

Dissertação de Mestrado

# Estudo da Influência de Inomogeneidades nas Propriedades de Materiais Supercondutores

Área: Física da Matéria Condensada

Bolsista: Luís Augusto Gomes Báring

Orientador: Prof. Dr. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch

Laboratório de Materiais e Dispositivos (LMD) - Departamento de Física Aplicada (DFA)

Instituto de Física "Gleb Wataghin" (IFGW) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

*Esta versão é a redação final da tese  
de mestrado defendida pelo aluno  
Luís Augusto Gomes Báring e aprovada  
pela Comissão Julgadora.*

*Campinas, 10 de outubro de 2008*

Campinas, 2008

*Prof. Iakov V. Kopelevitch*



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

B239e      Báring, Luís Augusto Gomes  
              Estudo da influência de inhomogeneidades nas propriedades  
de materiais supercondutores / Luís Augusto Gomes Báring. –  
Campinas, SP : [s.n.], 2008.

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

1. Bismuto. 2. Supercondutividade granular. 3. Transições  
metal-isolante-metal. I. Kopelevitch, Iakov Veniaminovitch.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb  
Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Studies of inhomogeneity effects on properties of superconducting materials
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Bismuth
  2. Granular superconductivity
  3. Metal-insulator-metal transitions
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**  
Prof. Iakov Veniaminovitch Kopelevitch  
Prof. Renato de Figueiredo Jardim  
Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso
- **Data da Defesa:** 14/04/2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **LUIS AUGUSTO GOMES BARING – RA 057573** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 14 / 04 / 2007.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

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

---

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim  
IF/USP

---

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso  
DEQ/IFGW/UNICAMP

## Epígrafe

*“Os que sabem pouco convencem-se facilmente de que a ciência pode substituir a religião. Mas os que sabem muito (estou a pensar agora em Einstein ou Max Planck...) vêem que, quanto mais avançam, mais se aproximam de concepções que correspondem à religião.”*

*Jean Guilton, filósofo francês (1901-1999)*

## Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, ao Pai Celestial, que me deu a vida e possibilitou a realização deste trabalho.

Um “muito obrigado” especial, com todo o meu amor, aos meus pais, Maria de Fátima e Luís Gonzaga (agradeço a Deus por ter pais como eles) pelo apoio e amor incondicionais em todos os momentos de minha vida.

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

Agradeço, também, à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lygia Christina de Moura Walmsley, minha orientadora na Iniciação Científica, na UNESP, em Rio Claro, por me auxiliar nos primeiros passos da minha vida científica e pelo exemplo de justiça.

Ao Prof. Dr. Edson José Vasques, também da UNESP, pela amizade e exemplo de correção.

À equipe do Laboratório de Materiais e Dispositivos, do IFGW - UNICAMP, os colegas Robson Ricardo da Silva, Juan Carlos Medina Pantoja, Diego Fernando Gutierrez Yatacue, Rafael Borges Merlo e ao Cláudio Francisco Marques, nosso técnico (o que seria de nosso laboratório sem ele?) pela ajuda com os equipamentos e pela constante “troca de idéias”.

Aos professores do IFGW - UNICAMP, especialmente ao Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso, pelas várias vezes em que nos auxiliou na utilização dos equipamentos, e aos Profs. Drs. Sérgio Moehlecke e Carlos Manuel Giles de Mayolo, pela ajuda na difração de raios-X.

A todos os professores do Departamento de Física da UNESP - Rio Claro, responsáveis pela minha formação como físico, e aos professores e colegas do Colégio São José, de São Bernardo do Campo, uma verdadeira família, pela minha formação inicial.

À equipe da Coordenadoria de Pós-Graduação da UNICAMP pela orientação referente a toda a burocracia envolvida no curso de pós-graduação.

A todos os meus colegas na UNESP e na UNICAMP, que, de uma forma ou de outra, colaboraram para meu desenvolvimento, tanto como físico, quanto como ser humano.

À FAPESP, pelo apoio financeiro a mim concedido, tanto direta (bolsa e reserva técnica) quanto indiretamente (projetos temáticos).

Enfim, a todas as pessoas que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

## Resumo

No presente trabalho, estudamos as propriedades físicas de amostras de bismuto, material que, quando na forma romboédrica, não é supercondutor, mas que pode apresentar supercondutividade quando na forma de filmes ou quando se apresenta em outra estrutura (cúbica, por exemplo), obtida sob pressão, ou, ainda, em sua forma amorfa. Observamos supercondutividade em um pó virgem de bismuto e em amostras preparadas a partir desse pó, mediante tratamento térmico. Dada a pequena fração volumétrica a que corresponde a fase supercondutora acreditamos que a supercondutividade ocorra em uma fração das amostras possivelmente relacionada à sua superfície. Mais interessante é que a supercondutividade é fortemente dependente das condições de tratamento térmico (as amostras preparadas a partir do pó de bismuto virgem podem apresentar supercondutividade ou não).

Também realizamos medidas de magnetotransporte em uma amostra monocristalina de bismuto, confirmando certas observações já feitas anteriormente, como a ocorrência de uma transição metal-isolante induzida por campo magnético.

## Abstract

In this work we study the physical properties of bismuth samples. Crystalline bulk bismuth, in the rhombohedral phase, is not superconducting, but, in the cubic phase, for example (obtained under pressure), in films and in the amorphous phase, may present superconducting transition. We observed superconductivity in a bismuth virgin powder and in samples prepared upon annealing this powder. Due to the small volumetric superconducting fraction we suspect that the superconductivity is related to the sample's surface. Moreover, the superconducting properties are strongly dependent upon the annealing conditions (these samples may be either superconducting or not).

We also performed magnetotransport measurements in a single-crystalline bismuth sample and observed a characteristic feature of this material, namely, metal-insulator transition driven by applied magnetic field.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	História . . . . .	1
1.2	Aspectos teóricos dos supercondutores . . . . .	3
1.2.1	Teoria BCS . . . . .	3
1.2.2	Teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau . . . . .	7
1.3	Efeito Josephson e Junções Josephson . . . . .	16
1.4	Supercondutividade em sistemas de baixa dimensionalidade: efeitos devidos a flutuações . . . . .	20
1.4.1	Efeitos de flutuação . . . . .	20
1.5	Transição supercondutor-isolante em sistemas bidimensionais . . . . .	24
	Referências - capítulo 1 . . . . .	34
<b>2</b>	<b>Bismuto - propriedades físicas relevantes</b>	<b>38</b>
2.1	Propriedades físicas relevantes do bismuto . . . . .	40
2.1.1	Estrutura cristalina . . . . .	40
2.1.2	Estrutura eletrônica . . . . .	44
2.1.3	Quantização de Landau . . . . .	49
2.1.4	Possibilidade de fracionalização da carga . . . . .	52
2.1.5	Supercondutividade em bismuto . . . . .	52
2.2	Superdiamagnetismo . . . . .	59
	Referências - capítulo 2 . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Técnicas Experimentais</b>	<b>65</b>
3.1	Propriedades magnéticas: utilização do magnetômetro SQUID . . . . .	65
3.2	Magnetotransporte – plataforma PPMS (Physical Properties Measurement System) e Criostato de He <sup>4</sup> Janis . . . . .	70
3.3	Propriedades estruturais: difração de raios-X em um pó . . . . .	72
3.4	Criostato de ciclo fechado de hélio . . . . .	74
	Referências - capítulo 3 . . . . .	75

---

<b>4</b>	<b>Bismuto - resultados e discussão</b>	<b>77</b>
4.1	Preparação das amostras . . . . .	77
4.2	Caracterização por medidas magnéticas e raios-X . . . . .	78
4.2.1	Bismuto em pó (Aldrich) virgem . . . . .	78
4.2.2	Bismuto termicamente tratado . . . . .	89
4.3	Caracterização por magnetotransporte em Bi monocristalino . . . . .	102
	Referências - capítulo 4 . . . . .	112
<b>5</b>	<b>Conclusões e perspectivas</b>	<b>113</b>
5.1	Perspectivas . . . . .	115
	Referências - capítulo 5 . . . . .	116

# Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática do <i>gap</i> resultante do pareamento de elétrons.	4
1.2	O comportamento de um supercondutor do tipo-I e do tipo-II, na presença de um campo magnético externo – fonte: referência 11. . . . .	12
1.3	O estado misto, predito por Abrikosov – fonte: referência 1. . . . .	13
1.4	Diagrama esquemático da variação dos parâmetros $h$ e $\psi$ 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 7. . . . .	15
1.5	Dois supercondutores separados por uma fina camada isolante – fonte: referência 12. . . . .	16
1.6	Variação de $J/J_C$ em função do fluxo magnético. . . . .	19
1.7	Dependência em relação à temperatura de $\xi$ para um supercondutor zero-dimensional, próximo de $T_C$ . . . . .	21
1.8	A resistência $R$ de filmes de bismuto em função da temperatura $T$ , tendo como parâmetro a espessura deles. Para as amostras mais finas, a resistência é maior e temos comportamento isolante. À medida que a espessura aumenta, a resistência diminui até que, em uma certa espessura crítica, temos o comportamento supercondutor. Fonte: referência 24. . . . .	25
1.9	A resistência $R$ de filmes ultrafinos de PbBi/Ge, em função da temperatura $T$ , tendo como parâmetro o campo magnético. Com o aumento do campo magnético, o material passa do estado supercondutor para o estado isolante. Fonte: referência 25. . . . .	26
1.10	A resistência $R$ em função da temperatura $T$ , para uma rede de junções Josephson. Fonte: referência 26. . . . .	26
1.11	Diagrama de fase esquemático para filmes supercondutores desordenados. Transições supercondutor-isolante <i>distintas</i> ocorrem na desordem crítica $\Delta_C$ e campo magnético crítico $B_C$ , ambas em $T = 0$ . Fonte: referência 23. . . . .	27
1.12	Esquema para facilitar a compreensão da teoria proposta por Fisher para a transição supercondutor-isolante. . . . .	29

1.13	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 29. . . . .	30
1.14	À esquerda: dependência da resistência dos filmes (dividida por sua resistência crítica) em relação à espessura dos filmes, mostrando o comportamento de escala, em campos magnéticos entre 0 e 10 kOe. $z\nu = 1.4 \pm 0.1$ e $d_C$ é a espessura crítica para campo nulo. O <i>inset</i> mostra um diagrama de fase para a espessura crítica em função do campo magnético e a curva representa a lei de potência $d - d_C = B^{1.4}$ . À direita: comportamento de escala da resistência dos filmes em relação ao campo magnético, para um filme de MoGe, medido em quatro diferentes temperaturas (de 80 mK a 110 mK). O campo crítico é 4.19 kOe e $z\nu = 1.36$ . Fonte: referência 24. . . . .	32
1.15	Os dados experimentais da referência 31 para MoGe, utilizado para a análise de escala feita por Das e Doniach e mostrada na figura 1.16 – fonte: referência 31. . . . .	34
1.16	Análise de escala de Das e Doniach sobre os dados da figura 1.15 – fonte: referência 30. . . . .	35
2.1	Cristais de bismuto – fonte: referência 1. . . . .	39
2.2	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 2. . . . .	40
2.3	Estrutura cristalina do Bi: célula unitária romboédrica (linhas verdes tracejadas), juntamente com a célula unitária hexagonal (linhas cor-de-rosa tracejadas). Não são mostrados todos os átomos. Os pontos azuis e vermelhos representam os dois átomos na célula unitária romboédrica. As linhas sólidas verdes e cor-de-rosa representam os vetores de rede da rede romboédrica e hexagonal, respectivamente. Os três eixos cartesianos são: a bissetriz ( $C_1 \rightarrow y$ ), binário ( $C_2 \rightarrow x$ ) e trigonal ( $C_3 \rightarrow z$ ) – fonte: referência 4. . . . .	42
2.4	Zona de Brillouin do Bi volumétrico. A superfície de Fermi ocupa uma fração de $10^{-5}$ da zona de Brillouin. . . . .	46

- 2.5 O espectro linear do Bi, que origina muitas de suas interessantes propriedades. . . . . 47
- 2.6 À esquerda: resistividade de uma amostra de bismuto policristalina em função da temperatura, para vários campos magnéticos  $B\parallel c$ .  $T_{\min}$  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<sup>21</sup> – vide seção 1.5 – com  $B_{cr} = 350$  Oe,  $z = 1$  e  $\nu = 2$  – fonte: referência 20. . . 48
- 2.7 A magnetização normalizada  $M(T)/|M(T = 15 \text{ K})|$  em função da temperatura, para vários campos magnéticos  $B\parallel c$ . No *inset* vemos  $M(T)$  nos processos *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) – vide seção 3.1 – para  $B = 150$  Oe. . . . . 48
- 2.8 Esquema da transformação de níveis contínuos (à esquerda) para níveis discretos (à direita), mediante aplicação de campo magnético, resultante da quantização de Landau – fonte: referência 25. . . . . 51
- 2.9 Esquema da densidade de estados resultante da quantização de Landau. 51
- 2.10 Dependência com a temperatura da resistividade de filmes granulares preparados a partir de *clusters* de Bi (tamanho médio  $\bar{L} \cong 0.38$  nm), embebidos em diferentes matrizes (Xe e Ge) ou com os gases  $\text{H}_2$  ( $\text{O}_2$ ) adsorvidos na superfície do *cluster* – fonte: referência 29. . . . . 53
- 2.11 (a) Representação esquemática de bicristais de Bi, com a interface entre os cristalitos A e B do tipo torção;  $\theta_1$ : ângulo entre os dois cristalitos;  $\theta_2$ : ângulo de rotação em relação ao plano da interface. (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM, do Inglês *scanning electronic microscopy*) do bicristal de Bi, com  $\theta_1 = 29^\circ$  e  $\theta_1 = 11^\circ$  – fonte: referência 31. . . . . 54
- 2.12 Dependência com a temperatura do momento magnético de bicristais de Bi com a interface entre os cristalitos do tipo torção. Em 1,  $\theta_1 = 29^\circ$ ,  $\theta_2 = 11^\circ$  e, em 2,  $\theta_1 = 62^\circ$  e  $\theta_2 = 2^\circ$  (para as definições de  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , vide figura 2.11 e a referência 31). Em 1,  $H = 10$  Oe e, em 2,  $H = 20$  Oe. No *inset*: dependência em relação à temperatura do momento magnético medido em vários campos, com  $\theta_1 = 29^\circ$  e  $\theta_2 = 11^\circ$  para 1: 1000 Oe, 2: 300 Oe, 3: 100 Oe e 4: 0 Oe. O campo magnético está dirigido ao longo do plano da fronteira interna – fonte: referência 31. . . . . 55
- 2.13 Dependência com a temperatura da resistência de quatro bicristais de Bi. O *inset* mostra o comportamento das amostras em baixas temperaturas, em maiores detalhes – fonte: referência 32. . . . . 56

2.14	Dependência com a temperatura da resistência de bicristais de Bi. As setas marcam o início da transição $T_{\text{onset}}$ – fonte: referência 33. . . . .	56
2.15	Resistência diferencial em função da voltagem aplicada, mostrando a anomalia para contatos pontuais colocados sobre o Bi em diferentes temperaturas. (a) Contatos pontuais entre Bi-Au; $R = 23 \Omega$ . (b) Contatos pontuais entre Bi <sub>deformado</sub> -Bi; $R = 11 \Omega$ – fonte: referência 34. . . . .	57
2.16	Voltagem normalizada $V_C/V_C^0$ da anomalia da resistência, em função da temperatura reduzida $T/T_C$ . Os símbolos fechados se referem ao Bi não deformado ( $\bullet$ Bi-Au, $R = 23 \Omega$ ; $\blacksquare$ Bi-Au, $R = 5.3 \text{ K}$ ) com uma temperatura crítica $T_C = 5.9 \text{ K}$ . Os símbolos abertos se referem ao Bi deformado ( $\circ$ Bi <sub>deformado</sub> -Au, $R = 8.6 \Omega$ ; $\square$ Bi <sub>deformado</sub> -Bi, $R = 11 \Omega$ ), com $T_C = 3.9 \text{ K}$ . A curva com linha sólida mostra a dependência dada pela teoria BCS para o parâmetro de ordem. As linhas tracejadas, com traços longos e curtos, representam, respectivamente, as funções $\sqrt{1 - T^2/T_C^2}$ e $\sqrt{1 - T^3/T_C^3}$ – fonte: referência 34. . . . .	58
2.17	Representação esquemática da estrutura de bandas dada pela equação 2.16 – fonte: referência 38. . . . .	60
3.1	Duas junções Josephson conectadas em paralelo – fonte: referência 1. . . . .	66
3.2	A corrente que flui por duas junções Josephson em função do campo magnético na região entre ambas as junções – fonte: referência 1. . . . .	67
3.3	O SQUID, modelo MPMS-5, da Quantum Design, utilizado neste trabalho. . . . .	68
3.4	Montagem da amostra no tubo de plástico para medidas de magnetização. . . . .	68
3.5	Esquema das bobinas do magnetômetro SQUID (a) e sinal do sensor SQUID em função da posição da amostra, para uma amostra fora de centro (b). . . . .	69
3.6	O PPMS, modelo PPMS-9 (Quantum Design), utilizado neste trabalho. . . . .	70
3.7	O criostato Janis He <sup>4</sup> . . . . .	71
3.8	O difratômetro de raios-X Philips utilizado neste trabalho . . . . .	72
3.9	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 5. . . . .	73
3.10	O criostato de ciclo fechado de hélio, com um sistema para medidas de resistividade instalado. . . . .	74

4.1	$m \times T$ , normalizada em relação ao valor de $m$ medido em $T = 60$ K, nos processos ZFC (pontos fechados) e FCC (pontos abertos), medido em $H = 100$ Oe, para o pó de Bi virgem. . . . .	78
4.2	$m \times T$ , normalizada em relação ao valor de $m$ medido em $T = 60$ K, no processo ZFC, para os campos indicados na figura. . . . .	79
4.3	$m \times T$ , medido em 1 kOe (no processo ZFC), subtraído o <i>background</i> paramagnético presente, mostrando que ainda se observa a transição supercondutora na amostra, com $T_C \cong 8$ K. . . . .	80
4.4	$M \times H$ , medido em $T = 2$ K e $T = 10$ K. A linha vermelha representa uma estimativa do <i>background</i> diamagnético, devido ao diamagnetismo orbital do bismuto, que consideramos ser aproximadamente igual à magnetização em 10 K (supomos que o diamagnetismo orbital varie lentamente com a temperatura em torno de $T_C$ ), em que não há mais a contribuição supercondutora. . . . .	83
4.5	$M \times H$ , medido em 2 K. No painel (a), vemos os resultados experimentais. No painel (b) vemos os dados com o diamagnetismo orbital subtraído. . . . .	84
4.6	$M \times H$ , subtraído o <i>background</i> diamagnético, para todas as temperaturas medidas. Os valores foram multiplicados por fatores escolhidos de forma a tornar mais clara a visualização das curvas. As linhas retas representam o regime Meissner (para campos menores que $H_{C1}$ ). . . . .	85
4.7	(a) Diagrama de fase de $H_{C1} \times T_C$ . Os pontos foram determinados a partir dos dados mostrados na figura 4.6. As linhas pontilhadas representam os ajustes segundo a lei empírica 4.6 (linha vermelha) e o modelo de dois fluidos 4.7 (linha azul). (b) Uma estimativa de $H_{C2} \times T_C$ , feita estimando a temperatura em que 10% da transição já ocorreu, conforme explicado no texto. . . . .	86
4.8	$H_{C2} \times T$ e ajuste linear, segundo a equação 4.8, usada na estimativa de $\lambda$ e $\xi$ . . . . .	87
4.9	Difratograma de raios-X para o pó de bismuto Aldrich. O pequeno pico indexado em vermelho e mostrado em mais detalhes no <i>inset</i> é, possivelmente, devido ao pico (200) do óxido de bismuto $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , segundo as fichas JCPDS, mencionadas na seção 3.3. . . . .	88
4.10	Amostra tratada a $300^\circ$ C em Ar, por 24 h. . . . .	89
4.11	$m \times T$ para a amostra tratada a $300^\circ$ C, em Ar, normalizada em relação ao valor de $m$ medido a 60 K, no processo ZFC. A fim de facilitar a comparação, também mostramos os dados do pó de Bi virgem. Em ambas as curvas, $H = 100$ Oe. . . . .	90

- 4.12 Difratograma de raios-X para a amostra de Bi tratada a 300° C, que não apresenta transição supercondutora. Os índices em preto se referem aos picos do Bi romboédrico, A7. No *inset*, vemos a região entre 28.5° C e 36.5° C, mostrando que, em vez do pico em 33.4° C, que apareceu no pó de Bi, ocorre um outro pico, difuso, em torno de 29.2° C, possivelmente relacionado à formação de outro óxido de Bi, como o Bi<sub>2</sub>O<sub>2.33</sub>. . . . . 90
- 4.13 Amostra tratada a 400° C em atmosfera de Ar, por 24 h. . . . . 91
- 4.14  $m \times T$  para a amostra tratada a 400° C, em Ar, normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 300 K, nos processos ZFC e FCC, mostrando a transição diamagnética que ocorre em  $T \cong 120$  K (indicada pela linha reta vertical), para  $H = 500$  Oe. O *inset* mostra a região demarcada por um retângulo, mostrando que, de fato, não há transição supercondutora em 8 K. . . . . 91
- 4.15 (a):  $m \times T$  para a amostra tratada a 400° C, por 24 h, em atmosfera de Ar, normalizada em relação ao momento magnético medido a 5 T. (b):  $m' \times T$ , normalizado em relação ao valor de  $m'$  em 300 K, com  $m'$  o momento magnético medido, do qual se subtraiu um polinômio de grau 2 (vide texto), para  $T > 51$  K, mostrando que, de fato, não mais ocorre a anomalia em 120 K. . . . . 93
- 4.16 Segunda amostra preparada a 400° C, em atmosfera de Ar, durante 24 h. 94
- 4.17  $m \times T$  para uma segunda amostra tratada a 400° C, em Ar, normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 300K, nos processos ZFC e FCC, com 100 Oe. Mostramos também, em vermelho, os dados da outra amostra tratada nas mesmas condições, com  $H = 500$  Oe, a título de comparação. Em todo o experimento  $m \sim 10^{-5}$  emu. . . . . 94
- 4.18 Primeira amostra tratada a 800° C em atmosfera de Ar, por 24 h. . . . 95
- 4.19  $m \times T$  para a amostra tratada a 800° C, em Ar, normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 100 K, no processo ZFC. . . . . 95
- 4.20 Segunda amostra tratada a 800° C em atmosfera de Ar, por 24 h, no cadinho de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. . . . . 96
- 4.21 (a)  $m \times T$  para uma segunda amostra tratada a 800° C, em Ar, no cadinho de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 60 K, no processo ZFC, para campos até 400 Oe. *Inset*:  $m \times T$  nos processos ZFC e FCC, entre 2 K e 300 K,  $H = 100$  Oe, mostrando que, nesta amostra, também observamos efeito Meissner. (b) O mesmo que (a), mas para 500 Oe e 1 kOe, em que há uma supressão de  $T_C$ . . . . . 96

