevich and P. Esquinazi. *Adv. Mater.*, 19:4559, 2007.

- [12] A. F. Hebard et al. *Nature*, 350:600, 1991.
- [13] K. Tanikagi et al. *Nature*, 352:222, 1991.
- [14] R. R. da Silva, H. Torres, and Y. Kopelevich. *Phys. Rev. Letters*, 87:147001, 2001.
- [15] Yang Hai-Peng et al. *Chin. Phys. Lett.*, 18:1648, 2001.
- [16] S. Moehlecke, Y. Kopelevich, and M. B. Maple. *Phys. Rev. B*, 69:134519, 2004.
- [17] T. E. Weller. *Nature Physics*, 1:39, 2005.
- [18] N. Emery et al. *Phys. Rev. Letters*, 95:087003, 2005.
- [19] E. A. Ekimov et al. *Nature*, 428:542, 2004.
- [20] M. Ortolani et al. *Phys. Rev. Letters*, 97:097002, 2006.
- [21] Z. K. Tang et al. *Science*, 292:2462, 2001.
- [22] I. Takesue et al. *Phys. Rev. Letters*, 96:057001, 2006.
- [23] P. W. Anderson. *Science*, 235:1196, 1987.
- [24] J. Gonzalez, F. Guinea, and M. A. H. Vozmediano. *Phys. Rev. B*, 63:134421, 2001.
- [25] K. V. Samokhin. *Phys. Rev. B*, 66:212509, 2002.
- [26] Y. Kopelevich and P. Esquinazi. *J. Low Temp. Phys.*, 146:629, 2007.
- [27] D. A. Ivanov. *Phys. Rev. Letters*, 86:268, 2001.
- [28] P. J. F. Harris, A. Burian, and S. Duber. *Phil. Mag. Lett.*, 80:381, 2000.

Capítulo 1

Teoria

No começo do século XX as propriedades elétricas dos materiais começaram a ser intensamente estudadas. Os físicos estavam interessados, principalmente, na dependência da resistividade com a temperatura. Devido ao seu conhecimento da física das baixas temperaturas, Heike Kamerlingh-Onnes conseguiu fazer estes estudos em amostras de mercúrio à temperatura do He líquido (4.2K). Um resultado inesperado e transcendental, obtido por Kamerlingh-Onnes em 1911, foi a descoberta de um estado de resistividade elétrica nula em mercúrio em temperatura não nula [1]. Ainda mais estranho foi saber que, mesmo acrescentando impurezas nas amostras de mercúrio, era possível ter esse estado sem resistência elétrica. Este estado de resistividade zero foi chamado de **estado supercondutor**. Logo depois da descoberta de Kamerlingh-Onnes seguiram-se uma série de trabalhos experimentais e novos materiais supercondutores foram descobertos e outras propriedades físicas estudadas. O trabalho de Kamerlingh-Onnes valeu-lhe o Prêmio Nobel de (Física de 1913 “por pesquisas sobre as propriedades da matéria a baixas temperaturas e pela produção do hélio líquido” [2].

A supercondutividade é um fenômeno tão complexo, que só se chegou a uma explicação para ela em 1957, quando John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer propuseram a cha-

mada **teoria BCS** (suas iniciais). Esses três cientistas receberam o Prêmio Nobel de Física de 1972 “pelo desenvolvimento conjunto da teoria da supercondutividade” [2]. Contudo já existia uma teoria fenomenológica da supercondutividade, ou seja, uma teoria que descreve a supercondutividade sem entrar em detalhes sobre os mecanismos microscópicos dela, proposta por Ginzburg e Landau. A seguir, descreveremos, brevemente estas duas teorias.

1.1 Teoria BCS

Não apresentaremos a teoria BCS em detalhes, dada a complexidade matemática dela. Apenas descreveremos as principais idéias contidas nela.

A teoria BCS parte do pressuposto de que, num supercondutor, ocorra um pareamento de elétrons, os chamados pares de Cooper. Como será possível, para esses elétrons, vencer a repulsão coulombiana entre eles? Na realidade, isto só é possível graças à presença de um “intermediário”, neste caso, a rede cristalina (no vácuo, a interação entre dois elétrons será, sempre, repulsiva). Quando um elétron se desloca pelo material, ele polariza a rede e esta polarização induzida é que atrai outro elétron (interação elétron-fônon), resultando, assim, numa interação atrativa. A teoria BCS é válida no limite de fraco acoplamento.

Consideremos um sistema a $T = 0$. O pareamento de elétrons conduz a um *gap* no espectro: o sistema de elétrons está ligado e é necessária uma quantidade finita de energia a fim de excitá-lo (figura 1.1). Ressalte-se que a natureza deste *gap* é diferente da do *gap* que acontece num semicondutor, em que não há portadores no nível de Fermi, ao contrário do que ocorre num supercondutor.

A distância entre os dois elétrons num par de Cooper é o chamado *comprimento de*

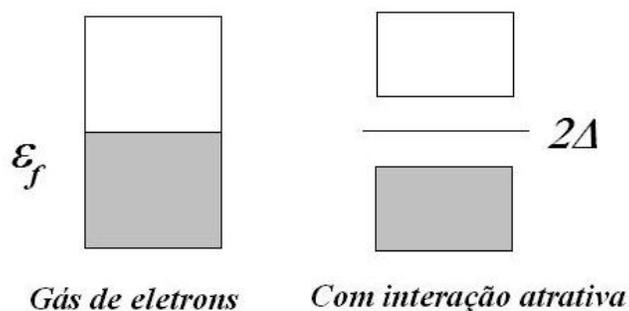


Figura 1.1: Representação esquemática do *gap* resultante do pareamento de elétrons.

coerência, representado por ξ . Esse parâmetro caracteriza a escala de correlação espacial em um supercondutor e é da ordem de $10^{-3}cm$ para um supercondutor clássico. Para a classe de supercondutores de alta temperatura crítica denominada cupratos [3], o comprimento de coerência é bem menor, o que é uma característica importante dessa nova classe de materiais. Dado que o período de uma rede cristalina é da ordem de $10^{-8}cm$, vemos que os elétrons que formam o par estão separados por uma distância muito maior que o período da rede. Ainda assim, eles são os elétrons mais fortemente atraídos um ao outro. Se o estado de um dos elétrons que compõem o par sofrer algum tipo de força (resultante de um campo magnético, por exemplo), o outro elétron será, imediatamente, afetado, também.

1.1.1 Temperatura crítica

Até agora, em nossa discussão, consideramos $T = 0$, ou seja, ausência de flutuações térmicas. A energia térmica, entretanto, excita o sistema de elétrons e reduz a interação entre eles. Precisamos, assim, descrever o estado excitado do sistema de pares de Cooper. Isso é feito utilizando o método das excitações elementares (também chamadas *quase-partículas*). As quase-partículas descrevem o comportamento de diversos sistemas, como cristais, plasmas, campos eletromagnéticos, hélio líquido, ferromagnetos, supercondutores, etc. O estado excitado de um sistema difere do fundamental em sua energia, momento e, muitas vezes,

em outras grandezas, também (por exemplo, quando um ferromagneto é excitado, seu momento magnético também muda). Associa-se as quase-partículas ao sistema como um todo e atribui-se a elas os valores adequados da energia, momento, etc.

A temperaturas finitas, aparecerão quase-partículas, que podem mudar sua energia de um valor arbitrário e, portanto, se comportam como elétrons convencionais e são descritas pela distribuição de Fermi-Dirac usual, mas com uma expressão diferente para a energia: $\Delta(T)$ é equivalente ao *gap* no espectro, podendo ser chamado de *gap dependente da temperatura*, embora, a rigor, só seja possível definir um *gap* em $T = 0$. Em $T = 0$, $\Delta(T)$ assume o valor do *gap* anteriormente definido. Com o aumento da temperatura, o *gap* diminui até $T = T_C$, em que $\Delta(T) = 0$. A teoria BCS mostra que:

$$\Delta(T)_{T \rightarrow T_C} = ak_B T_C \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \quad (1.1)$$

em que, na aproximação de fraco acoplamento, $a = a_{BCS} = 3.06$.

Devido ao *gap* $\Delta(T)$, o número de excitações é menor que o número correspondente de elétrons em um metal normal, tendendo a zero quando $T \rightarrow 0$. Para $T > T_C$, com $\Delta(T) = 0$, a equação de distribuição de Fermi-Dirac é a expressão para todos os elétrons em um metal normal. Assim, chegamos ao chamado *modelo de dois fluidos*, uma vez que, para $T < T_C$, o número de quase-partículas, também chamadas de “elétrons normais”, é menor que o número total de elétrons e, portanto, temos elétrons livres e pares de Cooper. Poderíamos descrever um supercondutor a $T \neq 0$ como uma associação em paralelo de um resistor resistência diferente de zero (elétrons normais) e um indutor, de forma que, para corrente elétrica dc, os elétrons normais não contribuirão para o fluxo de corrente. Na realidade, o que ocorre é que a temperatura finita promove a quebra de alguns dos pares de Cooper, originando os elétrons

normais.

Vimos que, com o aumento da temperatura, o *gap* Δ diminui até que, em uma certa temperatura T_C , ele se anula e, conseqüentemente, temos um material normal. T_C é a chamada *temperatura crítica*, que, na teoria BCS, depende do parâmetro $V\nu_F$, segundo a equação 1.2:

$$T_C = 1.14\hbar\tilde{\Omega}e^{-1/V\nu_F}. \quad (1.2)$$

Assim, o valor da temperatura crítica é determinado, conjuntamente, pelo valor do parâmetro $V\nu_F$ (V é o elemento de matriz que descreve a interação elétron-rede e ν_F é a densidade de estados na superfície de Fermi) e pelo pré-fator $\hbar\tilde{\Omega}$, com $\tilde{\Omega}$ a freqüência de Debye, a máxima freqüência dos fônons [3]. É possível, em alguns casos, termos um supercondutor com *gap* nulo, mas não entraremos em detalhes sobre isso neste trabalho [1].

Observemos que, em nenhum momento, o acoplamento elétron-fônon aparece explicitamente. Na realidade, é possível, em princípio, observar supercondutividade mesmo se o acoplamento elétron-fônon for fraco, desde que haja outro mecanismo responsável pelo pareamento. Isso foi previsto por diversos autores. Podemos citar, por exemplo, o trabalho de Allender, Bray e Bardeen [4], em que é proposto um acoplamento elétron-éxciton.

Da equação 1.2, vemos que $T_C \propto \tilde{\Omega}$. Uma vez que $\tilde{\Omega} \propto M^{-1/2}$, com M a massa dos íons, obtemos $T_C M^{1/2} = \text{constante}$. Isso explica o efeito isotópico, observado em diversos materiais e que desempenhou, na história da supercondutividade, um papel importante na busca por uma solução para o mistério da supercondutividade: dado que a massa isotópica é uma característica da rede cristalina e está relacionada à freqüência de vibração da rede, vê-se que a supercondutividade está relacionada ao estado dessa rede cristalina. A teoria mostra, também, que o *gap* e a temperatura crítica T_C estão relacionados por:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_C} = 1.76 \quad (1.3)$$

Assim, na teoria BCS, essas duas quantidades são proporcionais e essa proporcionalidade é universal. A universalidade, entretanto, é perdida se aplicarmos as alterações de forte acoplamento à teoria BCS.

1.2 Teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau

A teoria BCS fornece uma excelente descrição dos resultados aos quais se aplica, ou seja, aqueles em que o *gap* Δ não varia no espaço. Entretanto, há diversas situações em que se tem inhomogeneidade espacial, como, por exemplo, quando há fronteiras entre regiões supercondutoras e normais. Nesses casos, a teoria microscópica torna-se muito complexa e pode-se recorrer à teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau [5] (à qual nos referiremos, por simplicidade, como **teoria GL**). Outra vantagem da teoria GL é que ela é válida, também, para os supercondutores de alta temperatura crítica, diferentemente da teoria BCS. Pela formulação dessa teoria, Ginzburg foi laureado, juntamente com Alexei A. Abrikosov e Anthony J. Leggett, em 2003, com o Prêmio Nobel de Física “pelas contribuições à teoria dos supercondutores e superfluidos” [2].

Quando essa teoria foi proposta, ela foi um triunfo da intuição física, ao introduzir uma pseudofunção de onda $\psi(\mathbf{r})$ como parâmetro de ordem complexo, a função de onda do sistema de pares de Cooper. $|\psi(\mathbf{r})|^2$ representa a densidade local de elétrons supercondutores $n_s(\mathbf{r})$. A teoria foi desenvolvida aplicando um método variacional a uma expansão da densidade de energia livre em potências de $|\psi|^2$ e $|\nabla\psi|^2$, conduzindo a um par de equações diferenciais

acopladas para $\psi(\mathbf{r})$ e para o vetor potencial $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Em termos de equações:

$$F = F_{n0} + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{H^2}{8\pi} \quad (1.4)$$

com F a energia livre e H sendo o campo magnético aplicado. Evidentemente, se $\psi = 0$, esta equação se reduz à equação para a energia do estado normal $F_{n0} + H^2/8\pi$, com $F_{n0}(T) = F_{n0} - \frac{1}{2}\gamma T^2$. São os demais termos que descrevem os efeitos relacionados à supercondutividade. Minimizando a energia com respeito ao parâmetro de ordem e ao potencial vetorial [6], obtêm-se as equações de GL:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \cdot \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi = 0 \quad (1.5)$$

$$\text{e } \mathbf{J} = \frac{e^*}{m^*} |\psi|^2 \left(\hbar \nabla \varphi - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) = e^* |\psi|^2 \mathbf{v} \quad (1.6)$$

em que, na última equação, usamos $m^* \mathbf{v}_s = \mathbf{p}_s - e^* \mathbf{A}/c = \hbar \nabla \varphi - e^* \mathbf{A}/c$, a equação para o momento \mathbf{p} na presença de um potencial vetorial \mathbf{A} . Para resolver estas equações é necessário impor as condições de contorno adequadas para o problema em questão ([6]).

Vejamos um caso particular. Se $\mathbf{A} = \mathbf{0}$, teremos a equação 1.7, em que ψ_∞ é o valor de ψ em uma profundidade infinita dentro do supercondutor, em que há blindagem completa de quaisquer campos ou correntes superficiais:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + f - f^3 = 0 \quad \text{com } f = \psi/\psi_\infty. \quad (1.7)$$

Podemos, assim, definir o chamado comprimento de coerência de GL, um comprimento característico para a variação de ψ , como:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|} \quad (1.8)$$

Se linearizarmos, fica mais evidente a importância de $\xi(T)$ como um comprimento característico para variação de ψ (ou f). Tomamos $f(x) = 1 + g(x)$ e:

$$\begin{aligned}\xi^2 g''(x) + (1 + g) - (1 + 3g + \dots) &= 0 \\ g'' &= \left(\frac{2}{\xi^2}\right) g\end{aligned}\tag{1.9}$$

A solução para a última equação é $g(x) \propto e^{\pm\sqrt{2}x/\xi(T)}$, o que mostra que uma pequena perturbação sobre o parâmetro de ordem decai em um comprimento característico da ordem de $\xi(T)$.

1.2.1 Equação de GL linearizada

Muitas das principais aplicações da teoria de GL se limitam a filmes ou fios com espessura $d \ll \xi(T)$ e com campos aplicados paralelamente à superfície, de forma que $|\psi|$ não varia apreciavelmente. Para que possamos estudar, também, estes casos, é feita uma linearização da equação 1.5, substituindo o termo $\beta|\psi|^2\psi$ por $\frac{1}{2}\beta|\psi|^4$, o que será válido se $|\psi|^2 \ll \psi_\infty^2 = -\alpha/\beta$, porque, se $\psi = \psi_\infty$, o termo em β é da mesma ordem de magnitude do termo em α . Sendo assim, somente podemos empregar essa equação linearizada quando o campo magnético já reduziu ψ a um valor muito menor que ψ_∞ . Usando a definição da equação 1.8, que relaciona α e ξ , podemos escrever a equação 1.5 como:

$$\left(\frac{\nabla}{i} - \frac{2\pi\mathbf{A}}{\Phi_0}\right) \cdot \left(\frac{\nabla}{i} - \frac{2\pi\mathbf{A}}{\Phi_0}\right) \psi = -\frac{2m^*\alpha}{h^2}\psi \equiv \frac{\psi}{\xi^2(T)}\tag{1.10}$$

Mais uma simplificação é feita neste ponto: supomos que $\mathbf{A} = \mathbf{A}_{\text{ext}}$, uma vez que todos os efeitos de blindagem devidos às supercorrentes são proporcionais a $|\psi|^2$, de forma que as correções devidas a essa aproximação são correções de ordem mais alta. Desta forma, a segunda equação de GL, equação 1.5, que fornece a corrente, é desacoplada da primeira,

simplificando muito o problema.

Notamos que a equação 1.10 é idêntica à equação de Schrödinger para uma partícula de massa m^* e carga $e^* = 2e$ em um campo magnético $\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}$, com $-\alpha = |\alpha|$ fazendo o papel do autovalor. Esta propriedade permite a utilização de vários métodos matemáticos para a solução desta equação, já conhecidos dos estudos de Mecânica Quântica. Por exemplo, podemos determinar os campos em que as soluções da equação de GL linearizada existe e em que, conseqüentemente, soluções da equação geral de GL serão possíveis, simplesmente igualando $1/\xi^2(T)$ aos autovalores dependentes do campo do operador à esquerda da equação 1.10. Os valores de campo determinados desta forma correspondem aos campos críticos para transições de fase de segunda ordem* ou, se as transições forem de primeira ordem†, ao campo de nucleação que determina um limite à extensão do super-resfriamento.

Como exemplo, vamos calcular a nucleação da supercondutividade em uma amostra volumétrica na presença de um campo \mathbf{H} direcionado ao longo do eixo z . Escolhemos $A_y = Hx$ (sabemos que a escolha de \mathbf{A} não é única, mas que, por invariância de gauge, qualquer $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\Lambda$ será equivalente [8]). A equação 1.10 pode ser reescrita como:

$$\left[-\nabla^2 + \frac{4\pi i}{\Phi_0} Hx \frac{\partial}{\partial y} + \left(\frac{2\pi H}{\Phi_0} \right)^2 x^2 \right] \psi = \frac{1}{\xi^2} \psi \quad (1.11)$$

O potencial efetivo depende, somente, de x . Assim, buscaremos como solução

*Transições de fase que não envolvem calor latente, ou seja, em que a transição ocorre continuamente; em outras palavras, a segunda derivada da energia livre possui uma descontinuidade – exemplo: transição para o estado superfluido [7].

†Transições de fase que envolvem um calor latente, ou seja, como a energia não pode ser transferida do/para o sistema instantaneamente, haverá um regime de fases mistas, em que partes do sistema já sofreram transição e outras não; em outras palavras, a primeira derivada da energia livre apresenta uma descontinuidade – exemplo: ebulição da água [7].

$\psi = e^{ik_y y} e^{ik_z z} f(x)$. Obtemos:

$$-f''(x) + \left(\frac{2\pi H}{\Phi_0}\right)^2 (x - x_0)^2 f = \left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2\right) f \quad (1.12)$$

com:

$$x_0 = \frac{k_y \Phi_0}{2\pi H}. \quad (1.13)$$

Se multiplicarmos a equação 1.12 por $\hbar^2/2m^*$, obtemos a equação de Schrödinger para uma partícula de massa m^* em um potencial do tipo oscilador harmônico com constante de força $(2\pi\hbar H/\Phi_0)^2 m^*$. Este problema é idêntico ao da quantização dos níveis de energia para uma partícula carregada em um campo magnético constante, os chamados níveis de Landau [9]. As soluções serão:

$$\mathcal{E}_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar \left(\frac{2eH}{m^*c}\right) \quad (1.14)$$

igualando 1.14 a $(\hbar^2/2m^*)(\xi^{-2} - k_z^2)$ e isolando H , obtemos:

$$H = \frac{\Phi_0}{2\pi(2n+1)} \left(\frac{1}{\xi^2} - k_z^2\right) \quad (1.15)$$

o valor máximo de H , chamado H_{C2} ocorre em $k_z = 0$ $n = 0$:

$$H_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \quad (1.16)$$

Este é o máximo campo em que a supercondutividade pode nuclear no interior de uma grande amostra e é o segundo campo crítico de um supercondutor do tipo-II, como será discutido na próxima seção. Essa equação explica a observação experimental de que H_{C2} é muito maior nos supercondutores de alta temperatura crítica que nos supercondutores convencionais: naqueles, ξ , o tamanho dos pares de Cooper, é muito menor que para estes

últimos, resultando em um H_{C2} muito grande, que, em alguns casos, pode ultrapassar $100T$.

Dois tipos de supercondutores

Abrikosov provou, partindo da teoria de GL [6], que é possível, sob determinadas condições, a coexistência de supercondutividade e campo magnético dentro do supercondutor. Este é o chamado estado misto. Foi por esta teoria que Abrikosov foi agraciado com o Prêmio Nobel de Física de 2003, juntamente com Ginzburg e Leggett [2].

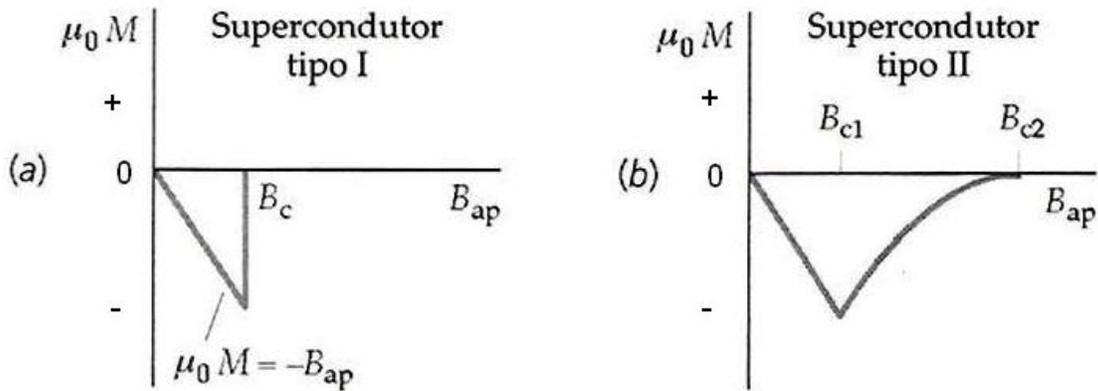


Figura 1.2: O comportamento de um supercondutor do tipo-I e do tipo-II, na presença de um campo magnético externo – fonte: referência [10].

Os supercondutores podem ser classificados, quanto à resposta na presença de um campo magnético externo, em dois grupos, denominados tipo-I e tipo-II (figura 1.2), de acordo com o valor de uma constante $\kappa = 0.96\lambda/\xi$, com λ a distância de penetração de London, dada pela equação $\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}$, e ξ o comprimento de coerência. Para um supercondutor do tipo-I ($\kappa < 1/\sqrt{2}$, de forma que $\lambda < \xi$), o campo magnético penetra na amostra apenas numa fina camada, em que, devido à lei de Faraday, surgirão correntes superficiais que, por sua vez, darão origem a outro campo magnético que se oporá ao campo externo. Acima de um certo campo crítico H_{C1} , a amostra passará ao estado normal. Já para um supercondutor do tipo-II ($\kappa > 1/\sqrt{2}$, de modo que $\lambda > \xi$), até um certo valor H_{C1} , a amostra se com-

portará da mesma maneira que um supercondutor do tipo-I, porém, acima deste campo, começará a ocorrer penetração parcial do campo, mas a amostra ainda permanecerá no estado supercondutor. Aumentando-se ainda mais o campo externo, só destruiremos o estado supercondutor ao atingir um outro campo crítico H_{C2} , muito maior que o primeiro. Mas, qual é a explicação para esse fenômeno? Abrikosov mostrou que a penetração do campo ocorre na forma de vórtices, para $H \geq H_{C1}$, o chamado estado misto (figura 1.3): sob a influência da força de Lorentz, uma fração dos elétrons (aqueles com velocidade perpendicular às linhas de campo) se deslocarão numa órbita circular, a chamada *órbita ciclotrônica*. Quanto mais

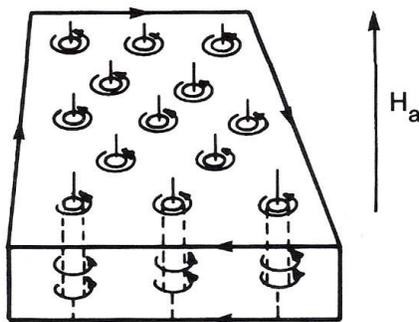


Figura 1.3: O estado misto, predito por Abrikosov – fonte: referência [1].

próximo do eixo do vórtice, maior será a velocidade dos elétrons. Haverá uma certa distância em que a corrente crítica orbital, resultante do movimento orbital dos pares de Cooper ultrapassará um certo valor crítico, e a supercondutividade será destruída, ou seja, dentro do vórtice (no chamado *core*), o material encontrar-se-á no estado normal e haverá um campo magnético finito dentro do vórtice. Entre os vórtices, entretanto, o material permanecerá supercondutor. É nessa região que fluirá qualquer corrente elétrica aplicada. A cada vórtice está associado um fluxo magnético igual ao quantum de fluxo Φ_0 ([1] para uma explicação mais detalhada acerca desta grandeza). À medida em que se aumenta o campo, o tamanho dos vórtices (que coincide com o comprimento de coerência ξ) não sofre alteração, somente

o número deles será alterado, até que, em um campo crítico H_{C2} , dado pela equação 1.16, os vórtices serão tão numerosos que ocorrerá uma sobreposição deles e toda a amostra passará ao estado normal.

É graças a este estado misto que é possível construir magnetos supercondutores. Para um supercondutor tipo-I, a aplicação de altos campos magnéticos destrói o estado supercondutor, de forma que estes materiais não são adequados para esta finalidade. Para um supercondutor tipo-II, por sua vez, ao aplicarmos corrente elétrica, ocorrerá movimento dos vórtices e, conseqüentemente, devido à lei de Faraday, diferença de potencial e resistência elétrica, a menos que empreguemos um supercondutor suficientemente desordenado, de modo a localizar os vórtices mas não os pares de Cooper – dizemos que ocorreu o *pinning* dos vórtices – de forma que, a menos que a força que tende a movimentar os vórtices seja muito mais intensa que o potencial de aprisionamento, não haverá dissipação.

Mas, qual é a razão para a existência de dois grupos de supercondutores? Os supercondutores são caracterizados por uma certa energia de superfície. Na figura 1.4 estão esquematizadas as duas situações. No lado esquerdo, $\kappa < 1/\sqrt{2}$, que corresponde a um supercondutor do tipo-I. Para que haja equilíbrio entre as regiões normal e supercondutora, na região normal deve haver um campo magnético de intensidade H_C , uma vez que $H_C^2/8\pi$ é a quantidade de que diferem a energia das fases. O campo magnético penetra na superfície supercondutora de uma distância λ . Se $\lambda < \xi$, o parâmetro de ordem decresce à medida que nos aproximamos da região normal, a uma distância da ordem de ξ . A rápida atenuação do campo magnético conduz à existência de uma região próxima à interface em que tanto o parâmetro de ordem quanto o campo H quase se anulam. Nesta região a energia de pareamento vai a zero, mas o campo não penetra. Assim, a blindagem do campo não é compensada pelo ganho em energia devido ao emparelhamento. Isto resulta numa energia de superfície positiva. Todos os

elementos metálicos puros supercondutores, exceto o Nb, são do tipo-I.