4.22	$m \times T$ , subtraído o <i>background</i> dado pela equação 4.9, para a amostra de Bi tratada 800° C em atmosfera de Ar por 24 h, para 300 Oe. . . . .	97
4.23	$m \times T$ para a amostra tratada a 800° C, em Ar, no cadinho de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , normalizada em relação ao valor de $m$ medido a 20K, subtraído o <i>background</i> paramagnético dado pela equação 4.10. . . . .	97
4.24	Estimativa de $\xi(0)$ para a primeira amostra tratada a 800° C. . . . .	98
4.25	Estimativa de $\xi(0)$ para a segunda amostra tratada a 800° C. . . . .	98
4.26	$M \times H$ obtido a 2 K e a 10 K, para a amostra de Bi tratada a 800° C, em Ar, no cadinho de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Nesta amostra, não foi possível realizar a mesma análise que para a amostra em pó (seção 4.2.1), possivelmente, devido ao grande diamagnetismo orbital (as curvas de 2K, abaixo de $T_C$ , e 10 K, acima de $T_C$ , são muito semelhantes). . . . .	99
4.27	Difratograma da amostra tratada a 800° C, em Ar, no cadinho de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Os picos indexados em preto são da fase A7 do Bi e o pico indexado em vermelho é do óxido Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	100
4.28	Amostra tratada a 800° C em atmosfera de O <sub>2</sub> , por 24 h. . . . .	101
4.29	$m \times T$ para a amostra tratada a 800° C, no cadinho de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , numa atmosfera de O <sub>2</sub> , com $H = 100$ Oe. . . . .	101
4.30	Esquema da amostra de Bi monocristalino utilizada nas medidas de magnetotransporte. O eixo $c$ é perpendicular ao plano da figura. Os círculos sobre a amostra representam dois terminais (há outros dois iguais na parte de baixo da amostra). . . . .	102
4.31	A voltagem $V$ em função da temperatura, na direção paralela (a) e perpendicular (b) ao eixo $c$ , para $I = 60$ mA. . . . .	103
4.32	$V$ , normalizado em relação ao mínimo da voltagem, em função da temperatura, mostrando a temperatura em que ocorre a transição metal-isolante (indicada pelas setas). . . . .	104
4.33	$T_{\min}$ em função do campo magnético $B$ e o ajuste segundo a lei empírica $T \sim (B - B_C)^\kappa$ . . . . .	104
4.34	Análise de escala segundo o modelo de Das e Doniach para um transição metal de Bose-isolante, com $z = 1$ , $\nu = 2$ e $B_C = 260$ Oe, no intervalo $2 \text{ K} < T < 14 \text{ K}$ . As linhas cor-de-laranja são um guia para os olhos, apenas. . . . .	106

4.35	A voltagem em função da temperatura, para campos acima de 4 T, com 1 mA, mostrando o início da ocorrência de um reentrante metálico em baixas temperaturas, bem mais baixas que as observadas na referência 5. No painel inferior, as curvas foram deslocadas dos valores indicados a fim de facilitar a visualização. . . . .	107
4.36	Comparação entre as amostras de Bi monocristalina, estudada neste trabalho, e policristalina, estudada na referência 5. . . . .	108
4.37	$T_{\text{mín}}$ e $T_{\text{máx}}$ em função da temperatura, para a nossa amostra (monocristal) e para a amostra da referência 5 (policristal), colocadas no mesmo plano cartesiano, a título de comparação (o prolongamento da curva para o reentrante metálico para a nossa amostra foi feito para indicar que pode haver reentrante para campos menores que 1 T, mas a temperaturas mais baixas que a medida). . . . .	109
4.38	A voltagem em função do campo, para 2 K, mostrando a presença de oscilações, que indicam a quantização de Landau. . . . .	110
4.39	$V_{\text{subtraído}} \times T$ , com $V_{\text{subtraído}}$ definido no texto, mostrando a ocorrência de uma anomalia em torno de 83 K, para $I \perp B$ . . . . .	110
4.40	$V \times T$ em torno da anomalia (marcada por uma seta), para campos acima de 1 kOe. Para $H \leq 1$ T, $I = 60$ mA; para $H \geq 2$ T, $I = 1$ mA. . . . .	111
4.41	Diagrama de fase, para a anomalia observada, mostrando o campo $H$ em função da temperatura $T$ . A região em que a temperatura da anomalia muda de 83 K para 99 K é representada na figura pela região hachurada e está, possivelmente, relacionada à MIT. . . . .	111

# Lista de Tabelas

2.1	Índices para algumas superfícies do $B_i$ . . . . .	44
-----	---	----

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 História

A supercondutividade não é um fenômeno novo: em 2011, comemoraremos 100 anos de sua descoberta. Ela foi descoberta em 1911, em Leiden, por Heike Kamerlingh-Onnes (três anos após desenvolver a técnica da liquefação do hélio, o que permitiu o estudo das propriedades de materiais a baixas temperaturas, até aquele momento pouco conhecidas). Ele observou que, numa amostra de mercúrio:

“... o mercúrio, a 4.2 K, entrou em um estado que, devido a suas propriedades elétricas, pode ser chamado supercondutividade.”<sup>1</sup> (Heike Kamerlingh-Onnes)

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”<sup>2</sup>.

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 chamada *teoria BCS* (suas iniciais). Esses três cientistas receberam o

Prêmio Nobel de Física de 1972 “pelo desenvolvimento conjunto da teoria da supercondutividade”<sup>2</sup>.

Os supercondutores são materiais com um alto potencial tecnológico, devido, principalmente, à ausência de resistência elétrica, que permite o fluxo de correntes elétricas muito altas, possibilitando a construção de bobinas para campos magnéticos bastante intensos, que podem ser utilizadas, por exemplo, em aceleradores de partículas e em equipamentos hospitalares de ressonância nuclear magnética, e ao chamado *efeito Meissner-Ochsenfeld*: ao se resfriar um material até atingir o estado supercondutor, com um campo magnético aplicado, ocorre a expulsão completa do campo magnético do interior do material, ou seja,  $B = 0$ , com  $B$  a indução magnética, dada por  $B = H + 4\pi M(1 - N_d)$ , em que  $H$  é o campo magnético aplicado,  $M$  é a magnetização do material e  $N_d$  é o *fator de desmagnetização*<sup>3</sup>, o que permite o emprego desses materiais, por exemplo, em trens magneticamente levitados - MAGLEV.

Os mistérios relacionados à supercondutividade, entretanto, não terminaram com a formulação da teoria BCS. A história da supercondutividade ainda teria outros capítulos. A supercondutividade ocorre, sempre, abaixo de uma certa temperatura, chamada temperatura crítica  $T_C$ . Todos os supercondutores conhecidos até a formulação da teoria BCS possuíam  $T_C$  muito baixa (não ultrapassando a casa dos 30 K). Por exemplo, o  $\text{Nb}_3\text{Ge}$ , com uma das maiores  $T_C$  conhecidas até então, possui  $T_C = 23$  K. A própria teoria BCS prevê que as maiores temperaturas críticas não deveriam ultrapassar a casa dos 20 K. Entretanto, em 1986, J. Georg Bednorz e K. Alexander Müller descobriram que amostras cerâmicas compostas de lantânio, bário e cobre possuíam temperatura crítica de 35 K.

Por essa descoberta, Bednorz e Müller também receberam o Prêmio Nobel de Física, de 1987, “pelos importantes avanços na descoberta de materiais cerâmicos supercondutores”<sup>2</sup>. Nunca antes houve um intervalo de tempo tão curto entre uma descoberta e a premiação. Se, por um lado, esse trabalho abriu novos horizontes para aplicação dos

supercondutores, antes limitadas a baixas temperaturas, por outro lado, deu origem a novos problemas. O principal deles é a ausência de uma explicação adequada para a supercondutividade de alta temperatura crítica (HTS, do Inglês *High Temperature Superconductors*): embora essa nova classe de materiais supercondutores pareça obedecer à mesma fenomenologia geral que os supercondutores clássicos, uma explicação microscópica para o fenômeno ainda é uma questão em aberto. Além disso, embora já se conheça materiais com  $T_C$  tão grande quanto 164 K, ainda há diversos obstáculos tecnológicos à aplicação dos HTS, de forma que os supercondutores clássicos ainda são mais interessantes, na prática.

Há, entretanto, outras características, observadas em outras classes de materiais supercondutores, de grande interesse básico e tecnológico. Neste trabalho voltamos nossa atenção aos chamados supercondutores granulares e inomogêneos.

## 1.2 Aspectos teóricos dos supercondutores

Descreveremos, brevemente, nesta seção, as duas teorias que melhor se aplicam aos materiais supercondutores: a teoria microscópica (teoria BCS) e a teoria fenomenológica de Ginzburg e Landau.

### 1.2.1 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 é esta polarização induzida que atrai outro elétron (interação elétron-fônon), resultando, assim, numa interação líquida 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.

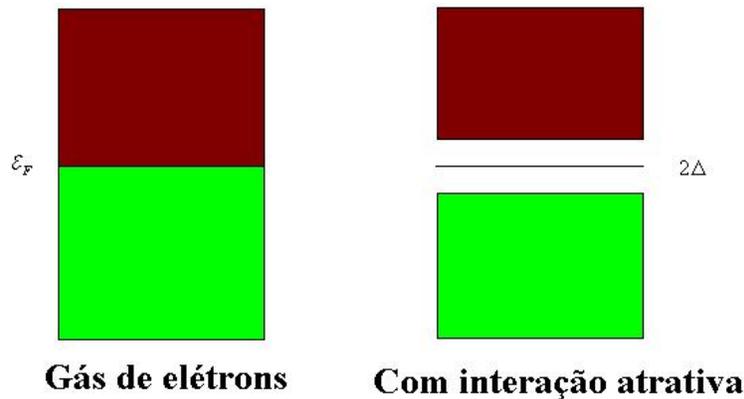


Figura 1.1: Representação esquemática do *gap* resultante do pareamento de elétrons.

A distância entre os dois elétrons num par de Cooper é o chamado *comprimento de coerência*, representado por  $\xi$ . Esse parâmetro caracteriza a escala de correlação espacial em um supercondutor e é da ordem de  $10^{-3}$  cm para um supercondutor clássico, ou seja, todos aqueles conhecidos até a década de 80. Para os supercondutores de alta temperatura crítica, 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. Em supercondutores, encontramos um exemplo de ordem de longo alcance único no mundo inorgânico.

### Temperatura crítica

Até agora, em nossa discussão, consideramos  $T = 0$ , ou seja, ausência de flutuações térmicas. O movimento térmico, 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:

$$n = [e^{\epsilon/k_B T} + 1]^{-1} \quad \text{com} \quad \epsilon = [\xi^2 + \Delta^2(T)]^{1/2} \quad (1.1)$$

$\Delta(T)$  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:

$$\Delta(T)_{T \rightarrow T_C} = ak_B T_C \sqrt{1 - \frac{T}{T_C}} \quad (1.2)$$

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

A equação 1.1 mostra que, devido ao termo contendo  $\Delta(T)$ , 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 1.1 assume a forma da expressão normal para 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 um associação em paralelo de dois resistores, um com resistência diferente de zero (elétrons normais) e outro com  $R = 0$ , de forma que os elétrons normais não contribuirão para o fluxo de corrente elétrica. 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*  $\Delta$  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 1.3:

$$T_C = 1.14\hbar\tilde{\Omega}e^{-1/V\nu_F}. \quad (1.3)$$

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  $\nu_F$  é a densidade de estados na superfície de Fermi) e pelo pré-fator  $\hbar\tilde{\Omega}$ , com  $\tilde{\Omega}$  a frequência de Debye, a máxima frequência dos fônons. É possível, em alguns casos, termos um supercondutor com *gap* nulo, mas não entraremos em detalhes sobre isso neste trabalho<sup>1</sup>.

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<sup>4</sup>, em que é proposto um acoplamento elétron-éxciton.

Da equação 1.3, 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 frequência 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:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_C} = 1.76 \quad (1.4)$$

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.

### 1.2.2 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*  $\Delta$  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<sup>5</sup> (à qual, doravante, 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. Legget (Landau não foi

incluído, pois faleceu em 1968, em consequência de um acidente automobilístico<sup>6</sup>), em 2003, com o Prêmio Nobel de Física “pelas contribuições à teoria dos supercondutores e superfluidos”<sup>2</sup>.

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:

$$f = f_{n0} + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \quad (1.5)$$

com  $f$  a energia livre. 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. Com base em uma série de cálculos (vide referência 7), obtém-se as equações de GL:

$$\begin{aligned} \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \cdot \left( \frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi &= 0 \\ \text{com } \mathbf{J} = \frac{c}{4\pi} \nabla \times \mathbf{h} = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} \psi^* \psi \mathbf{A} \\ \text{ou } \mathbf{J} = \frac{e^*}{m^*} |\psi|^2 \left( \hbar \nabla \varphi - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) &= e^* |\psi|^2 \mathbf{v} \end{aligned} \quad (1.6)$$

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 (novamente, vide referência 7).

Vejamos um caso particular. Se  $\mathbf{A} = \mathbf{0}$ , teremos a equação 1.7, em que  $\psi_\infty$  é o valor

de  $\psi$  em uma profundidade infinita dentro do supercondutor, em que há blindagem completa de quaisquer campos ou correntes superficiais:

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

Podemos, assim, definir o chamado comprimento de coerência de GL, um comprimento característico para variação de  $\psi$ , como:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|} \propto \frac{1}{1-t} \quad (1.8)$$

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

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

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  $\xi(T)$ .

### 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 1.6, 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  $\beta$  é da mesma ordem de magnitude do termo em  $\alpha$ . Sendo assim, somente podemos empregar essa equação linearizada quando o campo magnético já reduziu  $\psi$  a um valor muito menor que  $\psi_\infty$ .

Usando a definição da equação 1.8, que relaciona  $\alpha$  e  $\xi$ , podemos escrever a primeira das equações 1.6 como:

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

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 1.6, 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 com amplitude infinitesimal, 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<sup>†</sup> ou, se as transições forem de primeira ordem<sup>‡</sup>, 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,

---

<sup>†</sup>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<sup>8</sup>.

<sup>‡</sup>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<sup>8</sup>.

qualquer  $\mathbf{A}' = \mathbf{A} + \nabla\Lambda$  será equivalente<sup>9</sup>). 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  $\psi = e^{ik_y y} e^{ik_z z} f(x)$ . 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 (vide a referência 10 e a seção 2.1.3). 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,  $\xi$ , 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 a casa dos 100 T.

### Dois tipos de supercondutores

Abrikosov provou, partindo da teoria de GL<sup>7</sup>, 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<sup>2</sup>.

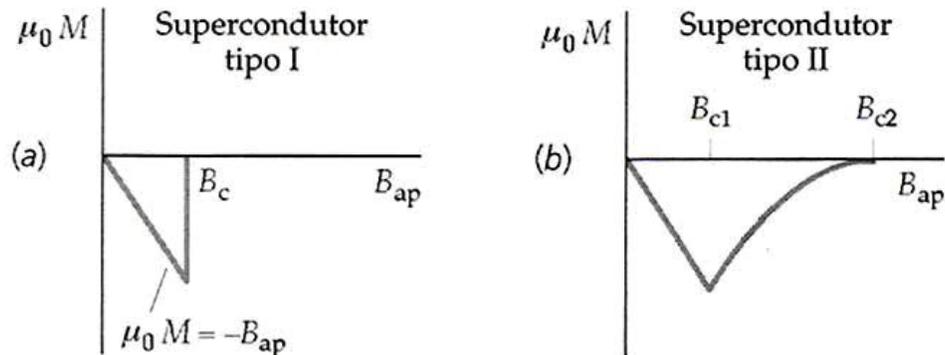


Figura 1.2: O comportamento de um supercondutor do tipo-I e do tipo-II, na presença de um campo magnético externo – fonte: referência 11.

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  $\lambda$  a distância de penetração de London, dada pela equação  $\lambda^2 = \frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}$ , e  $\xi$  o comprimento de correlação. 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 comportará 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

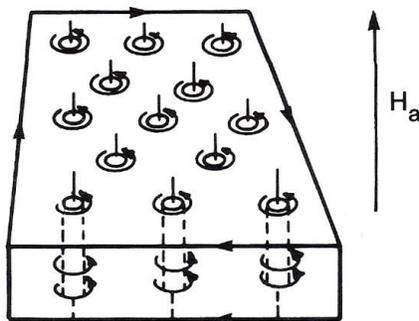


Figura 1.3: O estado misto, previsto por Abrikosov – fonte: referência 1.

próximo do eixo do vórtice, maior será a velocidade dos elétrons. Haverá uma certa distância em que o campo crítico 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  $\Phi_0$  (vide a referência 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 correlação  $\xi$ ) 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  $\lambda$ . Se  $\lambda < \xi$ , o parâmetro de ordem decresce à medida que nos aproximamos da região normal, a uma distância da ordem de  $\xi$ . 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 pareamento. Isto resulta numa energia de superfície positiva. Todos os elementos metálicos puros supercondutores, exceto o Nb, são do tipo-I.

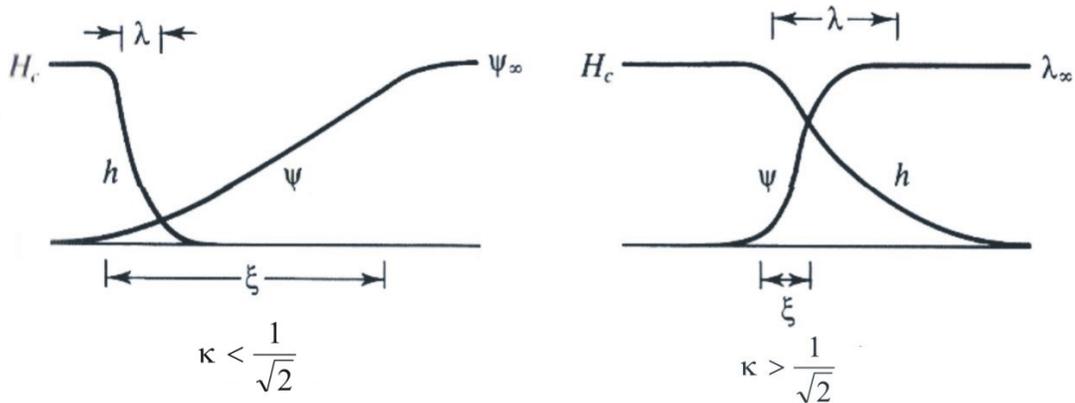


Figura 1.4: Diagrama esquemático da variação dos parâmetros  $h$  e  $\psi$  na fronteira de um domínio. O caso  $\kappa < 1/\sqrt{2}$  se refere a um supercondutor do tipo-I (energia de superfície positiva) e o caso  $\kappa > 1/\sqrt{2}$  a um supercondutor do tipo-II (energia de superfície negativa) – fonte: referência 7.

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 o pareamento 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 positivas 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  $\psi$  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  $\rho$  (a densidade de carga) e  $\theta$  (a fase da função de onda) funções reais de  $\mathbf{r}$ . Pode-se mostrar, então, que<sup>12</sup>:

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

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

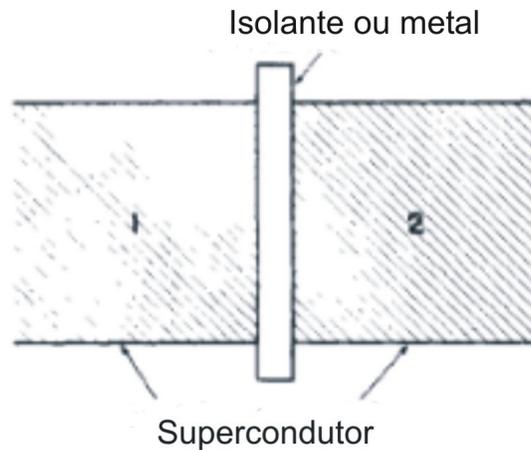


Figura 1.5: Dois supercondutores separados por uma fina camada isolante – fonte: referência 12.

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”<sup>2</sup>.

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:

$$J = J_0 \text{sen } \delta \quad (1.18)$$

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  $V \neq 0$ , teremos uma corrente fluindo pela junção, corrente essa que pode assumir qualquer valor entre  $-J_0$  e  $J_0$ , dependendo de  $\delta_0$ . 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<sup>13</sup>.

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 integramos 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<sup>14</sup>, 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).

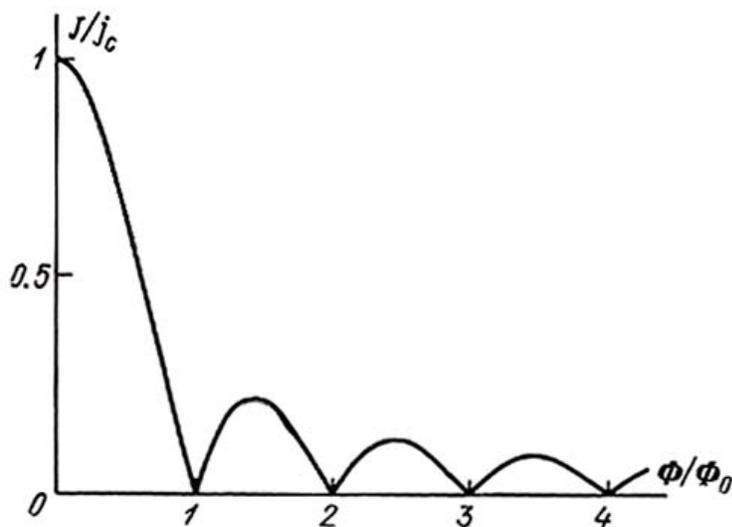


Figura 1.6: Variação de  $J/J_C$  em função do fluxo magnético.

## 1.4 Supercondutividade em sistemas de baixa dimensionalidade: efeitos devidos a flutuações

Ginzburg mostrou que, para um supercondutor volumétrico pouco desordenado, os fenômenos de flutuação se tornam importantes em uma região muito estreita ( $\sim 10^{-12}\text{K}$ ) em torno de  $T_C$ <sup>15</sup>. Aslamazov e Larkin, por sua vez, mostraram que a região de flutuação em filmes supercondutores desordenados é determinada pela resistência por unidade de área e pode ser muito maior que em uma amostra volumétrica<sup>15</sup>. Também demonstraram a presença de efeitos de flutuação mesmo acima da região crítica. Eles descobriram a chamada *paracondutividade*, a diminuição da resistência mesmo acima de  $T_C$ . Este fenômeno foi observado experimentalmente por Glover e estava em plena concordância com a teoria de Aslamazov e Larkin<sup>15</sup>. Desde então, uma grande quantidade de efeitos de flutuação foi descoberta e investigada em diferentes sistemas, até os dias de hoje<sup>15</sup>.

Existem muitos efeitos que podem ser observados se as amostras supercondutoras forem fabricadas com uma microestrutura inomogênea ou granular. A maioria destas amostras granulares são filmes, mas podem ser, também, grãos ou fios. Estes materiais podem ser classificados de duas formas: pela aleatoriedade do acoplamento entre os grãos, pela relação entre o comprimento de coerência e o tamanho dos grãos ou pela dimensionalidade da estrutura como um todo.

### 1.4.1 Efeitos de flutuação

Flutuações termodinâmicas podem fazer com que o parâmetro de ordem  $\psi(\mathbf{r})$  assumam valores diferentes do que, na ausência dessas flutuações, seria observado e que haja um significativo peso estatístico para  $\psi$  que aumente a energia livre de um valor  $\sim k_B T$ . Examinaremos a região acima de  $T_C$ , em que as flutuações termodinâmicas resultam em  $\langle \psi^2 \rangle \neq 0$ , ainda que  $\langle \psi \rangle = 0$ , para sistemas supercondutores de baixa dimensionalidade.

A teoria GL define  $T_C$  como a temperatura em que o coeficiente  $\alpha(T)$  muda de

sinal. Acima de  $T_C$ ,  $F$  (energia livre) será um mínimo quando  $|\psi| = 0$ . Entretanto, as flutuações térmicas que levam de  $\psi$  para  $\psi + \delta\psi$ , aumentando a energia livre de  $\sim k_B T$ , são relativamente comuns. Isso pode levar à ocorrência de supercondutividade induzida por flutuações, mesmo acima de  $T_C$ . Estas flutuações são máximas em amplitude se confinadas a pequenos volumes, uma vez que a energia total deve aumentar de, somente,  $\sim k_B T$ . Para uma partícula pequena em comparação com  $\xi$ ,  $\psi$  será constante no volume  $V$  dessa partícula. Este é o chamado *limite zero-dimensional*. Para uma partícula esférica de raio  $R \ll \lambda$ , a susceptibilidade magnética varia segundo  $(t - 1)^{-1}$ , com  $t = T/T_C$  quando se abaixa a temperatura. Por sua vez, a variação, ao nos aproximarmos da região crítica, será mais lenta e, acima de  $T_C$ ,  $\chi$  e  $\langle \psi^2 \rangle$  terão uma dependência em relação a  $t$  dada por  $(1 - t)$ , depois de que os efeitos de flutuação forem obscurecidos pela supercondutividade de campo médio (*mean-field*)<sup>†</sup>. Essa dependência de  $\xi$  está mostrada na figura 1.7.

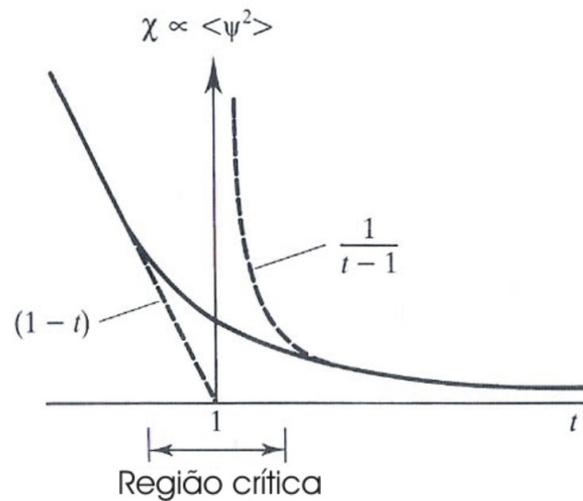


Figura 1.7: Dependência em relação à temperatura de  $\xi$  para um supercondutor zero-dimensional, próximo de  $T_C$ .

Efeitos de flutuação também ocorrem em sistemas unidimensionais (fios). Nesse

<sup>†</sup>O termo *mean-field* se refere, em um sistema de muitos corpos, à substituição de todas as interações por uma interação média ou efetiva, reduzindo o problema de muitos corpos a um problema de um corpo<sup>16</sup>.

caso, a susceptibilidade terá uma dependência dada por<sup>15</sup>:

$$\chi \propto \sqrt{T} \quad (1.29)$$

Já para um sistema bidimensional (filme), a susceptibilidade terá uma dependência diferente em relação a  $T$ , dependendo de se o campo magnético aplicado é paralelo ou perpendicular ao plano do filme e será dada por<sup>7</sup>:

$$\begin{aligned} \chi_{\perp} &\cong \frac{\xi}{d} \chi_{3D} \propto \frac{T_C}{T - T_C} \\ \chi_{\parallel} &\cong \frac{d}{\xi} \chi_{3D} = \text{constante} \end{aligned} \quad (1.30)$$

com  $\chi_{3D}$  dado pela equação 1.31. Neste caso,  $\chi_{\parallel}$  será de muito difícil observação, uma vez que é muito pequeno e independe da temperatura.

Finalmente, para o caso tridimensional, teremos, com baixo campo, uma dependência dada por<sup>7</sup>:

$$\chi \cong -10^{-7} \left( \frac{T_C}{T - T_C} \right)^{1/2} \quad (1.31)$$

Vários autores estudaram o efeito de flutuações devidas à desordem mesoscópica sobre as propriedades de supercondutores com *gap* anisotrópico, entre eles Kivelson e Spivak<sup>17</sup>, Spivak e Zhou<sup>18</sup> e Geshkenbein, Ioffe e Larkin<sup>19</sup>, que podem levar à formação de ilhas supercondutoras mesmo acima da temperatura de transição experimentalmente observada. Muitos trabalhos teóricos se concentram em efeitos de forte correlação e ignoram os efeitos de desordem. Entretanto, existem outros trabalhos que sugerem que, pelo menos para alguns materiais, é a desordem a responsável pela formação do *gap* acima da temperatura de transição supercondutora macroscópica. Galitski<sup>20</sup> considerou um supercondutor desordenado com um pareamento com simetria não-usual como um supercondutor do tipo onda- $d$  e estudou as variações mesoscópicas da temperatura de

pareamento local, partindo de um hamiltoniano com um pareamento de onda  $l$  implícito:

$$\hat{\mathcal{H}} = \int d^2r \left\{ \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) \left[ -\frac{\nabla^2}{2m} - \mu + U(\mathbf{r}) \right] \hat{\psi}(\mathbf{r}) - \lambda_l \hat{b}^\dagger(\mathbf{r}) \hat{b}(\mathbf{r}) \right\} \quad (1.32)$$

com  $U(\mathbf{r})$  o potencial de desordem,  $\lambda_l$  a constante de interação de onda- $l$  e  $b(\mathbf{r})$  correspondendo a um par de Cooper de onda- $l$ :

$$\hat{b}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} \chi_l(\phi) \hat{\psi}(\mathbf{k} + \mathbf{q}/2) \hat{\psi}(\mathbf{p} - \mathbf{q}/2) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.33)$$

com  $\phi$  o ângulo entre a direção do vetor  $\mathbf{k}$  e o eixo- $x$  e  $\chi_l(\phi)$  a função que reforça a simetria de onda- $l$  do *gap* no campo médio. Para um supercondutor de alta temperatura (HTS, do Inglês *high temperature superconductor*), isto corresponde à chamada temperatura de “*pseudogap*”<sup>21</sup>, que, supõe-se, seja relacionada a variações do *gap* na fase *pseudogap*. *Pseudogap* é um termo empregado para uma grande variedade de fenômenos que ocorrem em cupratos supercondutores dopados, com a supercondutividade não desaparecendo inteiramente acima de  $T_C$ , ou seja, existe uma faixa de temperaturas em que algumas propriedades supercondutoras persistem, embora a resistência não seja nula e não ocorra efeito Meissner. O limite superior desta fase é uma temperatura, denotada por  $T^*$ , em que o material passa para o estado normal. Esta temperatura diminui com a dopagem e, em uma certa dopagem ótima, corresponde à máxima  $T_C$  ou, quando o grau de dopagem for muito grande, coincide com  $T_C$ . A temperatura crítica real possui uma dependência não monotônica em relação à dopagem, diminuindo à medida que nos afastamos da dopagem ótima tanto no sentido da superdopagem quanto no sentido da pequena dopagem<sup>22</sup>. A origem para o fenômeno do *pseudogap* é controversa. As duas principais interpretações são:

- Pares de Cooper pré-formados: os elétrons se emparelham a uma temperatura  $T^*$ , que pode ser muito maior que sua temperatura crítica. Para amostras com  $T_C \sim 80$  K, já foram observadas temperaturas de *pseudogap* da ordem de 300 K.

A supercondutividade não aparece em  $T^*$  porque as grandes flutuações de fase não permitem o ordenamento a essa temperatura.

- *Pseudogap* não relacionado à supercondutividade: neste grupo de possibilidades podemos citar a formação de tiras eletrônicas, ordenamento antiferromagnético e parâmetros de ordem exóticos, competindo com a supercondutividade.

A fase *pseudogap* pode ser observada de diferentes formas, por exemplo, por medidas de ARPES (*Angle Resolved Photoemission Spectroscopy*, espectroscopia de fotoemissão resolvida no ângulo), que permite mapear a densidade de estados em um material.

Com um *gap* anisotrópico, a temperatura de pareamento  $T_p$  (que é diferente da temperatura de transição  $T_C$ , embora, na teoria BCS para fraco acoplamento,  $T_C = T_p$ ) é fortemente afetada pela desordem, mesmo que a simetria de reversão temporal tenha sido mantida. As impurezas estão posicionadas aleatoriamente no espaço e sua densidade é, portanto, uma variável aleatória. Assim, existirão regiões em que a distribuição de impurezas será tal que a temperatura local de pareamento  $T_p(\mathbf{r})$  será maior que a média de  $T_p$  sobre todo o sistema  $\langle T_p \rangle$  e a temperatura do experimento,  $T$ . Nessas regiões, surgirão ilhas com *gap* bem definido, com um *background* metálico, se  $\langle T_p \rangle < T < T_p(\mathbf{r})$ . A extensão dessas “flutuações mesoscópicas”, certamente, dependerá do grau de desordem. Dessa forma, podemos imaginar estas inomogeneidades induzidas pelas impurezas em um supercondutor com *gap* BCS anisotrópico como ilhas supercondutoras separadas por regiões metálicas com pequena densidade de estados.

## 1.5 Transição supercondutor-isolante em sistemas bidimensionais

Supercondutores bidimensionais podem apresentar uma transição entre um estado supercondutor e um isolante, variando-se parâmetros como: espessura da amostra,

campo magnético, densidade de carga, tensão mecânica e desordem (com espessura fixa). Nesta discussão, limitar-nos-emos às três primeiras. Nas figuras, podemos ver exemplos de tais transições, que ocorrem modulando a espessura (figura 1.8), o campo magnético (figura 1.9) e para redes de junções Josephson (figura 1.10).

M. Fisher formulou uma teoria para explicar esse fenômeno<sup>23</sup>, que pode ser resumida no diagrama de fase mostrado na figura 1.11.

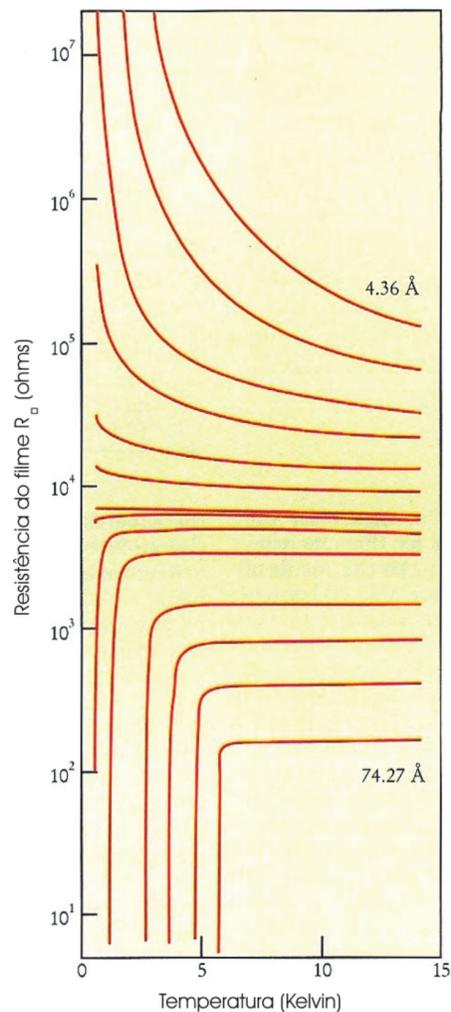


Figura 1.8: A resistência  $R$  de filmes de bismuto em função da temperatura  $T$ , tendo como parâmetro a espessura deles. Para as amostras mais finas, a resistência é maior e temos comportamento isolante. À medida que a espessura aumenta, a resistência diminui até que, em uma certa espessura crítica, temos o comportamento supercondutor. Fonte: referência 24.

A transição que ocorre mediante a mudança de temperatura é a chamada transi-

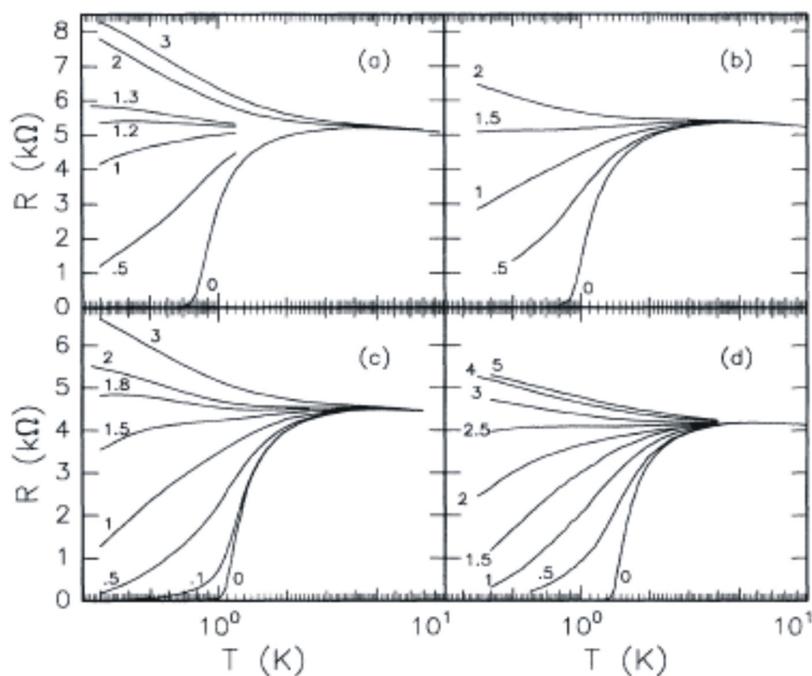


Figura 1.9: A resistência  $R$  de filmes ultrafinos de PbBi/Ge, em função da temperatura  $T$ , tendo como parâmetro o campo magnético. Com o aumento do campo magnético, o material passa do estado supercondutor para o estado isolante. Fonte: referência 25.

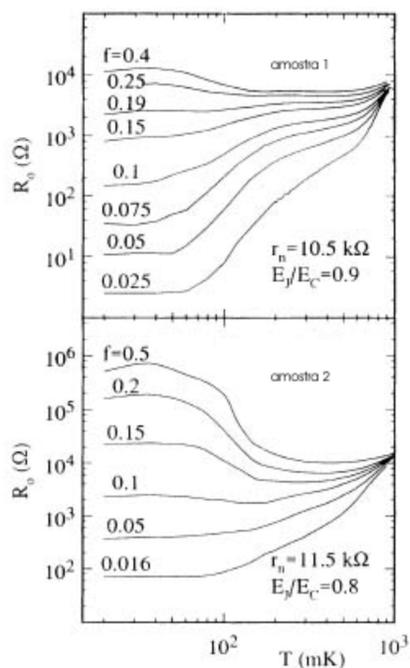


Figura 1.10: A resistência  $R$  em função da temperatura  $T$ , para uma rede de junções Josephson. Fonte: referência 26.

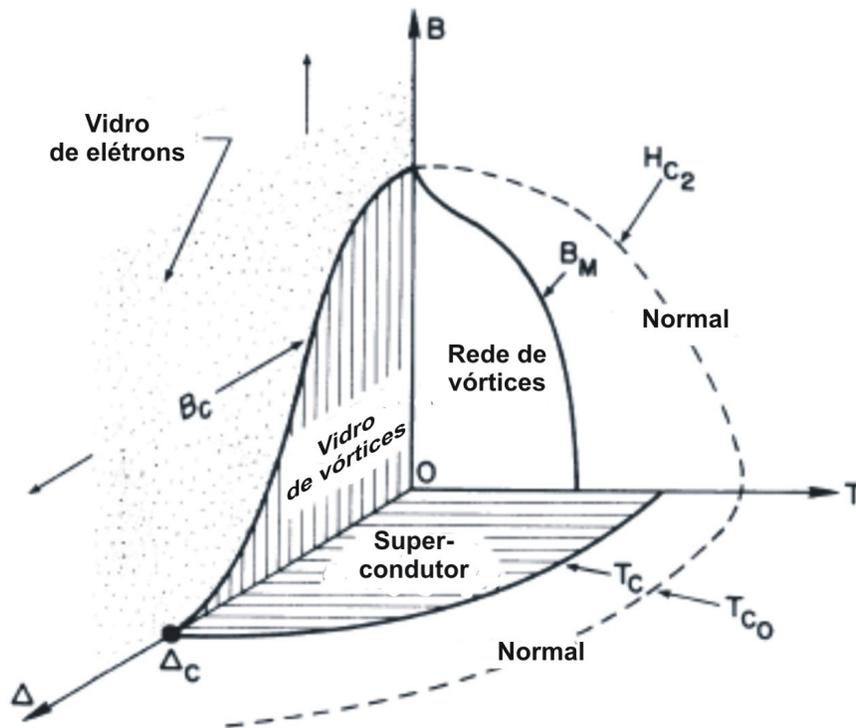


Figura 1.11: Diagrama de fase esquemático para filmes supercondutores desordenados. Transições supercondutor-isolante *distintas* ocorrem na desordem crítica  $\Delta_c$  e campo magnético crítico  $B_c$ , ambas em  $T = 0$ . Fonte: referência 23.

ção *Kosterlitz-Thouless-Berezinsky* (transição KTB), que será explicada mais adiante. As propriedades de um material supercondutor em menos do que três dimensões são substancialmente diferentes das propriedades de um material volumétrico, se a espessura do filme for comparável ao comprimento de coerência supercondutor. A princípio, não seria possível a existência de supercondutividade em 2D, dado que o teorema de Mermin-Wagner prova que não é possível coerência de fase de longo alcance em 2D<sup>27</sup>. Entretanto, foi mostrado<sup>28</sup>, que é, sim, possível. 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 a distância de penetração de London, devido ao aumento das flutuações em 2D, surgirão defeitos, 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  $T_C$ ,  $\psi_0 \neq 0$ , 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*.

Por outro lado, se  $T = 0$ , temos as chamadas transições de fase quânticas, que abreviaremos por QPT (do Inglês *quantum phase transitions*). Estas serão o objeto de nossa discussão, daqui em diante.

Para compreender melhor a teoria podemos utilizar o esquema da figura 1.12. No lado esquerdo está esquematizada a transição que ocorre mediante a modulação da desordem da amostra. Na ausência de campo magnético, se a desordem for menor que  $\Delta_C$ , o valor crítico desse parâmetro, os pares de Cooper estarão livres e, possivelmente, condensados. Condensação de pares de Cooper significa estado supercondutor. Por outro lado, acima da desordem crítica, os pares de Cooper estarão localizados, ou seja, observa-se um sistema isolante (estamos considerando que a desordem seja suficientemente pequena de modo a localizar os pares de Cooper, mas não destruí-los). Esta situação, no diagrama de fase da figura 1.11, corresponde ao caso em que nos deslocamos sobre o eixo  $\Delta$ , na ausência de campo magnético. Se aumentarmos muito a desordem, haverá uma competição entre a interação atrativa (responsável pelo pareamento) e a repulsão coulombiana, resultante da desordem, e pode haver quebra dos pares de Cooper, se a repulsão predominar.

Já o lado direito da figura 1.12 representa a transição que ocorre devido à aplicação de campo magnético. Se o campo magnético estiver presente, teremos vórtices no

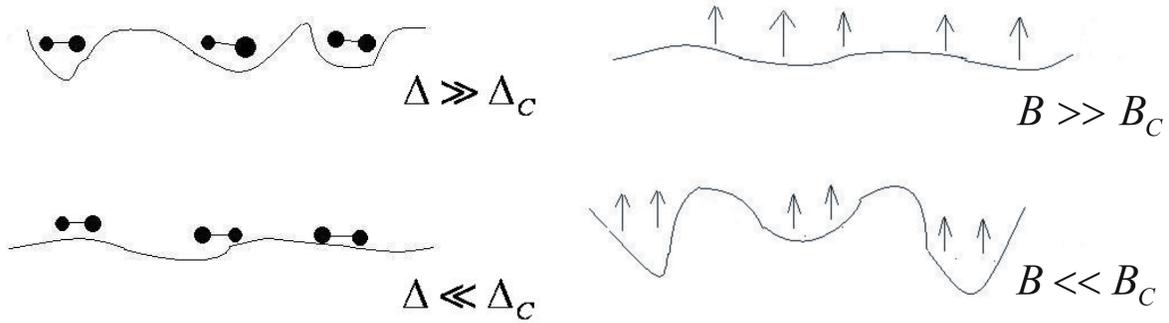


Figura 1.12: Esquema para facilitar a compreensão da teoria proposta por Fisher para a transição supercondutor-isolante.

sistema. Se o campo magnético for menor que  $B_C$ , o campo crítico em que ocorre a transição supercondutor-isolante, e a desordem for suficientemente grande para localizar os vórtices (mas não os pares de Cooper), teremos um estado supercondutor (vórtices imóveis implica em ausência de dissipação, conforme discutido na seção 1.2.2). Entretanto, se aumentamos o campo, surgirão ainda mais vórtices e, quando  $B > B_C$ , a quantidade de vórtices será relativamente grande, de forma a haver repulsão entre eles. Movimento de vórtices, conforme mencionado na seção 1.2.2, resulta em dissipação ( $V \neq 0$ ). Se houver condensação de Bose-Einstein dos vórtices (que são bósons, por serem formados por pares de Cooper, também bósons), teremos  $V \rightarrow \infty$ , ou seja, estado isolante. Isto é o que ocorre quando, no diagrama de fase da figura 1.11, nos deslocamos sobre o eixo  $B$ , vertical.

Assim, concluímos que existe uma dualidade entre localização de pares de Cooper e dinâmica de vórtices. Esta dualidade é válida mesmo se  $H = 0$ , pois, em um supercondutor bidimensional são encontrados vórtices, mesmo na ausência de campo magnético (transição KTB).

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

$$\Delta\varphi\Delta N \sim 1 \quad (1.34)$$

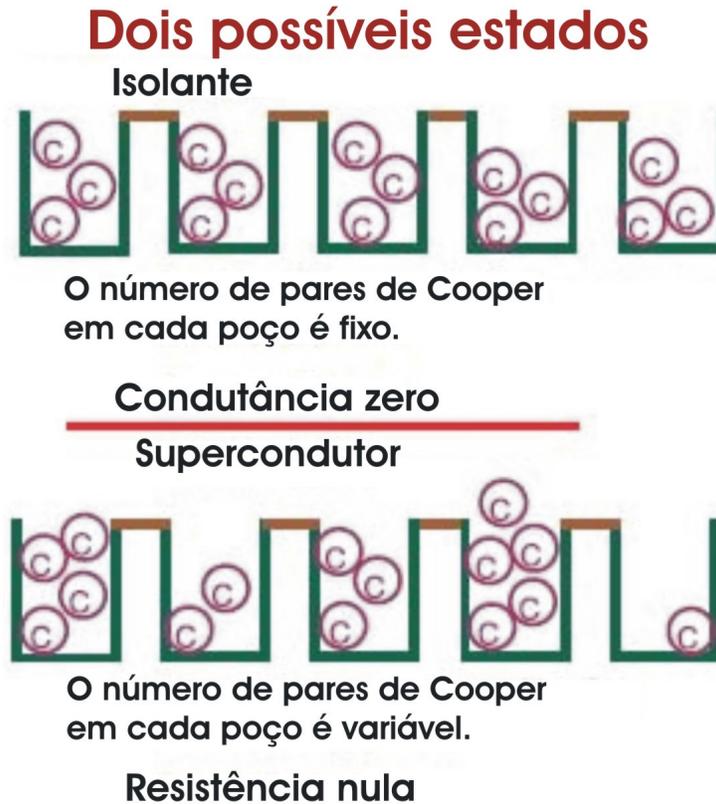


Figura 1.13: Os estados isolante e supercondutor de pares de Cooper (C), ilustrando a relação existente entre fase e a flutuação do número de partículas dos pares de Cooper. No estado isolante, a flutuação do número de pares de Cooper é nula e a incerteza na fase é infinita. Por outro lado, em um supercondutor, temos coerência em fase, o que conduz a uma incerteza infinita no número de pares de Cooper. Fonte: referência 29.

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  $\Delta n$  pares de Cooper se deslocam é  $\Delta E = 2eV \Delta n$ . Por outro lado, pela equação 1.20, concluímos que  $\Delta \theta = \frac{2eV}{\hbar} \Delta t$ . Se substituirmos essas duas relações no Princípio da Incerteza da Heisenberg, teremos:  $2eV \Delta n \frac{\hbar}{2eV} \Delta \theta \sim h$ , 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,  $2\pi$ , pelo fluxo magnético, que é proporcional ao número de vórtices), temos  $\Delta \theta \propto 2\pi \Delta \varphi$  e obtemos, finalmente, a equação 1.34. Essa relação está esquematizada na figura 1.13: se a fase  $\varphi$  é conhecida, o número de partículas é incerto (supercondutividade) e vice-versa.

A teoria de Fisher também fornece um método para descrever matematicamente o fenômeno.

- 1) Definimos  $\xi$  e  $\xi_\tau$ , chamados comprimentos de correlação espacial e temporal. Próximo de uma QPT, ambos serão divergentes, divergência essa que será dada pelas equações 1.35:

$$\xi \propto \delta^{-\nu} \quad \text{e} \quad \xi_\tau \propto \xi^z \quad (1.35)$$

com  $\delta = |X - X_C|$  e  $X$  o parâmetro de *tuning*, no nosso caso, espessura ou campo magnético (se o sistema estiver suficientemente próximo da transição, provavelmente não fará diferença qual o parâmetro de *tuning* utilizado, pois é o ponto crítico quântico que governa a transição).

- 2) A resistência do filme  $R_\square$  segue a lei de escala:

$$R_\square = R_C f(\delta/T^{1/z\nu}) \quad (1.36)$$

com  $R_C$  a resistência crítica.