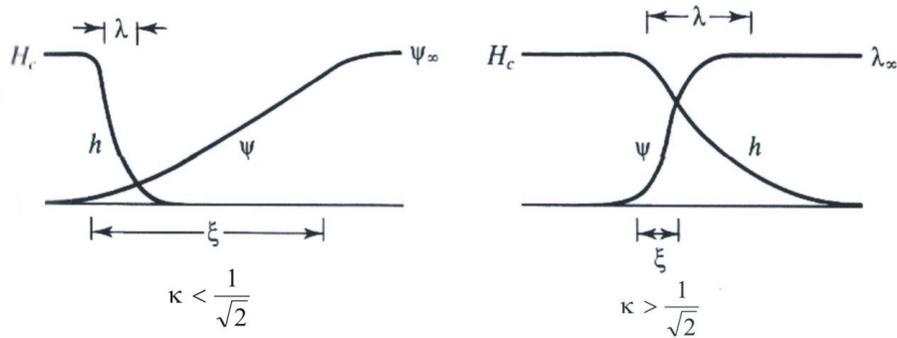


Figura 1.4: Diagrama esquemático da variação dos parâmetros h e ψ na fronteira de um domínio. O caso $\kappa < 1/\sqrt{2}$ se refere a um supercondutor do tipo-I (energia de superfície positiva) e o caso $\kappa > 1/\sqrt{2}$ a um supercondutor do tipo-II (energia de superfície negativa) – fonte: referência [6].

No outro caso (lado direito da figura 1.4), que ocorre quando $\lambda > \xi$ a energia de superfície é negativa. Agora, haverá uma região em que o campo magnético coexistirá com altas densidades de pares de Cooper. Nesta região, tanto o parâmetro de ordem quanto o campo magnético são finitos. Tal coexistência é energeticamente favorável e mantém o estado supercondutor. Um metal puro pode ser transformado em um supercondutor do tipo-II pela dopagem: as colisões entre os elétrons e as impurezas rompem as correlações de pareamento (dado que o comprimento de correlação é muito maior que o parâmetro da rede, mesmo pequenas concentrações de impurezas podem afetar o estado supercondutor). O caso de energias de superfície negativa pode ser, facilmente, atingido em ligas supercondutoras. Também pode-se utilizar, em vez de ligas, filmes de metais puros (todos os filmes supercondutores são do tipo-II). Além disso, o campo crítico aumenta com a redução da espessura do filme.

1.3 Efeito Josephson e Junções Josephson

A densidade de probabilidade, definida, em Mecânica Quântica, como $\psi^*\psi$, com ψ a função de onda do sistema, pode, na supercondutividade, ser interpretada como a densidade de carga e a função de onda pode ser escrita como $\psi = \sqrt{\rho(\mathbf{r})}e^{i\theta(\mathbf{r})}$, com ρ (a densidade de carga) e θ (a fase da função de onda) funções reais de \mathbf{r} . Pode-se mostrar, então, que [11]:

$$\mathbf{J} = \frac{\hbar}{m} \left(\nabla\theta - \frac{q}{c\hbar} \mathbf{A} \right) \rho \quad (1.17)$$

Assim, vemos que o gradiente da fase é uma componente da corrente.

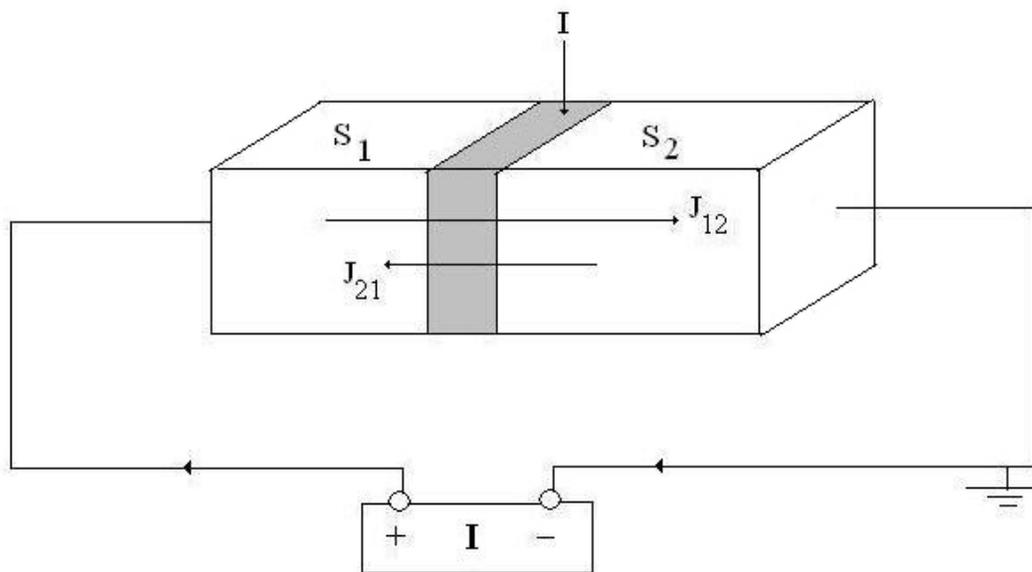


Figura 1.5: Dois supercondutores separados por uma fina camada isolante – fonte: referência 11.

Agora suponhamos que temos dois supercondutores separados por uma fina camada de um material isolante, como mostrado na figura 1.5. Esse dispositivo é chamado *junção Josephson*, em homenagem ao físico norte-americano Brian David Josephson, que previu o efeito em 1962 e recebeu o Prêmio Nobel de Física de 1973 “pelas previsões teóricas de supercorrentes em barreiras de tunelamento e, especialmente, do Efeito Josephson” [2].

Se a camada isolante for suficientemente fina, haverá uma probabilidade finita de que haja tunelamento dos elétrons. Na ausência de campo magnético, verificamos que flui uma corrente elétrica dada por:

$$J = J_0 \sin \delta \quad (1.18)$$

com $\delta = \theta_1 - \theta_2$. Também encontra-se que:

$$\dot{\delta} = \dot{\theta}_2 - \dot{\theta}_1 = \frac{qV}{\hbar} \quad (1.19)$$

e, conseqüentemente:

$$\delta(t) = \delta_0 + \frac{q}{\hbar} \int V(t) dt \quad (1.20)$$

Vemos que, mesmo que $V = 0$, teremos uma corrente fluindo pela junção, corrente essa que pode assumir qualquer valor entre $-J_0$ e J_0 , dependendo de δ_0 . Com uma diferença de potencial *constante* aplicada, surgirá uma corrente *alternada* pela junção, que emitirá ondas eletromagnéticas (como qualquer circuito ac), que podem ser detectadas experimentalmente [12].

Agora, vamos aplicar um campo magnético ao sistema. Sabemos que, em um supercondutor, as correntes elétricas fluem, somente, na superfície da amostra, de forma que $\mathbf{J} = \mathbf{0}$. Temos, então, da equação 1.17: $\hbar \nabla \theta = q \mathbf{A} / c$. Se integrarmos os dois lados desta equação ao longo de um caminho C , teremos: $\hbar \int_C \nabla \theta \cdot d\mathbf{s} = \frac{q}{c} \int_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$. Mas a integral à esquerda é igual à diferença em fase entre os pontos final e inicial do caminho. Assim, podemos escrever:

$$\theta_2 - \theta_1 = \frac{q}{c\hbar} \int_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \quad (1.21)$$

em que 1 e 2 se referem, respectivamente, ao início e ao final do percurso. Conseqüentemente,

podemos reescrever a equação 1.18, na presença de um campo magnético, como:

$$J = J_0 \operatorname{sen} \left(\delta_0 + \frac{2e}{c\hbar} \int \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s} \right) \quad (1.22)$$

em que usamos $q = 2e$. Vamos supor, agora, que aplicamos um campo magnético paralelo ao plano da junção, tal que $\mathbf{B} = B_z \hat{\mathbf{k}}$. Então, vamos adotar $A_x = B_z(x)y$ (lembramos que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$). Mas B_z não depende da espessura da camada isolante e decai segundo $e^{-x/\lambda}$ no supercondutor. Assim, obtemos, para a integral na equação 1.22 o valor $B_{z0}yd$, com $d = 2\lambda(T) + d'$. Então, reescrevemos a equação 1.22 como:

$$J = J_0 \operatorname{sen} \left(\delta_0 + \frac{2eByd}{c\hbar} \right) \quad (1.23)$$

Na prática, entretanto, é a corrente total (ou a densidade de corrente média) que é medida.

Podemos calculá-la da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \bar{J} &= \frac{1}{L} \int_0^L J(y) dy \\ &= J_0 \frac{c\hbar}{2eHLd} \left[-\cos \left(\delta_0 + \frac{2e}{c\hbar} BLd \right) + \cos(\delta_0) \right] \end{aligned} \quad (1.24)$$

com L o comprimento da junção ao longo de y e $BLd = \Phi$ o fluxo através da junção.

Introduzindo o quantum de fluxo $\Phi_0 = \pi\hbar c/e$, podemos escrever a expressão 1.24 como:

$$\bar{J} = J_0 \frac{\Phi_0}{\pi\Phi} \operatorname{sen} \left(\frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right) \operatorname{sen} \left(\delta_0 + \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (1.25)$$

Vemos que \bar{J} se anula se $\Phi = n\Phi_0$. Podemos, também, obter a corrente máxima no intervalo entre dois valores consecutivos nos quais \bar{J} se anula:

$$J_{\text{máx}} = J_0 \left| \frac{\operatorname{sen}(\pi\Phi/\Phi_0)}{\pi\Phi/\Phi_0} \right|, \quad (1.26)$$

mostrada na figura 1.6.

A energia Josephson [13], associada a este efeito, pode ser calculada como segue. Se, no instante $t = 0$ a junção estiver em seu estado fundamental, $\delta = 0$ e, no instante t a junção tiver fase $\delta = \varphi$, o trabalho feito sobre a junção será:

$$U = \int_0^\infty I_s V dt = \frac{\hbar}{2e} \int_0^\infty I_s \frac{d\delta}{dt} dt = \frac{\Phi_0}{c} \int_0^\infty I_C \sin \delta d\delta = \frac{\Phi_0 I_C}{c} (1 - \cos \varphi) \quad (1.27)$$

com:

$$E_J = \frac{\Phi_0 I_C}{c} \quad (1.28)$$

As junções Josephson são a base do funcionamento do magnetômetro SQUID (do Inglês: **S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice), conforme descreveremos, brevemente, no capítulo sobre as técnicas experimentais (capítulo 3).

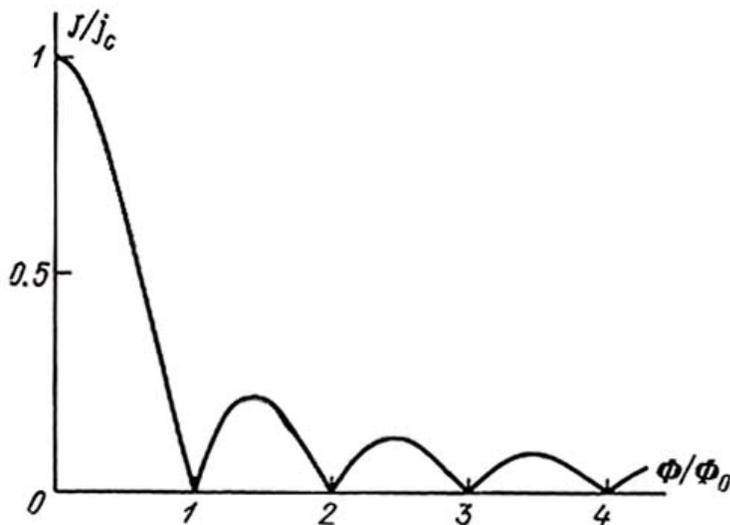


Figura 1.6: Variação de J/J_C em função do fluxo magnético.

1.3.1 Weak links e efeito de proximidade entre supercondutor e metal

A corrente em weak links contrário à corrente em junções de tunelamento flui ao longo de um condutor, seja *normal* ou *supercondutor* com temperatura crítica T'_c menor que a temperatura crítica dos eletrodos supercondutores T_c . Em segundo lugar, a distância l entre os eletrodos supercondutores em weak links pode ser $l \sim 10\xi$ ($7\mu\text{m}$ no trabalho de Gubankov 1973, ref. [14]) maior do que a distância entre as junções tipo tunelamento, devido ao efeito de proximidade entre supercondutor e metal.

Efeito de proximidade

Se um metal normal N é depositado sobre um material supercondutor S, pares de Cooper podem passar do S ao N dando como resultado o surgimento de uma ordem supercondutora no metal normal. Então chama-se de efeito de proximidade entre supercondutor e metal à penetração de correlações supercondutoras no metal pelo fato de estar em contato com o supercondutor.

Os primeiros estudos sobre efeito de proximidade foram feitos na década de 50, sendo o trabalho de Meissner [15] e o trabalho do Paul H. Smith os mais importantes sobre este fenômeno. Nesses trabalhos mostrou-se que o metal comporta-se como supercondutor em uma distância que depende da temperatura. Isto ocorre quando a fase supercondutora se estende além da espessura do material normal e quando as flutuações térmicas são pequenas suficientes para inibir o efeito.

No material supercondutor existe, obviamente, um potencial atrativo entre os elétrons

chamado V_s ; no metal normal, porém, pode existir um potencial V_n entre os elétrons de forma atrativa, repulsiva ou sem interação ($V_n=0$) [16]

Consideremos o hamiltoniano do sistema

$$i \frac{d\psi_\alpha(r)^+}{dt} = \left[\frac{p^2}{2m} + U(r) \right] \psi_\alpha(r) - V(r) \sum_{\beta} \psi_\alpha^+(r) \psi_\beta^+(r) \psi_\beta(r) \quad (1.29)$$

onde α e β são os índices de spins e $U(r)$ é o potencial monoelétrônico. Se linearizamos o último termo da equação 1.29 e assumirmos de que as flutuações do parâmetro de ordem são muito pequenas comparadas com o valor médio em $T < T_C$, teremos

$$V(r) \psi_\alpha^+(r) \psi_\beta^+(r) \psi_\beta(r) \rightarrow V(r) \langle \psi_\alpha^+(r) \psi_\beta^+(r) \psi_\beta(r) \rangle \quad (1.30)$$

aqui os brackets denotam a média térmica. Os termos que não se anulam na equação 1.30 pela simetria das funções de onda dos spins são:

$$V(r) \langle \psi_\downarrow^+(r) \psi_\uparrow^+(r) \rangle = -V(r) \langle \psi_\uparrow^+(r) \psi_\downarrow^+(r) \rangle = \Delta(r) \quad (1.31)$$

na qual temos Δ como o potencial de emparelhamento. Esta quantidade varia espacialmente segundo a equação 1.32 e é representada na figura 1.7.

$$\Delta(x) \frac{1 - CNV_n}{NV_n} = A \frac{\cosh[\xi_n^{-1}(X + d_n)]}{\cosh(\xi_n^{-1}d_n)} \quad (1.32)$$

ξ_n é chamado de comprimento de coerência no material normal e nos indica qual é o comprimento de penetração dos pares de Cooper no metal normal, d_n é a espessura do metal normal, A é uma constante que depende das condições de fronteira, N é a densidade de estados no metal normal e C pode ser considerada como uma constante que depende da difusão.

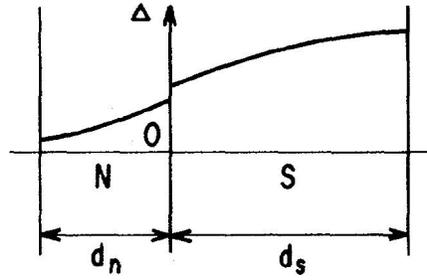


Figura 1.7: Dependência espacial do potencial de emparelhamento segundo a equação 1.32. A temperatura do sistema encontra-se abaixo da temperatura de transição [16].

Existem dois regimes nos quais podem acontecer o efeito de proximidade, os quais são difusivo e balístico. No regime difusivo temos que o comprimento de coerência no material normal é dado por:

$$\xi_n^{-2} = \frac{6\pi k_B T}{\hbar v_n l_n} \left(1 - \frac{2N_n V_n}{1 - CN_n V_n} \right) > 0. \quad (1.33)$$

Se V_n é zero, temos que $\xi_n = (v_n l_n \hbar / 6\pi k_B T)^{1/2}$ se V_n é positiva (atractiva) o comprimento de coerência vem a ser maior e, se V_n , é negativo (repulsivo) então será menor. No regime balístico, $\xi_n = v_n \hbar / 2\pi k_B T$ e depende do V_n do mesmo jeito.

Agora consideremos um filme de um metal normal (de espessura $2a$) no meio de um material supercondutor (ver figura 1.8). Então é possível calcular a máxima supercorrente que atravessa a junção. É esperado que, quando $2a \gg \xi_n$, a supercorrente crítica seja muito pequena enquanto que, se $2a < \xi_n$, a supercorrente crítica deve ser grande. O valor da corrente crítica é dado pela seguinte equação [17]:

$$I_c \approx \frac{A\pi}{2eR_n} \frac{\Delta_n^2}{k_B T_c} \frac{d_n}{\xi_n} e^{-d_n/\xi_n} \quad (1.34)$$

onde R_n é a resistência no estado normal e T_c a temperatura crítica.

O primeiro experimento que sugere a existência do efeito de proximidade entre supercon-

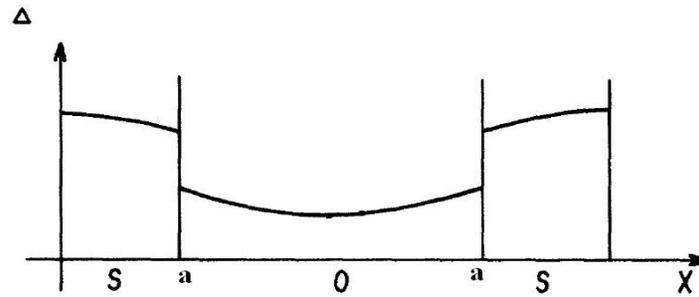


Figura 1.8: Perfil de variação do potencial de emparelhamento numa junção SMS [16].

dutor foi realizado por Meissner [15]. Ele mediu supercorrentes de fios de cobre cobertos por um filme fino de estanho depositado homogeneamente sobre este por evaporação (ver figura 1.9).

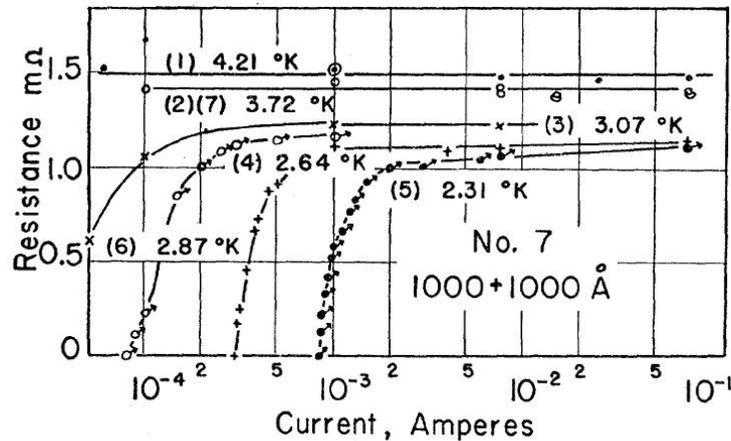


Figura 1.9: Decaimento da resistência, evidenciando o efeito de proximidade de fios de Cu cobertos por estanho. A espessura de cada material é 1000Å . A temperatura de transição do Sn é $3,7\text{K}$. Referência [15].

Reflexão de Andreev

Na seção anterior vimos que os pares de Cooper podem passar ao material normal, mas podem os elétrons normais do metal normal passar ao material supercondutor? Esta pergunta tem um caráter mais fundamental, devido ao fato de que a corrente levada pelos elétrons normais ser dissipativa e, no supercondutor, não dissipativa. O mecanismo de transformação

de corrente dissipativa em uma corrente não dissipativa na interface do N/S é a reflexão de Andreev, a qual explicaremos em seguida. Imaginemos um elétron com energia acima da energia de Fermi movimentando-se desde o interior do metal normal rumo a interface com o supercondutor. Devido ao *gap* que existe no supercondutor, o elétron não consegue entrar no supercondutor porque não existem estados disponíveis (sendo sua energia de quase-partícula menor do que o *gap*) e, assim, deveria sofrer uma reflexão mas não uma reflexão ordinária. Andreev em 1964 mostrou que algo muito peculiar deveria acontecer para manter a corrente atravessando o sistema; os elétrons incidentes devem ser retro-espalhados como buracos [18]. Agora, sendo o elétron e o buraco portadores de cargas opostas, existe então uma diferença de carga $2e$ após a reflexão. Esta diferença de carga é absorvida pelo material supercondutor como um par de Cooper, pois os elétrons só podem entrar e manter-se emparelhados no supercondutor. Embora não exista conservação de carga elétrica no metal normal ainda conserva-se a energia e o momento – figura 1.10.

A reflexão de Andreev é essencialmente um processo de formação de duas partículas. Elétrons movimentando-se rumo ao supercondutor e buracos movimentando-se em sentido contrário originam um efeito de dupla carga elétrica. Assim poderíamos esperar que a condutância de tais contatos N/S seja o dobro do que N. Isto acontece realmente num sistema totalmente balístico (livre de espalhamento e onde a resistência não dependa das dimensões do sistema).

Assim, podemos entender o efeito de proximidade e a reflexão de Andreev como dois efeitos competitivos, devido ao contato íntimo entre um supercondutor e um metal. O primeiro devido à difusão de pares de Cooper no metal normal e o segundo uma transformação de elétron normais em pares de Cooper.

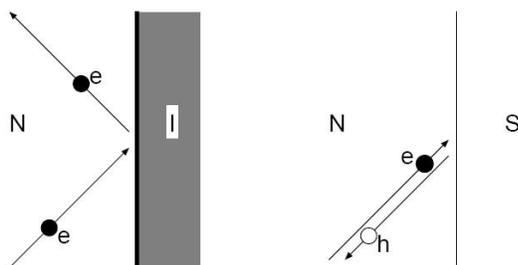


Figura 1.10: a) Reflexão normal por um isolante (I). A reflexão normal conserva a carga mas não conserva o momento. b) Reflexão de Andreev por um supercondutor (S). A energia do elétron deve estar próxima ao nível de Fermi. A reflexão de Andreev conserva o momento mas não a carga [18].

Efeito de proximidade gigante

O efeito de proximidade foi bem entendido e existe uma ampla literatura acerca do fenômeno em metais normais *convencionais* [19] [20]. Trabalhos recentes com supercondutores de alta temperatura crítica (cupratos), entretanto, têm mostrado a existência de um efeito de proximidade anômalo de longo alcance quando a barreira entre os eletrodos supercondutores é formada por cupratos que, pouco dopados, fazem o papel do metal normal [21] – figura 1.11. A corrente crítica de tais junções assumem valores que excedem os valores esperados segundo a teoria convencional por mais de duas ordens de grandeza. Mas tais resultados foram mantidos em reserva porque não concordavam com o modelo teórico conhecido à época [15].

Um trabalho recente, de D. Marchand et al. [22] formula uma nova teoria de transporte entre supercondutores que acontece quando o material da barreira é formado por um metal normal não convencional. Considera-se um material que perdeu sua rigidez de fase – figura 1.12. A perda da coerência em fase em cupratos pode ser atribuída, por exemplo, à pouca dopagem. Neste caso o papel dos eletrodos supercondutores seria re-estabelecer a rigidez de fase. Desse jeito o comprimento de coerência no *metal normal não convencional* ξ_n deve ser estendido além do predito pela expressão 1.32.

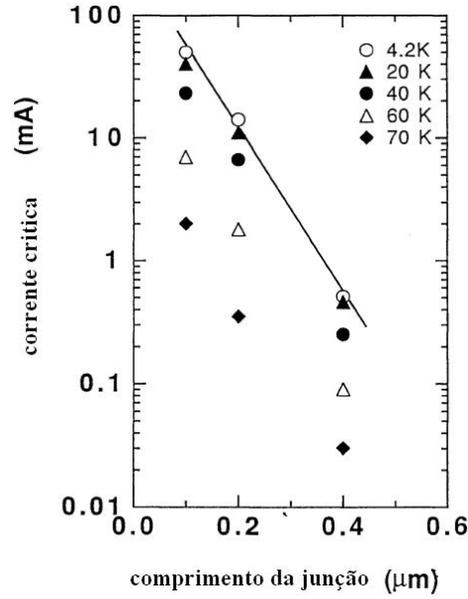


Figura 1.11: Dependência exponencial da corrente crítica com o comprimento da junção HBCO-LBCO-HBCO. A linha contínua é o ajuste em 4.2K, com comprimento de decaimento 65 nm. O valor de comprimento de coerência esperado é 2.5nm Este valor não concorda com um efeito de proximidade na escala de 100 a 400 nm[21].

Por outro lado o efeito de proximidade de longo alcance é previsto para grafeno. Nos trabalhos de Annica Black-Schaffer e Sebastian Doniach é utilizado o formalismo de *tight-binding* de Bogoliubov-de Gennes para calcular, autoconsistentemente, o efeito de proximidade, a corrente Josephson e a densidade de estados local em junções Josephson supercondutor-normal-supercondutor feitas de grafeno balístico. Os autores consideram tanto as junções curtas quanto as longas, em relação ao comprimento de coerência supercondutor, bem como os

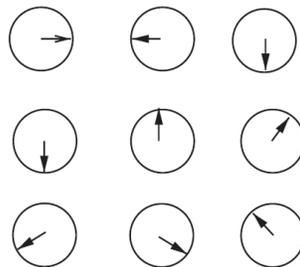


Figura 1.12: *Phase glass* para um supercondutor sem coerência em fase, no exemplo, um cuprato pouco dopado [23].

diferentes graus de dopagem para grafeno. Os autores concluem que ocorre um aumento significativo da corrente crítica, com uma forte dependência em relação às dimensões da junção. Além disso, para junções em que o nível de Fermi das regiões N e S coincida, a supercondutividade será observada mesmo nas mais longas junções, o que indica um comprimento de coerência supercondutor divergente na região normal. Isto indica que a região normal está próxima de uma instabilidade supercondutora, ainda que não esteja presente um potencial de pareamento. Segundo os autores, tal comportamento contrasta com o observado para a densidade de estados local para junções S-N, quando N não é dopado ou é moderadamente dopado, em que o *gap* supercondutor desaparece depois de apenas algumas células unitárias no lado normal da junção [24]. Num segundo trabalho destes mesmos autores, utilizando o mesmo formalismo, propõem que a supercondutividade em grafeno é tipo *s wave*, $d_{x^2-y^2}$ ou d_{xy} *wave* ou diferentes combinações de *d wave*, mesmo que a simetria de onda dos eletrodos seja tipo *s wave* [25].