- 3) Para determinar o valor do expoente crítico, primeiramente determinamos o valor crítico do parâmetro de *tuning* e construímos o gráfico de  $R \times \delta$ . Então, definimos um parâmetro  $t(T)$  e reescrevemos a equação 1.36 como  $R(\delta, t) = R_C f(\delta t)$ . Determinamos, então, o valor de  $t$  para cada temperatura, minimizando numericamente os dados de forma a obter o melhor colapso dos dados. Se a resistência, realmente, se comportar segundo a lei de escala, teremos  $t(T) = T^{-1/z\nu}$  e, do gráfico log-log de  $t(T) \times T$  obtemos, da inclinação,  $1/z\nu$ .
- 4) Outra maneira de determinar os expoentes críticos é calcular a derivada da resistência em relação ao parâmetro de *tuning*  $X$  em seu valor crítico  $X_C$ , obtendo:

$$\left( \frac{\partial R}{\partial X_C} \right)_{X_C} \propto R_C T^{-1/z\nu} f'(0). \quad (1.37)$$

O próximo passo é construir o gráfico log-log de  $\frac{\partial R}{\partial X_C} \times T^{-1}$ , obtendo uma linha

reta e, da inclinação, o valor de  $1/z\nu$ .

A figura 1.14 mostra a análise de escala para uma modulação na espessura do filme e para uma modulação no campo magnético. Podemos ver que a lei de escala 1.36 aplica-se muito bem aos resultados.

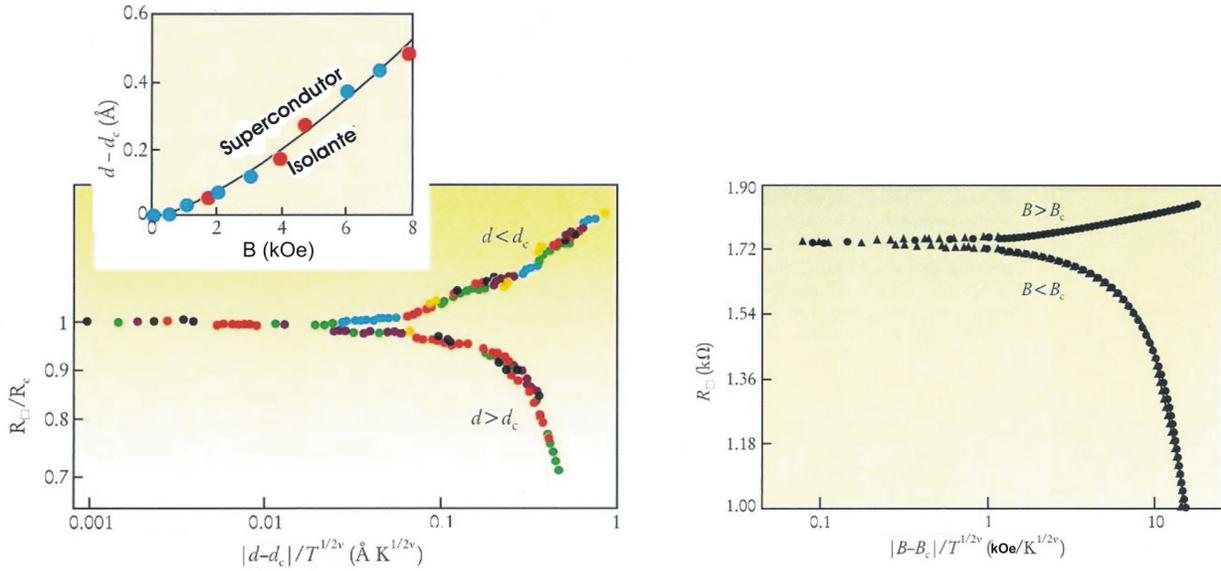


Figura 1.14: À esquerda: dependência da resistência dos filmes (dividida por sua resistência crítica) em relação à espessura dos filmes, mostrando o comportamento de escala, em campos magnéticos entre 0 e 10 kOe.  $z\nu = 1.4 \pm 0.1$  e  $d_C$  é a espessura crítica para campo nulo. O *inset* mostra um diagrama de fase para a espessura crítica em função do campo magnético e a curva representa a lei de potência  $d - d_C = B^{1.4}$ . À direita: comportamento de escala da resistência dos filmes em relação ao campo magnético, para um filme de MoGe, medido em quatro diferentes temperaturas (de 80 mK a 110 mK). O campo crítico é 4.19 kOe e  $z\nu = 1.36$ . Fonte: referência 24.

Se analisarmos, novamente, as curvas mostradas nas figuras 1.8, 1.9 e 1.10, observaremos que existe uma linha separatriz, que marca a transição. A teoria de Fisher afirma que o valor da resistência nessa linha é universal e vale  $6450 \Omega$ . Podemos explicar esse valor da seguinte maneira: quando ocorre a transição, tanto os pares de Cooper quanto os vórtices se movem. O movimento de pares de Cooper resulta em uma corrente elétrica dada por  $I = 2e \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{corrente}}$ . Por outro lado, quando os vórtices se movem, temos uma voltagem dada por  $V = \frac{h}{2e} \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{voltagem}}$ . Dado que existe uma dualidade entre pares de Cooper e dinâmica de vórtices, concluímos que  $\left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{corrente}} = \left(\frac{dn}{dt}\right)_{\text{voltagem}}$  e, assim, se

dividirmos  $V$  por  $I$ , obtemos:

$$R = \frac{V}{I} = \frac{h}{4e^2} = 6450 \, \Omega. \quad (1.38)$$

Ressaltamos que há vários resultados experimentais em que o valor da separatriz é outro. Isso se deve ao fato de que o modelo de Fisher pressupõe que os pares de Cooper sejam bósons rígidos, como os átomos de  $\text{He}^4$  (o que não é verdade) além de supor que, na amostra, somente existam pares de Cooper, embora, como já mencionamos, o simples fato de que  $T \neq 0$  seja suficiente para que haja quebra de alguns pares de Cooper (vide seção 1.2.1).

Também se pode observar transição supercondutor-isolante em redes de junções Josephson (JJA, do Inglês *Josephson Junction Arrays*), que são arranjos bi ou tridimensionais de junções Josephson. As JJAs possuem como semelhança com os supercondutores granulares a presença de grãos supercondutores distribuídos numa matriz intergranular. Assim, as propriedades magnéticas e de transporte das JJAs possuirão duas componentes, uma intrínseca, originária no interior dos grãos (observável em temperaturas mais altas), e outra extrínseca, devida ao acoplamento dos grãos (observável em temperaturas mais baixas). Numa JJA, ocorre uma competição entre a energia de Josephson  $E_J$  e a energia coulombiana  $E_C$  (energia de carga) das junções (cada junção também atua como se fosse um capacitor). Se  $E_J > E_C$ , teremos comportamento supercondutor e, no outro caso, comportamento isolante. Como o campo magnético reduz a corrente que flui por uma junção Josephson (equações 1.26 e 1.28), a aplicação de campo reduz  $E_J$  (equações 1.26) e, assim, quando  $E_C$  superar  $E_J$ , observaremos comportamento isolante. Isso explica a transição supercondutor-isolante mostrada na figura 1.10.

Há, entretanto, um aspecto da figura 1.10 que ainda não discutimos: a saturação da resistência para baixas temperaturas, ou seja,  $R(T = 0) \neq 0 \, \Omega$ . 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<sup>30</sup>, que consiste num líquido não superfluido de pares de Cooper, 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) desacoplado ou fracamente acoplado;
- 2) vórtices e pares de Cooper móveis, mas não condensados;
- 3) incertezas na fase e no número de partículas finitas.

Das e Doniach propuseram<sup>30</sup> uma lei de escala para a transição entre um metal de Bose e um estado isolante (partindo da teoria de Fisher) segundo a qual a resistência deve satisfazer a seguinte lei:

$$R \left[ \frac{T^{1/z\nu}}{\delta} \right]^{\nu(z+2)} = f(\delta/T^{1/z\nu}) \quad (1.39)$$

com todos os parâmetros definidos como para a equação 1.36. Aplicando essa lei de escala aos dados obtidos por Mason e Kapitulnik para MoGe<sup>31</sup>, eles obtiveram um excelente colapso dos dados, conforme pode ser visto nas figuras 1.15 e 1.16.

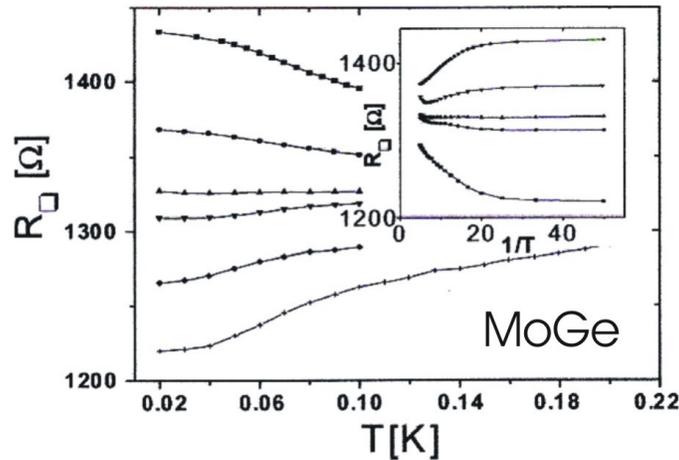


Figura 1.15: Os dados experimentais da referência 31 para MoGe, utilizado para a análise de escala feita por Das e Doniach e mostrada na figura 1.16 – fonte: referência 31.

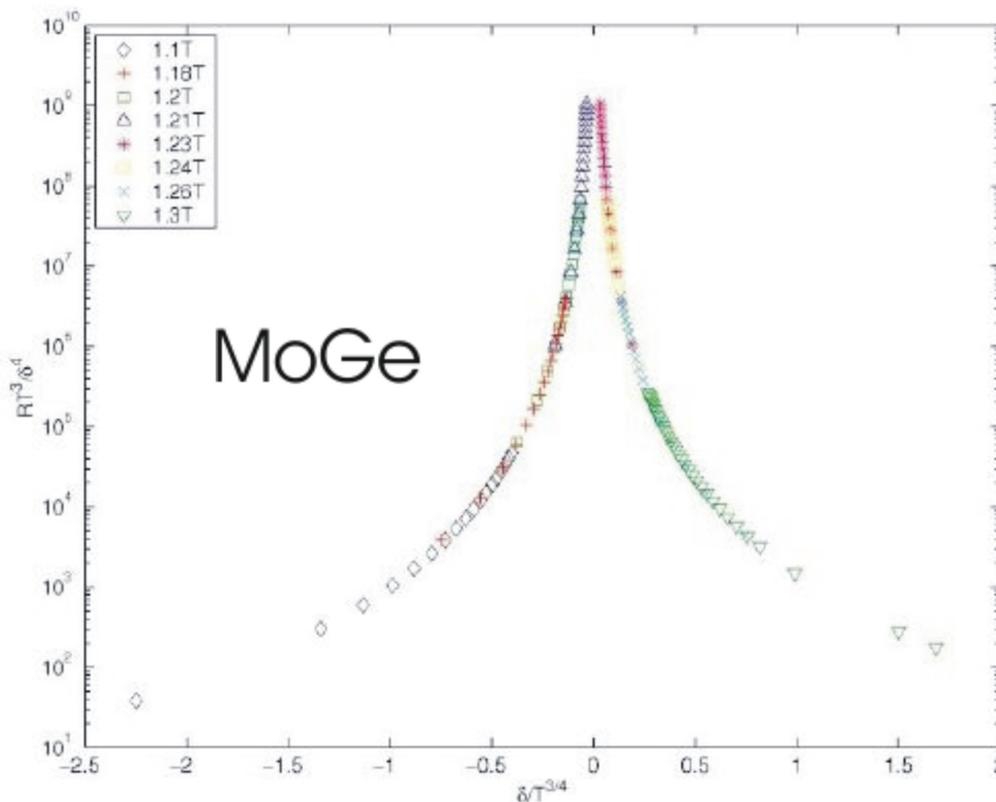


Figura 1.16: Análise de escala de Das e Doniach sobre os dados da figura 1.15 – fonte: referência 30.

## Referências - capítulo 1

- [1] V. Z. Kresin and S. A. Wolf. *Fundamentals of Superconductivity*. Plenum Press, New York and London, 1990.
- [2] Nobel de Física. [http://pt.wikipedia.org/wiki/Nobel\\_de\\_Física](http://pt.wikipedia.org/wiki/Nobel_de_Física).
- [3] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [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] Lev Davidovich Landau. <http://br.geocities.com/saladefisica9/biografias/landau.htm>.

- [7] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, Inc., 1996.
- [8] Phase transition. [http://en.wikipedia.org/wiki/Phase\\_transition](http://en.wikipedia.org/wiki/Phase_transition).
- [9] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John Wiley and Sons, Inc., third edition, 2001.
- [10] A. A. Abrikosov. *Fundamentals of the Theory of Metals*. Elsevier Science Publishers, 1988.
- [11] P. A. Tipler. *Física*, volume 2. LTC - Livros Técnicos e Científicos.
- [12] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, volume 3. Addison-Wesley Publishing Company, 1963.
- [13] I. Kulik and I. Yanson. *The Josephson Effect in Superconductive Tunneling Structures*. Israel Program for Scientific Translations, 1972.
- [14] Josephson energy. [http://en.wikipedia.org/wiki/Josephson\\_energy](http://en.wikipedia.org/wiki/Josephson_energy).
- [15] A. Larkin and A. Varlamov. *Theory of fluctuations in superconductors*, 2002.
- [16] Mean field theory. [http://en.wikipedia.org/wiki/Mean\\_field\\_theory](http://en.wikipedia.org/wiki/Mean_field_theory).
- [17] S. A. Kivelson and B. Z. Spivak. *Phys. Rev. B*, 45:10490, 1992.
- [18] B. Spivak and Fei Zhou. *Phys. Rev. Letters*, 74:2800, 1995.
- [19] V. B. Geshkenbein, L. B. Ioffe, and A. I. Larkin. *Phys. Rev. B*, 55:3173, 1997.
- [20] Victor Galitski. cond-mat 0708.3841v2.
- [21] Yu N. Ovchinnikov and V. Z. Kresin. *Phys. Rev. B*, 65:214507, 2002.
- [22] A. A. Abrikosov. *Phys. Rev. B*, 63:134518, 2001.
- [23] Matthew P. A. Fisher. *Phys. Rev. Letters*, 65:923, 1990.

- 
- [24] A. M. Goldman and N. Markovi'c. *Physics Today*, 51:39, 1998.
- [25] Shih-Ying Hsu, J. A. Chervenak, and J. M. Valles, Jr. *Phys. Rev. Letters*, 75:132, 1995.
- [26] H. S. J. van der Zant, F. C. Fritschy, W. J. Elion, L. J. Geerlings, and E. J. Mooij. *Phys. Rev. Letters*, 69:2971, 1992.
- [27] N. D. Mermin and H. Wagner. *Phys. Rev. Letters*, 17:1133, 1966.
- [28] J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 6:1181, 1973.
- [29] Philip Phillips and Denis Dalidovich. *Science*, 302:243, 2003.
- [30] D. Das and S. Doniach. *Phys. Rev. B*, 64:134511, 2001.
- [31] N. Mason and A. Kapitulnik. *Phys. Rev. Letters*, 82:5341, 1999.

## Capítulo 2

# Bismuto - propriedades físicas relevantes

O bismuto (do alemão *weisse masse*, “massa branca” e, posteriormente, *wismuth* e *bisemutum*) possui número atômico 83, massa atômica de 208.9 ua e pertence ao grupo VA da classificação periódica dos elementos químicos. À temperatura ambiente, o bismuto encontra-se no estado sólido. O bismuto 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. O bismuto de grande pureza pode formar diferentes cristais coloridos, mostrados na figura 2.1. Estes cristais são produzidos em laboratório e vendidos aos

aficionados.



Figura 2.1: Cristais de bismuto – fonte: referência 1.

Compostos de bismuto são usados em cosméticos e em procedimentos médicos, em substituição ao chumbo. Alguns usos desse material são:

- ímãs permanentes fortes podem ser feitos com ligas Mn-Bi, denominadas bismanol;
- muitas ligas de bismuto apresentam baixos pontos de fusão e, por isso são usadas para a produção de dispositivos de segurança de detecção de incêndios;
- o bismuto é usado para a produção de ferros maleáveis;
- o bismuto está sendo usado como catalisador para a produção de fibras acrílicas;
- é usado também em termopares;
- em reatores nucleares é empregado como suporte para combustível  $U^{235}$  ou  $U^{233}$ ;
- o bismuto foi usado também em soldas. O bismuto e muitas de suas ligas (de estanho e chumbo) apresentam baixos pontos de fusão e se expandem ligeiramente quando solidificados, o que as tornam ideais para este propósito;
- o subnitrato de bismuto é um componente dos esmaltes, produzindo um brilho iridescente.

Recentemente, na década de 1990, foram iniciadas pesquisas no sentido de avaliar a utilização do bismuto, não tóxico, em substituição ao chumbo, tóxico, para a produção de ligas, que serão usadas em cerâmicas, esmaltes, pesos de anzóis de pescaria, equipamentos de processamento de alimentos e em encanamentos<sup>1</sup>.

## 2.1 Propriedades físicas relevantes do bismuto

### 2.1.1 Estrutura cristalina

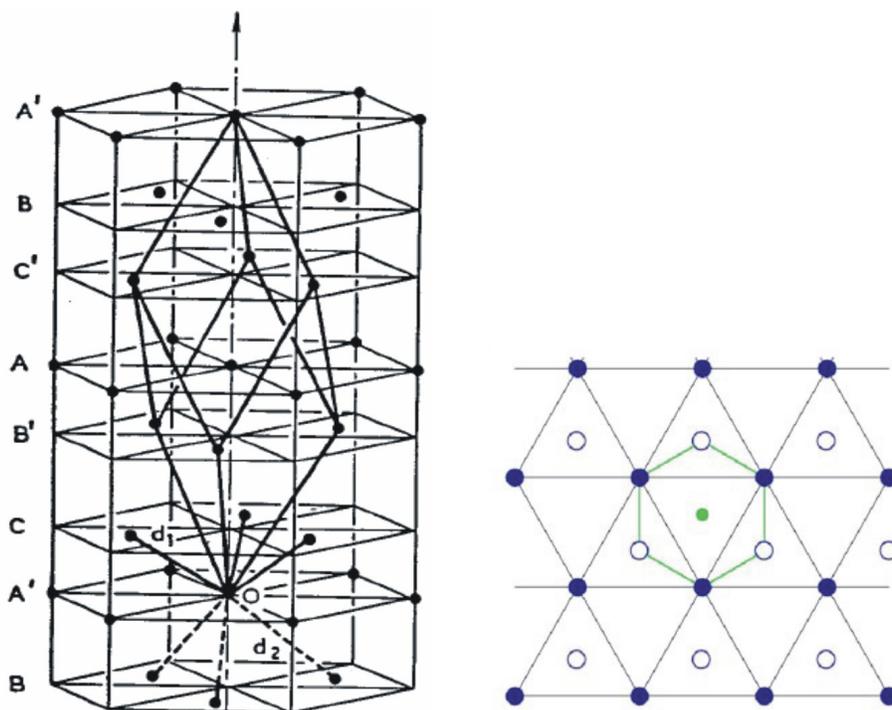


Figura 2.2: À esquerda: estrutura cristalina do Bi, mostrando a estrutura de bicamadas desse material. À direita: projeção plana da estrutura de bicamadas do Bi, com os círculos abertos representando pontos de rede sobre o plano do papel e os círculos preenchidos representando pontos de rede abaixo do plano – fonte: referência 2.

O bismuto se cristaliza numa estrutura romboédrica, em uma estrutura típica dos semimetais 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 em bicamadas de átomos perpendiculares à direção romboédrica

[111], em que cada átomo está covalentemente ligado a seus três vizinhos mais próximos – figura 2.2. 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 bissetriz e os planos de reflexão e de inversão<sup>3</sup>. No sistema romboédrico, o eixo trigonal  $C_3$  se localiza no meio dos três vetores que compõem a rede e o eixo bissetriz  $C_1$  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.

A relação entre as estruturas romboédrica e hexagonal é mostrada na figura 2.3. A célula unitária romboédrica é indicada pelas seis linhas verdes e os dois diferentes átomos na célula unitária são mostrados em azul e vermelho. A razão  $d_1/d_2 = 0.88$  (e não 1) e, portanto, o átomo vermelho está mais próximo dos três átomos azuis abaixo dele que dos três átomos acima dele, formando as bicamadas. O eixo trigonal  $C_3$  da estrutura romboédrica é o eixo  $c$  da estrutura hexagonal.

A mais simples descrição da estrutura cristalina do Bi é obtida utilizando uma rede de Bravais romboédrica, com dois átomos por célula. A rede é gerada por três vetores  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ , de igual magnitude  $a_{rh}$ , mostrados na figura 2.3. O ângulo entre cada par de vetores primitivos é  $\alpha$ . Os dois átomos da base se localizam na origem e no ponto  $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)d_1/(d_1 + d_2)$  – vide figura 2.3. Assim, a estrutura cristalina é completamente definida por  $a_{rh}$ ,  $d_1/d_2$  e  $\alpha$ . Para o Bi, estes valores são  $a_{rh} = 4.7236 \text{ \AA}$ ,  $d_1/d_2 = 0.88$  e  $\alpha = 57.35^\circ$ , todos a 4.2 K.

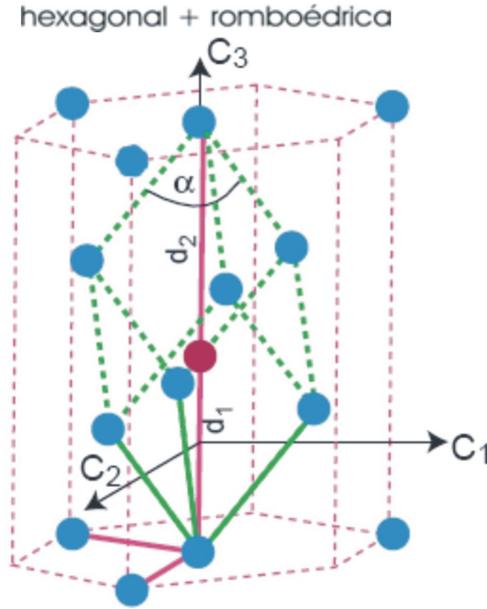


Figura 2.3: Estrutura cristalina do Bi: célula unitária romboédrica (linhas verdes tracejadas), juntamente com a célula unitária hexagonal (linhas cor-de-rosa tracejadas). Não são mostrados todos os átomos. Os pontos azuis e vermelhos representam os dois átomos na célula unitária romboédrica. As linhas sólidas verdes e cor-de-rosa representam os vetores de rede da rede romboédrica e hexagonal, respectivamente. Os três eixos cartesianos são: a bissetriz ( $C_1 \rightarrow y$ ), binário ( $C_2 \rightarrow x$ ) e trigonal ( $C_3 \rightarrow z$ ) – fonte: referência 4.

Para facilitar a comparação com o sistema hexagonal, escrevemos os vetores da rede romboédrica usando os parâmetros característicos de um sistema hexagonal:  $a = 4.5332 \text{ \AA}$  e  $c = 11.7967 \text{ \AA}$ . Então, usamos coordenadas cartesianas tais que o eixo binário ( $C_2$ ) é  $x$ , o eixo bissetriz ( $C_1$ ) é  $y$  e o eixo trigonal  $C_3$  é  $z$ . Os vetores de rede serão, então:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= \left( -\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{6}a, \frac{1}{3}c \right) \\
 \mathbf{a}_2 &= \left( -\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{6}a, \frac{1}{3}c \right) \\
 \mathbf{a}_3 &= \left( 0, \frac{\sqrt{3}}{3}a, \frac{1}{3}c \right)
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

Estes vetores são representados como linhas verdes sólidas na figura 2.3. Os vetores da

rede recíproca são:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{b}_1 &= 2\pi \left( -\frac{1}{a}, -\frac{\sqrt{3}}{3a}, \frac{1}{c} \right) \\
 \mathbf{b}_2 &= 2\pi \left( \frac{1}{a}, -\frac{\sqrt{3}}{3a}, \frac{1}{c} \right) \\
 \mathbf{b}_3 &= 2\pi \left( 0, \frac{2\sqrt{3}}{3a}, \frac{1}{c} \right)
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

Como usual, a superfície  $(mno)$ , na notação romboédrica, é a superfície plana que é perpendicular aos vetores de rede recíprocos  $m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 + o\mathbf{b}_3$ .

Para a estrutura hexagonal, o eixo trigonal  $C_3$  é a escolha natural para o eixo  $c$ . Existe, entretanto, uma certa ambigüidade na escolha dos vetores nos planos do empacotamento tipo *closed-packing*. Eles devem subtender um ângulo de  $60^\circ$ , mas podem ser girados de qualquer ângulo em relação aos vetores romboédricos. Uma escolha comumente feita é a definição dos vetores hexagonais de forma a conectarem átomos, da mesma forma que os vetores da rede romboédrica fazem. Isto é obtido pelas combinações lineares das equações 2.3:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_{h1} &= \mathbf{a}_1 - \mathbf{a}_3 \\
 \mathbf{a}_{h2} &= \mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_1 \\
 \mathbf{a}_{h3} &= \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

de forma que a célula unitária será dada pelos vetores:

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_{h1} &= \left( -\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a, 0 \right) \\
 \mathbf{a}_{h2} &= (a, 0, 0) \\
 \mathbf{a}_{h3} &= (0, 0, c),
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

representados pelas linhas sólidas cor-de-rosa na parte esquerda da figura 2.3. A rede recíproca será dada por:

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_{h1} &= \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}(0, -1, 0) \\ \mathbf{b}_{h2} &= \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}(\sqrt{3}, -1, 0) \\ \mathbf{b}_{h3} &= \frac{2\pi}{c}(0, 0, 1) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Novamente, a superfície  $(hkl)$ , na notação hexagonal é a superfície plana perpendicular aos vetores de rede recíprocos  $h\mathbf{b}_{1h} + k\mathbf{b}_{2h} + l\mathbf{b}_{3h}$ . Ao especificar a orientação da superfície hexagonal, costuma-se usar quatro índices  $(hkil)$ , em vez de três, com o índice  $i = -(h + k)$ .

Para mudar os índices de uma superfície do sistema romboédrico – índices  $(mno)$  – para o hexagonal – índices  $(hkl)$  – deve-se resolver o sistema de equações lineares:

$$m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 = h\mathbf{b}_{1h} + k\mathbf{b}_{2h} + l\mathbf{b}_{3h} \quad (2.6)$$

Os resultados para algumas superfícies romboédricas é mostrado na tabela 2.1:

Romboédrico	Hexagonal
(100)	( $\bar{1}\bar{1}01$ )
(110)	( $10\bar{1}2$ )
(111)	(0001)
( $10\bar{1}$ )	( $2\bar{1}\bar{1}0$ )

Tabela 2.1: Índices para algumas superfícies do Bi

### 2.1.2 Estrutura eletrônica

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<sup>5</sup>, e passou a ser o principal método para estudo da superfície de Fermi de todos os metais e ligas<sup>6</sup>. 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<sup>7</sup>. 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<sup>8</sup> realizaram tal cálculo e os parâmetros obtidos são usados freqüentemente para a projeção da estrutura de banda do volume em diferentes superfícies. Na figura 2.4, 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<sup>†</sup>. 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 27.2meV e 10.8meV 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).

A dispersão da densidade de estados eletrônica longe do nível de Fermi foi medida

---

<sup>†</sup>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 9.

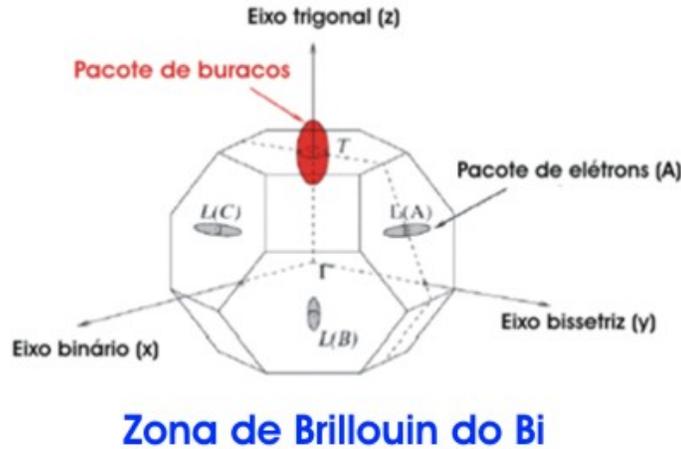


Figura 2.4: Zona de Brillouin do Bi volumétrico. A superfície de Fermi ocupa uma fração de  $10^{-5}$  da zona de Brillouin.

utilizando a técnica conhecida como espectroscopia de fotoemissão resolvida no ângulo (ARPES) para a superfície Bi(111) por diversos autores, com resultados muito similares – vide, por exemplo, as referências 10 e 11.

Se partirmos, entretanto, da estrutura cúbica simples para o Bi, os dois átomos que compõem a célula serão equivalentes e a célula unitária terá apenas um átomo com cinco elétrons de valência, resultando em bandas parcialmente preenchidas e comportamento metálico, diferentemente do que ocorre na rede hexagonal. A diferença entre os dois casos é pequena. Dessa forma, conclui-se que alterações estruturais resultam numa reorganização da estrutura eletrônica.

O efeito da interação spin-órbita foi estudado por Gonze *et al.*<sup>7</sup>. O Bi é um metal pesado com forte *splitting* spin-órbita nos níveis atômicos  $6p$ , com um *splitting* entre os níveis  $p_{3/2}$ - $p_{1/2}$  de 1.5 eV. No cálculo da estrutura eletrônica volumétrica, o efeito da interação spin-órbita é muito pequeno nas duas bandas menos energéticas, que têm caráter  $s$  predominante e, portanto,  $L = 0$ . Nas bandas próximas ao nível de Fermi, entretanto, a interação spin-órbita é a responsável pela existência da superfície de Fermi de buracos, no ponto T. Do ponto de vista das superfícies, a interação spin-órbita não elimina a degenerescência do spin: ainda haverá seis bandas, cada uma com duas

possíveis orientações de spin para cada valor de  $k$ , efeito este que é causado pela simetria de inversão do volume<sup>12</sup>.

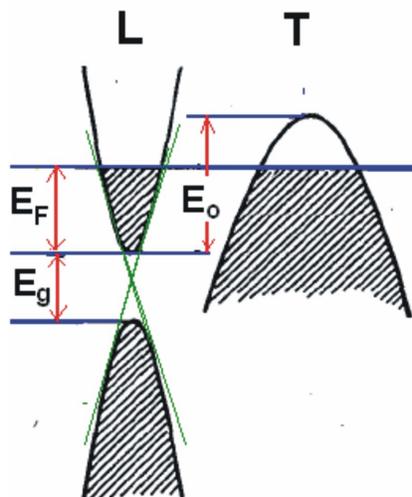


Figura 2.5: O espectro linear do Bi, que origina muitas de suas interessantes propriedades.

O bismuto apresenta um espectro eletrônico quase linear (figura 2.5), proposto já na década de 60<sup>3,13</sup> e, mais tarde, estudado por Kohno<sup>14</sup>, nos anos 90. Esse espectro implica na existência de portadores de carga sem massa, os chamados *férmions de Dirac*, cuja existência só foi confirmada em grafite<sup>15-17</sup> e grafeno<sup>18,19</sup> (mas que há grande possibilidade de que ocorram, também, no Bi), partículas que se comportariam da mesma forma que os fótons, com “velocidade da luz”  $c^* \sim c/300$  (referência 18) 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.

Foi observada, também, transição metal-isolante em baixos campos magnéticos e um reentrante isolante-metal em campos magnéticos mais altos, em amostras policristalinas<sup>20</sup>. A análise dos dados dessa transição mostra que a transição metal-isolante pode ser bem descrita utilizando a lei de escala para uma transição metal de Bose-isolante<sup>21</sup> (vide seção 1.5 e a figura 2.6). A ocorrência de correlações supercondutoras é corroborada pela medida de momento magnético em função da temperatura, para

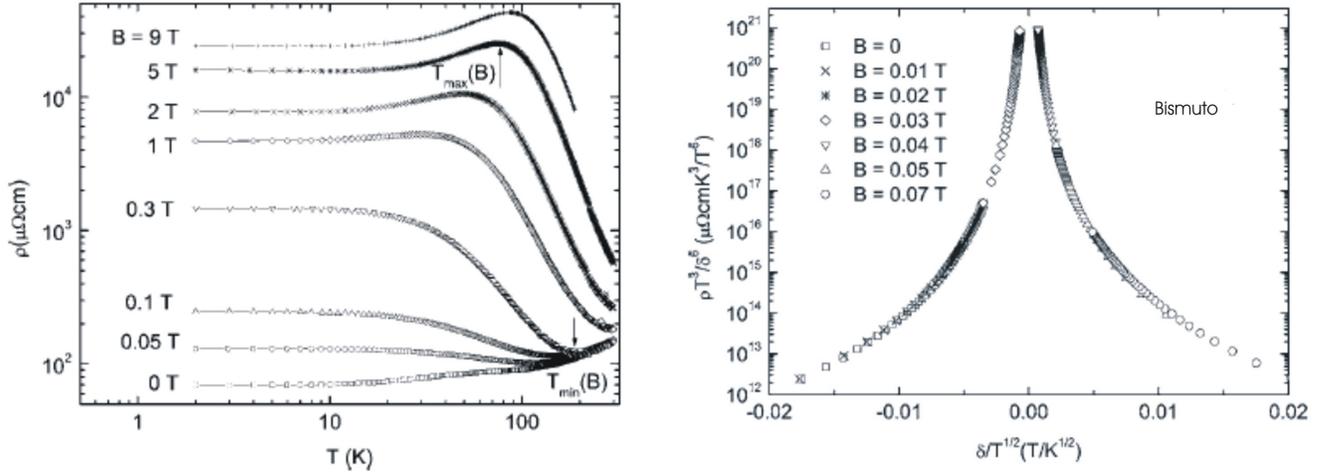


Figura 2.6: À esquerda: resistividade de uma amostra de bismuto policristalina em função da temperatura, para vários campos magnéticos  $B \parallel c$ .  $T_{\min}$  e  $T_{\max}$  marcam o início das transições metal-isolante e isolante-metal, respectivamente. À direita: Análise de escala da resistividade da mesma amostra, segundo a lei de escala proposta por Das e Doniach<sup>21</sup> – vide seção 1.5 – com  $B_{cr} = 350$  Oe,  $z = 1$  e  $\nu = 2$  – fonte: referência 20.

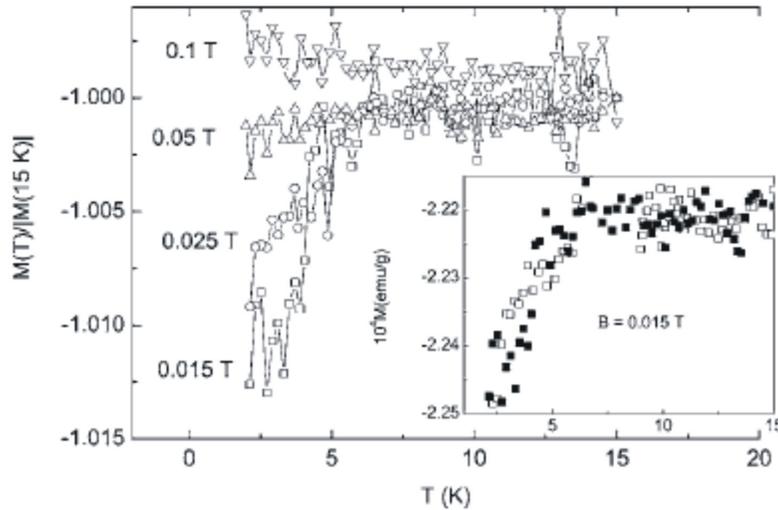


Figura 2.7: A magnetização normalizada  $M(T)/|M(T = 15\text{ K})|$  em função da temperatura, para vários campos magnéticos  $B \parallel c$ . No inset vemos  $M(T)$  nos processos *zero field cooling* (ZFC) e *field cooling* (FC) – vide seção 3.1 – para  $B = 150$  Oe.

essa mesma amostra, em que o diamagnetismo extra é suprimido aproximadamente no mesmo campo em que se tem a transição metal-isolante, conforme pode ser visto na figura 2.7. 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 22 e, também, de acordo com a teoria apresentada na referência 23.

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 mais detalhes sobre a quantização de Landau, vide seção 2.1.3), para altos campos magnéticos, segundo a teoria de Tesanovic e Rasolt<sup>24</sup> (a teoria BCS mostra que a temperatura crítica  $T_C$  aumenta com  $N(\mathcal{E}_F)$ ).

### 2.1.3 Quantização de Landau

Consideremos o movimento de um elétron em um campo magnético constante. Substituindo o operador momento linear  $\mathbf{p} = -i\hbar\nabla$  por  $\mathbf{p} - \frac{e}{c}\mathbf{A}$ , com  $\mathbf{A}$  o vetor potencial, definido de forma que  $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ , e na ausência de outros tipos de potenciais escalares, escrevemos o hamiltoniano do sistema da seguinte forma:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left( -i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \cdot \left( -i\hbar\nabla - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \quad (2.7)$$

Não incluímos o termo devido ao spin,  $-2\beta\mathbf{s} \cdot \mathbf{H}$ , porque ele resulta, somente, num deslocamento dos níveis por uma constante aditiva, dada por  $\pm\beta H$ . Supomos que o campo seja paralelo ao eixo  $z$  e tomamos o vetor potencial como sendo  $\mathbf{A} = Hx\hat{\mathbf{j}}$ . A equação de Schrödinger pode, então, ser escrita como:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{1}{2m} \left( -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} - \frac{e}{c} Hx \right)^2 \psi - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = \mathcal{E} \psi \quad (2.8)$$

Dado que esta equação somente inclui a coordenada  $x$ , buscaremos por uma solução do tipo  $\psi(x, y, z) = e^{ip_y y/\hbar} e^{ip_z z/\hbar} \psi(x)$  e encontramos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{1}{2m} \left( p_y - \frac{e}{c} Hx \right)^2 \psi(x) + \frac{p_z^2}{2m} \psi(x) = \mathcal{E} \psi(x) \quad (2.9)$$

ou, ainda:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{e^2 H^2}{2mc^2} \left(x - \frac{p_y c}{eH}\right)^2 \psi(x) = \left(\mathcal{E} - \frac{p_z^2}{2m}\right) \psi(x) \quad (2.10)$$

A equação 2.10 possui a mesma forma da equação de Schrödinger para um oscilador harmônico unidimensional:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{1}{2} kx^2 \psi = E\psi \quad (2.11)$$

Os autovalores desta última equação são:

$$E = \hbar\omega\left(n + \frac{1}{2}\right) \quad (2.12)$$

com  $\omega = (k/m)^{1/2}$ . Comparando as equações 2.11 e 2.10, vemos que elas são idênticas, se deslocarmos o ponto de equilíbrio do oscilador de uma distância  $\frac{p_y c}{eH}$  da origem. O papel de  $\omega$ , aqui, é desempenhado pela quantidade  $eH/mc$ , a chamada frequência ciclotrônica, e  $\mathcal{E} = \frac{p_z^2}{2m}$  desempenha o papel da energia do oscilador. Assim:

$$\mathcal{E} = \frac{p_z^2}{2m} + \beta H(2n + 1) \quad (2.13)$$

com  $\beta = e\hbar/2mc$ . Estes são os chamados níveis de Landau<sup>25</sup>. Assim, em vez da dependência contínua<sup>†</sup> de  $\mathcal{E}$  em relação a  $p_y$  e  $p_x$ , obtemos níveis de energia discretos, ilustrados na figura 2.8. Uma vez que a separação entre cada nível de Landau é proporcional a  $H$ , cada nível, na realidade, é resultado do colapso de um conjunto de níveis de um certo intervalo do espectro contínuo proporcional a  $H$ . Assim, os níveis de Landau são altamente degenerados e a degenerescência é proporcional a  $H$  e é dada por:

$$\text{Degenerescência} = \frac{2e}{hc} HL^2 \quad (2.14)$$

---

<sup>†</sup>Na realidade, o espectro, mesmo antes da aplicação de campo magnético é discreto, devido à forma do potencial da rede cristalina do material. Essa discreteza, entretanto, é muito menor que a resultante da quantização de Landau, de forma que será desprezada.

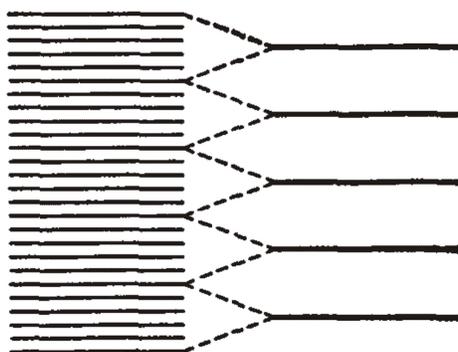


Figura 2.8: Esquema da transformação de níveis contínuos (à esquerda) para níveis discretos (à direita), mediante aplicação de campo magnético, resultante da quantização de Landau – fonte: referência 25.

para um certo valor de  $n$  e de  $p_z$  e  $L$  são as dimensões de uma caixa cúbica com os lados paralelos aos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ <sup>6</sup>.

Uma consequência da quantização de Landau é a quantização, também, da densidade de estados<sup>26</sup>, esquematizada na figura 2.9, que tem profundas consequências sobre determinadas propriedades do material: os efeitos de Haas-van Alphen, Shubnikov-de Haas e o efeito Hall quântico, por exemplo, são resultado dessa alteração na densidade de estados<sup>25,26</sup>. Se  $T = 0$  K, a densidade de estados será uma série de funções delta de Dirac. Com temperatura não nula ou desordem os níveis se alargam; esta é a situação da figura 2.9.

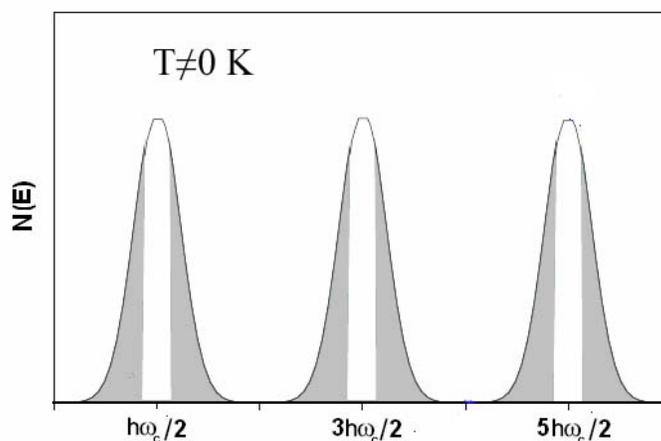


Figura 2.9: Esquema da densidade de estados resultante da quantização de Landau.

Na realidade, na teoria que apresentamos, estamos considerando elétrons livres;

para um cristal, devem ser feitas algumas modificações na teoria (vide, por exemplo, a referência 26). Entretanto, a fenomenologia é, essencialmente, a mesma.

#### 2.1.4 Possibilidade de fracionalização da carga

Uma das possíveis conseqüências da existência do espectro linear é a ocorrência de um líquido quântico exótico, que pode estar relacionado à fracionalização da carga. Por medidas de efeito Nernst<sup>†</sup> foi observado que, tanto a componente transversal (Nernst) quanto a longitudinal (Seebeck), apresentam oscilações quânticas, mas as oscilações Nernst predominam. O sinal Nernst é grande quando o potencial químico  $\mu$  se encontra dentro de um nível de Landau. A mudança na magnitude do pico é muito maior que a que se observa nas oscilações quânticas da resistividade (por exemplo, efeito Shubnikov-de Haas). Também foi feito um estudo do efeito Nernst em um monocristal de Bi até campos tão altos quanto 33 T, bem acima do limite quântico (Limite quântico é o campo magnético necessário para que todos os portadores de carga sejam levados para o nível de Landau mais baixo) que, devido ao grande comprimento de onda de Fermi dos elétrons itinerantes, no Bi, pode ser atingido em campos magnéticos relativamente baixos, da ordem de 8 T. O coeficiente Nernst apresenta três máximos inesperados em frações racionais do primeiro pico inteiro, a saber,  $2/3$ ,  $2/5$  e  $2/7$ . Se isto for verdade, a ocorrência de fracionalização de carga, também em sistemas tridimensionais<sup>28</sup> é uma possibilidade. Este resultado abre uma linha de pesquisa muito interessante e promissora.

#### 2.1.5 Supercondutividade em bismuto

Não é conhecida supercondutividade em bismuto volumétrico, romboédrico, pelo menos até 50 mK, a mais baixa temperatura já estudada. Entretanto, há várias fases

---

<sup>†</sup>Na presença de um campo magnético, um gradiente de temperatura longitudinal pode produzir um campo elétrico longitudinal (efeito Seebeck), um campo elétrico transversal (efeito Nernst) e um gradiente de temperatura transversal (efeito Righi-Leduc)<sup>27</sup>.

crystalográficas, obtidas a altas pressões, supercondutoras na forma volumétrica, como, por exemplo: Bi-II (monoclínico), obtido a 25000 atm, com  $T_c = 3.9$  K, Bi-III (tetragonal), obtido a 27000 atm,  $T_c = 7.2$  K e Bi-V (*bcc* – cúbico de corpo centrado), obtido a 88 kbar,  $T_c = 8.3$  K<sup>29</sup>. Além disso, o Bi amorfo também é supercondutor, com  $T_c \cong 4$  K.

Também já foi observada supercondutividade em filmes granulares produzidos a partir de *clusters* de Bi com estrutura romboédrica<sup>29</sup>. As propriedades supercondutoras dessas amostras são fortemente dependentes dos gases adsorvidos, conforme pode ser visto na figura 2.10. A ocorrência de supercondutividade nesse sistema foi explicada,

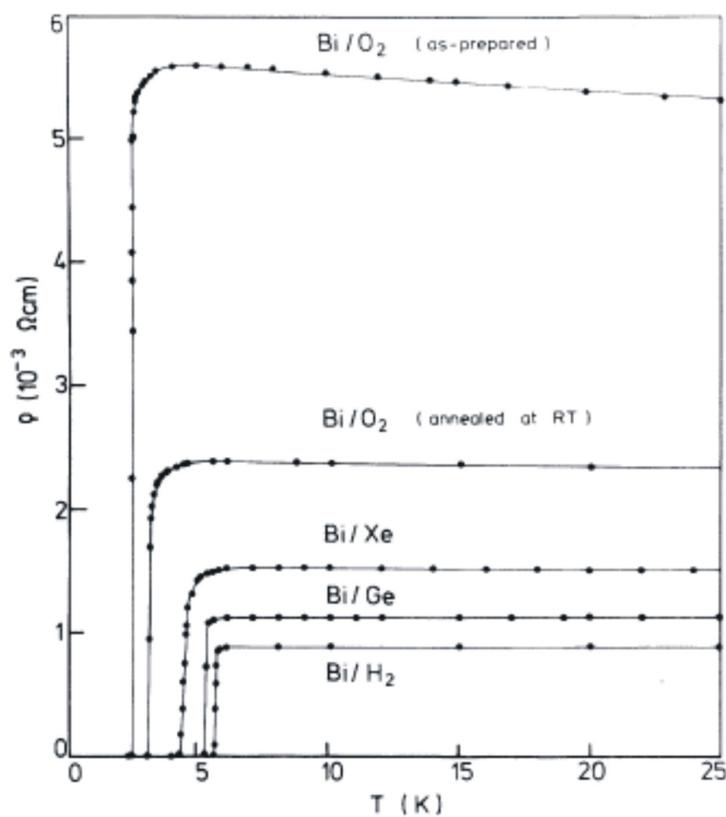


Figura 2.10: Dependência com a temperatura da resistividade de filmes granulares preparados a partir de *clusters* de Bi (tamanho médio  $\bar{L} \cong 0.38$  nm), embebidos em diferentes matrizes (Xe e Ge) ou com os gases H<sub>2</sub> (O<sub>2</sub>) adsorvidos na superfície do *cluster* – fonte: referência 29.

inicialmente<sup>29</sup>, como resultando do aumento da densidade de estados  $N(\mathcal{E}_F)$  na superfície dos *clusters*, enquanto o interior deles permaneceu semimetálico (da mesma forma que o Bi volumétrico). Entretanto, novos experimentos realizados em filmes de Bi gra-

nulares<sup>30</sup> mostraram que, diminuindo o tamanho  $L$  dos *clusters* (estudado no intervalo  $3.5 \leq L \leq 10$  nm), a estrutura que, inicialmente, era romboédrica, torna-se cada vez mais distorcida, até que, quando  $L = L^* \cong 4.0$  nm o sistema assume a forma amorfa. Para  $L = L^*$ , os elétrons de condução do Bi se tornam quase localizados e  $(dB_{c2}/dT)_{T_c}$  vale  $-16.7$ T/K, um valor extremamente alto. A boa concordância entre as dependências com relação a  $L$  das propriedades do estado normal e do estado supercondutor indica que a estrutura eletrônica dos *clusters* de Bi muda com  $L$ , mas é relativamente homogênea para um dado  $L$ .