Outros trabalhos pesquisam sobre a possibilidade de correlações supercondutoras intrínsecas na grafite, tanto na parte teórica quanto na parte experimental. O trabalho teórico de Annica e Doniach [26] estabelece que os dois tipos de simetria *s* e *d* também podem ser encontrados na grafite quando pouco dopada. Como já foi mencionado na introdução, um recente estudo experimental indica que interfaces entre cristais de grafite poderiam ser regiões onde a supercondutividade se encontra localizada [27]. Estas interfaces poderiam ter suficiente densidade de portadores para produzir supercondutividade granular em certas regiões com diferentes temperaturas críticas, mantendo um comportamento quase-bidimensional [28]. Mais ainda, Annica e Doniach [26] propõem que, no caso de se observar o efeito de proximidade gigante na grafite, pode-se considerar isto como evidência a favor de uma supercondutividade local, na qual não existe coerência em fase.

O efeito de proximidade em grafeno e grafite de várias camadas já foi observado experi-

mentalmente [29]. Os eletrodos supercondutores contactados no grafeno (ou grafite) foram Al/Ti (ver figura 1.13a). Mediante uma voltagem *gate* V_g consegue-se modular a densidade e o tipo de portadores. O resultado surpreendente foi que o efeito acontece tanto para elétrons quanto para buracos emparelhados. O efeito de proximidade em grafeno é mostrado na seguinte figura:

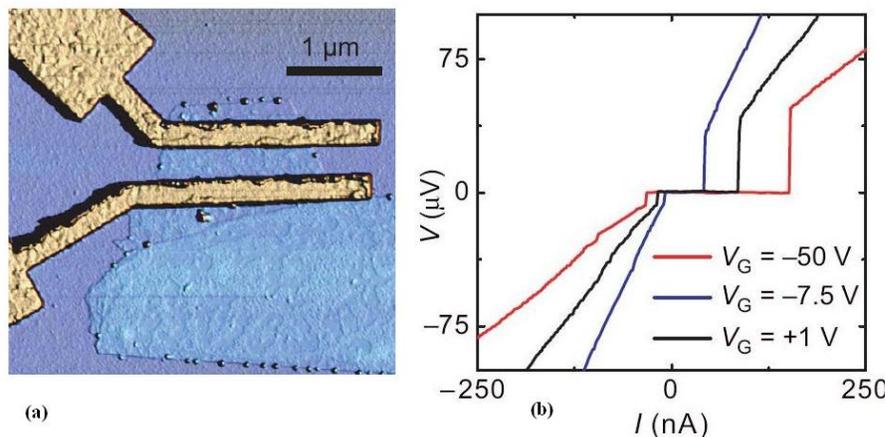


Figura 1.13: a) Geometria da amostra. Imagem obtida mediante microscopia de força atômica. Distância entre os eletrodos supercondutores 500 nm. b) Efeito de proximidade no grafeno e grafite de várias camadas. Os diferentes valores de voltagem *gate* são proporcionais à densidade de portadores. O efeito de proximidade existe tanto para elétrons quanto para buracos emparelhados[29].

A clara transição metal-isolante da grafite modulada por campo magnético, da qual falaremos na próxima seção, e o bom acordo com a teoria de Das e Doniach para explicar tal transição, pode ser tomada como uma evidência de supercondutividade. Devido a que a transição metal isolante na grafite ocorre só com campo aplicado perpendicular aos planos, a supercondutividade deve ser 2D e paralela aos planos.

1.4 Transição metal-isolante

Mott, van Vleck e Anderson receberam o prêmio Nobel em 1977 pela formulação do princípio de localização para sistemas eletrônicos desordenados. Por este princípio, os férmions

num sistema 2D ficariam localizados devido à desordem e portanto não existiria fase condutora (ou seja metálica), independentemente do grau de desordem. Por outro lado, também é conhecida a ocorrência de supercondutividade em sistemas bidimensionais: onde se formam pares de Cooper, portadores com carga $2e$ que obedecem à estatística de Bose, e para os quais o princípio da localização não é suficiente, uma vez que eles apresentam coerência de fase macroscópica. Mais ainda: mesmo na ausência de campo magnético, surgirão vórtices no filme, ou seja, filmes supercondutores são, sempre, do tipo-II. Isso se deve ao fato de que, em filmes supercondutores não tão finos ou desordenados a ponto de localizar os elétrons, mas mais finos que o comprimento de penetração de London, surgirão defeitos, devido ao aumento das flutuações em 2D, a fim de minimizar a energia do sistema. Esses defeitos são vórtices e antivórtices (com os pares de Cooper girando no sentido oposto ao dos vórtices). Abaixo da temperatura de transição de uma amostra volumétrica feita do mesmo material, T_{C0} , mas acima de uma outra temperatura T_C menor que T_{C0} , $\psi_0 \neq 0$, ou seja, temos pares de Cooper presentes, mas as flutuações de fase devidas ao movimento dos vórtices (e antivórtices) impedirão o ordenamento de longo alcance (resistência não nula). Somente abaixo de $T_C \ll T_{C0}$ é que ocorrerá o emparelhamento dos vórtices e antivórtices, resultando em ordem de longo alcance e, conseqüentemente, em resistência nula. T_C é a chamada *temperatura de transição de Kosterlitz-Thouless-Berezinski*, ou, mais simplesmente, *temperatura KTB*.

Podemos, também, explicar esse fenômeno por meio da seguinte relação:

$$\Delta\varphi\Delta N \sim 1 \quad (1.35)$$

que pode ser derivada a partir do Princípio da Incerteza de Heisenberg $\Delta E\Delta t \sim h$, como segue: a variação de energia quando Δn pares de Cooper se deslocam é $\Delta E = 2eV\Delta n$; aqui a voltagem aparece pelo movimento de vórtices $V\alpha = (\mathbf{v}_\phi \times \mathbf{B}_{in})$ onde v_ϕ é a velocidade do

vórtice e B_{in} é o campo gerado pela presença de outros vórtices. Por outro lado, $\Delta\theta = \frac{2eV}{\hbar} \Delta t$. Se substituirmos essas duas relações no Princípio da Incerteza da Heisenberg, teremos:

$$2eV \Delta n \frac{\hbar}{2eV} \Delta\theta \sim h, \quad (1.36)$$

ou, simplificando, $\Delta n \Delta\theta \sim 2\pi$. Como $\theta \propto 2\pi\varphi$ (a fase é proporcional ao produto da fase introduzida por cada vórtice, 2π , pelo fluxo magnético, que é proporcional ao número de vórtices), temos $\Delta\theta \propto 2\pi\Delta\varphi$ e obtemos, finalmente, a equação 1.35. Essa relação está esquematizada na figura 1.14: se a fase φ é conhecida, o número de partículas é incerto (supercondutividade) e quando é conhecido o número de pares de Cooper então a fase é incerta (aparecimento de vórtices condensados, produzindo um estado isolante).

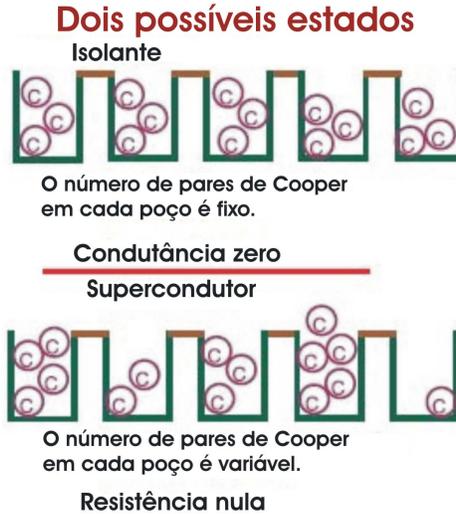


Figura 1.14: Os estados isolante e supercondutor de pares de Cooper (C), ilustrando a relação existente entre fase e a flutuação do número de partículas dos pares de Cooper. No estado isolante, a flutuação do número de pares de Cooper é nula e a incerteza na fase é infinita. Por outro lado, em um supercondutor, temos coerência em fase, o que conduz a uma incerteza infinita no número de pares de Cooper. Fonte: referência [23].

D. Das e S. Doniach [30] propuseram uma aproximação fenomenológica de escala de dois parâmetros para as transições de fase quânticas induzidas por um campo magnético, no contexto da teoria de um estado metal de Bose. Eles mostraram que o estado metálico observado

em experimentos sobre filmes finos de MoGe [31] está relacionado à uma fase intermediária entre um supercondutor e um isolante. Esta fase intermediária é o chamado metal de Bose, um líquido não superfluido de pares de Cooper (ver figura 1.15).

Embora ainda não seja possível explicar inequivocamente tal aspecto, suspeitamos que possa ser devido à formação do chamado metal de Bose, proposto por Das e Doniach [30], um sistema de pares de Cooper sem coerência de fase. Podemos imaginar, dentro do cenário apresentado para as transições supercondutor-isolante, o metal de Bose de três formas:

- 1) grãos supercondutores (que podem conter um único par de Cooper) desacoplados ou fracamente acoplados;
- 2) vórtices e pares de Cooper móveis, mas não condensados;
- 3) incertezas na fase e no número de partículas finitas.

Das e Doniach propuseram [30] uma lei de escala para a transição entre um metal de Bose e um estado isolante segundo a qual a resistência deve satisfazer a seguinte lei:

$$R \left[\frac{T^{1/z\nu}}{\delta} \right]^{\nu(z+2)} = f(\delta/T^{1/z\nu}) \quad (1.37)$$

com $\delta = (H - H_c)$ onde H_c é o campo crítico da transição metal isolante, R a resistência, T a temperatura, f a função de escala e z e ν os expoentes a determinar. Aplicando essa lei de escala aos dados obtidos por Mason e Kapitulnik para MoGe [32], eles obtiveram um excelente colapso dos dados, conforme pode ser visto nas figuras 1.15 e 1.16.

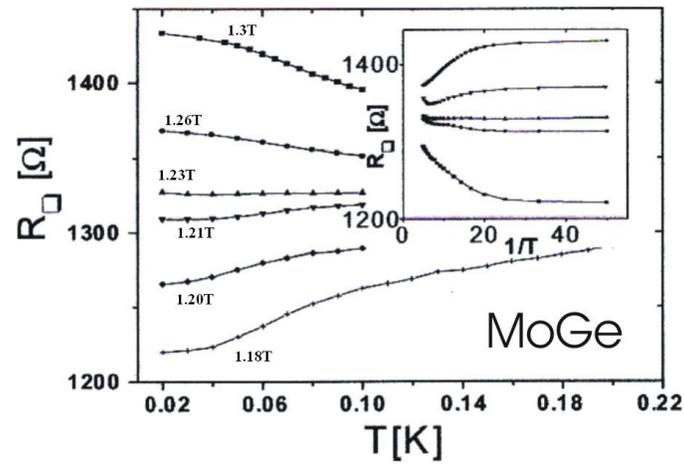


Figura 1.15: Os dados experimentais da referência 32 para MoGe, utilizado para a análise de escala feita por Das e Doniach e mostrada na figura 1.16 – fonte: referência 32.

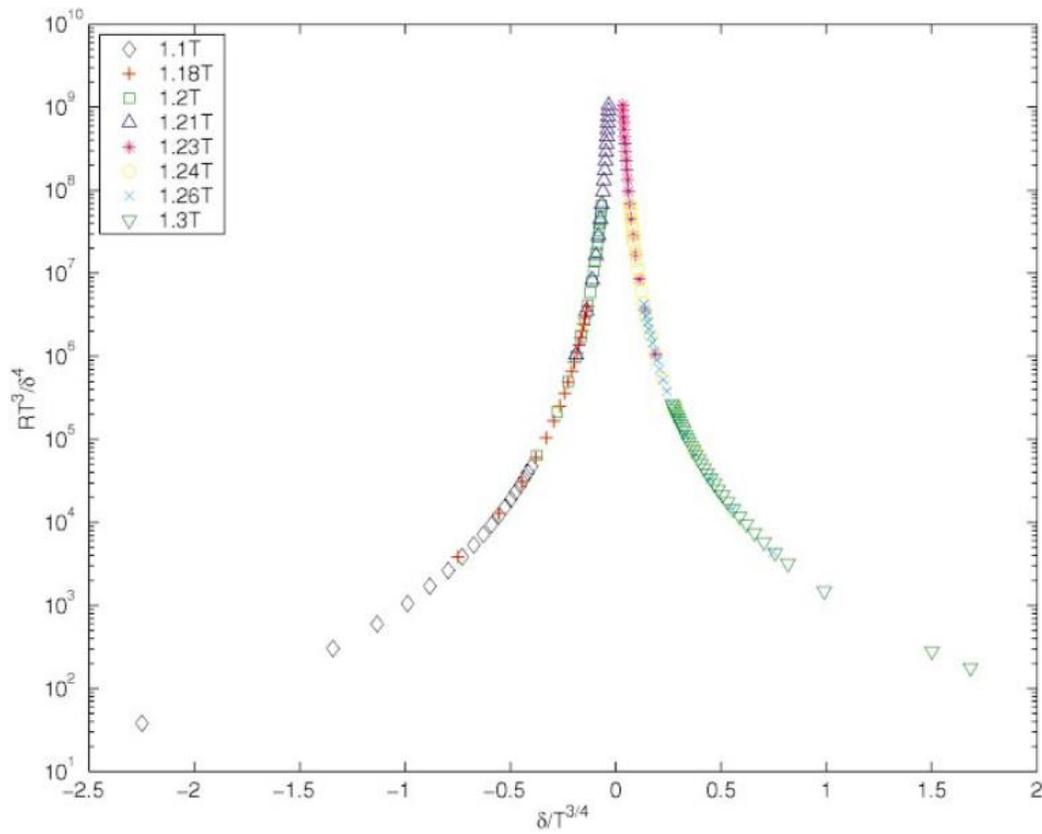


Figura 1.16: Análise de escala de Das e Doniach sobre os dados da figura 1.15 – fonte: referência 30.

Referências Bibliográficas

- [1] V. Z. and S.A. Wolf. *Fundamental of superconductivity*, Plenum Press:New York and london, 1990.
- [2] [http://pt.wikipedia.org/wiki/Nobel de Física](http://pt.wikipedia.org/wiki/Nobel_de_Física).
- [3] C. Poole, H. Farach, and R. Creswick. *Superconductivity*, Academic Press:San Diego and london, 1995.
- [4] D. Allender, J. Bray, and J. Bardeen. *Phys. Rev. B*, 7:1020, 1973.
- [5] V. L. Ginzburg and L. D. Landau. *Zh. Eksperim. i. Teor. Fiz.*, 20:1064, 1950.
- [6] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill, Inc., 1996.
- [7] Phase transition. [http://en.wikipedia.org/wiki/Phase transition](http://en.wikipedia.org/wiki/Phase_transition).
- [8] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*, John Wiley and Sons:Inc., third edition, 2001.
- [9] A. A. Abrikosov. *Fundamentals of the Theory of Metals*, Elsevier Science Publishers, 1988.
- [10] P. A. Tipler. *Física*, LTC, Livros Técnicos e Científicos.
- [11] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, volume 3:Addison–Wesley Publishing Company, 1963.
- [12] I. Kulik and I. Yanson. *The Josephson Effect in Superconductive Tunneling Structures*, Israel Program for Scientific Translations, 1972.
- [13] Josephson energy. [http://en.wikipedia.org/wiki/Josephson energy](http://en.wikipedia.org/wiki/Josephson_energy). *Theory of fluctuations in superconductors*, 2002.

- [14] V. N. Gubankov, V. P. Koshelets, K. K. Likharev, and G. A. Ovsyannikov. *ZhETF Pis. Red.*, 18:171, 1973.
- [15] Hans Meissner. *Physical Review*, 109:686, 1958.
- [16] P. G. de Gennes. *Rev. Mod. Phys.*, 36:225, 1964.
- [17] I. Bozovic, G. Logvenon, M. A. J. Verhoeven, P. Caputo, E. Goldobin, and M. R. Beasley. *Phys. Rev. Lett.*, 93:157002, 2004.
- [18] C. W. J. Beenakker. *arXiv:cond-mat/9909293v2*.
- [19] Paul H. Smith, Siney Shapiro, John L. Miles, and James Nicol. *Phys. Rev. Lett.*, 6:686, 1961.
- [20] L. Angers, F. Chiodi, Montambaux, M. Ferrier, S. Gueron, and H. Bouchiat. *Physical Review B*, 77:165408, 2008.
- [21] Uki Kabasawa, Yoshinobu Tarutani, Tokuumi Fukazawa, Akira Tsukamoto, Mashashiko Hiratani, and Kazumasa Takagi. *Japanese Journal of Applied Physics*, 30:1670, 1991.
- [22] Dominic Marchand, Lucian Covaci, Mona Berciu, and Marcel Franz. *Physical Review Letters*, 101:097004, 2008.
- [23] Phillip Phillips and Denis Dalidovich. *Science*, 302:243, 2003.
- [24] Annica M. Black-Schaffer and Sebastian Doniach. *Physical Review B*, 78:024504, 2008.
- [25] Annica M. Black-Schaffer and Sebastian Doniach. *Physical Review B*, 79:064502, 2009.
- [26] Annica M. Black-Schaffer and Sebastian Doniach. *Physical Review B*, 75:134512, 2007.
- [27] J. Barzola-Quiquia, P. Rödier J. L. Yao, K. Schindler, and P. Esquinazi. *Phys. Stat. Sol.*, 205:2949, 2008.

- [28] N. Garcia and P. Esquinazi. *ArXiv*, page 0901.0523.
- [29] Hubert B. Heerche, Pablo Jarrilo-Herrero, Jeroen B. Oostinga, and Lieven M. K. Vandersypen. *Nature Letters*, 446:56, 2007.
- [30] D. Das and S. Doniach. *Physical Review B*, 60:1261, 1999.
- [31] N. Mason and A. Kapitulnik. *Physical Review Lett.*, 82:5341, 1999.
- [32] N. Mason and A. Kapitulnik. *Phys. Rev. Letters*, 82:5341, 1999.

Capítulo 2

Materias e Amostras

2.1 Propriedades da Grafite

A grafite é uma forma alotrópica do elemento carbono, conhecida antigamente como plumbago (do latim “minério de chumbo”). Mas foi em 1779 que o químico sueco Carl Scheele mostrou que o plumbago era carbono e não chumbo. Sua utilidade como marcador se tornou evidente e o geólogo alemão Abraham Gottlob sugeriu que a substância deveria ser chamada mais apropriadamente de grafita, derivada da palavra grega que significa escrever [1].

A grafite é um material que tem despertado um grande interesse na comunidade científica pelas diversas propriedades físicas interessantes para pesquisas e por ser um material promissor para aplicações em micro e nano-eletrônica. Aqui, descrevemos o método de síntese e algumas propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas relevantes.

2.1.1 Grafitização

Grafitização é o nome técnico dado à produção de grafite a partir de compostos formados por carbonos, como, por exemplo, metano, benzeno, poliacrilonitrila, e outros polímeros,

utilizando vários processos químicos e tratamentos térmicos.

A grafite pirolítica é um material sintético produzido pela técnica de *Chemical Vapour Deposition* (CVD) a partir de hidrocarbonetos gasosos. O processo de grafitização acontece em duas etapas: a conversão do material orgânico original em carbono sólido e em vários componentes voláteis, utilizando pirólise, e, em seguida, a conversão de carbono em grafite. A pressão e a temperatura em que ocorre este processo é crucial para a qualidade e as propriedades físicas do produto final. A deposição a altas pressões (10-30 MPa) e as temperaturas até 3600°C permitem uma grande orientação na deposição. A grafite feita deste modo é altamente orientada e é denominada, conseqüentemente, grafite pirolítica altamente orientada (HOPG, do inglês *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*)[2].

O comportamento da resistividade é fortemente afetado pelo tratamento térmico ao qual a amostra é submetida após a grafitização. Na figura 2.1 mostramos a resistividade em função da temperatura para diferentes tratamentos térmicos. Observe-se que a resistividade para amostras com tratamento térmico a temperaturas mais altas aproxima-se do comportamento de monocristais.

2.1.2 Estrutura cristalina e propriedades elétricas

A estrutura cristalográfica da grafite é composta de átomos de carbono ligados em forma de hexágonos, num sistema de planos de anéis. Um átomo livre de carbono tem a estrutura eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$. Os orbitais sp^2 formam as ligações covalentes (ligações fortes) σ entre os átomos de carbono nos planos da grafite, onde a distância de separação dos átomos de carbono é de 1.42 Å. As ligações entre os planos são do tipo de van der Waals (ligações fracas) e são dadas pelos orbitais p_z (ou π). O orbital p_z toma parte nas ligações químicas e é o responsável pela condução elétrica. Existem, na grafite, três tipos de empacotamento

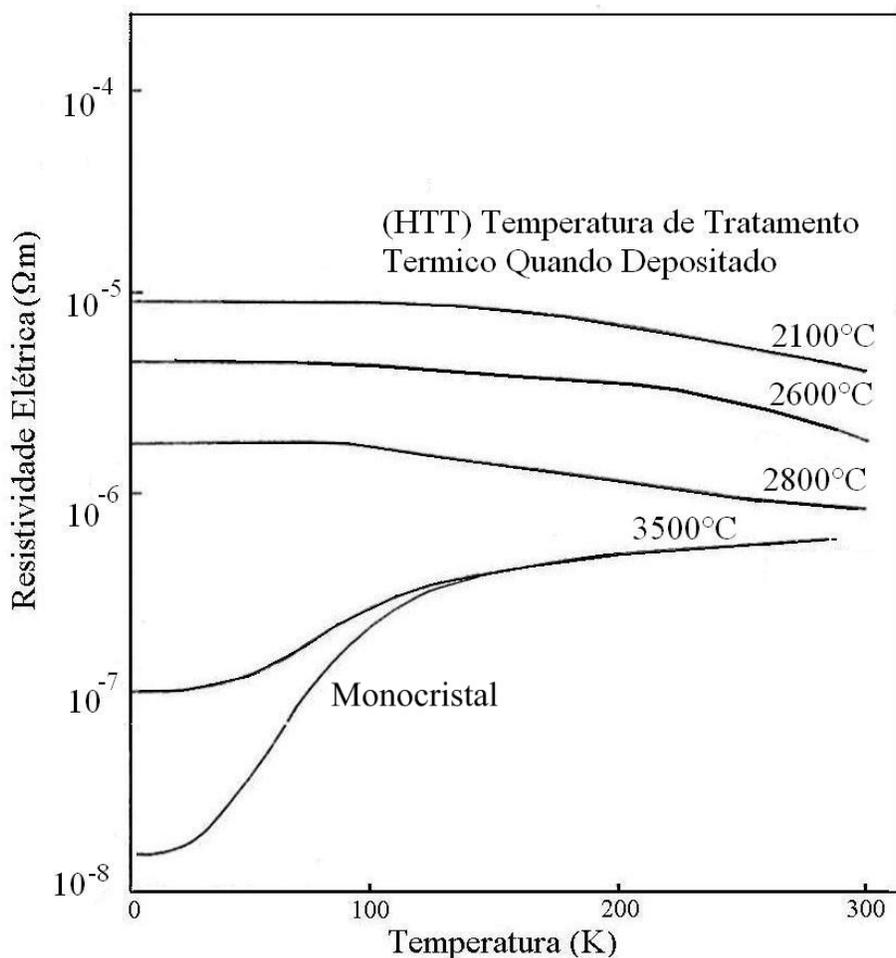


Figura 2.1: Resistividade de fibras de carbono derivadas de benzeno depositado por CVD em função da temperatura. Curvas feitas para vários tratamentos térmicos comparados com o monocrystal [3].

de camadas. O hexagonal, ou também conhecido como *Bernal* (ver figura 2.2), com uma sequência ABAB, é a estrutura mais estável e mais facilmente encontrada. Existe, também, a estrutura romboédrica, com uma sequência de empacotamento ABCABC entre camadas e, por último, existe grafite hexagonal simples com uma sequência de empilhamento AAA (referência [2]).

As propriedades de transporte na grafite são altamente anisotrópicas devido à natureza lamelar da estrutura cristalina. O empacotamento tipo Bernal resulta em uma alta anisotro-

pia na resistividade, pois a sobreposição, entre os orbitais p_z paralelo aos planos é maior do que na direção perpendicular. Esta característica da grafite permite considerá-la como um material condutor quase-bidimensional. Por exemplo, à temperatura ambiente, a razão entre as resistividades no eixo C ρ_c e no plano basal ρ_b , pode atingir valores de 10^5 . Esta razão pode ser útil para obter informações sobre a qualidade da amostra. Isto indica que os defeitos na rede cristalina favorecem o transporte ao longo do eixo c [4].

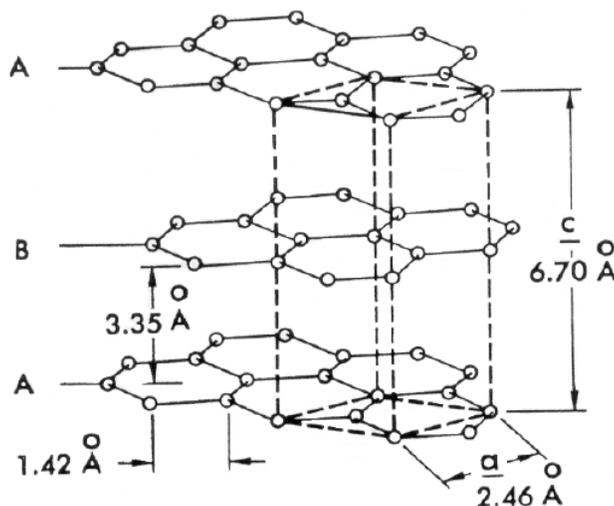


Figura 2.2: Estrutura cristalográfica hexagonal da grafite com os parâmetros da rede cristalina, segundo o chamado empacotamento de Bernal ABABAB...).

Um avanço no entendimento das propriedades eletrônicas da grafite foi dado logo depois que a teoria quântica da estrutura de bandas de energia for desenvolvida. Os primeiros cálculos da estrutura de bandas de energia de uma grafite cristalina foram feitos por Hund e Mrowka. Contudo, as primeiras tentativas de relacionar tais cálculos às propriedades foram feitos por Wallace em 1947 [5]. Ele considerou que, devido a que o espaçamento entre planos (3.37Å) da grafite tipo Bernal é grande comparado com o espaçamento entre átomos no plano (1.47Å), uma primeira aproximação consiste em negligenciar as interações entre planos, ou seja, considerar a estrutura da grafite como 2D (ou quase 2D). Na aproximação de um plano único, conhecido hoje como grafeno, a superfície de Fermi é reduzida a dois pontos nos

vértices opostos da zona de Brillouin hexagonal 2D como mostrado na figura 2.3, em que as bandas de valência e condução se tocam, conduzindo, assim, a um espectro cônico de Dirac. Os portadores de carga são descritos por férmions de Dirac, partículas sem massa, em (2+1) dimensões, que se comportariam da mesma forma que os fótons, com “velocidade da luz” $c^* \sim c/300$ (referência 6) e que são descritas pela equação de Dirac, a equação fundamental da Mecânica Quântica para fenômenos relativísticos, o que resulta em interessantes efeitos, como o efeito Hall quântico semi-inteiro [7]. A relação de dispersão $E(k)$ em torno deste ponto é linear em k para as bandas π [8].