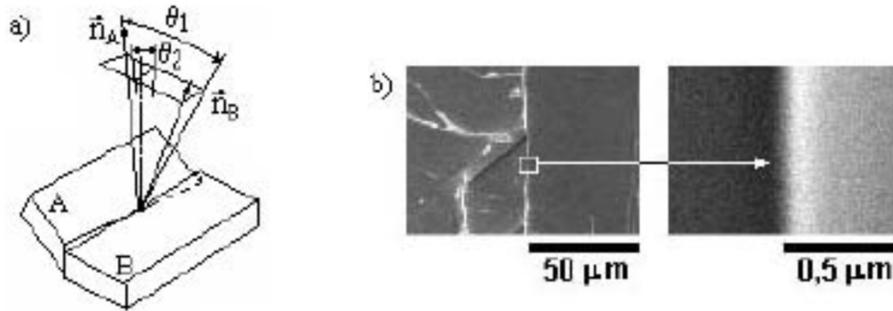


Figura 2.11: (a) Representação esquemática de bicristais de Bi, com a interface entre os cristalitos A e B do tipo torção;  $\theta_1$ : ângulo entre os dois cristalitos;  $\theta_2$ : ângulo de rotação em relação ao plano da interface. (b) Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM, do Inglês *scanning electronic microscopy*) do bicristal de Bi, com  $\theta_1 = 29^\circ$  e  $\theta_2 = 11^\circ$  – fonte: referência 31.

Em amostras bicristalinas (figura 2.11), por outro lado, ocorrem mudanças significativas no espectro de energia eletrônico, a densidade de portadores de carga aumenta e a interação dos portadores de carga com a fronteira interna varia. Muntyanu et al.<sup>31</sup> observaram, por meio de medidas magnéticas, evidências de duas fases supercondutoras nesse tipo de amostra, com temperaturas de transição  $T_C \cong 8.4$  K e  $T_C \cong 4.3$  K (figura 2.12), apesar de o *bulk* dos cristais não exibir supercondutividade. A existência de fases supercondutoras com diferentes temperaturas críticas significa que, na interface entre os cristalitos, ocorrem, além de alterações na interação elétron-fônon e na repulsão entre os elétrons e no caminho livre médio dos portadores de carga, alterações apreciáveis na

densidade de pares de Cooper a distâncias comparáveis com o comprimento de coerência. Essas fases supercondutoras são estáveis à pressão atmosférica e resultam, segundo os autores, de reconstruções estruturais, sob a influência de deformações do tipo torção, da estrutura cristalina, originalmente romboédrica.

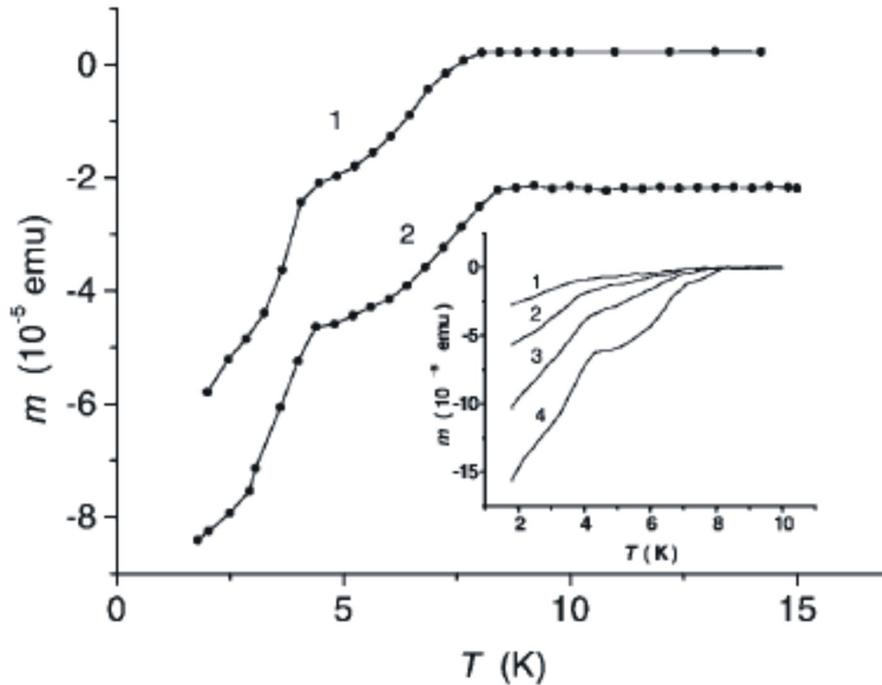


Figura 2.12: Dependência com a temperatura do momento magnético de bicristais de Bi com a interface entre os cristalitos do tipo torção. Em 1,  $\theta_1 = 29^\circ$ ,  $\theta_2 = 11^\circ$  e, em 2,  $\theta_1 = 62^\circ$  e  $\theta_2 = 2^\circ$  (para as definições de  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , vide figura 2.11 e a referência 31). Em 1,  $H = 10$  Oe e, em 2,  $H = 20$  Oe. No *inset*: dependência em relação à temperatura do momento magnético medido em vários campos, com  $\theta_1 = 29^\circ$  e  $\theta_2 = 11^\circ$  para 1: 1000 Oe, 2: 300 Oe, 3: 100 Oe e 4: 0 Oe. O campo magnético está dirigido ao longo do plano da fronteira interna – fonte: referência 31.

Gitsu et al.<sup>32</sup> observaram inclusões supercondutoras em  $T_C \cong 8.5$  K em outras amostras bicristalinas de Bi, com o ângulo entre os cristalitos entre  $32^\circ$  e  $62^\circ$ , conforme pode ser visto na figura 2.13. O mesmo grupo de pesquisa também observou<sup>33</sup>, em outro conjunto de amostras, transição supercondutora, variando entre cerca de 9 K e 16 K (figura 2.14). As curvas 2 e 3 se referem à mesma amostra, em que, depois, de 6 meses,  $T_C$  caiu de 16 K para 9 K, provavelmente devido à reestruturação da rede cristalina, cujas configurações dependem fortemente das perturbações externas.

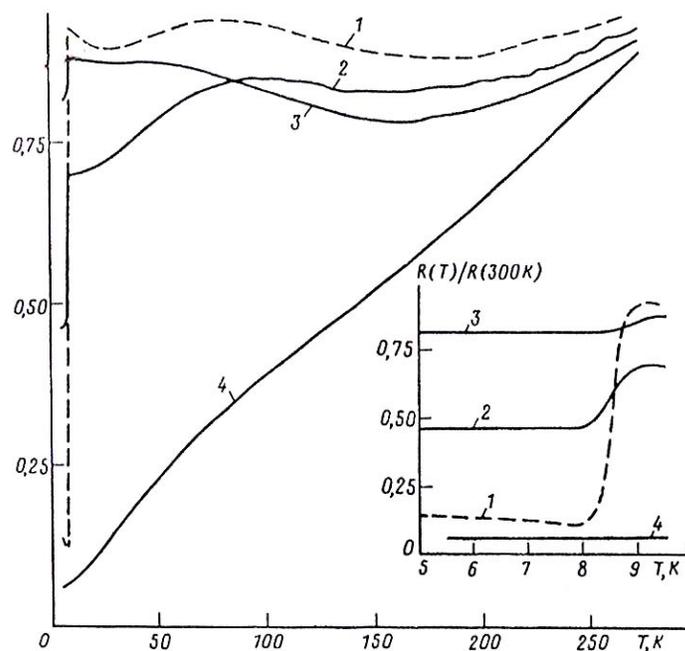


Figura 2.13: Dependência com a temperatura da resistência de quatro bicristais de Bi. O *inset* mostra o comportamento das amostras em baixas temperaturas, em maiores detalhes – fonte: referência 32.

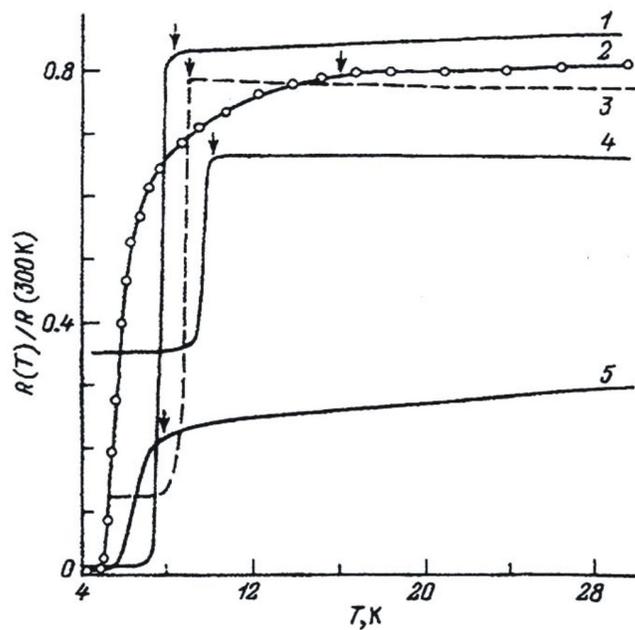


Figura 2.14: Dependência com a temperatura da resistência de bicristais de Bi. As setas marcam o início da transição  $T_{\text{onset}}$  – fonte: referência 33.

Também foi reportada supercondutividade<sup>34</sup> por meio de uma técnica que consiste no estudo espectroscópico da dependência com relação à energia das interações dos elétrons com outras excitações no metal, especialmente com fônons, pressionando uma agulha de Au (que atuará como contato pontual) sobre uma amostra eletroliticamente limpa de Bi (99.999% de pureza), bem como pressionando dois pedaços de Bi um contra o outro (foram usadas amostras de Bi policristalinas não-deformadas e deformadas, estas últimas obtidas comprimindo as amostras em seu estado original, à temperatura ambiente). Foram medidas, então, as curvas de corrente em função da voltagem e de resistência diferencial em função da voltagem, mostradas na figura 2.15. Os auto-

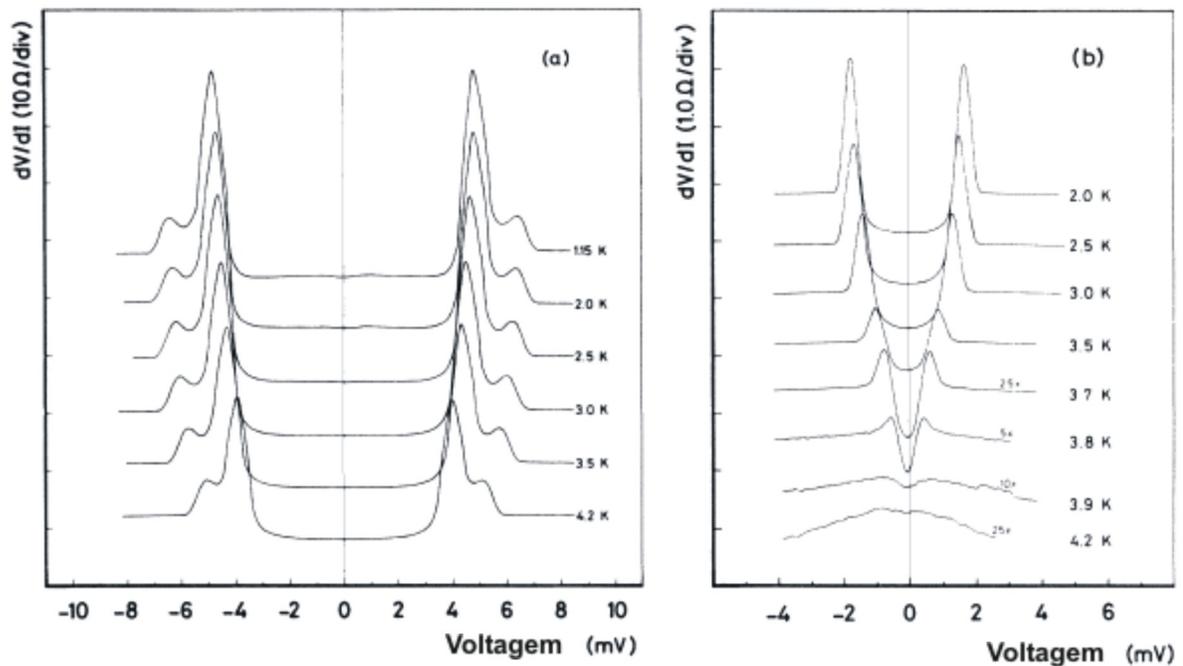


Figura 2.15: Resistência diferencial em função da voltagem aplicada, mostrando a anomalia para contatos pontuais colocados sobre o Bi em diferentes temperaturas. (a) Contatos pontuais entre Bi-Au;  $R = 23 \Omega$ . (b) Contatos pontuais entre Bi<sub>deformado</sub>-Bi;  $R = 11 \Omega$  – fonte: referência 34.

res interpretam os máximos observados como resultando do congelamento de inclusões supercondutoras próximo aos contatos, para cada corrente. A partir desses dados, é possível construir o gráfico da voltagem crítica  $V_C$ , normalizada em relação à voltagem crítica  $V_C^0$  na mais baixa temperatura medida  $T = 1.2$  K, em função da temperatura

reduzida, para vários contatos – vide figura 2.16. A voltagem crítica foi definida pela voltagem em que ocorrem os máximos na resistência. Os dados estão em bom acordo com a dependência dada pela teoria BCS para o parâmetro de ordem reduzido  $\Delta/\Delta_0$  em função de  $T/T_C$ , se  $T_C = 5.9$  K para as amostras não deformadas e  $T_C = 3.9$  K para as amostras deformadas. Para um contato pontual no limite de caminho livre médio  $l$  me-

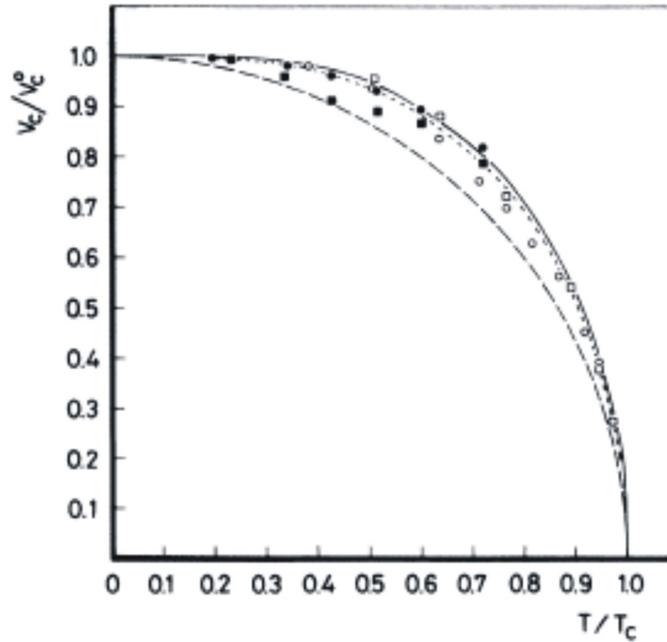


Figura 2.16: Voltagem normalizada  $V_C/V_C^0$  da anomalia da resistência, em função da temperatura reduzida  $T/T_C$ . Os símbolos fechados se referem ao Bi não deformado ( $\bullet$  Bi-Au,  $R = 23 \Omega$ ;  $\blacksquare$  Bi-Au,  $R = 5.3 \Omega$ ) com uma temperatura crítica  $T_C = 5.9$  K. Os símbolos abertos se referem ao Bi deformado ( $\circ$  Bi<sub>deformado</sub>-Au,  $R = 8.6 \Omega$ ;  $\square$  Bi<sub>deformado</sub>-Bi,  $R = 11 \Omega$ ), com  $T_C = 3.9$  K. A curva com linha sólida mostra a dependência dada pela teoria BCS para o parâmetro de ordem. As linhas tracejadas, com traços longos e curtos, representam, respectivamente, as funções  $\sqrt{1 - T^2/T_C^2}$  e  $\sqrt{1 - T^3/T_C^3}$  – fonte: referência 34.

nor que o raio do contato  $a$ , esperar-se-ia<sup>34</sup> uma dependência do tipo  $V_C \propto \sqrt{1 - T^2/T_C^2}$  – figura 2.16 – que não descreve os resultados muito bem. Os autores também ajustaram os dados segundo a relação  $V_C \propto \sqrt{1 - T^3/T_C^3}$ , utilizada também para mostrar a semelhança entre as medidas de resistividade na fase volumétrica em função da temperatura e as medidas de resistência como função da voltagem para contatos pontuais de Bi que não mostram a anomalia<sup>34</sup>. Os resultados experimentais não permitem distinguir entre

esta última função e a dependência dada pela teoria BCS para o parâmetro de ordem. Os autores creditam a supercondutividade a efeitos de superfície e, para as amostras deformadas, à formação da fase amorfa do Bi próximo aos contatos ou à sua aparição, de forma diluída, sobre a superfície.

## 2.2 Superdiamagnetismo

Outro fenômeno de interesse que pode ocorrer no Bi é o chamado superdiamagnetismo, estudado, primeiramente, por Fukuyama e Kubo<sup>35,36</sup>. Eles perceberam que, se todos os elétrons de valência do Bi puro forem tratados como completamente livres, o valor do diamagnetismo de Landau<sup>†</sup> será, somente, de  $-0.39 \times 10^{-6}$  emu/cc. Isto sugere que o diamagnetismo anômalo do Bi deve estar relacionado à estrutura de bandas desse material. Como o diamagnetismo de Landau leva em conta, somente, efeitos intrabanda, conclui-se que é necessário incorporar efeitos interbandas. Considera-se um par de bandas separadas por um pequeno *gap* de energia. Na presença de um campo magnético, o hamiltoniano do sistema será escrito (em unidades de  $\hbar$ ) como:

$$\mathcal{H} = \frac{\Pi^2}{2m} + V + \frac{1}{8(mc)^2} \Delta V + \frac{1}{2(mc)^2} \mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{S} \times \nabla V + \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S} \quad (2.15)$$

com  $\mathbf{\Pi} = \mathbf{p} - \frac{e}{c} \mathbf{A}$  e com o terceiro termo representando a interação spin-órbita, que pode ser reescrita como:

$$\mathcal{H} = \frac{E_G}{2} \beta + \frac{k^2}{2m} + i \mathbf{k} \cdot \mathbf{W}(\mu) \beta \alpha_\mu \quad (2.16)$$

com  $\beta$  e  $\alpha_\mu$  as matrizes de Dirac<sup>37</sup> e os vetores  $\mathbf{W}(\mu)$  definidos como na referência 38. Desprezando o último termo da equação 2.15, que só possui elementos intrabanda, foi calculada a susceptibilidade magnética  $\chi$ , que exhibe um máximo no *gap*, com uma

---

<sup>†</sup>Segundo a teoria do diamagnetismo de Landau, a susceptibilidade diamagnética é proporcional à densidade de estados, resultando em  $\chi = 0$  se o nível de Fermi estiver no *gap*.

singularidade logarítmica proporcional a  $\ln(E_0/E_G)$ , com  $E_0$  a mínima energia que a banda inferior pode assumir, medida em relação ao zero de energia (figura 2.17)<sup>36,38</sup>, ou seja, espera-se uma grande susceptibilidade diamagnética no caso de pequeno  $E_G$ , com  $E_G$  o *gap*. A banda inferior contribui diamagneticamente, enquanto a banda superior

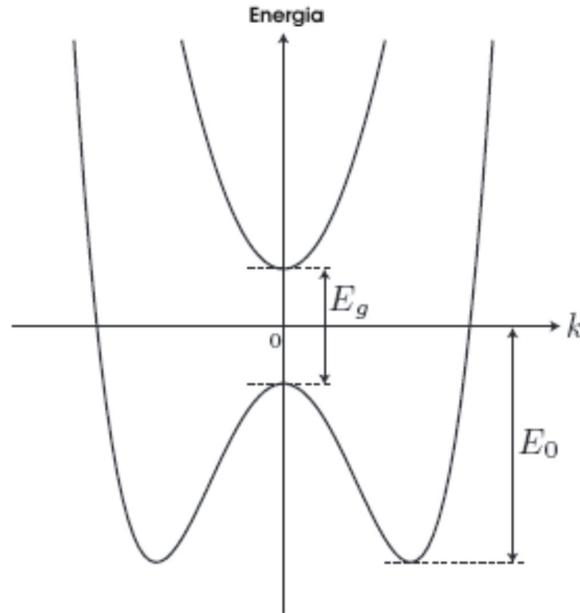


Figura 2.17: Representação esquemática da estrutura de bandas dada pela equação 2.16 – fonte: referência 38.

contribui paramagneticamente. Assim, mais uma vez, o máximo do diamagnetismo ocorre quando o nível de Fermi se encontra no *gap*<sup>36</sup>. Há resultados experimentais confirmando essa teoria<sup>39,40</sup>. A forma do hamiltoniano acima interfere, também, na condutividade Hall que, quando o nível de Fermi está no *gap*, terá uma dependência do tipo  $\frac{H}{mv} \ln \frac{E_0}{E_G}$ . A dependência logarítmica é similar, em magnitude, à do diamagnetismo orbital e possui sinal determinado pelo sinal de  $m$ , que não interfere no espectro de energia próximo às extremidades, mas determina a estrutura global das bandas de energia. Além disso, a condutividade Hall vai a zero se se ignorar a contribuição do termo  $k^2/2m$  no hamiltoniano 2.16.

Ginzburg et al. também observaram<sup>41</sup> que é possível a ocorrência de uma alta susceptibilidade diamagnética, menor que a de um supercondutor (que pode atingir

$\chi = -1/4\pi$ , conforme discutido na seção 4.2.1), mas maior que a de um material que somente apresente diamagnetismo de Landau. Os autores observaram que, para um sistema com momento toroidal  $\mathbf{T}(\mathbf{r})$  (como um solenóide de formato toroidal com um enrolamento em torno de si, o que provê a ausência de corrente azimutal, fazendo com que o campo magnético se concentre totalmente no interior do toróide) a densidade de corrente é  $\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \text{rot rot } \mathbf{T}(\mathbf{r})$ . Entretanto, o superdiamagnetismo é possível, somente, na presença de uma corrente macroscopicamente inomogênea. Amostras fortemente candidatas para tal são semicondutores e semimetais, como o Bi, em que os extremos das bandas de condução e valência coincidam no espaço de momento. A coincidência dos extremos das bandas pode resultar de transições de fase, ou seja, esses extremos podem, inicialmente, estar separados e se unir mediante a aplicação de, por exemplo, pressão.

## Referências - capítulo 2

- [1] Bismuto. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Bismuto>.
- [2] C. R. Ast and H. Höchst. *Physical Review B*, 67:113102, 2003.
- [3] M. H. Cohen. *Physical Review*, 121:387, 1961.
- [4] Philip Hofmann. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties, november 2005.
- [5] W. Y. de Haas and P. M. van Alphen. *Proc. R Acad. Sci.*, 33:1106, 1930.
- [6] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [7] X. Gonze, J.-P. Michenaud, and J.-P. Vigneron. *Phys. Rev. B*, 41:11827, 1990.
- [8] Yi Liu and Roland E. Allen. *Phys. Rev. B*, 52:1566, 1995.

- [9] Semimetal. <http://en.wikipedia.org/wiki/Semimetal>.
- [10] G. Jezequel, Y. Petroff, R. Pinchaux, and F. Yndurain. *Phys. Rev. B*, 33:4352, 1986.
- [11] A. Tanaka, M. Hatano, K. Takahashi, H. Sasaki, S. Suzuki, and S. Sato. *Phys. Rev. B*, 59:1786, 1999.
- [12] J. M. Ziman. *Principles of the theory of solids*. Cambridge University Press, 1972.
- [13] P. A. Wolff. *J. Phys. Chem. Solids*, 25:1057, 1964.
- [14] H. Kohno, H. Yoshioka, and H. Fukuyama. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 61:3462, 1992.
- [15] I. A. Luk'yanchuk and Y. Kopelevich. *Phys. Rev. Letters*, 93:166402, 2004.
- [16] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, and A. Lanzara. *Ann. Phys.*, 321:1730, 2006.
- [17] S. Y. Zhou, G. H. Gweon, J. Graf, A. V. Fedorov, C. D. Spataru, R. D. Diehl, Y. Kopelevich, D. H. Lee, Steven G. Louie, and A. Lanzara. *Nature Physics*, 2:595, 2006.
- [18] 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.
- [19] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer, and Philip Kim. *Nature*, 438:201, 2005.
- [20] Y. Kopelevich, J. C. Medina-Pantoja, R. R. da Silva, and S. Moehlecke. *Phys. Rev. B*, 73:165128, 2006.
- [21] D. Das and S. Doniach. *Phys. Rev. B*, 64:134511, 2001.
- [22] Y. Kopelevich, J. H. S. Torres, R. R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, and P. Esquinazi. *Phys. Rev. Letters*, 90:156402, 2003.

- [23] A. G. Aronov and E. B. Sonin. *Sov. Phys. JETP*, 36:556, 1973.
- [24] Z. Tesanovic and M. Rasolt. *Phys. Rev. B*, 39:2718, 1989.
- [25] A. A. Abrikosov. *Fundamentals of the Theory of Metals*. Elsevier Science Publishers, 1988.
- [26] R. K. Willardson and A. C. Beer, editors. *Semiconductors and Semimetals*. Academic Press, 1966.
- [27] K. Behnia, M. A. Méasson, and Y. Kopelevich. *Phys. Rev. Letters*, 98:166602, 2007.
- [28] K. Behnia, L. Balicas, and Y. Kopelevich. *Science*, 317:1729, 2007.
- [29] B. Weitzel and H. Micklitz. *Phys. Rev. Letters*, 66:385, 1991.
- [30] C. Vossloh, M. Holdenried, and H. Micklitz. *Phys. Rev. B*, 58:12422, 1998.
- [31] F. M. Muntyanu, A. Gilewski, K. Nenkov, J. Warchulska, and A. J. Zaleski. *Phys. Rev. B*, 73:132507, 2006.
- [32] D. V. Gitsu, A. D. Grozav, V. G. Kistol, N. I. Leporda, and F. M. Muntyanu. *JETP Lett.*, 55:403, 1992.
- [33] F. M. Muntyanu and N. I. Leporda. *Phys. Solid State*, 37:298, 1995.
- [34] O. I. Shklyarevskii, A. M. Duiff, A. G. M. Jansen, and P. Wyder. *Phys. Rev. B*, 34:1956, 1986.
- [35] Hidetoshi Fukuyama and Ryogo Kubo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 27:604, 1969.
- [36] Hidetoshi Fukuyama and Ryogo Kubo. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 28:570, 1970.
- [37] L. I. Schiff. *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill Book Company, Inc., first edition, 1949.

- [38] Hidetoshi Fukuyama. *Ann. Phys.*, 15:520, 2006.
- [39] D. Shoenberg and M. Z. Uddin. *Proc. Roy. Soc. A*, 156:687, 1936.
- [40] L. Wehrli. *Phys. Kondens. Mater.*, 8:8, 1968.
- [41] V. L. Ginzburg, A. A. Gorbatsevich, Yu. V. Kopayev, and B. A. Volkov. *Solid State Comm.*, 50:339, 1984.

# Capítulo 3

## Técnicas Experimentais

### 3.1 Propriedades magnéticas: utilização do magnetômetro SQUID

O magnetômetro SQUID (**S**uperconducting **Q**uantum **I**nterference **D**evice) é um dispositivo cujo funcionamento baseia-se nas junções Josephson, conforme já mencionado na seção 1.3. Feynman, em seu célebre *The Feynman Lectures on Physics*<sup>1</sup> previu a construção de tal magnetômetro, capaz de detectar sinais magnéticos extremamente baixos (da ordem de  $10^{-7}$  emu). O SQUID foi inventado, em 1964, por Robert Jaklevic, John Lambe, Arnold Silver e James Mercereau, nos “Ford Research Labs”<sup>2</sup>. Os outros tipos de magnetômetro até então empregados, como, por exemplo, o magnetômetro de Foner<sup>3</sup> ou são pouco sensíveis ou envolvem circuitos eletrônicos muito complexos e, portanto, caros.

No SQUID, utiliza-se duas junções Josephson conectadas em paralelo, como mostrado na figura 3.1, em que a e b são duas junções diferentes, conectadas em paralelo. Os terminais P e Q são conectados a um amperímetro. A corrente externa,  $J_{\text{total}}$ , será a soma da corrente que flui em cada junção, as quais denotaremos por  $J_a$  e  $J_b$ . O valor máximo de  $J$  será dado, segundo a teoria, por:

$$J_{\text{máx}} = 2J_0 \left| \cos \frac{e\Phi}{\hbar} \right|. \quad (3.1)$$

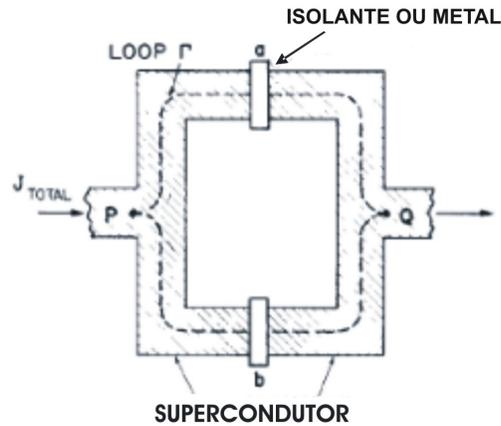


Figura 3.1: Duas junções Josephson conectadas em paralelo – fonte: referência 1.

Vemos que a corrente máxima varia com  $\Phi$  e seu valor máximo ocorrerá quando  $\Phi = n\pi\hbar/ce = n.2 \times 10^{-7} \text{ Oe} \cdot \text{cm}^2$ , com  $n$  um número inteiro. Isto corresponde aos quanta de fluxo, que ocorrem num supercondutor<sup>4</sup>. Vemos que há uma interferência quântica entre ambas as junções. Assim, se medirmos a corrente em função do campo magnético aplicado, observaremos uma série de picos, como mostrado na figura 3.2. Se um par de junções for envolvido em uma região de  $1 \text{ mm}^2$ , os máximos da curva estarão separados por  $2 \times 10^{-6} \text{ Oe}$ . Podemos medir uma distância de cerca de 1/10 da separação entre as junções e, dessa forma, medir campos magnéticos tão pequenos quanto  $2 \times 10^{-7} \text{ Oe}$ , ou, mesmo, medir campos mais intensos, dentro dessa precisão. O SQUID mede o momento magnético movimentando a amostra entre as bobinas e determinando, assim, a corrente máxima  $J_{\text{máx}}$ . A partir de  $J_{\text{máx}}$ , obtém-se o fluxo magnético  $\Phi$  e, deste, o momento magnético.

O SQUID foi utilizado, neste trabalho, para medir o sinal magnético das nossas amostras, mas há pesquisadores da área de Física Médica que empregam o SQUID para

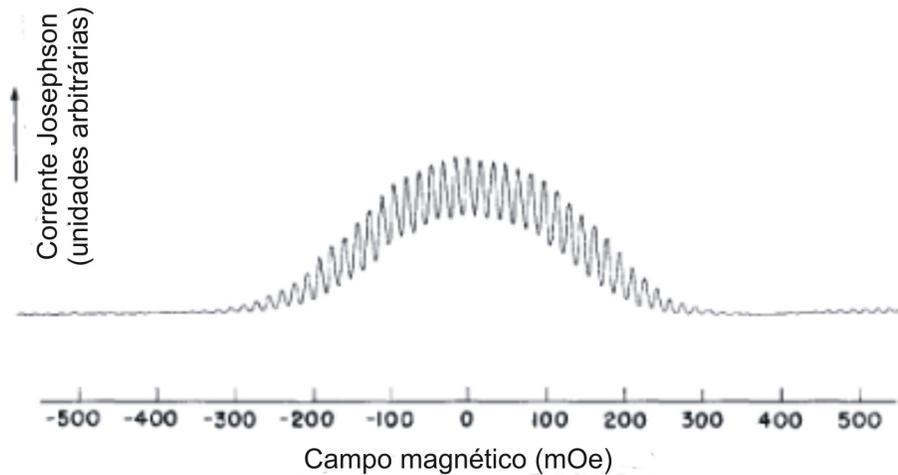


Figura 3.2: A corrente que flui por duas junções Josephson em função do campo magnético na região entre ambas as junções – fonte: referência 1.

medir o sinal magnético emitido por partes do corpo humano e, assim, tirar conclusões acerca de seu funcionamento.

Utilizamos um magnetômetro SQUID, modelo MPMS-5, fabricado pela Quantum Design (figura 3.3). Realizamos, basicamente, dois tipos de experimento:

- 1) 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;
- 2) momento magnético contra campo magnético ( $M \times H$ ) – em uma temperatura fixa, medimos o momento magnético para diferentes valores de campo, começando em zero, até um certo valor máximo  $H_{\text{máx}}$ , em intervalos pré-estabelecidos. Dimi-



Figura 3.3: O SQUID, modelo MPMS-5, da Quantum Design, utilizado neste trabalho.

nuímos, então, o campo até  $-H_{\text{máx}}$  e, posteriormente, tornamos a aumentá-lo até  $H_{\text{máx}}$  (este ciclo completo é o que chamamos de *loop* de histerese, mas, neste trabalho, utilizamos, muitas vezes, a chamada *curva virgem*, que consiste, somente, na primeira parte do *loop*: de zero até  $H_{\text{máx}}$ ).

O procedimento para as medidas consiste em, primeiramente, fixar a amostra em um tubo (canudo de refrigerante) incolor (a tinta utilizada na pintura pode apresentar uma resposta magnética que prejudique a medida). Por meio de uma vareta metálica a

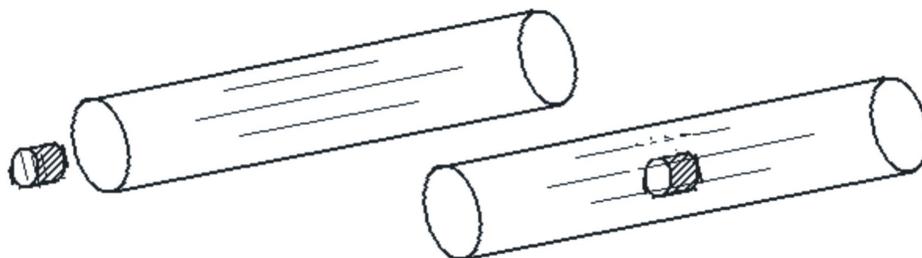


Figura 3.4: Montagem da amostra no tubo de plástico para medidas de magnetização.

amostra é colocada dentro do vaso de *dewar* que contém as bobinas, mantidas no estado

supercondutor por um banho de hélio-4 líquido. É feito, então, vácuo, a fim de retirar o ar do sistema para, posteriormente, introduzir hélio gasoso a baixa pressão. 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. O gráfico da voltagem em função da posição da amostra é mostrado na figura 3.5. A forma da curva é função da geometria das bobinas de detecção usadas no equipamento. As bobinas estão dispostas segundo a configuração de segunda derivada, na qual elas são enroladas no sentido contrário ao das bobinas centrais. Esta configuração rejeita as interferências devido a fontes magnéticas próximas, aumentando a sensibilidade do equipamento. Antes de

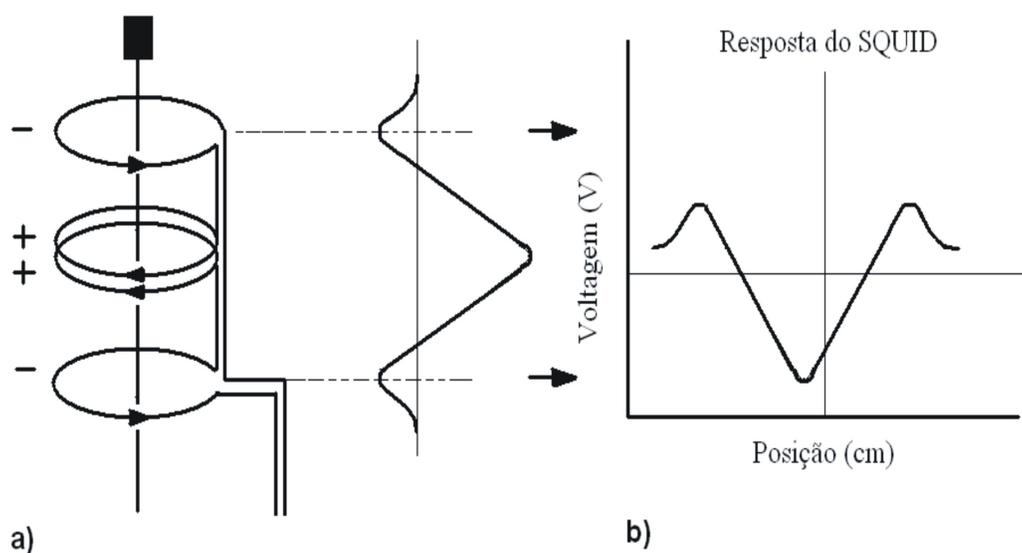


Figura 3.5: Esquema das bobinas do magnetômetro SQUID (a) e sinal do sensor SQUID em função da posição da amostra, para uma amostra fora de centro (b).

iniciarmos as medidas, devemos centralizar a amostra para que o sinal seja simétrico no comprimento de varredura. A figura 3.5(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 centralizada, podemos iniciar as medidas.

## 3.2 Magnetotransporte – plataforma PPMS (Physical Properties Measurement System) e Criostato de He<sup>4</sup> Janis



Figura 3.6: O PPMS, modelo PPMS-9 (Quantum Design), utilizado neste trabalho.

Realizamos medidas de transporte AC utilizando uma plataforma PPMS-9 (figura 3.6), fabricada pela Quantum Design, utilizando 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 nosso voltímetro, somente, sobre um dos resistores da associação em série, já mencionada, exatamente aquele que corresponde

à amostra. Este equipamento dispõe de uma bobina supercondutora (refrigerada por um banho de hélio-4 líquido) que permite aplicar campo magnético na faixa  $-9\text{T} < H < 9\text{T}$ . Os contatos elétricos na amostra foram colocados com tinta prata com epóxi (a tinta prata é o meio condutor, o papel do epóxi é, somente, facilitar a secagem do contato, que pode ser acelerada colocando-se a amostra sob uma lâmpada de alta potência ou em um forno, a uma temperatura de cerca de  $200^\circ\text{C}$ , por, aproximadamente, 10 minutos), mas podemos proceder, também, com metais maleáveis, como índio (mediante uma leve pressão sobre a amostra, o metal se fixa a ela). A forma como se dispõe os contatos na amostra depende da finalidade da medida.

O PPMS também permite a medição de outras grandezas: calor específico, condutividade térmica, magnetização ou susceptibilidade, bem como a dependência, por exemplo, da resistência em relação à orientação do campo magnético (rotação da amostra). O equipamento dispõe, também de um *insert* de He<sup>3</sup>, que permite atingir temperaturas tão baixas quanto 300 mK. Todas as medidas são realizadas em atmosfera de hélio gasoso a baixa pressão, da mesma forma que no SQUID.



Figura 3.7: O criostato Janis He<sup>4</sup>.

Também foram feitas medidas em um criostato Janis He<sup>4</sup> (figura 3.7), que permite variar a temperatura entre 2K e 300K, e aplicar campos entre  $-9\text{T}$  e  $9\text{T}$ . Está instalado, neste criostato, um sistema de medidas de magnetotransporte. Os procedimentos para as medidas são, essencialmente, os mesmos que no PPMS, embora somente seja possível trabalhar com correntes DC. A fim de automatizar as medidas, existe uma interface, desenvolvida utilizando a plataforma gráfica *LabView*.

### 3.3 Propriedades estruturais: difração de raios-X em um pó



Figura 3.8: O difratômetro de raios-X Philips utilizado neste trabalho

A difração de raios-X em um pó consiste, como o próprio nome sugere, em fazer incidir, sobre uma amostra em forma de pó, depositada sobre uma lâmina de microscópio com graxa de vácuo, um feixe de raios-X. Simultaneamente, giramos a amostra de um ângulo  $\theta$  e o detector de um ângulo  $2\theta$ . Todas as vezes que um certo conjunto de planos

paralelos de átomos da amostra satisfizer a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.2)$$

em que  $n$  é um índice inteiro que caracteriza a reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $\theta$  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 3.9 para a definição das grandezas envolvidas).

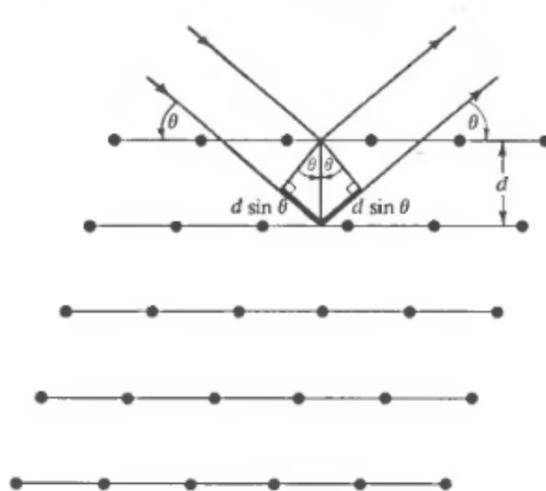


Figura 3.9: Uma reflexão de Bragg devido a uma família particular de planos de rede, separados por uma distância  $d$ . Os raios incidentes e refletidos são mostrados para dois planos vizinhos. A diferença de caminho é  $2d \sin \theta$ , conforme pode ser verificado por simples argumentos geométricos - fonte: referência 5.

Essa técnica permite, comparando o difratograma obtido com a literatura, determinar a composição da amostra, uma vez que a posição e a intensidade das linhas são características de cada fase, sendo uma “impressão digital” do material (existem tabelas com esses picos na literatura, as chamadas *fichas JCPDS* – do Inglês *Joint Comitee on Powder Diffraction Standards*<sup>6</sup>). A vantagem de trabalhar com pó é que, assim, os eixos cristalográficos da amostra estarão orientados aleatoriamente, de forma que o padrão de difração obtido será a combinação dos padrões de difração para todas as possíveis orientações do monocristal. Para as nossas amostras sólidas, procedemos,

primeiramente, à moagem delas. Utilizamos um difratômetro Phillips (figura 3.8) e a radiação  $K\alpha$  emitida por um tubo de cobre. O equipamento de que dispomos também permite medir as chamadas “rocking curves”, que consistem em realizar uma varredura com a amostra fixa, movimentando somente o detector, em torno da posição do pico mais intenso do difratograma. Assim, determinamos a largura à meia altura (FWHM, do Inglês: *full width at half maximum*). Para um monocristal, quanto menor o valor angular de FWHM, mais perfeito será o cristal.

### 3.4 Criostato de ciclo fechado de hélio



Figura 3.10: O criostato de ciclo fechado de hélio, com um sistema para medidas de resistividade instalado.

Nosso laboratório adquiriu um criostato de ciclo fechado de hélio (hélio gasoso), mostrado na figura 3.10, que permite variar a temperatura entre cerca de 4 K e 300 K. Foi instalado um sistema de medidas de resistividade, que opera, essencialmente, da

mesma forma que o PPMS e o sistema do criostato de  $\text{He}^4$ , sem uma bobina para aplicação de campo.

A fim de automatizar as medidas, foi feito um estudo da plataforma gráfica *LabView*. Para que essa programação seja feita com proveito, é necessário estudar, além da plataforma, o funcionamento dos diferentes equipamentos utilizados na montagem (multímetro, fonte de corrente e controlador de temperatura). Esses equipamentos dispõem de uma interface GPIB (do Inglês *General Purpose Interface Bus*), por meio da qual se comunicam com o computador, interface essa que reconhece um certo conjunto de comandos pré-determinados, facilitando, assim, a programação (para outros tipos de interface, como a serial, é necessário saber a função de cada pino de conexão, bem como conhecer a fundo eletrônica digital, de forma a enviar os comandos em linguagem binária para a interface). Neste equipamento foram feitas medidas de teste em uma porção de pó de Bi prensado.

## Referências - capítulo 3

- [1] R. P. Feynman, R. B. Leighton, and M. Sands. *The Feynman Lectures on Physics*, volume 3. Addison-Wesley Publishing Company, 1963.
- [2] Squid. <http://en.wikipedia.org/wiki/SQUID>.
- [3] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [4] V. Z. Kresin and S. A. Wolf. *Fundamentals of Superconductivity*. Plenum Press, 1990.
- [5] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.

- [6] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

# Capítulo 4

## Bismuto - resultados e discussão

### 4.1 Preparação das amostras

Primeiramente, determinamos a massa do pó de Bi romboédrico (Aldrich), com 99.999% de pureza (impurezas: 4 ppm de Si, 2 ppm de Cu e 1 ppm de Fe), para, depois, realizarmos uma moagem de alta energia, utilizando um moinho de bolas Fritsch, modelo Pulverisette 7, com velocidade de rotação de 600 rpm, durante 4 horas (podem ser usados outros valores). Depois, colocamos o pó num pastilhador e prensamos, utilizando uma prensa mecânica, a 4 ton (também poderíamos utilizar outro valor). As pastilhas foram, então, fechadas num tubo de quartzo contendo um gás (inicialmente, utilizamos argônio, atmosfera inerte, mas, a fim de verificarmos o papel desempenhado pelo gás, empregamos, também, em algumas amostras,  $O_2$ ) e submetidas a tratamento térmico: partimos da temperatura ambiente, aquecendo o forno a  $100^\circ C/h$  até a temperatura em que pretendemos tratar a amostra. A temperatura, então, permaneceu inalterada por 24 h para, então, resfriarmos o sistema, novamente, a  $100^\circ C/h$ , até a temperatura ambiente.

## 4.2 Caracterização por medidas magnéticas e raios-X

### 4.2.1 Bismuto em pó (Aldrich) virgem

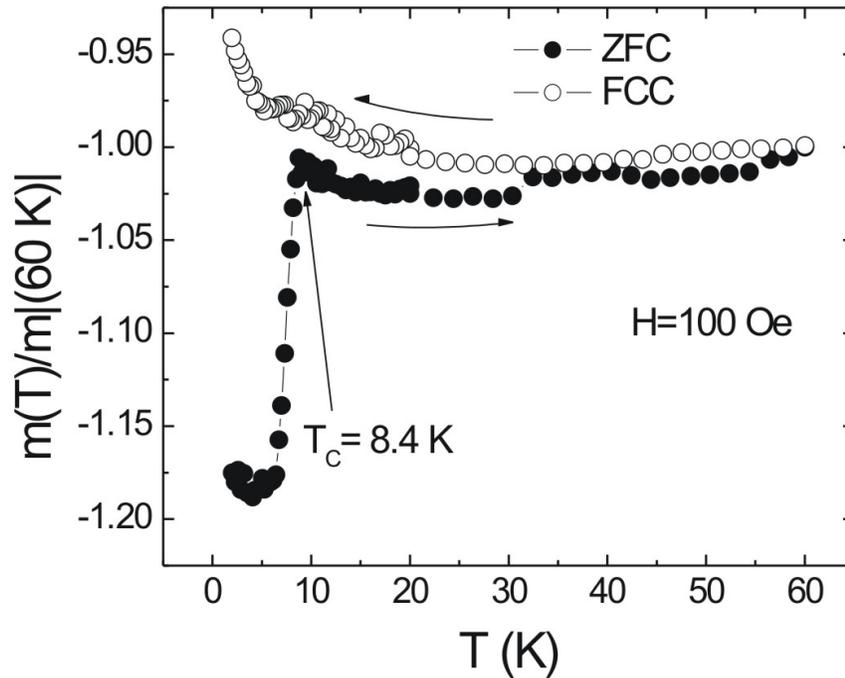


Figura 4.1:  $m \times T$ , normalizada em relação ao valor de  $m$  medido em  $T = 60\text{ K}$ , nos processos ZFC (pontos fechados) e FCC (pontos abertos), medido em  $H = 100\text{ Oe}$ , para o pó de Bi virgem.