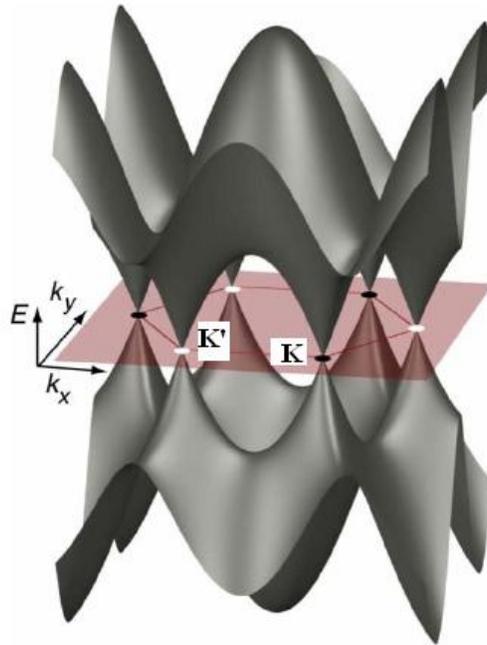


Figura 2.3: Estrutura de bandas de uma camada de grafite (grafeno). A zona de Brillouin é indicada na figura. A banda de condução e a banda de valência se tocam em 6 pontos, produzindo uma forma cônica. Este ponto de contato é chamado ponto de Dirac. Os pontos da mesma cor são pontos equivalentes, ou seja, conectados por um vetor da rede recíproca [8].

O modelo 3D para a relação de dispersão para as quatro bandas π foi desenvolvido por Slonczewski e Weiss [9] e McClure (SWM) [10]. Este modelo tem sido utilizado extensamente para descrever as propriedades de magnetotransporte, diamagnéticas e outras. A teoria de SWM fornece um tratamento fenomenológico da estrutura eletrônica baseado na simetria

do cristal e mostra que o acoplamento γ_1 (integral de *overlap*) entre os planos em grafite muda completamente o espectro, já que este termo é o que introduz a dependência de p_z (*hopping*), através do qual os níveis bi-dimensionais estão estendidos. Este *hopping* entre os planos induz um espectro de dispersão p_z com os *pockets* da superfície de Fermi abertos, com uma alongação ao longo da borda da aresta da zona de Brillouin 3D (veja figura 2.4). Por isso a integral de troca γ_1 , dos vizinhos mais próximos entre os planos adjacentes, pode modificar rigorosamente todas as propriedades do gás de elétrons. Por outro lado, Haering e Wallace [11], usando o método de McClure para o cálculo da estrutura de banda, têm assumido um valor muito pequeno para $\gamma_1 = 0.005eV$, no intuito de dar uma explicação ao resultado experimental da susceptibilidade magnética. A susceptibilidade magnética achada é aquela predita por McClure para o caso bi-dimensional. Com este argumento, Haering e Wallace chegaram à conclusão de que a grafite é essencialmente *bi-dimensional* em estrutura e o valor tomado para γ_1 é consistente com todas as propriedades observadas da grafite.

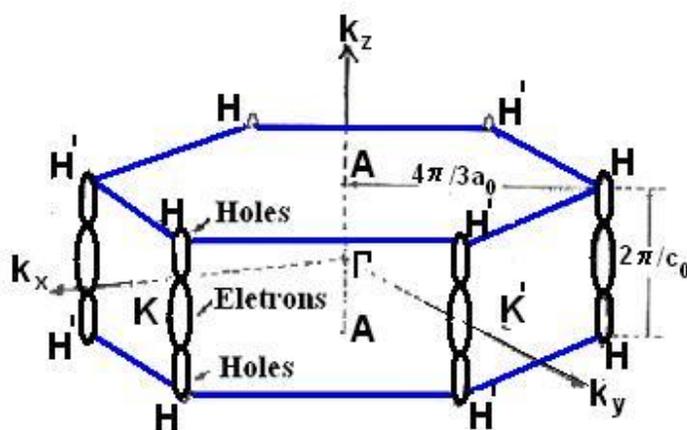


Figura 2.4: Zona de Brillouin da grafite mostrando vários pontos de alta simetria e uma versão esquemática das superfícies de Fermi de elétrons e buracos ao longo do eixo HK [12].

Os modelos de bandas 3D (veja figura 2.3) predizem as seguintes características: a superfície de Fermi está localizada próxima das bordas da zona de Brillouin HKH e H'K'H' (mostrada na figura 2.4); as larguras das bandas π nas vizinhanças das bordas da zona de Brillouin são muitos menores que a separação entre as bandas π e as bandas σ . Embora a in-

teração interplanar seja pequena, esta tem um profundo efeito nas quatro bandas π próximas das bordas da zona de Brillouin, ocasionando uma sobreposição (*overlap*) da banda que é responsável pelas propriedades semimetálicas* da grafite, enquanto o modelo bi-dimensional resulta em um semicondutor de *gap* zero para o plano do grafeno. Um estado de *gap* zero é um estado no qual existe um cone de Dirac com um espectro linear em torno do ponto de Fermi conectando uma banda não ocupada (elétron) com uma banda ocupada (buraco).

Os resultados experimentais, entretanto, parecem contradizer o modelo SWM. A superfície de Fermi é quase 2D e possui uma estrutura complicada e provê diferentes grupos de portadores. Os cálculos de estrutura de bandas mostram que, em adição aos dois grupos de portadores principais de elétrons (e) e buracos (h) que estão localizados próximos dos pontos K e H da zona de Brillouin, existem portadores minoritários (m). Por outro lado, é conhecido que a natureza e localização dos *pocket* minoritários são muito sensíveis aos parâmetros dos cálculos da estrutura de bandas e à desordem cristalina. Além disso, as seguintes observações requerem um estudo mais aprofundado:

- a identificação dos portadores tipo Dirac na rede cristalina da grafite, nos sugere que estas quase-partículas, conhecidas para o grafeno, poderiam também ser responsáveis pelas propriedades da grafite, embora os modelos prevejam que não há espectro linear em grafite [14];
- existe uma enorme anisotropia na condução: $\rho_{\text{planos}}/\rho_{\text{perp. planos}} \sim 10^5$, diferentemente do previsto pelo modelo SWM, em que $\rho_{\text{planos}}/\rho_{\text{perp. planos}} \sim 10^2$ [14];
- foi observado efeito Hall quântico em grafite, tanto inteiro (assinatura de portadores

*Semimetais são materiais em que há uma pequena sobreposição das bandas de condução e valência; podemos dizer que o um semimetal é um semicondutor com um *gap* indireto (o fundo da banda de condução está situado em uma posição diferente no espaço- k que o topo da banda de valência) negativo. Possuem ambos os tipos de portadores (elétrons e buracos), normalmente em menor número que os metais reais. Possuem propriedades elétricas intermediárias entre os metais e os semicondutores, são condutores elétricos e térmicos piores que os metais. Além disso, a massa efetiva dos portadores em um semimetal é menor que em um metal, uma vez que as bandas são mais largas que em um metal e apresentam, normalmente, altas susceptibilidades diamagnéticas e altas constantes dielétricas de rede. Fonte: referência 13.

massivos) quanto semi-inteiro (assinatura de férmions de Dirac), característica de um sistema 2D [14];

- o efeito Hall quântico em grafite apresenta vários platôs, enquanto um modelo feito a partir do modelo SWM, por Andrei Bernevig et al. [15], prevê um único platô;
- ausência de um pico na resistividade dependente do ângulo de aplicação do campo magnético previsto, sugerindo superfície de Fermi 2D [16].

2.2 Propriedades do bismuto

O bismuto (do alemão *weisse masse*, “massa branca” e, posteriormente, *wismuth* e *bisemutum*) é um elemento químico cujos primeiros registros datam da Idade Média, não como um elemento, mas como uma substância. A existência deste metal foi demonstrada em 1753 pelo francês Claude Geoffroy Junine. O bismuto foi confundido, durante muito tempo, com o estanho e o chumbo, devido à semelhança com os dois elementos. Junine demonstrou, em 1753, que este metal não é o chumbo, porém um novo elemento metálico. O bismuto existe na crosta terrestre na forma nativa, não muito abundante, e na forma de minerais. Os mais importantes minerais do bismuto são a bismutinita e a bismita. Canadá, Bolívia, Japão, México e Peru são os maiores produtores. O bismuto, nos Estados Unidos, é obtido como subproduto do processamento de minerais de cobre, ouro, prata, estanho e, principalmente, do chumbo.

2.2.1 Estrutura cristalina

O bismuto se cristaliza numa estrutura romboédrica, em uma estrutura típica dos semi-metais do grupo V (grupo espacial $R\bar{3}m$, estrutura A7, com estrutura tipo arsênico). Cada átomo possui três vizinhos mais próximos equidistantes, ligeiramente afastados. Isto resulta

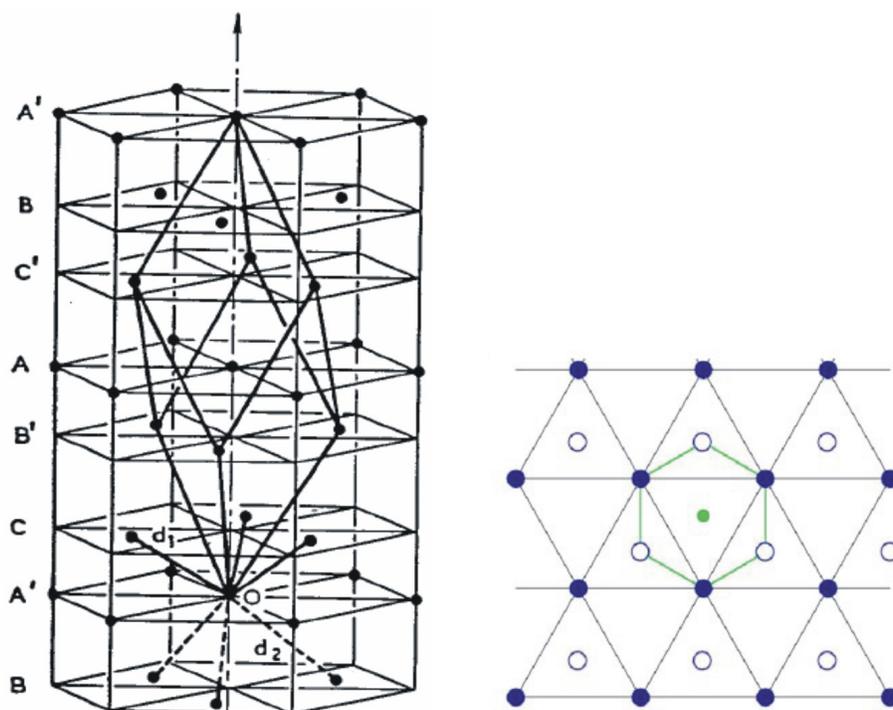


Figura 2.5: À esquerda: estrutura cristalina do Bi, mostrando a estrutura de bicamadas desse material. À direita: projeção plana da estrutura de bicamadas do Bi, com os círculos abertos representando pontos de rede sobre o plano do papel e os círculos preenchidos representando pontos de rede abaixo do plano – fonte: referência 17.

em bicamadas de átomos perpendiculares à direção romboédrica $[111]$, em que cada átomo está covalentemente ligado a seus três vizinhos mais próximos – figura 2.5. Esses vizinhos mais próximos estão em bicamadas adjacentes e a ligação das subcamadas que compõem uma bicamada é muito mais forte que a ligação entre cada bicamada. Isto explica porque cristais de Bi se clivam facilmente ao longo do plano (111) . A estrutura A7 possui dois átomos por célula unitária volumétrica, correspondentes aos dois átomos na bicamada. A estrutura também pode ser descrita como hexagonal, com seis átomos por célula unitária.

Os elementos básicos de simetria da estrutura do Bi são os eixos trigonal, binário e bisettriz e os planos de reflexão e de inversão [18]. No sistema romboédrico, o eixo trigonal C_3 se localiza no meio dos três vetores que compõem a rede e o eixo bisettriz C_1 é perpendicular a C_3 e C_2 . Este eixo e o eixo trigonal estão no plano de reflexão da estrutura cristalina.

Finalmente, o cristal possui simetria de inversão. Uma vez que o eixo trigonal possui simetria tripla, os eixos binário e bissetriz e o plano de reflexão ocorrem três vezes.

2.2.2 Estrutura eletrônica do bismuto

O Bi é classificado como um semimetal e apresenta propriedades muito interessantes, devidas a sua estrutura eletrônica. As propriedades magnéticas do bismuto são estudadas intensivamente há bastante tempo, desde que o efeito, batizado *efeito de Haas - van Alphen* (oscilações da magnetização resultantes da aplicação de um campo magnético), foi descoberto, o que ocorreu nesse material [19], e passou a ser o principal método para estudo da superfície de Fermi de todos os metais e ligas [20]. Desde que esse efeito foi descoberto, muitos cientistas procuram descrever a estrutura de banda eletrônica do Bi próximo do nível de Fermi. Entretanto, dada a pequena escala de energia envolvida, cálculos muito precisos são difíceis, embora já haja alguns trabalhos bem sucedidos [21]. Se o objetivo do cálculo for a descrição detalhada da superfície de Fermi com baixo custo computacional, procede-se pelo método *tight-binding*. Liu e Allen [22] realizaram tal cálculo e os parâmetros obtidos são usados frequentemente para a projeção da estrutura de banda do volume em diferentes superfícies. Na figura 2.6, mostramos a zona de Brillouin do Bi volumétrico.

O Bi pode ser descrito como um semimetal com duas bandas *s* preenchidas e três bandas *p* também preenchidas, separadas por um *gap* de vários eV. Estas cinco bandas comportam dez elétrons de valência por célula unitária, cinco de cada átomo de Bi. Entretanto, esta descrição não é completamente correta, pois, próximo dos pontos T e L, as bandas *p* cruzam o nível de Fermi, criando pacotes de buracos no ponto T e pacotes de elétrons no ponto L. Estes pacotes são bastante rasos: a energia de Fermi para os elétrons é 27.2 meV e 10.8 meV para os buracos. Isto resulta numa concentração de portadores muito baixa (em torno de $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) e pequena massa efetiva dos portadores (para elétrons ao longo do eixo trigonal $m^* \sim 10^{-2} m_e$, com m_e a massa do elétron livre).



Figura 2.6: Zona de Brillouin do Bi volumétrico. A superfície de Fermi ocupa uma fração de 10^{-5} da zona de Brillouin.

O bismuto apresenta um espectro eletrônico quase linear (figura 2.7), proposto já na década de 60 [18, 23] e, mais tarde, estudado por Kohno [24], nos anos 90. Esse espectro implica na existência de portadores de carga sem massa, os chamados *férmions de Dirac*, conforme mencionado acima, o que foi verificado experimentalmente por Li et al. [25].

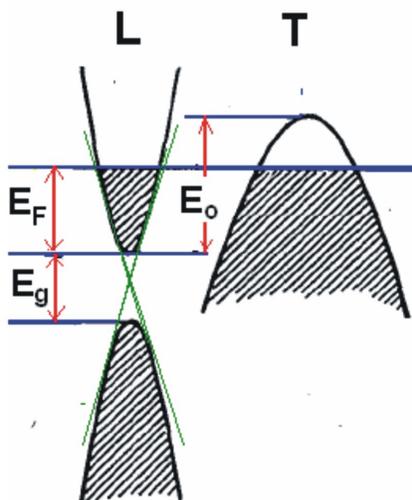


Figura 2.7: O espectro linear do Bi, que origina muitas de suas interessantes propriedades.

Foi observada, também, transição metal-isolante em baixos campos magnéticos e um

reentrante isolante-metal em campos magnéticos mais altos, em amostras policristalinas [26].

A análise dos dados dessa transição mostra que a transição metal-isolante pode ser bem

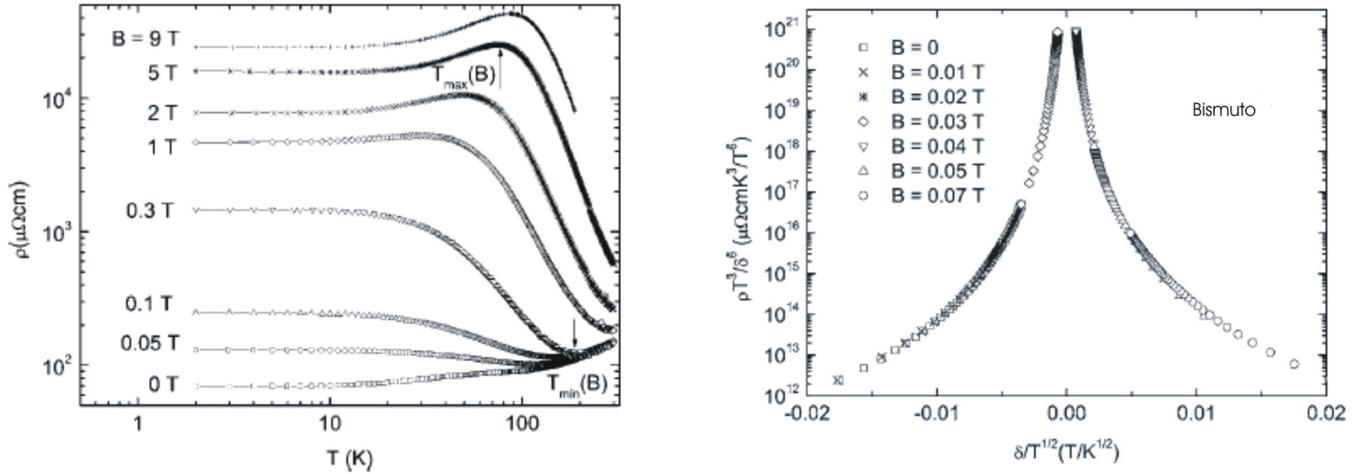


Figura 2.8: À esquerda: resistividade de uma amostra de bismuto policristalina em função da temperatura, para vários campos magnéticos $B||c$. T_{\min} e T_{\max} marcam o início das transições metal-isolante e isolante-metal, respectivamente. À direita: Análise de escala da resistividade da mesma amostra, segundo a lei de escala proposta por Das e Doniach [27] – com $B_{cr} = 350$ Oe, $z = 1$ e $\nu = 2$ – fonte: referência 26.

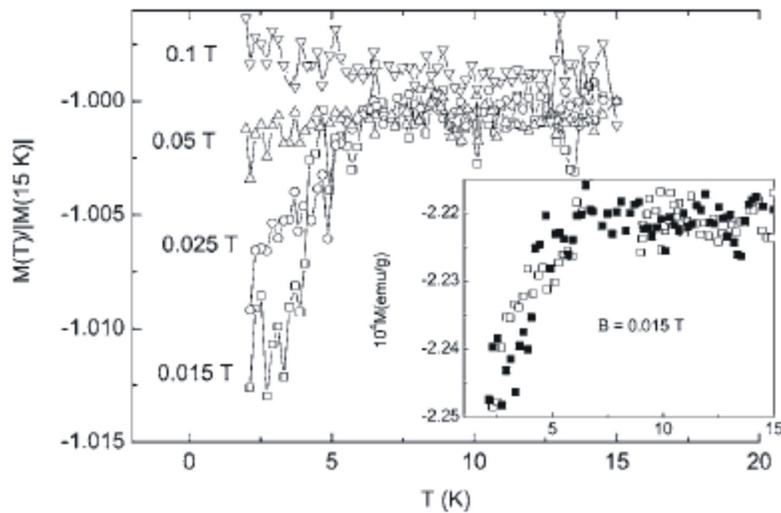


Figura 2.9: A magnetização normalizada $M(T)/|M(T = 15\text{K})|$ em função da temperatura, para vários campos magnéticos $B||c$. No inset vemos $M(T)$ nos processos zero field cooling (ZFC) e field cooling (FC) para $B = 150$ Oe. Para definição destes processos, vide capítulo 3.

descrita utilizando a lei de escala para uma transição metal de Bose-isolante [27] (vide figura

2.8). A ocorrência de correlações supercondutoras é corroborada pela medida de momento magnético em função da temperatura, para essa mesma amostra, em que o diamagnetismo extra é suprimido aproximadamente no mesmo campo em que se tem a transição metal-insolante, conforme pode ser visto na figura 2.9. Também se pode explicar essa transição supondo a abertura de um *gap* excitônico no nível de Fermi, que seria resultante da aplicação de um campo magnético e que daria origem ao comportamento isolante, conforme explicado na referência 28 e, também, de acordo com a teoria apresentada na referência 29.

O reentrante metálico pode ser compreendido como o surgimento de correlações supercondutoras devido ao aumento da densidade de estados resultante da quantização dos níveis de Landau, para altos campos magnéticos, segundo a teoria de Tesanovic e Rasolt [30] (a teoria BCS mostra que a temperatura crítica T_C aumenta com $N(\mathcal{E}_F)$). Esse reentrante também foi observado em grafite [26]

2.3 Propriedades da liga In-Pb

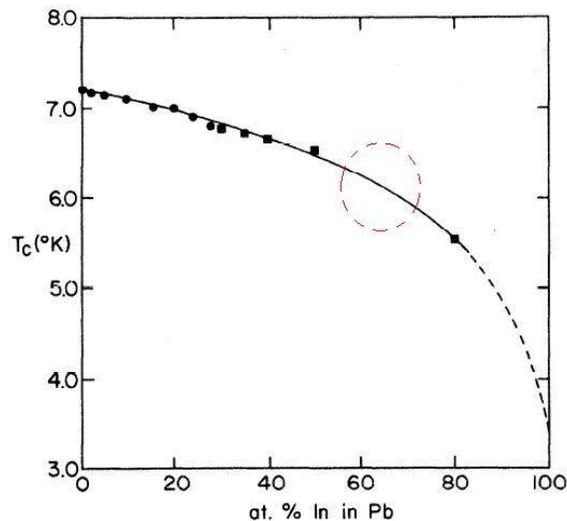


Figura 2.10: Temperatura de transição em função da porcentagem atômica índio para a liga Pb-In [31]

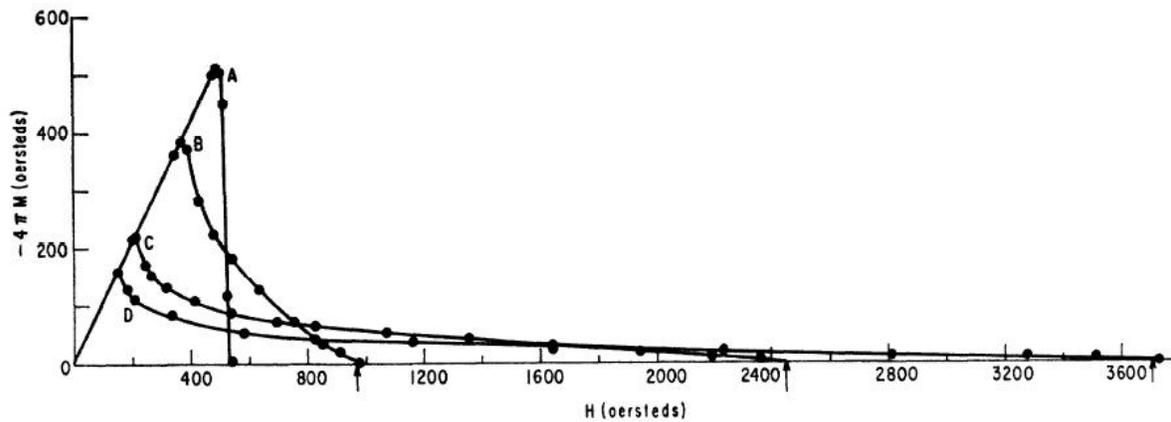


Figura 2.11: Magnetização em função do campo magnético aplicado para diferentes concentrações da liga $Pb_{1-x} - In_x$. Curva A para $x = 0$, B para $x = 0.02$, C para $x = 0.08$, D para $x = 0.2$ (T em 4.2K) [32]

Uma liga é uma solução sólida ou mistura na qual os átomos constituintes são distribuídos aleatoriamente nos sítios de rede. No nosso caso, ambos os elementos, índio e chumbo, são supercondutores independentemente; o chumbo apresenta uma temperatura crítica $T_c = 7.2K$ e o índio $T_c = 3.4K$. Na liga, com o incremento da concentração de índio no chumbo a temperatura crítica cai monotonicamente.

Uma das razões para trabalhar com estes elementos é que apresentam baixa temperatura de fusão; $156.6^\circ C$ para o índio e $327.4^\circ C$ para o chumbo.

A literatura reporta a liga como um supercondutor tipo II [32]. A figura 2.11 mostra como variam os campos críticos com a concentração do In.

Referências Bibliográficas

- [1] Andre K. Gein and Philip Kim. *Scientific American*, 72:80, 2008.
- [2] B. T. Kelly. *Physics of Graphite*, Applied Science Publisher London and New Jersey,

- 1981.
- [3] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain, and H. A. Goldberg. *Graphite Fibers and Filaments*, Springer-Verlag, Berlin, 1988.
- [4] Yakov Kopelevich and Pablo Esquinazi. *Advanced Materials*, 19:4559, 2007.
- [5] P. R. Wallace. *Physical Review*, 71:622, 1947.
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. *Nature*, 438:197, 2005.
- [7] I. A. Luk'yanchuk and Y. Kopelevich. *Phys. Rev. Letters*, 93:166402, 2004.
- [8] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. *ArXiv 0709.1163 V1*, 2007.
- [9] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. *Physical Review*, 109:2007, 1958.
- [10] J. W. McClure. *Physical Review*, 119:606, 1960.
- [11] R. R. Haering and P. R. Wallace. *J. Phys.Chem. Solids*, 3:253, 1957.
- [12] W. W. Toy, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus. *Physical Review B*, 15:4077, 1977.
- [13] Semimetal. <http://en.wikipedia.org/wiki/Semimetal>.
- [14] Igor A. Luk'yanchuk, Yakov Kopelevich, and Mimoun El Marssi. *Physica B*, 404:404, 2008.
- [15] B. andrei bernevig and taylor l. hughes and srinivas raghua and daniel p. arovas. [cond-mat/0701436v3](http://arxiv.org/abs/cond-mat/0701436v3).
- [16] Y. Kopelevich, P. Esquinaze, J. H. S. Torres, R. R. da Silva, and H. Kempa. *Advances in Solid State Physics*, 43:207, 2003.

- [17] C. R. Ast and H. Höchst. *Physical Review B*, 67:113102, 2003.
- [18] M. H. Cohen. *Physical Review*, 121:387, 1961.
- [19] W. Y. de Haas and P. M. van Alphen. *Proc. R Acad. Sci.*, 33:1106, 1930.
- [20] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [21] X. Gonze, J.-P. Michenaud, and J.-P. Vigneron. *Phys. Rev. B*, 41:11827, 1990.
- [22] Yi Liu and Roland E. Allen. *Phys. Rev. B*, 52:1566, 1995.
- [23] P. A. Wolff. *J. Phys. Chem. Solids*, 25:1057, 1964.
- [24] H. Kohno, H. Yoshioka, and H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 61:3462, 1992.
- [25] Lu Li, J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, C. Uher, A. F. Hebard, R. J. Cava, and N. P. Ong. *Science*, 321:547, 2008.
- [26] Y. Kopelevich, J. C. Medina-Pantoja, R. R. da Silva, and S. Moehlecke. *Phys. Rev. B*, 73:165128, 2006.
- [27] D. Das and S. Doniach. *Phys. Rev. B*, 64:134511, 2001.
- [28] Y. Kopelevich, J. H. S. Torres, R. R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, and P. Esquinazi. *Phys. Rev. Letters*, 90:156402, 2003.
- [29] A. G. Aronov and E. B. Sonin. *Sov. Phys. JETP*, 36:556, 1973.
- [30] Z. Tesanovic and M. Rasolt. *Phys. Rev. B*, 39:2718, 1989.
- [31] C. T. Rao, L. W. Dubeck, and F. Rothwarf. *Physical Review B*, 7:1866, 1973.
- [32] J. D. Livingston. *Physical Review*, 129:1943, 1963.

Capítulo 3

Detalhes experimentais

3.1 Equipamentos de magneto-transporte

Realizamos medidas de transporte AC utilizando uma plataforma PPMS-9 (figura 3.1), fabricada pela Quantum Design. Este equipamento dispõe de uma bobina supercondutora (refrigerada por um banho de hélio-4 líquido) que permite aplicar campo magnético na faixa $-9T < B < 9T$.

A opção de medidas de transporte AC do PPMS consiste de um suporte de amostra onde são soldados os fios dos contatos elétricos [1]. Este suporte é mostrado na figura 3.2, a seguir. Utilizamos a técnica padrão dos quatro contatos (em que se aplica corrente por dois deles e mede-se a diferença de potencial entre os outros dois), a fim de eliminar a influência dos contatos: a aplicação de corrente sobre a amostra por dois dos terminais pode ser modelada por dois resistores em série, o contato e a amostra; a corrente que flui por ambos, entretanto, é a mesma e, como a voltagem é medida sobre a amostra e não há corrente fluindo pelo voltímetro (num voltímetro ideal, $R \rightarrow \infty$), temos a certeza de que a voltagem medida é, somente, a queda de potencial devida à amostra, é como se tivéssemos colocado



Figura 3.1: A plataforma PPMS usada neste trabalho.

nosso voltímetro, somente, sobre um dos resistores da associação em série, já mencionada, exatamente aquele que corresponde à amostra [2]. O sistema possui uma fonte de corrente AC com resolução de $0.02\mu A$ e corrente máxima de 2A; utilizamos uma frequência de 1Hz (o equipamento permite, no máximo, 1 kHz).

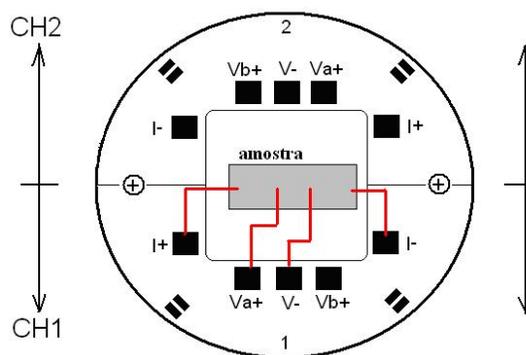


Figura 3.2: Suporte de amostra para medidas de transporte no PPMS.

O PPMS também permite a medição de outras grandezas: calor específico, condutividade térmica, magnetização ou susceptibilidade, bem como a dependência, por exemplo, da re-



Figura 3.3: O criostato da Janis Research utilizado para medidas de transporte.

sistência em relação à orientação do campo magnético (rotação da amostra). O equipamento dispõe, também de um *insert* de He^3 , que permite atingir temperaturas tão baixas quanto $300mK$. Todas as medidas são realizadas em atmosfera de hélio gasoso a baixa pressão.

O criostato comercial da Janis Research, Inc. usado foi o modelo *Supervaritemp*, mostrado na figura 3.3. Este sistema consiste de um *dewar* externo com super-isolamento, (vácuo de cerca de 10^{-7} Torr), em cujo interior fica o reservatório de hélio líquido, o magneto supercondutor e o inserto com o suporte de amostras. A amostra é isolada do reservatório do hélio pelo inserto que tem paredes duplas e cujo espaço entre as paredes é evacuado independentemente do *dewar* externo. O magneto supercondutor é constituído por um enrolamento

multifilamentar de NbTi imerso em hélio líquido [3].

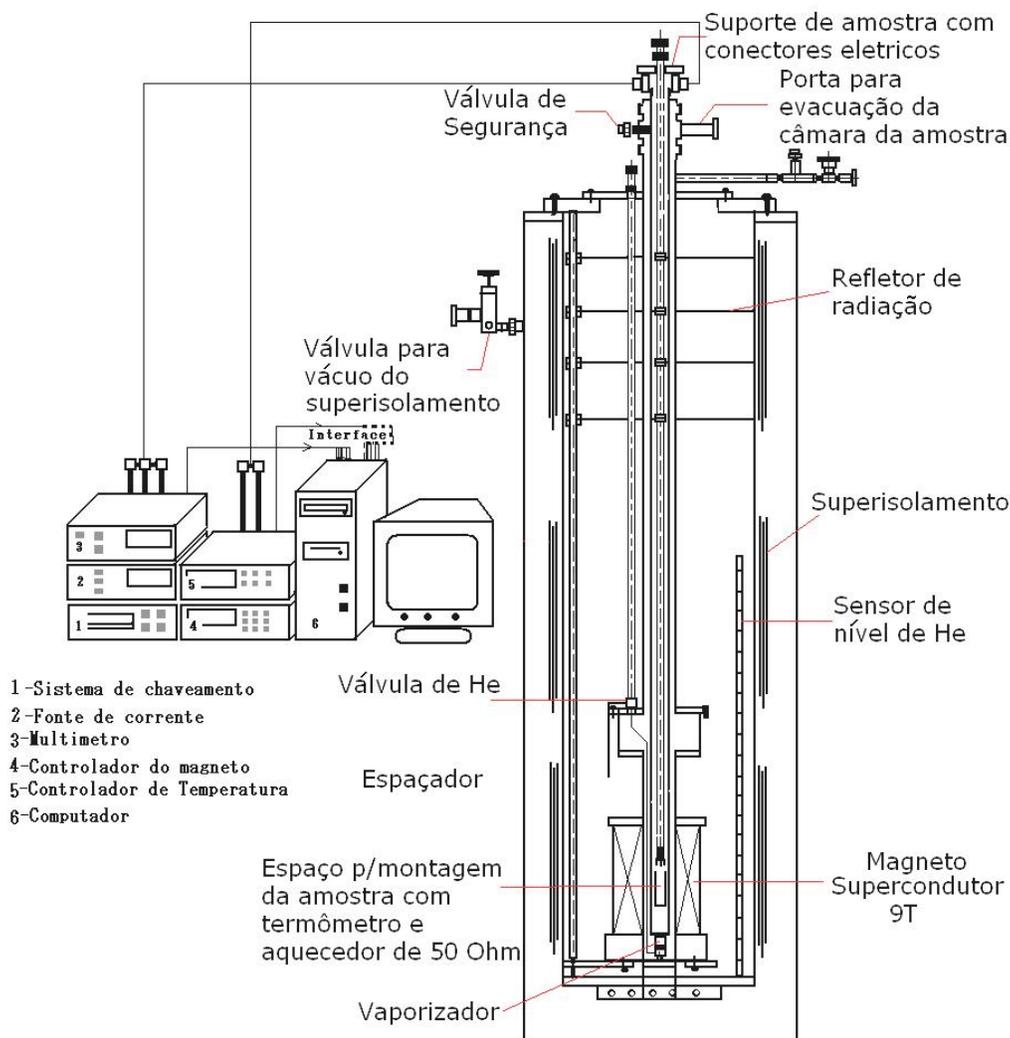


Figura 3.4: Esquema do criostato *Superveritemp* fabricado por Janis Inc. e os equipamentos eletrônicos controlados por um computador via placa controladora de interface GPIB para aquisição de dados.

A fonte de campo magnético utilizada para o magneto é o modelo 622 da LakeShore, que permite a aplicação de campo magnético entre -9T e 9T . O controle da temperatura na câmara da amostra entre 2K e 300K é realizado por um controlador de temperatura LakeShore modelo 340, juntamente com a abertura ou fechamento manual da válvula de hélio. Esta válvula permite a entrada de hélio líquido no interior da câmara da amostra. O contro-

lador de temperatura lê a temperatura de um sensor “cernox”, próximo à amostra, e controla a corrente aplicada a uma resistência de 50Ω no suporte onde a amostra é montada, para manter a temperatura estável com uma precisão de 0.020K .

Neste sistema a corrente a ser aplicada na amostra é fornecida por uma fonte de corrente DC Keithley modelo 224 e a voltagem é medida por multímetro Keithley modelo 2002. Já que este sistema permite até 19 contatos de medida, usamos um multiplexador Keithley 7001 para o chaveamento dos contatos.

Todos os equipamentos são controlados por um computador via placa controladora GPIB, com programas desenvolvidos em LabVIEW que descreveremos em seguida. Com este sistema foram realizadas medidas de resistividade em função da temperatura.

Para a aquisição dos dados nas medidas foram utilizados programas em LabVIEW. O valor apresentado da voltagem é calculado subtraindo-se da voltagem medida com a corrente positiva a voltagem medida com a corrente negativa e dividindo-se este resultado por dois, $V = \frac{V_+ - V_-}{2}$. Com este método evitamos os problemas devido a efeitos termoelétricos, tais como termopar, Peltier e outros.

3.2 Medidas Magnéticas

Para as medidas magnéticas utilizamos o magnetômetro SQUID (veja figura 3.5), equipamento comercial fabricado pela Quantum Design. O magnetômetro SQUID utilizado foi o modelo MPMS5 (Magnetic Properties Measurement System), que permite aplicar, no máximo, 5T .

Para medir o momento magnético em função da temperatura ($M \times T$) – instalamos a

amostra e resfriamos o sistema até a temperatura desejada, sem aplicar campo magnético. Então, aplicamos o campo desejado ($-5\text{T} \leq H \leq 5\text{T}$) e aumentamos lentamente a temperatura até a temperatura máxima desejada, medindo a magnetização da amostra em intervalos de temperatura pré-estabelecidos (este é o processo ZFC, do Inglês *zero field cooling*). Depois, diminuimos a temperatura novamente, ainda com o campo aplicado, e medimos a magnetização em função da temperatura (processo FCC, do Inglês *field cooled on cooling*). O campo magnético, uma vez aplicado, não é mais alterado;



Figura 3.5: Magnetômetro SQUID utilizado nas medidas de magnetização em função da posição da amostra.

O suporte de amostra para medidas magnéticas consiste de um tubo de plástico onde a amostra é introduzida e fixada por pressão contra as paredes do tubo, veja figura 3.6. Quando a amostra é muito menor que o diâmetro do tubo, utilizamos uma cápsula de plástico na qual se introduz algodão de forma a que amostra fique fixa. Feito isso insere-se a cápsula no tubo. Após as medidas, o sinal da capsula e do tubo plástico é subtraído do sinal medido,

resultando somente o sinal da amostra.

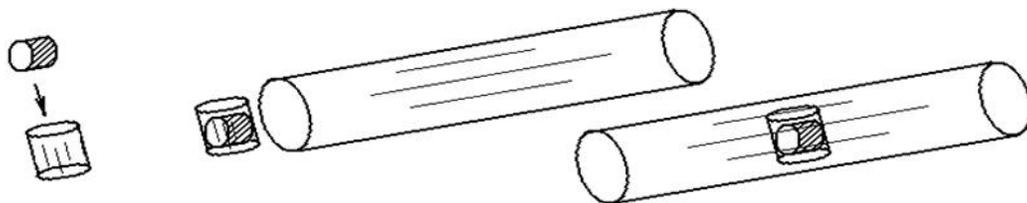


Figura 3.6: Montagem da amostra no tubo de plástico para medidas de magnetização.

O processo de medida consiste em mover a amostra repetidamente no interior das bobinas e ler a voltagem no detector SQUID, obtendo, assim, uma varredura. A voltagem pode ser plotada em função da posição da amostra, como mostrada na figura 3.7(a). A forma da curva é função da geometria das bobinas de detecção usadas no sistema MPMS. As bobinas estão enroladas na configuração de segunda derivada, na qual elas estão enroladas no sentido contrário ao das bobinas centrais. Esta configuração rejeita as interferências devido a fontes magnéticas próximas, aumentando a sensibilidade do equipamento.

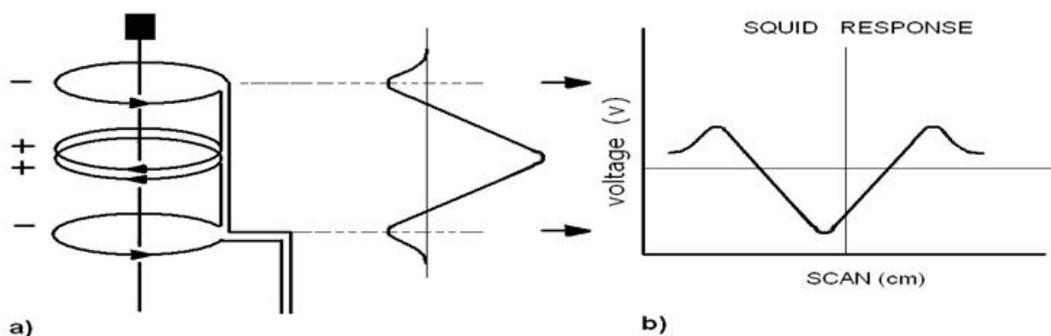


Figura 3.7: Sinal do sensor squid em função da posição da amostra.

Antes de iniciarmos as medidas, devemos centralizar a amostra para que o sinal seja simétrico no comprimento de varredura. A figura 3.7(b) mostra a resposta de uma varredura para uma amostra fora de centro. Isto deve ser corrigido subindo ou descendo a amostra em relação à bobina central. Com a amostra centrada, podemos iniciar as medidas.

3.3 Raios-X

A difração de raios-X consiste, como o próprio nome sugere, em fazer incidir, sobre uma amostra, depositada sobre uma lâmina de microscópio com graxa de vácuo, um feixe de raios-X. Simultaneamente, giramos a amostra de um ângulo θ e o detector de um ângulo 2θ . Todas as vezes que um certo conjunto de planos paralelos de átomos da amostra satisfizer a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (3.1)$$

em que n é um índice inteiro que caracteriza a reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, θ é o ângulo entre o feixe e os planos em questão e d é a distância entre os planos, observaremos um pico no difratograma (vide figura 3.8 para a definição das grandezas envolvidas).

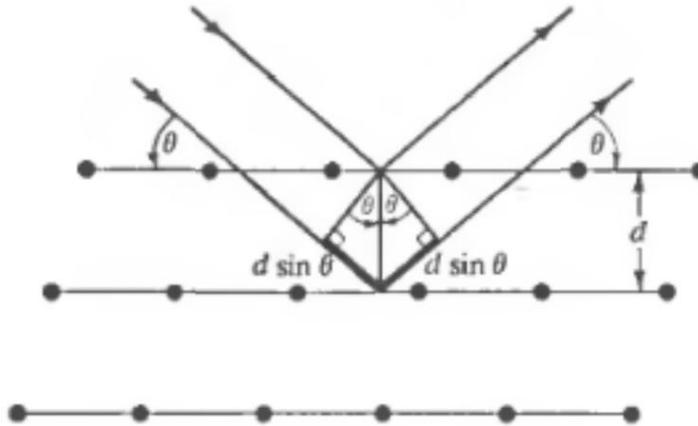


Figura 3.8: Uma reflexão de Bragg devido a uma família particular de planos de rede, separados por uma distância d . Os raios incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos. A diferença de caminho é $2d \sin \theta$, conforme pode ser verificado por simples argumentos geométricos - fonte: referência [4].



Figura 3.9: O difratômetro de raios-X Philips utilizado neste trabalho

3.4 Microscópio eletrônico

As fotografias das amostras foram feitas usando o microscópio eletrônico. Na figura 3.10 vemos as partes fundamentais do microscópio. Os elétrons são tirados de um filamento termoiônico em forma de V cujo material é tungstênio, que, quando submetido, a uma diferença de potencial cria o feixe de elétrons. Um conjunto de bobinas fazem o papel de lentes sobre o feixe de elétrons. Um segundo conjunto de bobinas possibilita varrer a amostra com feixe. As principais vantagens deste aparelho com relação ao microscópio óptico é que a profundidade de campo é muito maior ($\sim 1m$), além de ter uma maior resolução óptica ($\sim 5nm$)(ref [5]).

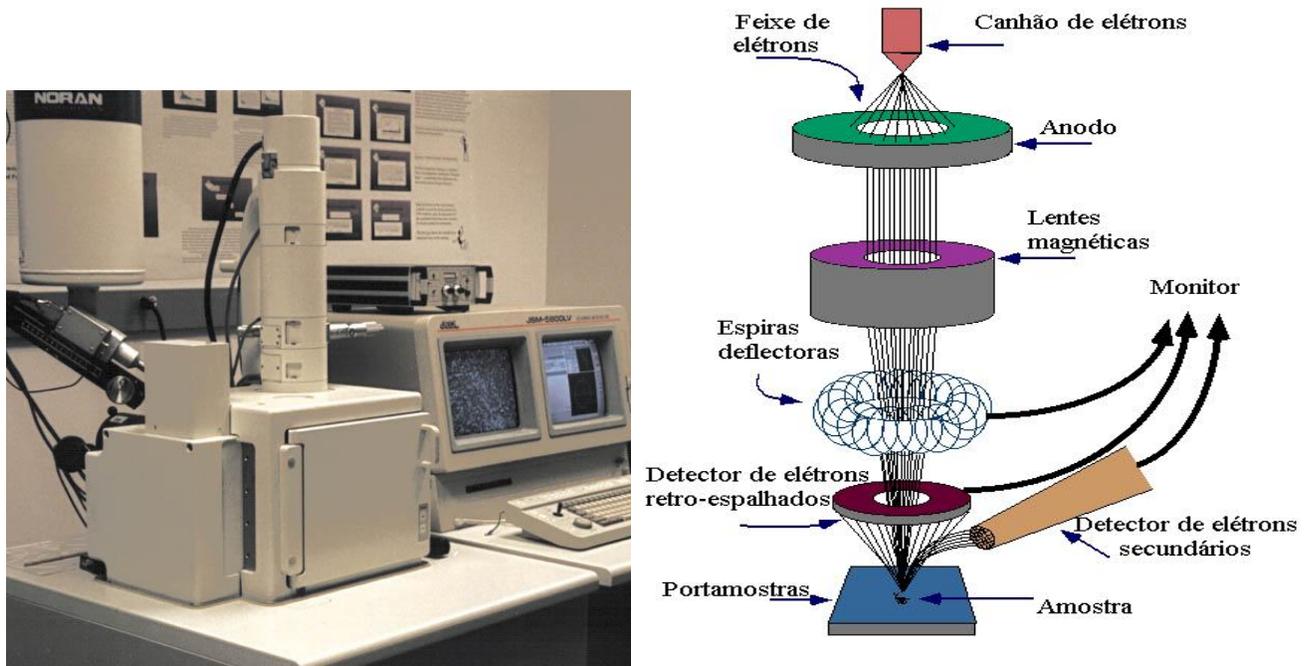


Figura 3.10: a) Microscópio eletrônico de varredura b) Componentes principais [6]

Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.qdusa.com/products/ppms.html>.
- [2] Adrian C. melissinos. *Experiments in Modern Physics*, Academic Press:San Diego, 2003.
- [3] M. N. Jirmanus. *Introduction to Laboratory Cryogenics*, Janis Research compny.
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*, page Saunders College Publishing, 1976.
- [5] Saul Wischnitzer. *Introduction to Electron Microscopy*, Toronto:pergamon Press, 1970.
- [6] <http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm>.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos nas amostras de grafite pirolítica altamente orientada (HOPG) e bismuto, assim como sua discussão e interpretação física.

4.1 Preparação e caracterização das amostras

Primeiramente fizemos medidas de difração de raios-x $\theta - 2\theta$ (ver figura 4.1) de uma amostra HOPG. O difratograma mostras dois picos característicos que correspondem às reflexões 002 e 004 da grafite. O primeiro pico acontece em 13.3° e o segundo pico acontece em 27.5° . Estes correspondem a um distância entre planos de 3.35\AA , como é esperado para um empilhamento tipo *Bernal*.

A preparação das amostras foi realizada mediante clivagem com uma fita adesiva, com o objetivo de obter diferentes espessuras: cola-se a fita sobre a amostra e, cuidadosamente, retira-se essa fita. Dado que, em grafite, a interação entre os planos é muito fraca, ocorre a separação entre eles. As dimensões das amostras obtidas encontram-se na tabela 4.1.

Os contatos supercondutores foram preparados utilizando-se uma liga de In-Pb, obtida

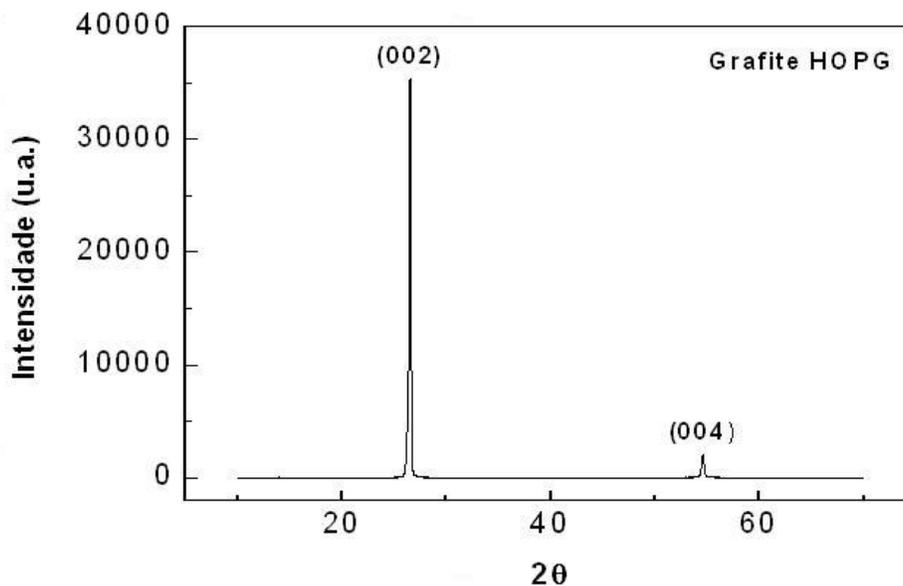


Figura 4.1: Medida de difração de raios-x da amostra HOPG.

Amostra	Distância entre eletrodos SC	Distância entre eletrodos de prata	Espessura	Largura	Tratamento térmico
HOPG1	4.6mm	1.4mm	1.1mm	3.0mm	não
HOPG2	5.6mm	1.5mm	70 μ m	2.4mm	não
HOPG3	6.0mm	4.0mm	0.5mm	2.0mm	não
HOPG4	7.9mm	2.2mm	0.5mm	2.2 mm	10 min a 200°C
HOPG5	4.6mm	0.8mm	0.45mm	2.6 mm	não
platina	8.3mm	2.9mm	0.125mm de Diâmetro		não

Tabela 4.1: Geometria das amostras estudadas.

misturando quantidades em massa aproximadamente iguais de ambos os constituintes. Os valores exatos encontram-se na tabela 4.2. A temperatura de fusão destes materiais é baixa. Aquecemos estes materiais a uma temperatura de 350° C, utilizando uma estação de solda convencional e, misturando rapidamente, forma-se a liga. O chumbo (com temperatura de transição supercondutora de 7.2K) fornece uma temperatura alta suficiente para medidas de temperatura crítica. O papel do índio é aumentar a aderência (além de ser supercondutor com $T_c = 3.4K$).

amostra	In % atômica em Pb
HOPG1	54%
HOPG2	47%
HOPG3	100 %
HOPG4	54%
HOPG5	61%
platina	54%

Tabela 4.2: Concentração atômica de índio em chumbo.

4.2 Caracterização da liga

Caracterizamos uma liga por meio de uma medida de resistência contra temperatura (ver figura 4.2) e mediante uma curva de magnetização contra temperatura (figura 4.3). A temperatura crítica, definida como a temperatura em que ocorre a queda de resistência ($R \leq 10^{-3} m\Omega$) para dois valores de correntes distintos, é $T_c = 6.36 \pm 0.05 K$.

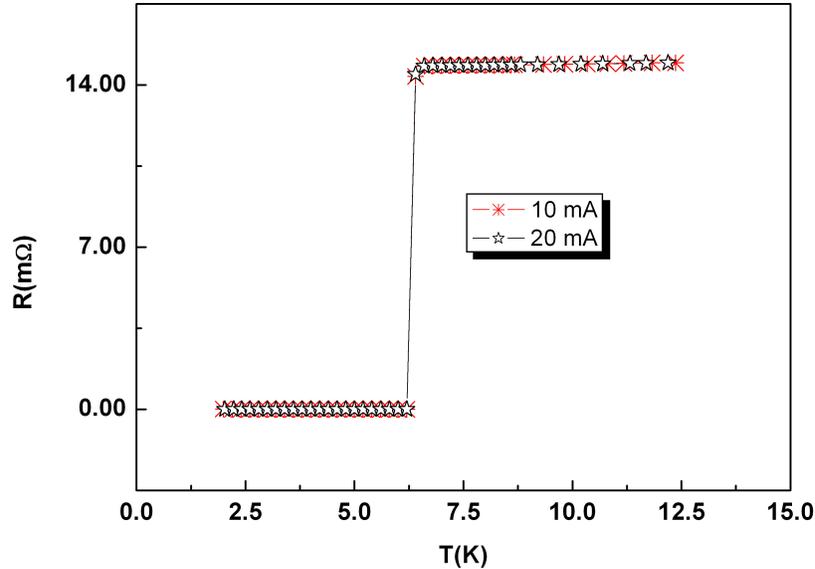


Figura 4.2: R é a resistência medida numa amostra de In-Pb sem campo magnético aplicado. A queda de resistência determina a temperatura crítica da liga utilizada nas amostras HOPG1 e HOPG3. A temperatura crítica é $6.36 \pm 0.05 K$ e a fração supercondutora é de 92% para o regime FCC a 2 K e 20 Oe, estimada como mostrado no texto.

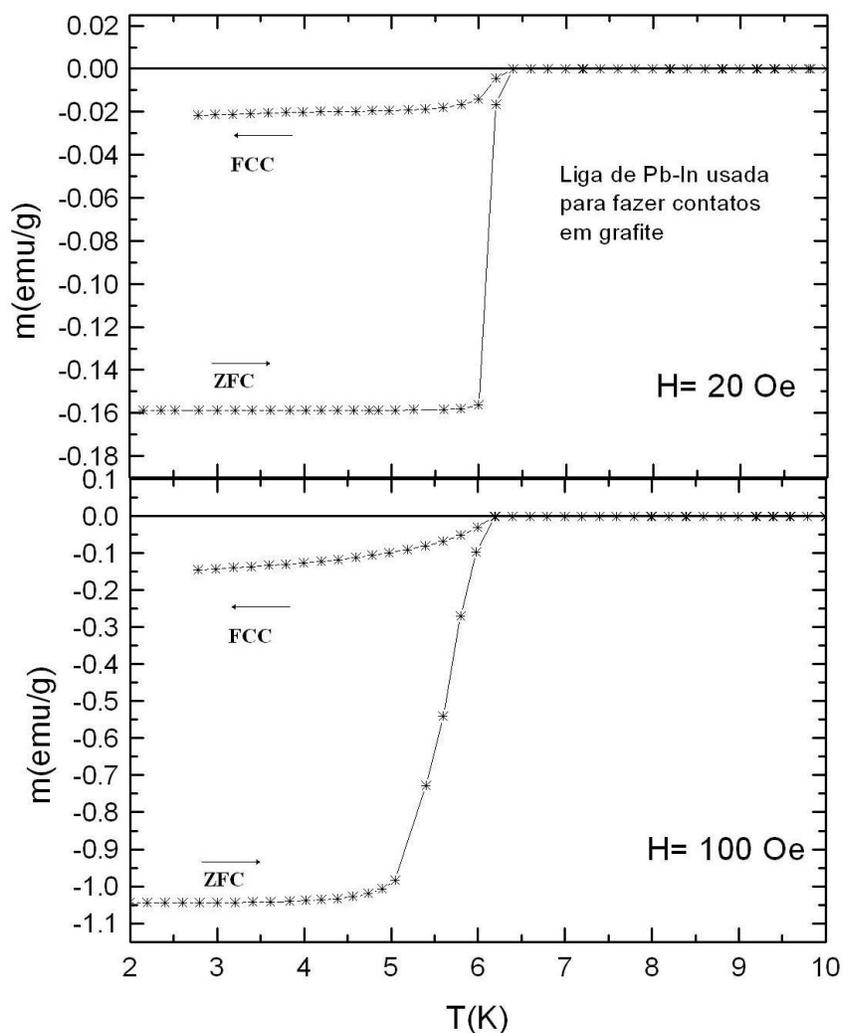


Figura 4.3: Magnetização por grama da liga supercondutora In-Pb para campos magnéticos aplicados de 20 Oe e 100 Oe. $T_c = 6.08 \pm 0.05$ para 20 Oe e $T_c = 5.64 \pm 0.05$ para 100 Oe.

O valor da corrente na faixa de dezenas de mA não altera o valor de T_c . De forma independente, determinamos, por magnetização, $T_c = 6.08 \pm 0.05 K$ com um campo magnético aplicado de 20 Oe, e $T_c = 5.64 K \pm 0.05 K$ com um campo magnético aplicado de 100 Oe. O ponto no qual a derivada da magnetização contra temperatura é máxima é definido como T_c , conforme pode ser visto na figura 4.3. A partir dos dados da figura 4.3, vamos estimar a fração volumétrica supercondutora para 20 Oe. Seguimos o raciocínio a seguir descrito. A relação entre o campo magnético aplicado H e a magnetização M é dada pela equação 4.1:

$$B = H + 4\pi M(1 - N_d), \quad (4.1)$$

em que N_d é o chamado *fator de desmagnetização*, que depende da geometria da amostra*. Em um supercondutor, $B = 0$, de forma que $H = -4\pi M$. Assim, sabendo o valor de H , obtemos a magnetização que mediríamos se toda a amostra se tornasse supercondutora. Ressalte-se que, para fazer essa estimativa, devemos, primeiramente, subtrair da magnetização total a magnetização orbital, que pode ser estimada a partir do valor de m para $T > T_C$. Lembrando que a relação entre a magnetização M e o momento magnético m é dada pela equação: $M = \frac{m}{V}$, com o volume V da amostra estimado a partir da densidade do chumbo ($\rho = 11.3 \text{ g/cm}^3$), muito mais denso que o índio, e da definição de densidade $\rho = \text{massa}/V$. Para 20 Oe e 2 K, temos:

$$\begin{aligned} V = \frac{\text{massa}}{\rho} &= 6.09 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \\ M_{\text{medida}} &= -1.47 \text{ G} \\ M_{100\%} &= -\frac{H}{4\pi} = -1.47 \text{ G} \\ \text{fração supercondutora} &= \frac{1.47}{1.59} = 92\% \end{aligned} \quad (4.2)$$

Utilizamos a figura 4.4 para determinar o valor do campo crítico H_{C2} , seguindo o seguinte método: obtemos o diagrama de fase $H \times T$ medindo várias curvas de voltagem em função da temperatura e colocando no gráfico o campo magnético em função da temperatura crítica da liga. Da equação (referência [2]):

$$H_{C2}(T) = H_{C2}(0) \left(1 - \frac{T}{T_C}\right) \quad (4.3)$$

*Para que as linhas de campo geradas pela magnetização do corpo sejam contínuas, dentro do material elas são contrárias à magnetização; este é o chamado *campo de desmagnetização*, que está relacionado à magnetização pela expressão $H_d = N_d M$. – referência 1

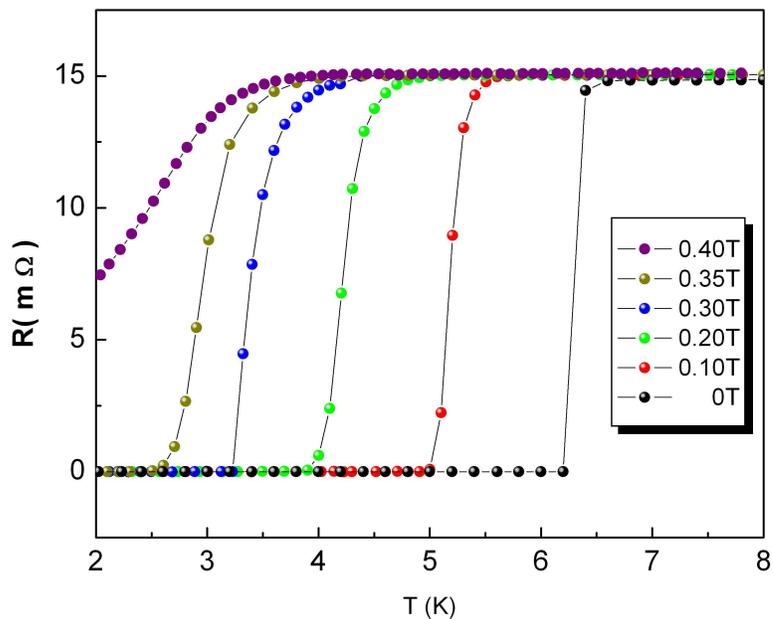


Figura 4.4: Resistência da liga de In-Pb contra temperatura para campos magnéticos aplicados de $0Oe < H < 4KOe$.

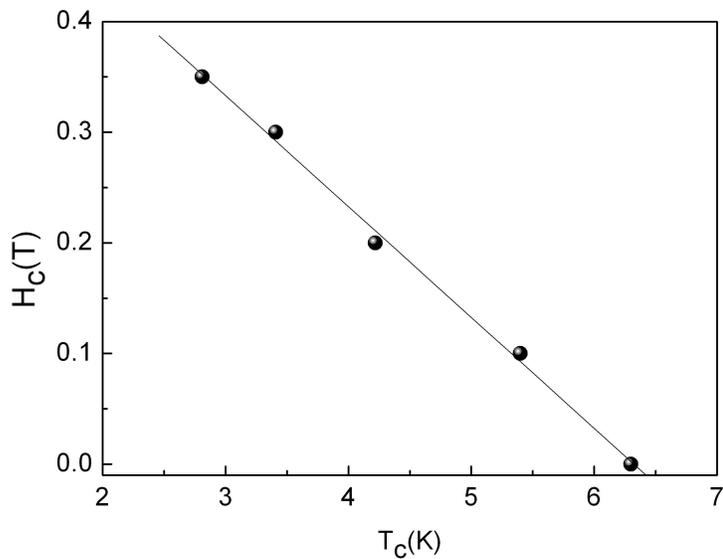


Figura 4.5: Diagrama de fase da liga de In-Pb.

e fazendo um ajuste linear na figura 4.5, obtemos $H_{C2} = 6.3 \pm 0.1kOe$. Também calculamos ξ , a partir da equação:

$$H_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (4.4)$$

e obtemos $\xi = 22.8 \pm 0.9$ nm.

4.3 Caracterização da grafite

Foram feitas medidas preliminares de resistência com os quatro contatos de prata (não supercondutor) contra temperatura para diferentes campos magnéticos. Nas figuras 4.6 e 4.7 vemos os dados da resistência basal (determinada pelo método de 4 pontas convencional) da HOPG com o campo magnético aplicado perpendicular ao plano da amostra. Vemos a transição metal isolante já reportada para este tipo de amostras [3]. O campo crítico H_{cr} , ou o campo que separa o comportamento metálico do comportamento isolante, é $350 \pm 20 Oe$.

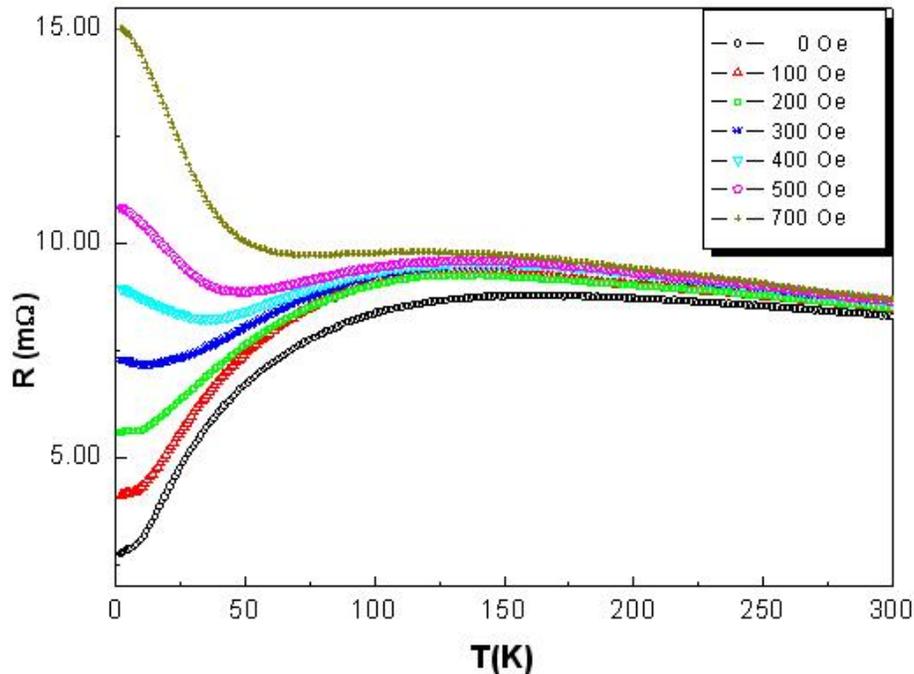


Figura 4.6: Resistência basal de uma amostra inicial de HOPG contra temperatura para diferentes campos magnéticos aplicados perpendicular aos planos da HOPG.

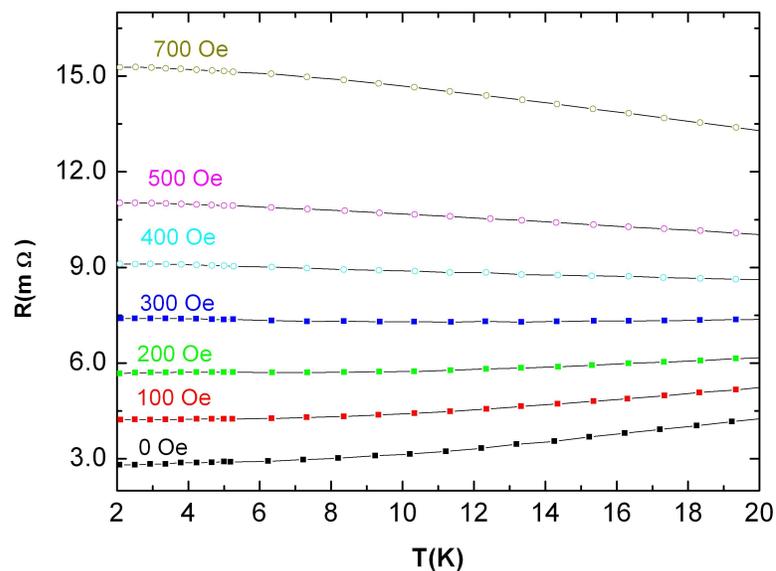


Figura 4.7: Transição metal isolante na HOPG em baixas temperaturas. As curvas não apresentam quedas abruptas de resistência, quando a amostra é contactada com eletrodos não supercondutores.

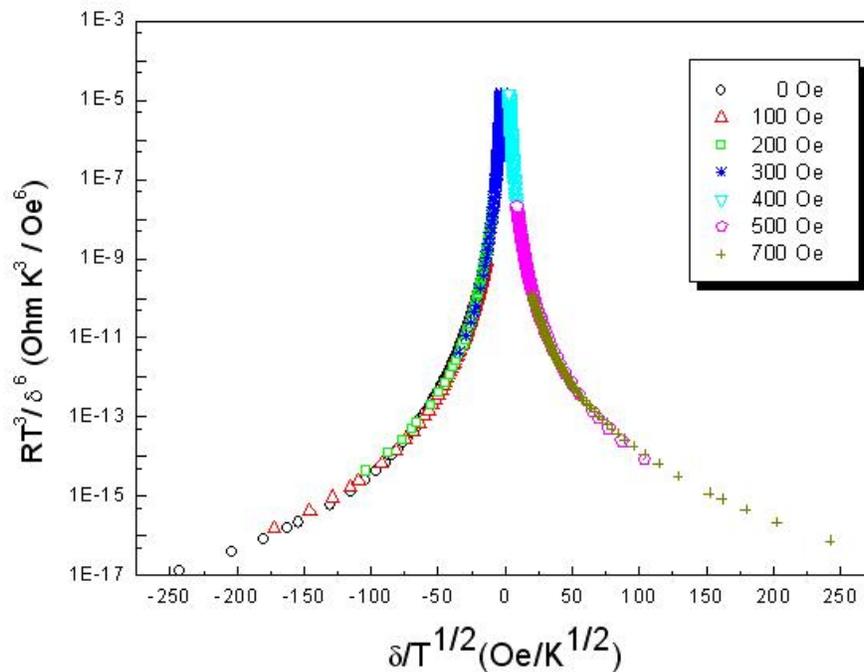


Figura 4.8: Análise de escala para a resistência da grafite segundo a teoria de Das and Doniach. Os expoentes utilizados neste ajuste são $z = 1$ e $\nu = 2$.

A boa descrição do sistema obtida pela aplicação da lei de escala de Das e Doniach fornece um indício da existência de correlações supercondutoras em grafite:

$$R \left[\frac{T^{1/z\nu}}{\delta} \right]^{\nu(z+2)} = f(\delta/T^{1/z\nu})$$

vista no capítulo 1. Vários expoentes foram testados e os que melhor descreveram os dados foram $z = 1$ e $\nu = 2$. A figura 4.8 mostra o comportamento de escala para os dados da figura 4.6.

Também foram preparadas amostras (ver tabela 4.1) para serem medidas segundo o método convencional de quatro pontas, como mostrado na figura 4.9, utilizando eletrodos supercondutores para aplicação de corrente nas extremidades, e com contatos de tinta de prata com epóxi para leitura da queda de voltagem na amostra. O campo aplicado é paralelo ao eixo c da grafite.

Imagens tomadas mediante a técnica de microscopia eletrônica nos permitem ver claramente os contatos elétricos e a superfície da amostra de grafite – figura 4.10. Vemos que não existe curto circuito. Isto garante que, de fato, a resistência medida é da grafite e não é devida a efeitos espúrios.

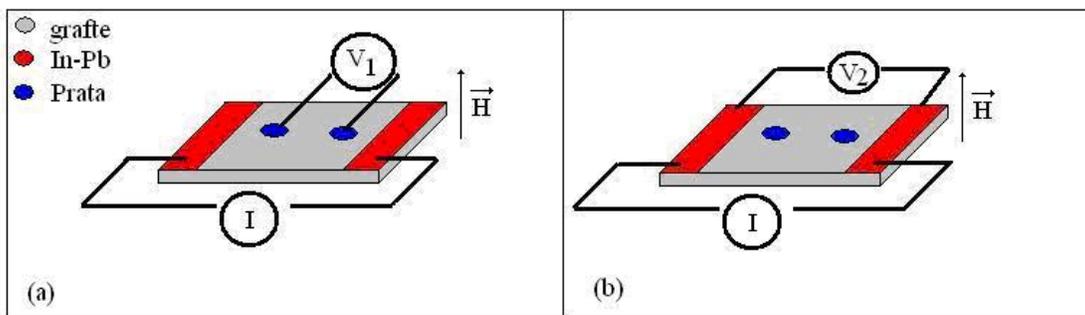
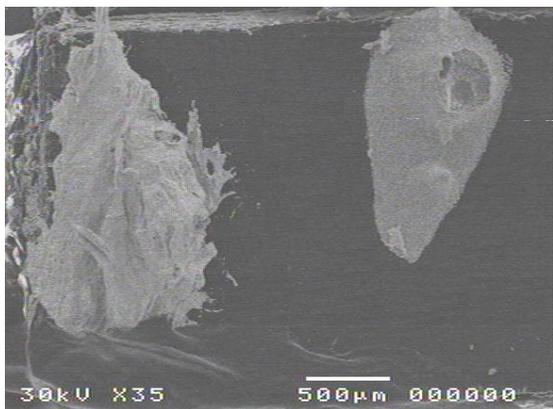
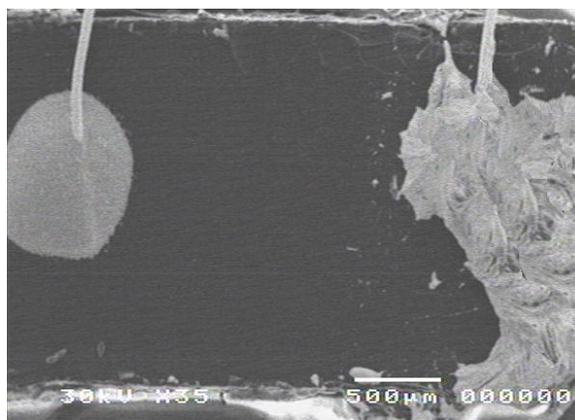


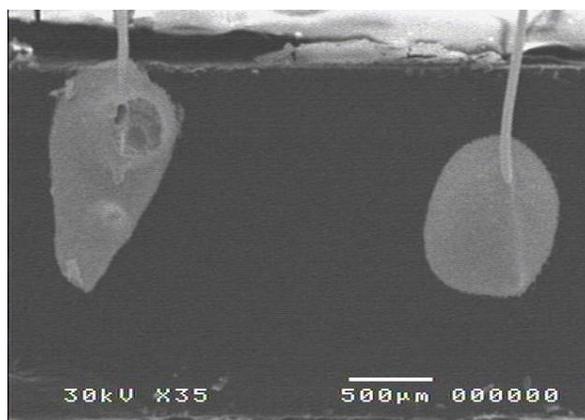
Figura 4.9: Esquema da configuração usada nas medidas de resistência contra temperatura. V_1 mede a tensão na amostra HOPG. V_2 mede a tensão no sistema In-Pb/HOPG. A corrente I se mantém constante. O campo magnético H é aplicado perpendicularmente ao plano da amostra. A resistência da grafite é R_1 , e a do sistema todo é R_2 .



a)Extremidade esquerda da amostra – contato de In (à esquerda) e contato de Ag (à direita)



b)Extremidade direita – contato de Ag (à esquerda) e contato de In (à direita)



c)Centro da amostra – contatos de prata

Figura 4.10: Fotografias obtidas mediante microscopia eletrônica. Notamos que a escala de distâncias envolvida é muito maior que o comprimento de coerência supercondutor.

4.4 Efeito de proximidade em grafite

Agora mostraremos os resultados quando a corrente I é aplicada por meio dos eletrodos supercondutores. Aqui, determinamos duas resistências no sistema simultaneamente. Chamamos de R_1 a resistência medida na grafite para quatro contatos, figura 4.9a, e R_2 a resistência medida para dois contatos, figura 4.9b. O campo magnético H é perpendicular ao plano basal. As figuras 4.11 e 4.12 mostram as curvas da resistência R_2 do sistema In-Pb/HOPG1 medida na configuração mostrada na figura 4.9b, em uma faixa de temperatura

de $2K < T < 20K$, e num intervalo de campo magnético de $0Oe \leq H \leq 1kOe$. Nesta figura observa-se uma queda de resistência em uma temperatura de $6.40 \pm 0.05K$. O valor da resistência R_2 , medida na configuração mostrada na figura 4.9b, é a soma da resistência da liga, do contato e da amostra da grafite. Quando a liga atinge o estado supercondutor, sua contribuição é zero.

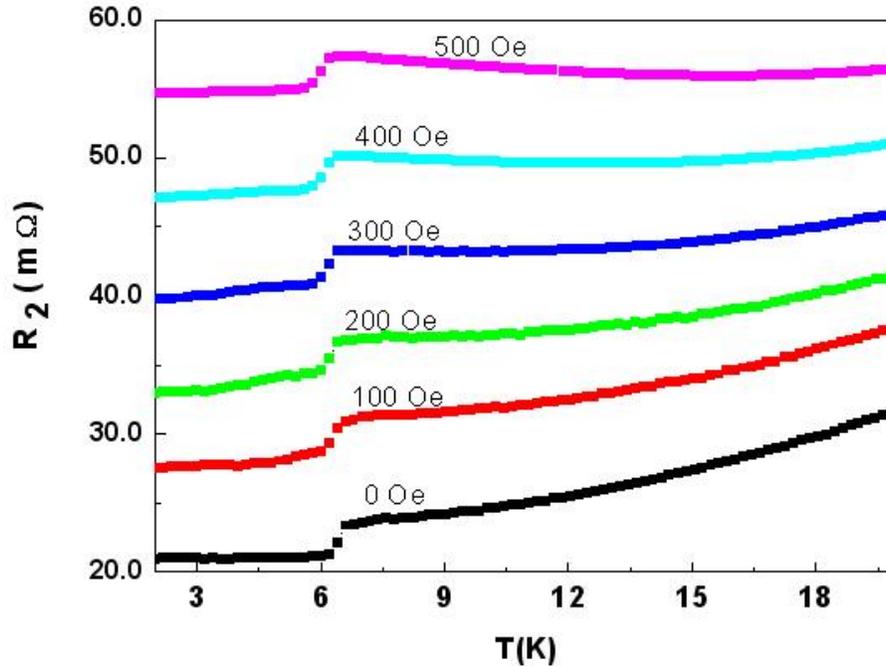


Figura 4.11: Resistência do sistema In-Pb/HOPG-1 contra temperatura para campos magnéticos $0Oe \leq H \leq 500Oe$ paralelos ao eixo-c, medida na geometria esquematizada na figura 4.9b. As quedas de resistência indicam a transição supercondutora da liga In-Pb.

Em baixos campos magnéticos ($H < 500Oe$) predomina a resistência de contato dos eletrodos supercondutores mas, à medida que o campo magnético aumenta, a resistência da grafite começa a contribuir de forma não desprezível para a resistência total. Notamos que, quando aplicado um campo de $5kOe$, a queda abrupta da resistência devida à liga supercondutora desaparece, mas começa a aparecer um estado metálico reentrante, o qual marca um outro regime já observado [3]. Este campo magnético deve ser então, próximo do campo crítico H_{C2} da liga In-Pb, para este sistema, como mostrado na figura 4.13.

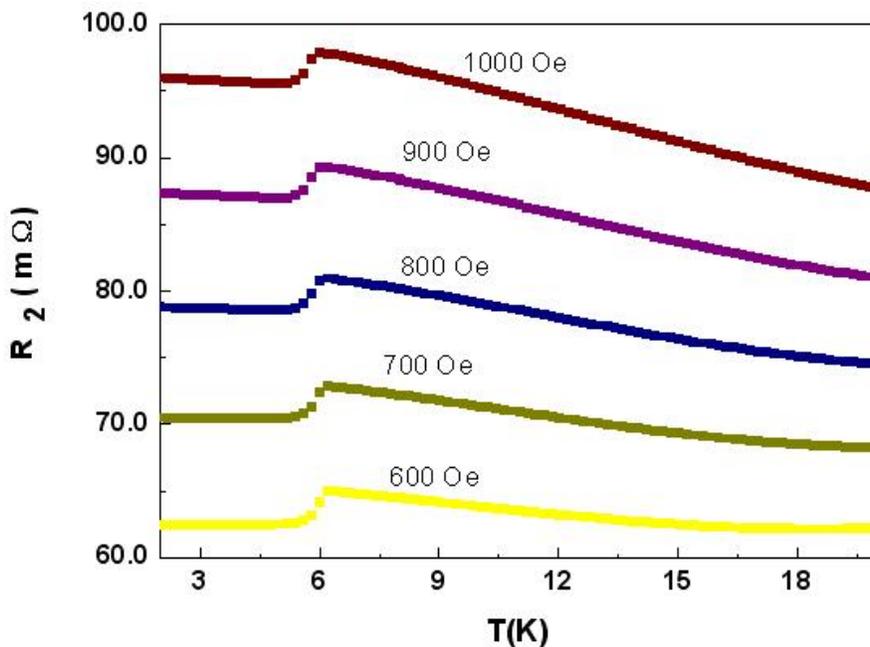


Figura 4.12: Resistência do sistema In-Pb/HOPG-1 contra temperatura para campos magnéticos $600Oe \leq H \leq 1000Oe$ paralelos ao eixo-c, medida na geometria da configuração 4.9b. As quedas de resistência indicam a transição supercondutora da liga In-Pb.

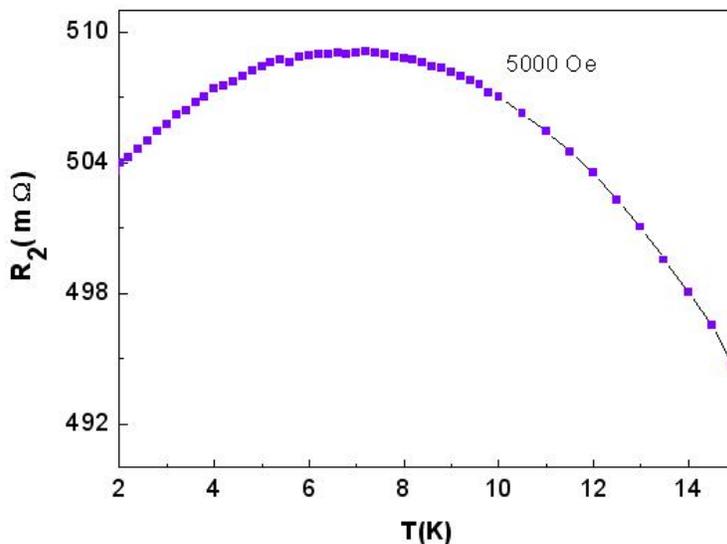


Figura 4.13: Ausência da queda abrupta de resistência no sistema HOPG1/InPb, medido segundo a configuração da geometria fig. 4.9b. A redução de resistência abaixo de 6.5K é devida ao reentrante isolante-metal, já observado na referência [3].

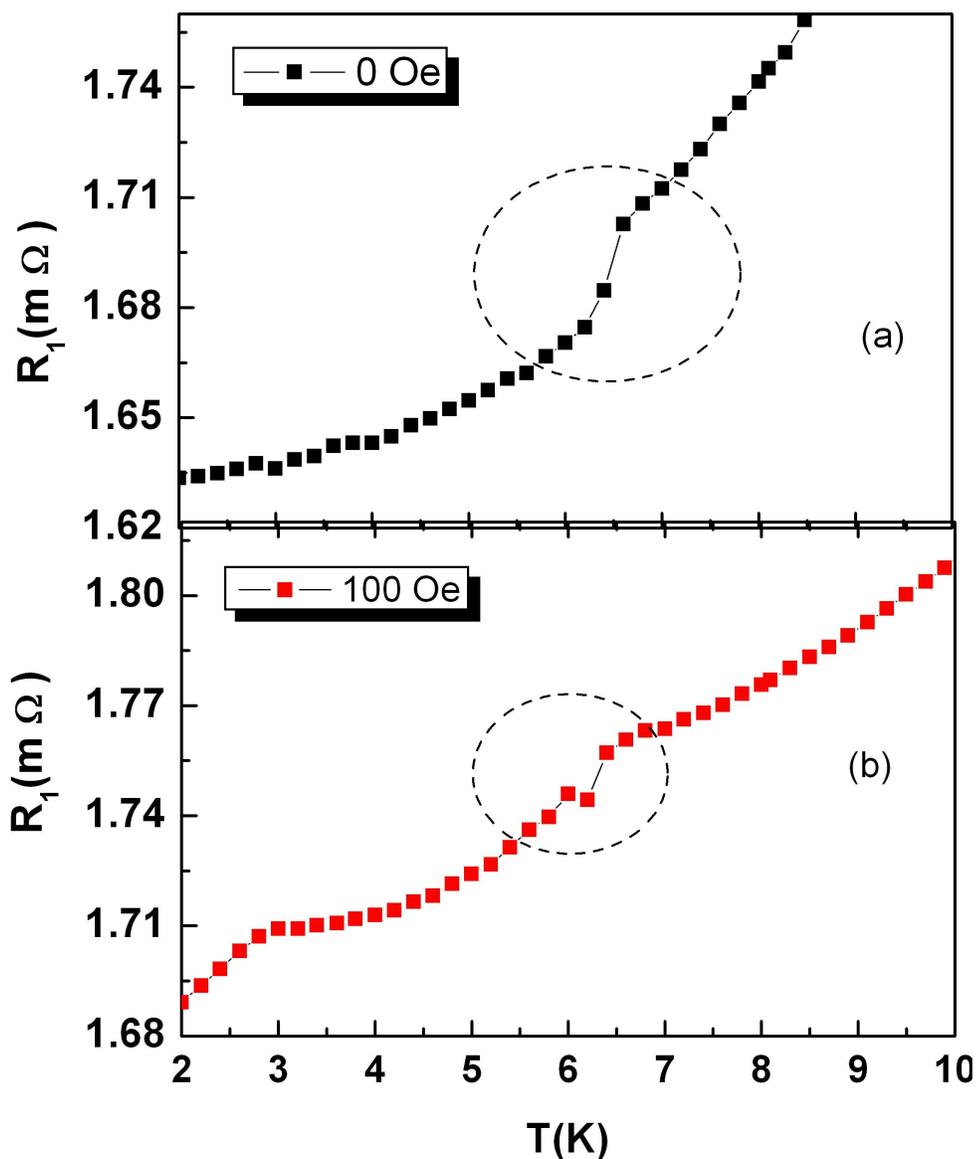


Figura 4.14: Resistência da amostra HOPG1 contra temperatura para 0 e 100 Oe aplicados, com H paralelo ao eixo-c da grafite, medida na configuração mostrada na figura 4.2a. Notamos, no painel (b), uma pequena anomalia em torno de 3 K, que deve estar relacionada a uma pequena porção de In segregada.

A seguir, mostramos nas figuras 4.14 e 4.15, o efeito dos contatos da liga supercondutora na amostra HOPG1, medindo a resistência R_1 (na configuração mostrada na figura 4.9a) em função da temperatura para vários campos magnéticos. Na figura 4.14b vemos uma pe-

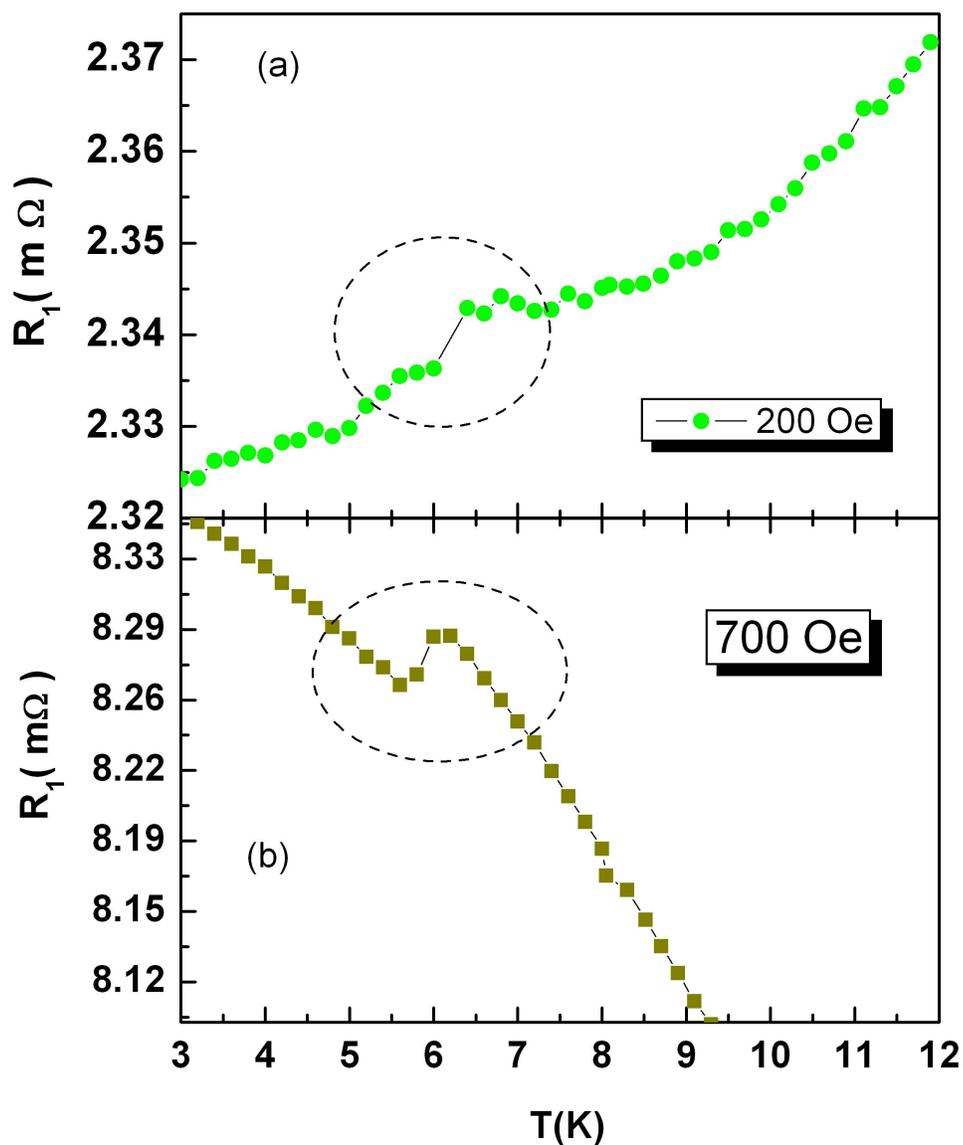


Figura 4.15: Resistência da amostra HOPG1 contra temperatura para 200 e 700 Oe aplicados paralelamente ao eixo-c da grafite, medida segundo a configuração mostrada na figura 4.2a. Desta figura e da figura 4.14 vemos que a transição é perceptível tanto nos regimes metálico (figuras 4.14 e 4.15a) quanto no regime isolante (4.15b).

quena anomalia em torno de 3 K, possivelmente relacionada a uma pequena porção segregada de In. Estas curvas apresentam uma queda de resistência na mesma temperatura em que acontece a queda de resistência no sistema In-Pb/HOPG-1 (figura 4.11 e 4.12). No regime metálico (figuras 4.14 e 4.15a) a anomalia observada é pequena para campos magnéticos

baixos ($0\text{Oe} < H < 200\text{Oe}$) mas, à medida que aumenta o campo magnético (700Oe) e a amostra passa para o regime isolante (figura 4.15b), a anomalia se torna mais evidente, mas a variação relativa de resistência na transição, $\Delta R/R$, diminui. Na figura 4.16 vemos que a transição é perceptível, também em 1.5 kOe .

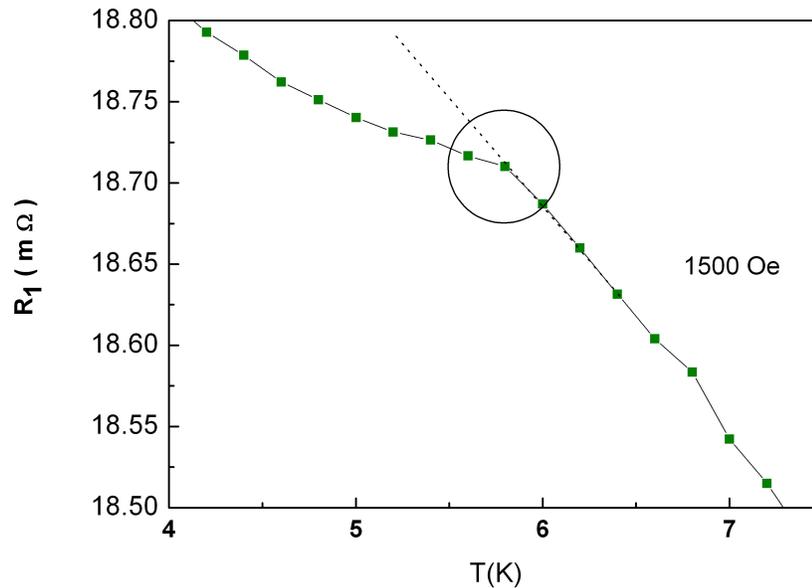


Figura 4.16: Resistência da amostra HOPG1 contra temperatura para campo magnético aplicado de $H=1.5\text{ kOe}$ paralelamente ao eixo-c medida na geometria da configuração 4.9a, mostrando que, mesmo em 1.5 kOe , ainda há transição, mostrada na figura pelo desvio em relação à linha pontilhada.

Uma segunda amostra (denotada HOPG2) apresentou comportamento semelhante. Esta amostra apresenta uma espessura menor do que a amostra HOPG1 (vide tabela 4.1). A medida de R_1 , feita segundo a configuração esquematizada na figura 4.9a, é apresentada nas figuras 4.17 e 4.18. Similarmente ao resultado mostrado nas figuras 4.14 e 4.15, observamos uma queda da resistência, mas desta vez de forma ainda mais clara. Isto pode estar relacionado à redução da espessura, que aumenta a resistência da amostra e torna o efeito mais nítido.

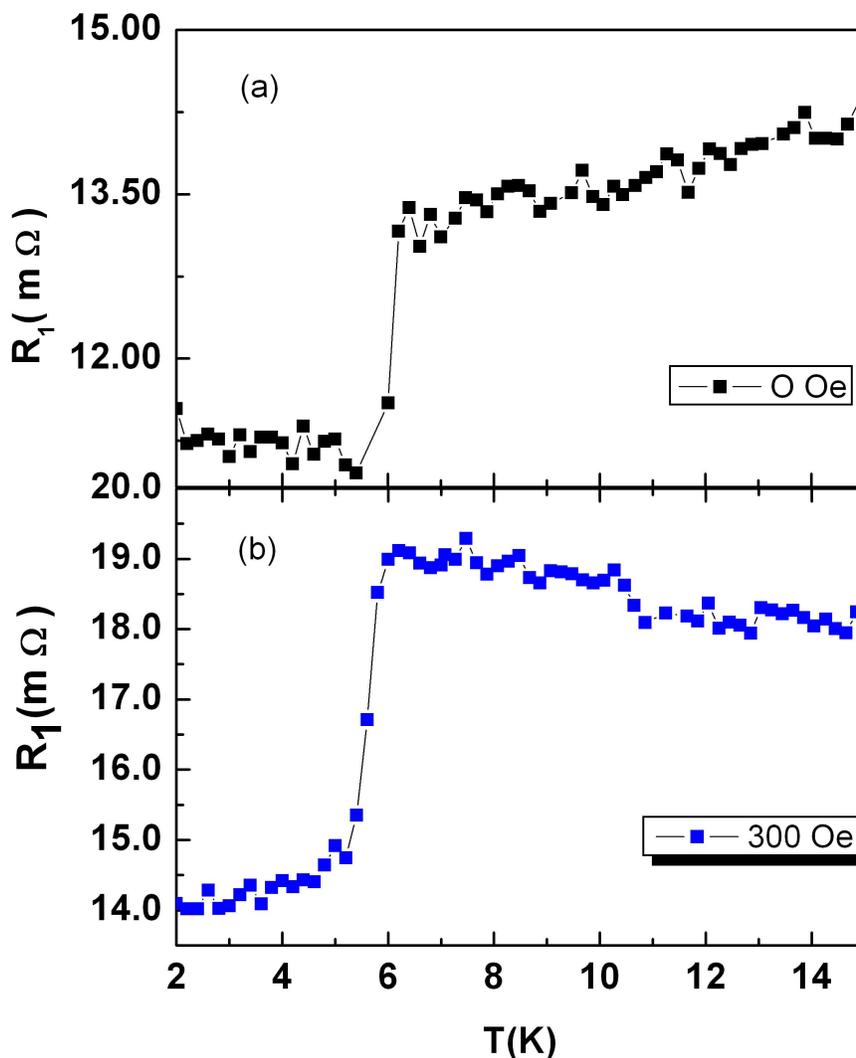


Figura 4.17: Resistência da amostra HOPG2 contra temperatura para $H=0$ e $H=300$ Oe aplicados paralelamente ao eixo-c, medida na configuração mostrada na figura 4.9a.

A figura 4.19 mostra a resistência da amostra HOPG3 contra a temperatura para 100 Oe. Esta amostra foi contatada somente com índio para os eletrodos supercondutores. Vemos um efeito similar ao mostrado anteriormente, mas, desta vez, a queda de resistência acontece em $2.80 \pm 0.05 K$, abaixo da temperatura de transição do índio volumétrico, que é de $3.4 K$.

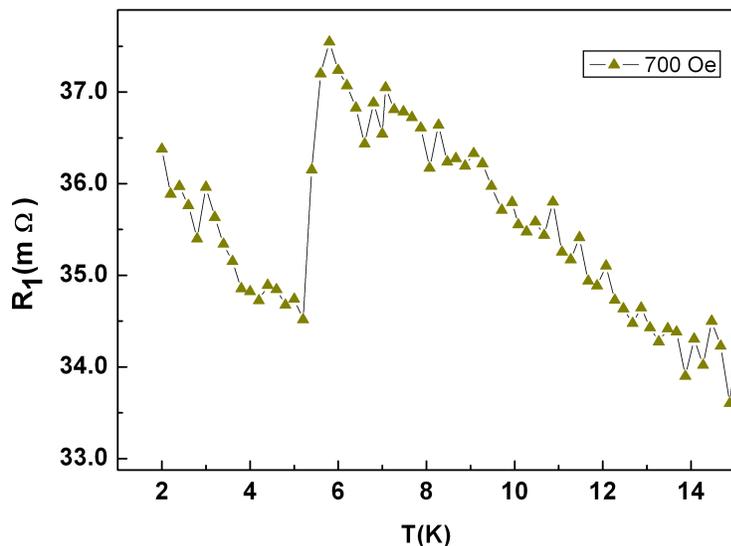


Figura 4.18: Resistência da amostra HOPG2 contra temperatura para $H=700$ Oe aplicado paralelamente ao eixo-c, medida na configuração mostrada na figura 4.9a.

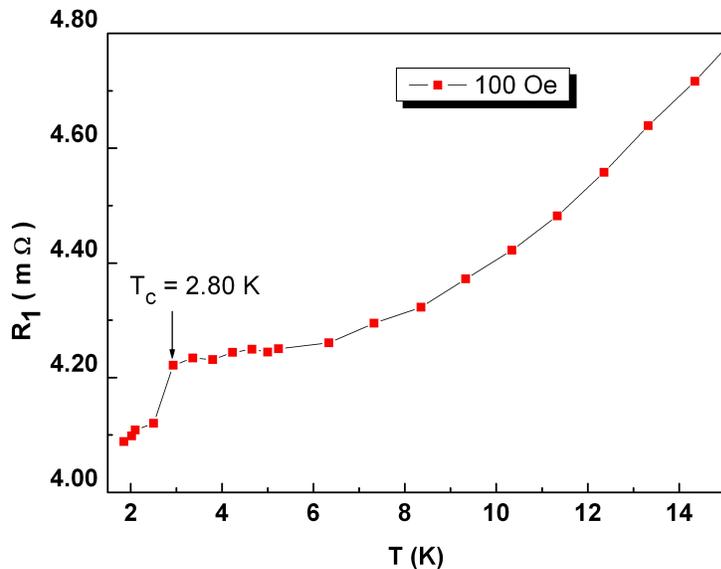


Figura 4.19: Resistência da amostra HOPG3 contra temperatura medida na geometria da configuração 4.9a com campo magnético aplicado de 100 Oe paralelo ao eixo-c da grafite. Os eletrodos supercondutores são somente de índio.

Para comparar os resultados anteriores para grafite com o resultado para metais convencionais foi feita uma medida de resistência contra temperatura em platina. O resultado encontra-se na figura 4.20. No painel superior temos a resistência da platina em baixas temperaturas. No painel inferior observamos a resistência do sistema platina/InPb medida na configuração mostrada na figura 4.9b. Notamos que a liga entra no estado supercondutor a $6.40 \pm 0.05K$ enquanto que nenhuma queda de resistência é observada na resistência da platina medida na configuração da figura 4.9a. Não se trata de um problema com a precisão do equipamento, dado que, como veremos mais adiante, para uma amostra de bismuto, o sinal é da mesma ordem de grandeza e a queda de resistência é claramente perceptível.

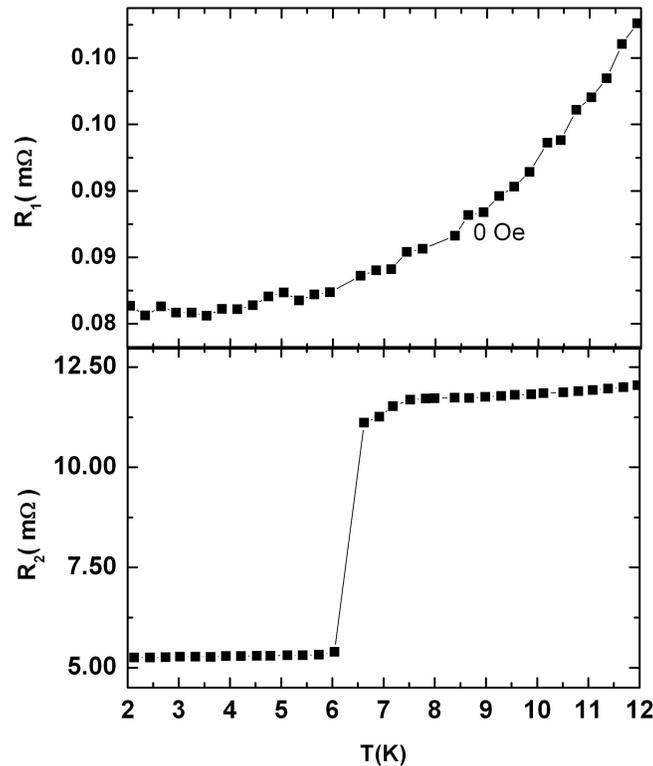


Figura 4.20: No painel superior mostramos a resistência de um fio de platina contra temperatura sem campo magnético medida na configuração mostrada na figura 4.9a. No painel inferior, a mesma medida, segundo a configuração mostrada na figura 4.9b.

Os resultados mostrados até agora, quando comparados com os resultados da figura 4.20, sugerem que a grafite HOPG deve estar fornecendo algum mecanismo que mantenha o efeito de proximidade em uma longa escala, embora esta resistência R_1 não se anule. Por outro lado uma transição metal-isolante (MIT) na grafite induzida por campo magnético pode ser compreendida como uma transição metal de Bose-isolante, devido ao bom ajuste com a teoria de escala proposta por Das and Doniach [4]. Esta análise sugere a existência de um estado não supercondutor de pares de Cooper no limite de temperatura zero. Mais recentemente foi prevista, teoricamente, a ocorrência do estado metálico de Bose em grafite [5]. Isso suporta a presença de pares de Cooper em grafite, mesmo que sem coerência em fase, condição necessária para a ocorrência de efeito de proximidade gigante, conforme previsto teoricamente [6].

A questão agora é como surgem estas correlações supercondutoras em grafite? Trabalhos recentes propõem que defeitos topológicos tais como micro-fraturas, discordâncias, vacâncias e efeitos de borda podem contribuir para a observação de respostas magnéticas na grafite [7]. Mas o trabalho de Annica M. Black-Shaffer e Sebastian Doniach [5] sugere que sejam levados em conta que todos estes defeitos topológicos podem atuar como um mecanismo de auto-dopagem, o que pode acarretar uma transferência de carga dos defeitos ao material em bloco ou vice versa. Estes defeitos devem induzir uma dopagem tanto do tipo p quanto do tipo n em certas áreas da superfície da grafite, suficientemente grande para produzir condensação de pares de Cooper a uma temperatura finita.

Vários trabalhos experimentais mostram que a grafite, sob certas condições, pode atingir um estado supercondutor. Mesmo que o mecanismo de pareamento não esteja desvendado, sabe-se que a densidade de portadores é crucial para obter este estado. Por exemplo, trabalhos experimentais em grafite intercalado com cálcio mostram que é possível ter supercondutividade até 11.5 K [8]. A ocorrência da supercondutividade é devida à transferência de carga que

o elemento intercalante produz nos planos da grafite, da mesma maneira que nos compósitos de grafite com enxofre [9]. Além disso, há vários resultados que suportam a presença de pares de Cooper em grafite, como o trabalho de Barzola-Quiquia e Esquinazi [10].

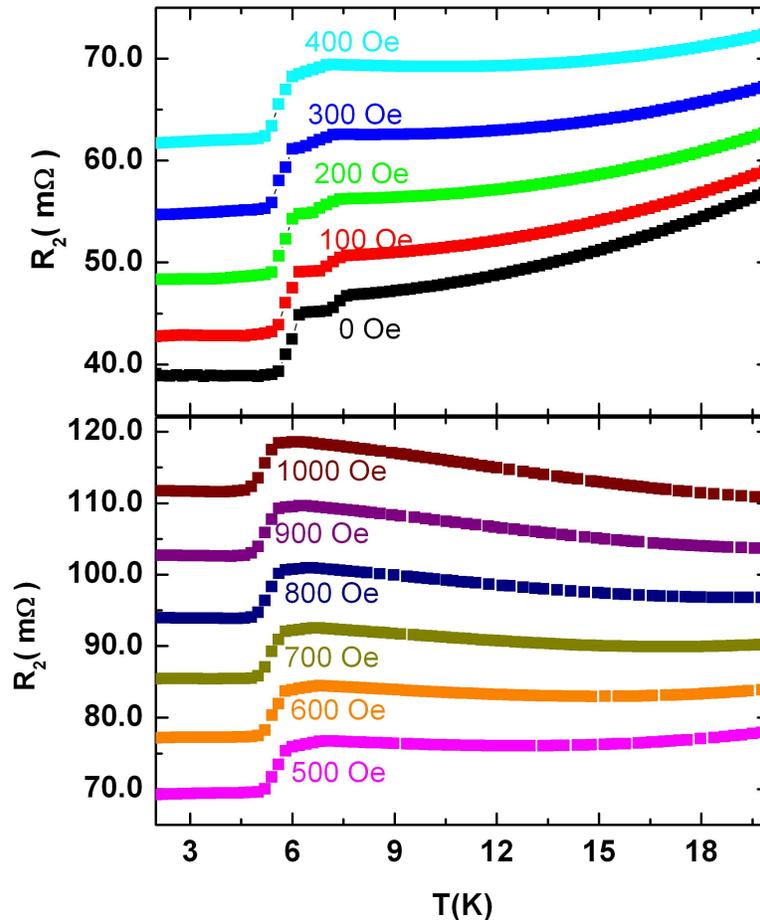


Figura 4.21: Resistência da amostra HOPG4/InPb (segundo a geometria mostrada na figura 4.9b) contra temperatura para vários campos magnéticos aplicados paralelos ao eixo-c da grafite. A queda de resistência em torno de 6K é devida a liga supercondutora e a pequena transição em torno de 7.2K, vista no painel superior, se deve, provavelmente, a uma porção de chumbo segregada.

A seguir vamos apresentar os resultados para a amostra HOPG-4. Esta amostra recebeu um tratamento térmico de 200 °C durante 10 minutos, com a finalidade de promover uma melhor secagem dos contatos. A figura 4.21 exhibe os resultados da resistência R_2 para a

medida segundo a configuração esquematizada na figura 4.9a. Notamos que em vez de uma queda na resistência do HOPG4 existe um aumento dela. Neste caso pode estar acontecendo um fenômeno semelhante ao observado em uma rede de junções Josephson ou em filmes granulares. Neste tipo de material, a densidade de quase-partículas está diminuindo devido ao surgimento de pares de Cooper dentro de grãos supercondutores muito pequenos, de forma a não haver acoplamento entre eles. A resistência medida da amostra será devida, exatamente, aos elétrons da matriz e, como a densidade destes está diminuindo, a resistência aumenta, em vez de diminuir, como observado na referência [11] e mostrado na figura 4.23.

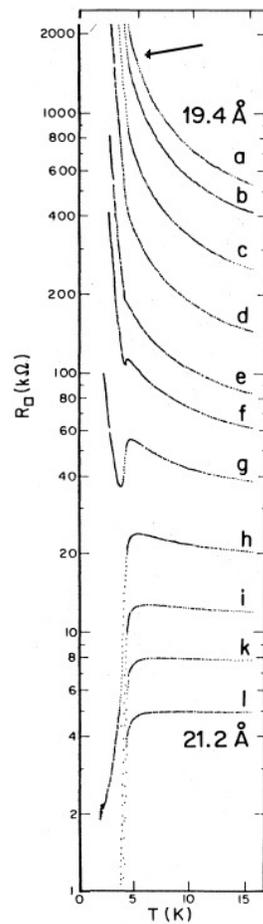


Figura 4.23: Resistência em função da temperatura para dois conjuntos de filmes de estanho. O aumento típico da espessura é de 0.1Å . A seta mostra a temperatura em que ocorre aumento da resistência devido a pares de Cooper localizados, como discutido no texto (ref.[11])

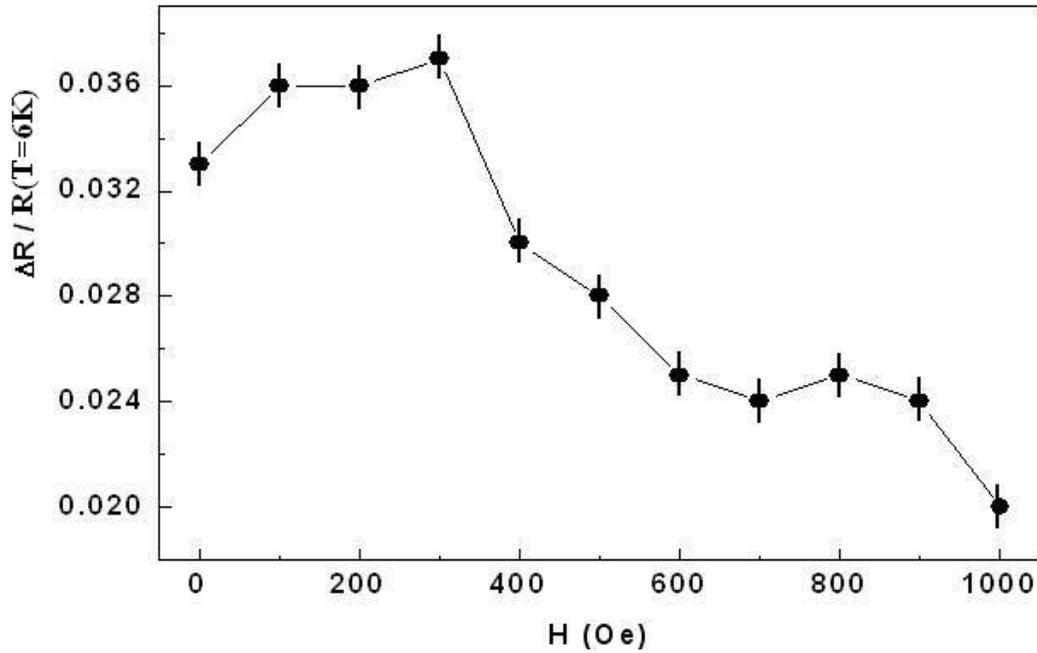


Figura 4.24: Variação da resistência relativa na variação da resistência \times campo magnético aplicado para a amostra HOPG4.

Uma análise a partir das curvas da figura 4.22 nos sugere que as variações de resistência devido ao efeito dos eletrodos supercondutores estão ligadas à transição metal isolante da grafite. Na figura 4.24 estabelecemos a relação entre a variação de resistência relativa nas quedas de resistência e a resistência mesma na transição. Notamos uma variação da inclinação em torno de 300 Oe, o qual é um valor próximo ao campo da transição metal (350 Oe).

4.5 Efeito da resistência dos contatos

Mostramos, na figura 4.25a, $R(T)$ para $H=0$. Vemos que, mesmo para este campo, a resistência dos contatos é maior que o valor medido para as outras amostras. Na figura 4.25b vemos os mesmos dados para $H=0$, $H=300$ Oe, $H=500$ Oe e $H=1$ kOe, normalizados em relação ao valor medido em $T=15$ K, a fim de facilitar a visualização.

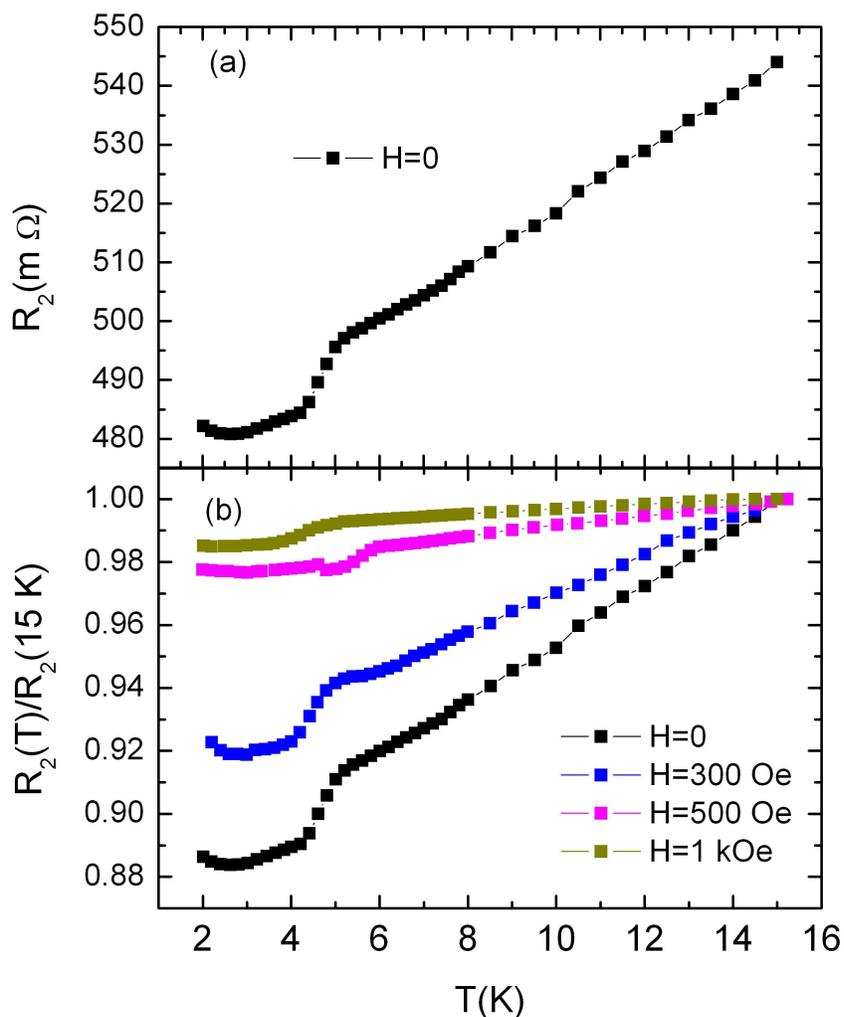


Figura 4.25: Resistência em função da temperatura, medida para o sistema HOPG5/InPb, para $H=0$ (painel a) e para $H=0$, $H=300$ Oe, $H=500$ Oe e $H=1$ kOe (painel b) paralelo ao eixo c . Vemos que, mesmo em $H=0$, a resistência já é maior que o valor medido para as demais amostras.

Na figura 4.26 mostramos os dados de R_1 , conforme o esquema mostrado na figura 4.9 para campos de até 500 Oe, no painel (a) e acima de 700 Oe, no painel (b).

A simples observação dos dados das figuras 4.26 mostra que não há sinal de supercondutividade induzida nesta amostra. Possivelmente, isso se deve ao fato de que a resistência dos contatos supercondutores é maior que a dos respectivos contatos para as outras quatro amostras. Dessa maneira, concluímos que o sistema é fortemente dependente da qualidade

dos contatos, havendo a necessidade de que essa resistência seja suficientemente baixa de modo a induzir supercondutividade. Em outras palavras, quanto melhores os contatos supercondutores, mais claro será o efeito (ver tabela 4.3)

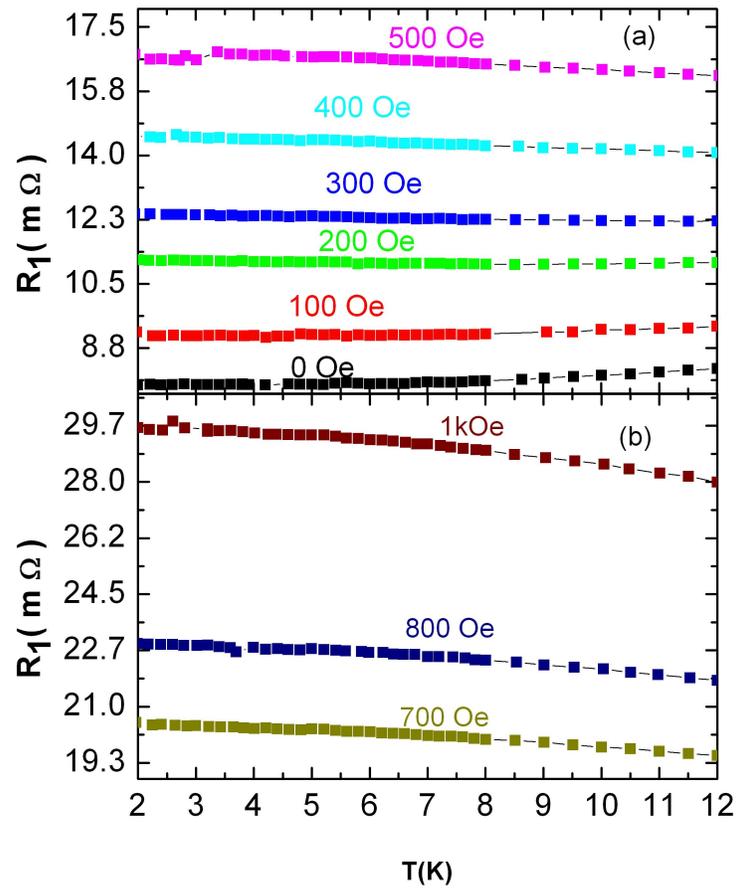


Figura 4.26: Resistência R_1 em função da temperatura, medida para a amostra HOPG5, com campos de até 500 Oe (painel a) e acima de 700 Oe (painel b), paralelo ao eixo c .

amostra	ρ HOPG em 2K	Resistência de contatos supercondutores em 2K	Efeito de proximidade?
HOPG1	$3.8\mu\Omega\cdot\text{m}$	20.9 m Ω	sim
HOPG2	$1.2\mu\Omega\cdot\text{m}$	8.7 Ω	sim
HOPG3	$1.0\mu\Omega\cdot\text{m}$	6.7 Ω	sim
HOPG4	$0.9\mu\Omega\cdot\text{m}$	39 Ω	sim
HOPG5	$0.9\mu\Omega\cdot\text{m}$	482 Ω	não
platina	33n $\cdot\Omega\text{m}$	5.2 Ω	não

Tabela 4.3: Resistividade das amostras e resistência de contato em 2K.

4.6 Efeito de proximidade gigante em bismuto

De maneira semelhante, estudamos a possibilidade de se apresentar o efeito de proximidade gigante em bismuto policristalino, com grandes cristalitos (ou seja, um sistema quase monocristalino).

Utilizando este material fabricamos duas amostras denominadas Bi1 e Bi2. Colocamos dois contatos supercondutores mediante os quais introduzimos a corrente e dois contatos de prata pelos quais medimos a tensão na amostra de bismuto. A disposição exata dos contatos nas amostras de bismuto Bi1 e Bi2 estão esquematizadas nas figuras 4.27 a) e b) respectivamente. Na tabela 4.4 mostramos a resistividade da amostra a 2 K e campo zero, bem como sua resistência de contatos. Lembremos que R_2 é a resistência medida no sistema In-Pb/bismuto e R_1 é a resistência do bismuto medida segundo o método de 4 pontas.

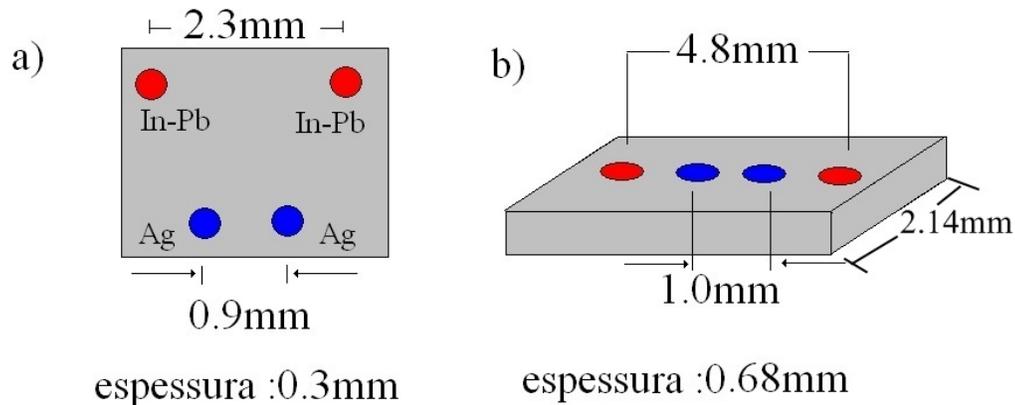


Figura 4.27: Esquema da disposição de contatos a) na amostra Bi1 e b) na amostra Bi2.

Amostra	Resistividade a 2K e campo zero	Resistência de contatos a 300K e campo zero - contatos de corrente	Resistência de contatos a 300K e campo zero - contatos de voltagem
Bi1	10.8 $\mu\text{m.cm}$	1 Ω	1 Ω
Bi2	160 $\mu\text{m.cm}$	0.5 Ω	0.5 Ω

Tabela 4.4: Características das amostras de Bi estudadas.

Na amostra Bi1 os contatos foram dispostos segundo uma configuração diferente da que usamos até agora para HOPG e para a amostra Bi2, a saber, uma variação do método de van der Pauw [12].

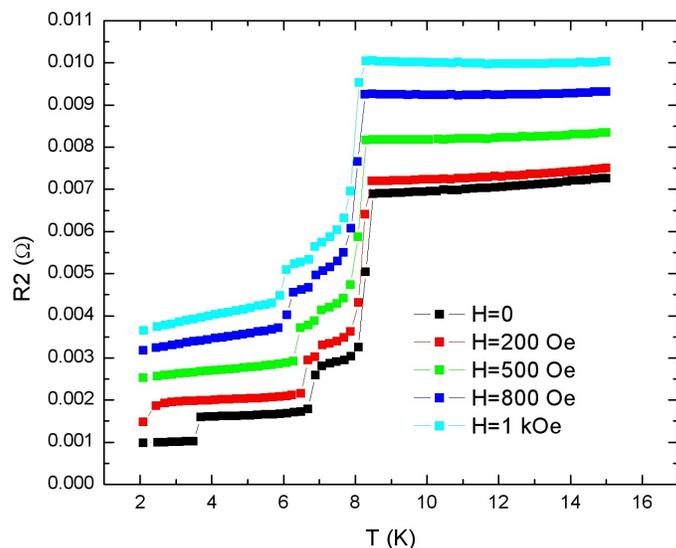


Figura 4.28: Resistência R_2 em função da temperatura, medida para a amostra Bi1, com campos de até 1 kOe, paralelo ao eixo c .

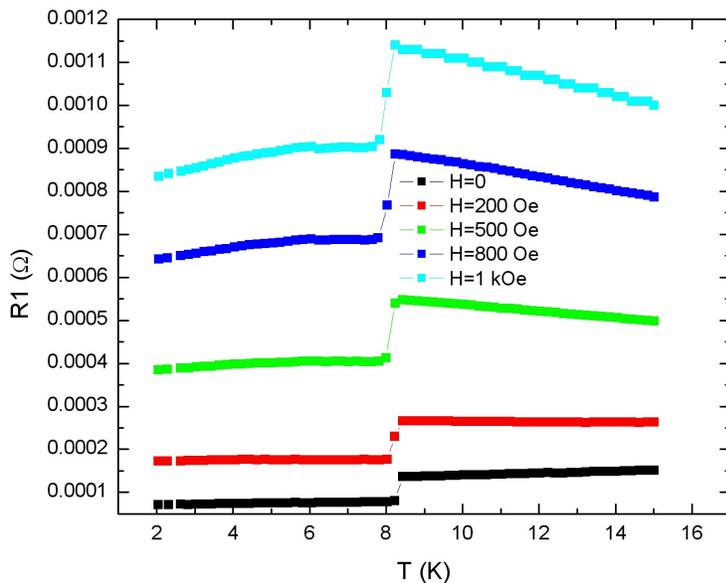


Figura 4.29: Resistência R_1 em função da temperatura, medida para a amostra Bi1, com campos de até 1 kOe, paralelo ao eixo c .

Observemos as figuras 4.28 e 4.29 correspondentes à amostra Bi1. Notamos que a resistência R_2 tem duas quedas de resistência, as quais atribuímos a diferentes fases na liga supercondutora. Na Resistência R_1 observamos uma queda de resistência na mesma temperatura que R_2 apresenta a primeira queda. Estes resultados fornecem uma evidência de que o efeito independe da geometria utilizada.

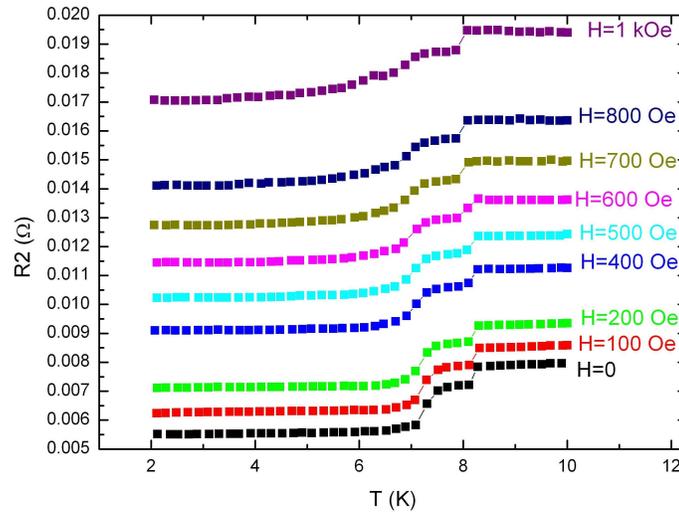


Figura 4.30: Resistência R_2 em função da temperatura, medida para a amostra Bi2, com campos de até 1 kOe, paralelo ao eixo c.

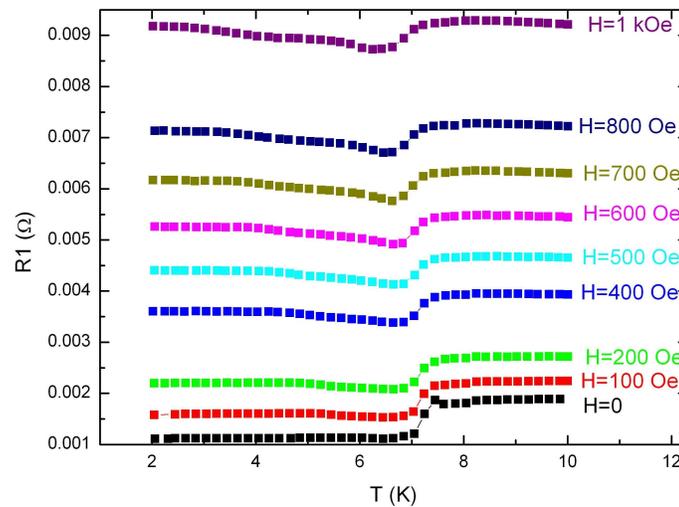


Figura 4.31: Resistência R_1 em função da temperatura, medida para a amostra Bi2, com campos de até 1 kOe, paralelo ao eixo c.

Por outro lado, para a amostra Bi2, a resistência de contatos, que era de 0.5Ω passou, depois de um certo tempo, para 0.6Ω e 0.8Ω , respectivamente. Em consequência disso, o efeito de proximidade foi suprimido. Isso corrobora a enorme dependência do sistema com relação à qualidade dos contatos. Veja figuras 4.30 e 4.31 para a amostra de Bi2.

As figuras apresentam uma queda de resistência entorno de 8.3K , a qual é maior do que a temperatura crítica do chumbo puro. Este aumento de temperatura crítica pode ser devido a um aumento do T_c da liga devida ao contato com o Bismuto.

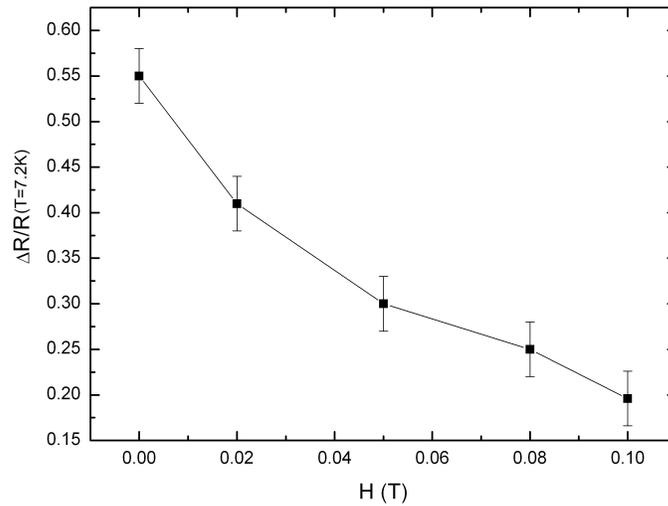


Figura 4.32: Variação relativa da resistência da amostra Bi1 $\Delta R/R$ em função do campo magnético, mostrando a queda monotônica dessa quantidade.

Foram também obtidas as curvas da variação relativa da resistência em função do campo magnético normalizadas à resistência em $R(T=7.2\text{K})$, mostradas nas figuras 4.32 e 4.33. Vemos que aqui não há o pico observado na grafite próximo ao campo em que ocorre transição metal-isolante(veja figura 4.24), apenas há uma queda monotônica dessa quantidade. Esta diferença pode ser devida a que o ponto T_{min} em bismuto, que indica a temperatura onde devem aparecer as correlações supercondutoras, é diferente do T_{min} na grafite.

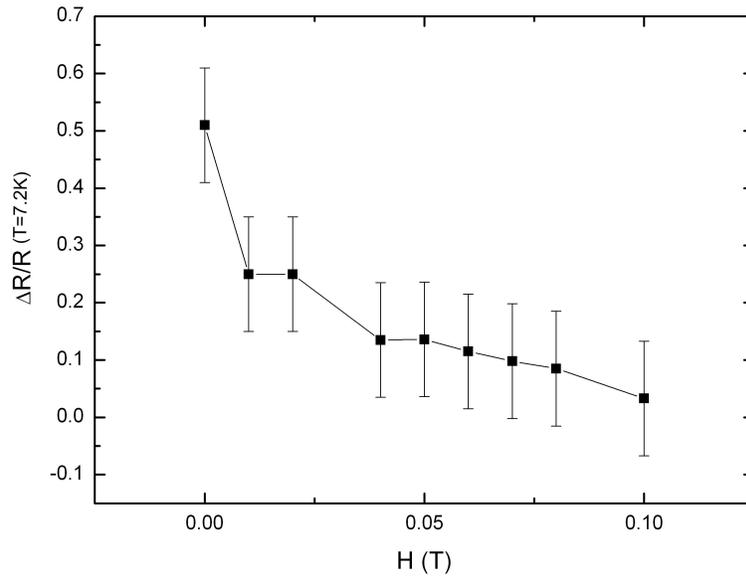


Figura 4.33: Variação relativa da resistência da amostra Bi2 $\Delta R/R$ em função do campo magnético, mostrando a queda monotônica dessa quantidade.

Finalmente, conforme discutido no capítulo 1, Annica M. Black-Schaffer e Sebastian Doniach [13] propuseram um modelo de corrente Josephson em junções Josephson supercondutor-normal-supercondutor em grafeno balístico, e mostraram que é possível ter um comprimento de coerência divergente, o qual indicaria que o grafeno encontrar-se-ia próximo a uma instabilidade supercondutora. Entretanto, os resultados apresentados mostram uma queda de resistência, também em bismuto, material para o qual o modelo citado não se aplica diretamente. Sendo assim, parece realmente mais provável um efeito de proximidade gigante, como previsto pelo modelo de [6], no qual declara-se que as correlações supercondutoras encontram-se entre as fronteiras e defeitos dos cristais.

Referências Bibliográficas

- [1] Charles P. Poole. *Superconductivity*, Academic Press:san Diego, 1995.
- [2] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*, McGraw-Hill. Inc, 1996.
- [3] Y. Kopelevich, J. C. Medina Pantoja, R. R. da Silva, and S. Moehlecke. *Phys. Rev. B*, 73:165128, 2006.
- [4] D. Das and S. Doniach. *Physical Review B*, 60:1261, 1999.
- [5] Annica M. Black-Schaffer and Sebastian Doniach. *Physical Review B*, 75:134512, 2007.
- [6] Dominic Marchand, Lucian Covaci, Mona Berciu, and Marcel Franz. *Philips Research Letters*, 101:097004, 2008.
- [7] M. P. López-Sancho, M. A. W. Vozmediano, and F. Guinea. *Eur. phys. J. Special Topics*, 148:73, 2007.
- [8] N. Emery, C. Hérold, J.F. Marêché, P. Lagrange, C. Bellouard, G. Lamura, E. Di Genaro, and A. Andreone. *Solid estate science*, 10:466, 2008.
- [9] R. R. da Silva, J. H. S. Torres, and Y. Kopelevich. *Phys. Rev. Lett.*, 87:147001, 2001.
- [10] J. Barzola-Quiquia and P. Esquinazi. *ArXiv:0903.3303*.
- [11] B. G. Orr, H. M. Jaeger, and A. M. Goldman. *Phys. Rev. B*, 11:1985, 32.
- [12] L. J. van der Pauw. *Philips Research Reports*, 13(1):1, 1958.
- [13] Annica M. Black-Schaffer and Sebastian Doniach. *Physical Review B*, 78:024504, 2008.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

As propriedades de magnetotransporte das amostras de grafite HOPG foram estudadas utilizando eletrodos supercondutores para aplicação de corrente. Observamos uma queda de resistência na grafite para a mesma temperatura em que os eletrodos supercondutores atingem o estado supercondutor. Este fenômeno pode ser interpretado como um efeito de proximidade gigante, uma vez que a distância entre os nossos eletrodos é da ordem de milímetros, ao passo que o comprimento coerência supercondutor na liga é da ordem de algumas dezenas de nanômetros, não sendo possível, portanto, descrever o fenômeno pela teoria proposta para o efeito de proximidade convencional, que deveria ocorrer, somente, numa escala da ordem do comprimento de coerência. Esse efeito de proximidade gigante pode ser compreendido segundo a teoria de D. Marchand et al. [1], que prediz que um material que possua pares de Cooper, ainda que sem coerência em fase, poderia atingir um estado supercondutor ao se estabelecer o contato com os eletrodos supercondutores, o que favoreceria a coerência em fase. Sendo assim, esperar-se-ia que esse efeito ocorresse, somente, em materiais com correlações supercondutoras. Uma vez que há diversas evidências de pares de Cooper em grafite, como, por exemplo, [2–4], nota-se que a grafite é um material forte candidato para tal, o que suporta a nossa conclusão de efeito de proximidade gigante. Foram feitos experimentos a fim

de verificar a possibilidade de observação de alguma propriedade semelhante em outros tipos de materiais não supercondutores, como platina, e nada foi observado.

Nossas observações, entretanto, poderiam estar relacionadas a outro tipo de fenômeno, como a divergência do comprimento de coerência [5], proposto segundo um modelo de corrente Josephson supercondutor-normal-supercondutor em grafeno balístico, e mostraram que é possível se ter um comprimento de coerência divergente, o qual indicaria que o grafeno encontrar-se-ia próximo a uma instabilidade supercondutora. Entretanto, os resultados apresentados mostram que se observa queda de resistência, também, em bismuto, material que também foi estudado, segundo o mesmo método empregado para a grafite, e para o qual o modelo citado não se aplica. Sendo assim, parece, realmente, mais provável um efeito de proximidade gigante, como previsto pelo modelo da referência [1].

5.1 Perspectivas

Para a continuidade do trabalho prepararemos outras amostras, com outros materiais, para verificar a presença desse efeito em outros sistemas semelhantes à grafite. Este trabalho já está em andamento em bismuto.

Os principais resultados apresentados neste trabalho estão sendo preparados para publicação.

Referências Bibliográficas

- [1] Dominic Marchand, Lucian Covaci, Mona Berciu, and Marcel Franz. *Philips Research Letters*, 101:097004, 2008.

- [2] Yakov Kopelevich, P. Esquinazi, J. H S. Torres, and S. Moehlecke. *J. of Low temperature Physics*, 199:691, 2000.
- [3] P. Esquinazi, N. Garcia, J. Barzola-Quiquia, P.Rödiger, J.-L. Yao, and M. Ziese. *Phys. Rev. B*, 78:134516, 2008.
- [4] J. Barzola-Quiquia and P. Esquinazi. *ArXiv:0903.3303*.
- [5] Annica M. Black-Schaffer and Sebastian Doniach. *Physical Review B*, 78:024504, 2008.