Realizamos medidas magnéticas em uma pequena porção de pó (109.810 mg) de bismuto virgem romboédrico, fabricado pela Aldrich, colocado numa cápsula de gelatina. Primeiramente, medimos o momento magnético  $m$  em função da temperatura  $T$ , com 100 Oe aplicados, a fim de verificar a existência (ou não) de supercondutividade na amostra (devido aos efeitos de blindagem magnética e Meissner, discutidos no capítulo 1, observamos, quando a amostra entra no estado supercondutor, um aumento do dia-

magnetismo, indicando a transição). Obtivemos a curva mostrada na figura 4.1, para a faixa de temperaturas  $2 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$ , nos processos ZFC e FCC (na figura, os dados estão normalizados em relação ao módulo do momento magnético medido em 60 K). Observamos uma transição supercondutora que ocorre em torno de 8 K. No processo FCC é possível perceber, somente, uma pequena mudança no comportamento da curva nessa temperatura, o que mostra que a fração supercondutora nesta amostra é muito pequena, conforme foi confirmado pela estimativa feita dessa fração supercondutora, cálculo que mostraremos mais adiante, e, portanto, só é suficiente para provocar uma pequena redução da magnetização.

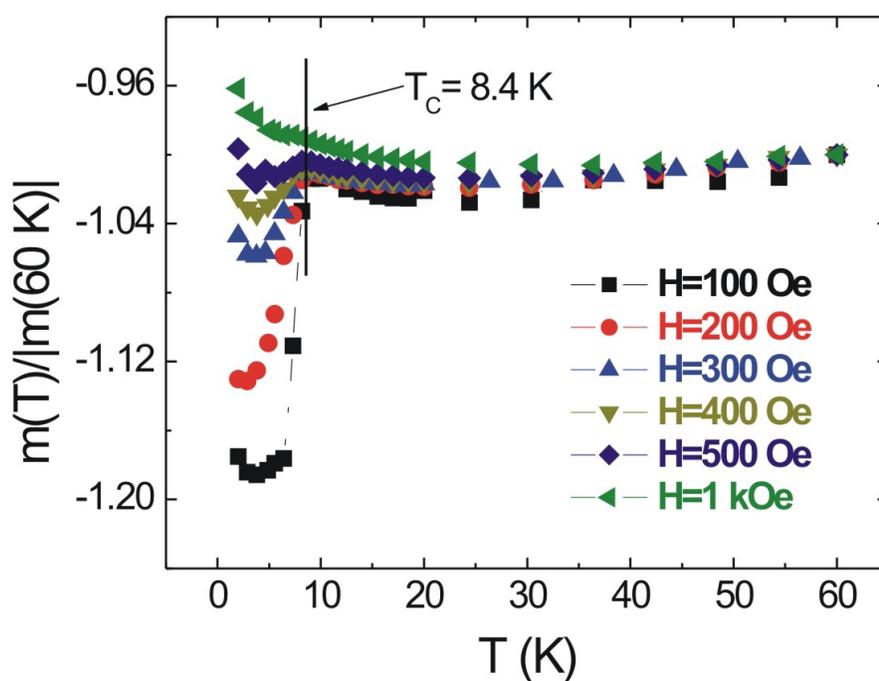


Figura 4.2:  $m \times T$ , normalizada em relação ao valor de  $m$  medido em  $T = 60 \text{ K}$ , no processo ZFC, para os campos indicados na figura.

A fim de observar a dependência dessa transição com o campo, repetimos o experimento com outros campos magnéticos aplicados. Mostramos, na figura 4.2, os dados,

novamente normalizados em relação ao módulo do momento magnético medido em 60K, somente no processo ZFC (no processo FCC, as curvas são, praticamente, coincidentes entre si e muito parecidas com a mostrada para 100 Oe – figura 4.1). Notamos que, mesmo no mais alto campo medido,  $H = 1$  kOe, ainda há sinal da transição supercondutora, ocorrendo, apenas, uma pequena mudança no comportamento da curva em torno de 8K. Na figura 4.3, mostramos os dados, subtraído o *background* paramagnético (que está sempre presente e é particularmente intenso neste campo), dado pela equação empírica 4.1, para  $T < 20$  K:

$$m = -1.8 \times 10^{-4} \text{ emu} + \frac{5 \times 10^{-5} (\text{emu} \cdot \text{K}^{1.21})}{T^{1.21}} \quad (4.1)$$

A temperatura de transição não depende apreciavelmente do campo magnético.

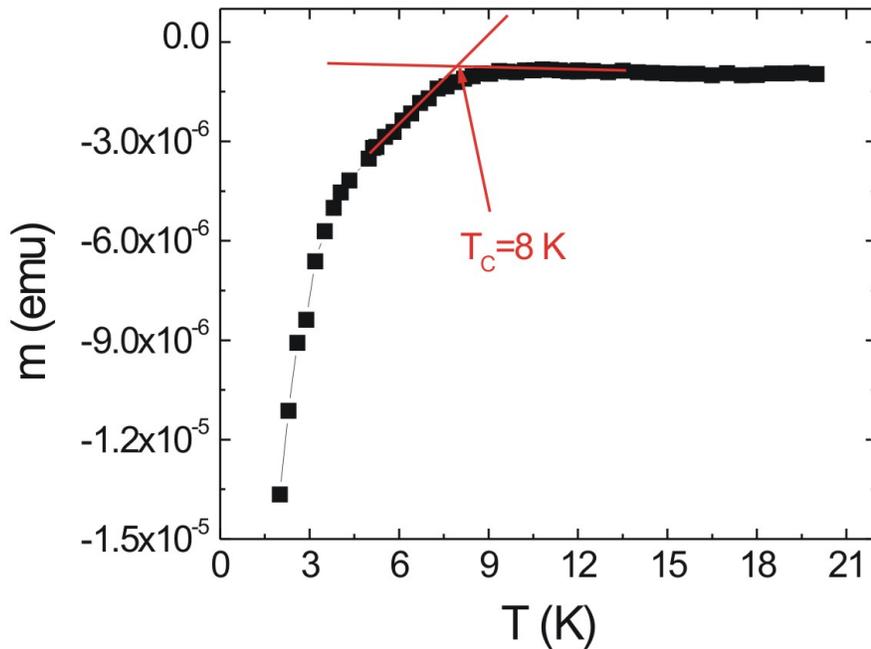


Figura 4.3:  $m \times T$ , medido em 1 kOe (no processo ZFC), subtraído o *background* paramagnético presente, mostrando que ainda se observa a transição supercondutora na amostra, com  $T_C \cong 8$  K.

A partir dos dados da figura 4.1, vamos estimar a fração volumétrica supercondutora para 100Oe. Seguimos o raciocínio a seguir descrito. A relação entre o campo magnético aplicado  $H$  e a magnetização  $M$  é dada pela equação 4.2:

$$B = H + 4\pi M(1 - N_d), \quad (4.2)$$

em que  $N_d$  é o chamado *fator de desmagnetização*, que depende da geometria da amostra<sup>†</sup>. Por uma questão de simplicidade, suporemos que  $N_d = 0$  (o que, na realidade, não é correto, embora não seja possível calcular  $N_d$  pelo fato de a amostra se encontrar na forma de pó; isto seria válido, somente, para um fio). 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. Como apenas parte da amostra sofre transição, a magnetização medida será menor que esse valor. 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:

$$M = \frac{m}{V}, \quad (4.3)$$

com o volume  $V$  da amostra estimado a partir da densidade do bismuto ( $\rho = 9.78\text{g/cm}^3$ ) e da definição de densidade  $\rho = \text{massa}/V$ . Para 100 Oe e 2 K, temos:

$$V = \frac{\text{massa}}{\rho} = 0.0112 \text{ cm}^3 \quad (4.4)$$

---

<sup>†</sup>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  $H_d = N_d M$  e, para uma esfera, por exemplo, vale  $N_d = 4\pi/3$  – referência 1

$$\begin{aligned}
M_{\text{total}} &= -1.88 \times 10^{-3} \text{ G} \\
M_{\text{orbital}} &= -1.61 \times 10^{-3} \text{ G} \\
M_{\text{supercondutor}} &= M_{\text{total}} - M_{\text{orbital}} \\
M_{\text{supercondutor}} &= -2.7 \times 10^{-4} \text{ G} \\
M_{\text{total}} &= -\frac{H}{4\pi} = -7.96 \text{ G} \\
\text{fração supercondutora} &= \frac{2.7 \times 10^{-4}}{7.96} \sim 10 \text{ ppm}
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Uma fração tão pequena, está, possivelmente, relacionada à superfície dos grãos. Isso poderia explicar a clara observação da transição supercondutora somente no processo ZFC: neste, ocorre a blindagem magnética quando aplicamos campo na amostra no estado supercondutor, com a superfície impedindo que o campo penetre no volume da amostra. Quando, entretanto, a amostra passa para o estado normal, o campo penetra nela. Ao abaixarmos novamente a temperatura (processo FCC), ocorre efeito Meissner na superfície, mas a grande fração que não se torna supercondutora impede a inequívoca observação do efeito Meissner. É interessante ressaltar que esta é uma estimativa “otimista”, pois consideramos  $N_d = 0$ . Como, na realidade,  $N_d > 0$ ,  $M_{\text{total}}$  será maior que o valor que obtivemos e a fração supercondutora será ainda menor.

Também foi medido o momento magnético em função do campo. Na figura 4.4, mostramos os dados experimentais para  $T = 2 \text{ K}$  e  $T = 10 \text{ K}$ . A análise das curvas de  $M \times H$ , obtidas para várias temperaturas (abaixo e acima da temperatura de transição), revela que, subtraído o *background* diamagnético ( $M = -\chi H$ ) devido ao diamagnetismo orbital, o sistema parece se comportar como um supercondutor do tipo-II – seção 1.2. Supomos que a variação com a temperatura da contribuição seja muito pequena para baixas temperaturas e adotamos o diamagnetismo orbital como sendo aproximadamente igual à curva mostrada no painel inferior da figura 4.4, obtida para  $T > T_C$ . Isso está

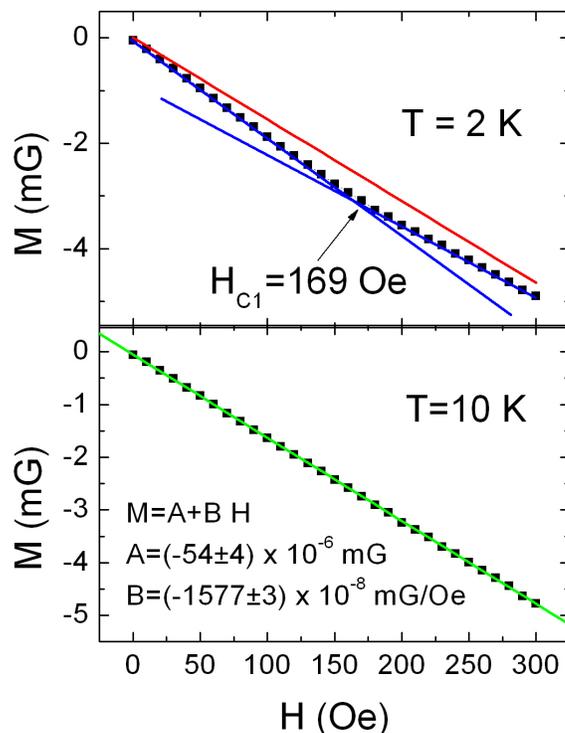


Figura 4.4:  $M \times H$ , medido em  $T = 2$  K e  $T = 10$  K. A linha vermelha representa uma estimativa do *background* diamagnético, devido ao diamagnetismo orbital do bismuto, que consideramos ser aproximadamente igual à magnetização em 10 K (supomos que o diamagnetismo orbital varie lentamente com a temperatura em torno de  $T_C$ ), em que não há mais a contribuição supercondutora.

mostrado na figura 4.5. Repetindo o procedimento para outras temperaturas (somente para a curva virgem) obtemos as curvas mostradas na figura 4.6, em que as setas marcam a posição aproximada do campo crítico  $H_{C1}$ . É possível, então, construir o diagrama de fase de  $H_{C1} \times T_C$ , mostrado na figura 4.7(a). A linha pontilhada vermelha representa uma tentativa de ajuste segundo a lei empírica 4.6<sup>2</sup>:

$$H_{C1} = H_{C1}(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^2 \right], \quad (4.6)$$

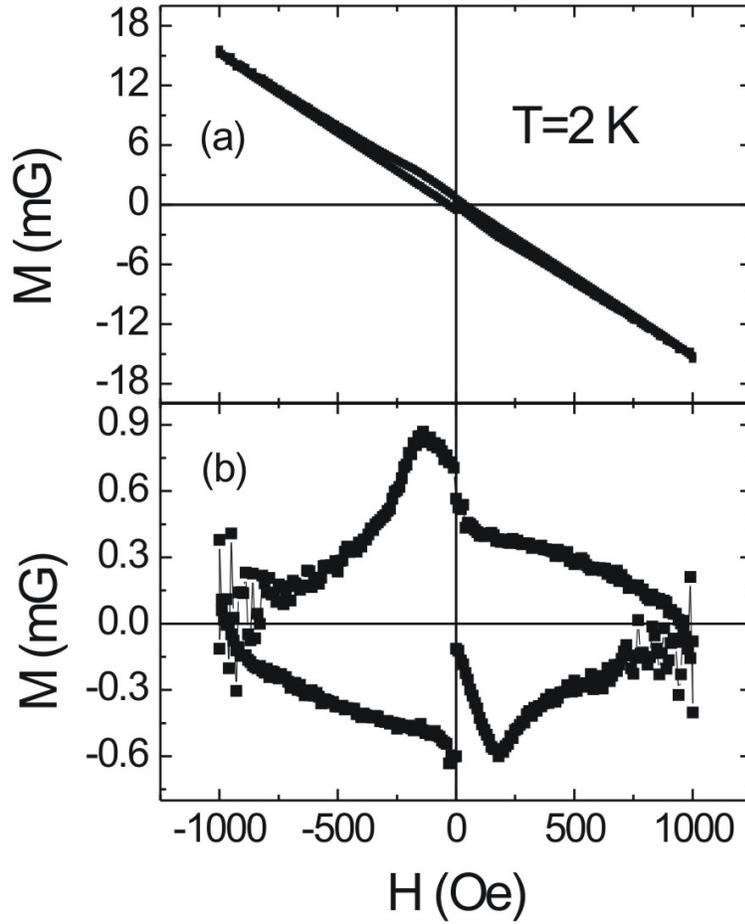


Figura 4.5:  $M \times H$ , medido em 2 K. No painel (a), vemos os resultados experimentais. No painel (b) vemos os dados com o diamagnetismo orbital subtraído.

e a linha pontilhada azul representa o ajuste segundo o modelo de dois fluidos<sup>2</sup>:

$$H_{C1} = H_{C1}(0) \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_C} \right)^4 \right]. \quad (4.7)$$

Vemos que o modelo de dois fluidos descreve bem melhor os resultados. Acima de 8 K,  $M \times H$  se aproxima de uma linha reta, que corresponde ao diamagnetismo orbital, uma vez que a amostra não mais se encontra no estado supercondutor (subtraindo o *background*, obtemos uma linha reta horizontal).

A presença de Fe entre os contaminantes nos levou a investigar qual seria a influência

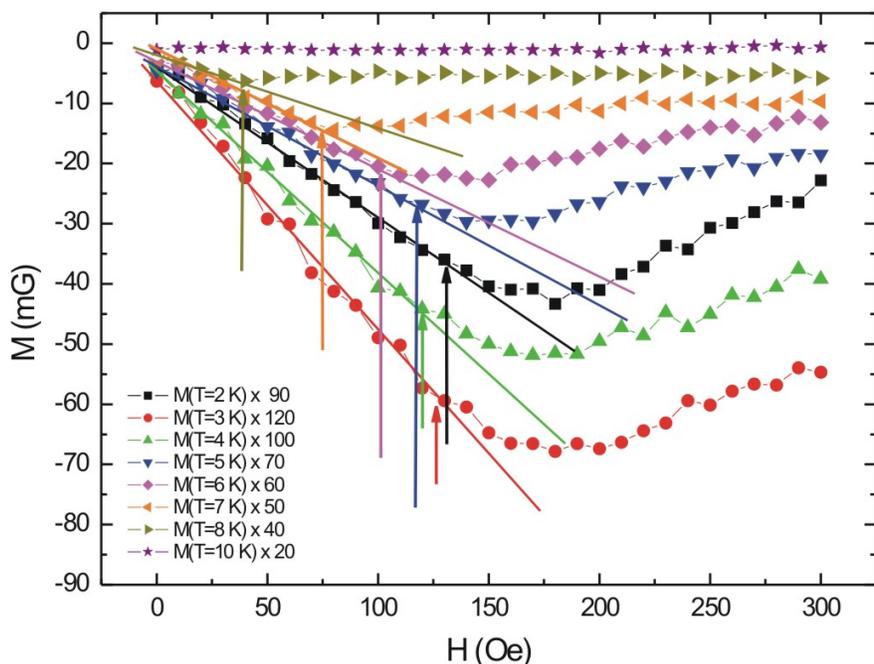


Figura 4.6:  $M \times H$ , subtraído o *background* diamagnético, para todas as temperaturas medidas. Os valores foram multiplicados por fatores escolhidos de forma a tornar mais clara a visualização das curvas. As linhas retas representam o regime Meissner (para campos menores que  $H_{C1}$ ).

desse elemento na magnetização medida para esta amostra (os outros contaminantes, Si e Cu, não são magnéticos). A estimativa que fizemos foi a seguinte: a magnetização de saturação de 100% de Fe, em  $T = 0$  é<sup>3</sup> 1752 G. A magnetização de saturação de 1 ppm de Fe será 1.75 mG, comparável aos valores medidos para a magnetização. Assim, não podemos descartar a possível influência desse elemento sobre a histerese observada, embora, como se vê na figura 4.5, o *loop* se assemelhe ao *loop* para um supercondutor do tipo-II com *pinning* de vórtices. De qualquer forma, as curvas virgens são, indubitavelmente, típicas de um supercondutor.

Não atingimos o campo crítico superior  $H_{C2}$  (medimos para  $H \leq 1\text{kOe}$  e sempre observamos transição), mas podemos estimá-lo como segue. A temperatura que até agora

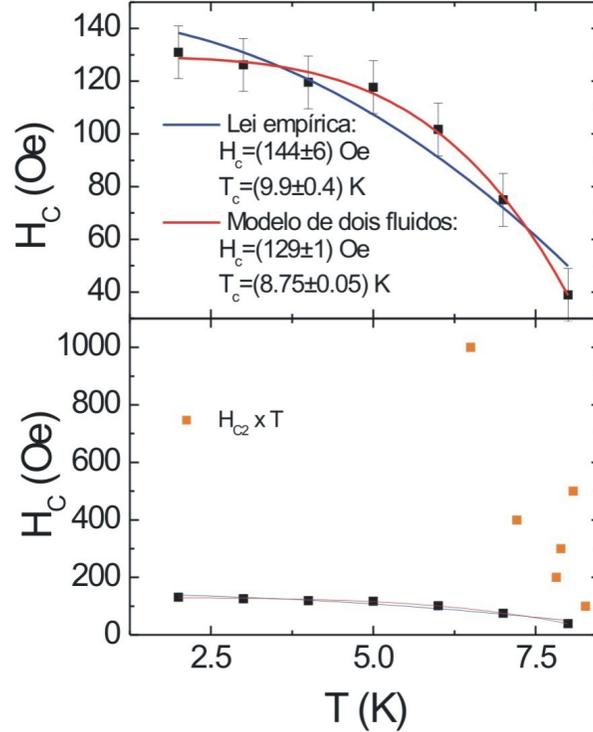


Figura 4.7: (a) Diagrama de fase de  $H_{C1} \times T_C$ . Os pontos foram determinados a partir dos dados mostrados na figura 4.6. As linhas pontilhadas representam os ajustes segundo a lei empírica 4.6 (linha vermelha) e o modelo de dois fluidos 4.7 (linha azul). (b) Uma estimativa de  $H_{C2} \times T_C$ , feita estimando a temperatura em que 10% da transição já ocorreu, conforme explicado no texto.

utilizamos como  $T_C$  é a temperatura em que começa a ocorrer a transição, o chamado *onset* da transição, em Inglês. Podemos, entretanto, definir  $T_C$  como a temperatura em que 10%, 50%, 90%, ou outra porcentagem da transição já ocorreu. Escolhemos a temperatura em que 10% da transição já ocorreu. Mostramos na figura 4.7(b), em cor-de-laranja, esses valores. Essa é uma estimativa da curva de  $H_{C2} \times T$ . A partir destes dados ( $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ ) podemos estimar  $\xi(0)$  e  $\lambda(0)$ , definidos, respectivamente, nas seções 1.2.1 e 1.2.2. Pode-se calcular o valor de  $\xi$  a partir da equação 1.16 e obter  $\xi(0)$  a partir da equação 4.8<sup>2</sup>, que descreve a variação de  $H_{C2}$  próximo de  $T_C$ :

$$H_{C2}(T) = H_{C2}(0) \left(1 - \frac{T}{T_C}\right). \quad (4.8)$$

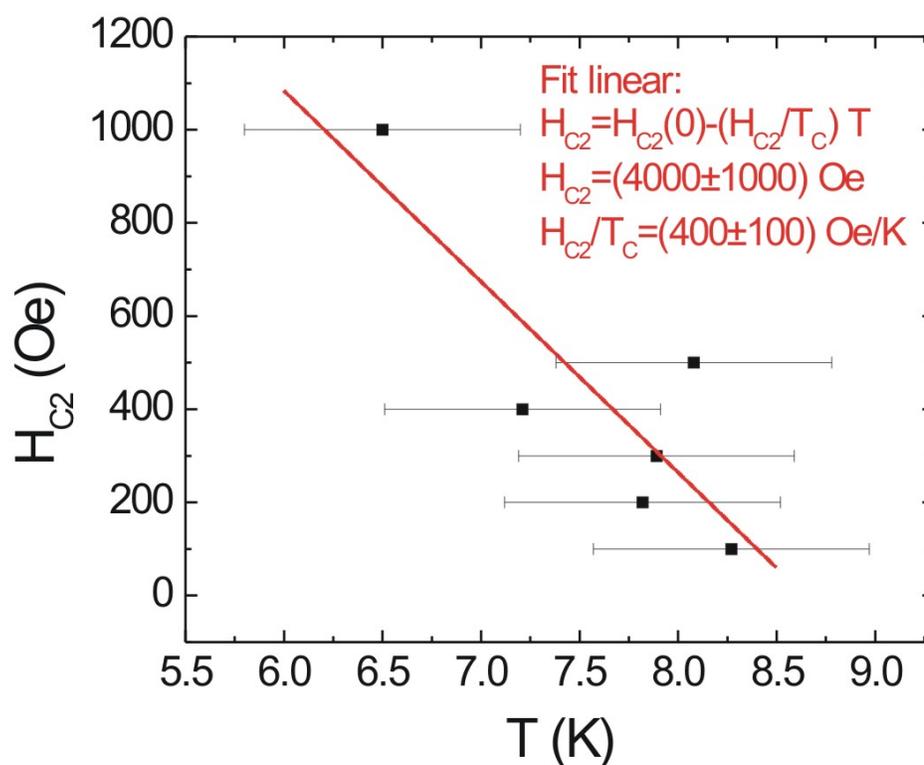


Figura 4.8:  $H_{C2} \times T$  e ajuste linear, segundo a equação 4.8, usada na estimativa de  $\lambda$  e  $\xi$ .

Fazendo um ajuste linear dos dados de  $H_{C2} \times T$  (mostrado na figura 4.8), obtemos  $H_{C2}(0) = 3542.6$  Oe e, assim, da equação 1.16, vem  $\xi(0) = 3 \times 10^{-6}$  cm e, da equação  $H_{C2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi}$  (referência 2) realizando a solução da equação por um método numérico disponível no *software* Mathematica, encontramos  $\lambda(0) = 1.13 \times 10^{-5}$  cm. O coeficiente linear é  $H_{C2}/T_C$ , que, substituindo o valor de  $H_{C2}$ , fornece  $T_C \cong 8.6$  K, consistente com os resultados experimentais.

A ocorrência dessa transição supercondutora levou-nos a investigar o possível surgimento de uma nova fase na amostra. Para isso, obtivemos o difratograma de raios-X da amostra, mostrado na figura 4.9, com os respectivos índices para os picos. Ao lado dos picos indexados, característicos da fase A7 romboédrica do Bi, observamos um pequeno pico em torno de  $33.3^\circ$ , não encontrado nas fichas JCPDS, para esta fase (acreditamos

que possa ser devido a algum óxido do bismuto, como o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , uma vez que este possui um pico em  $33.241^\circ$ , o pico de índice 200, o segundo mais intenso desse óxido, o mais intenso, de índice 120, praticamente coincidente com o pico 012 do Bi). Calculando

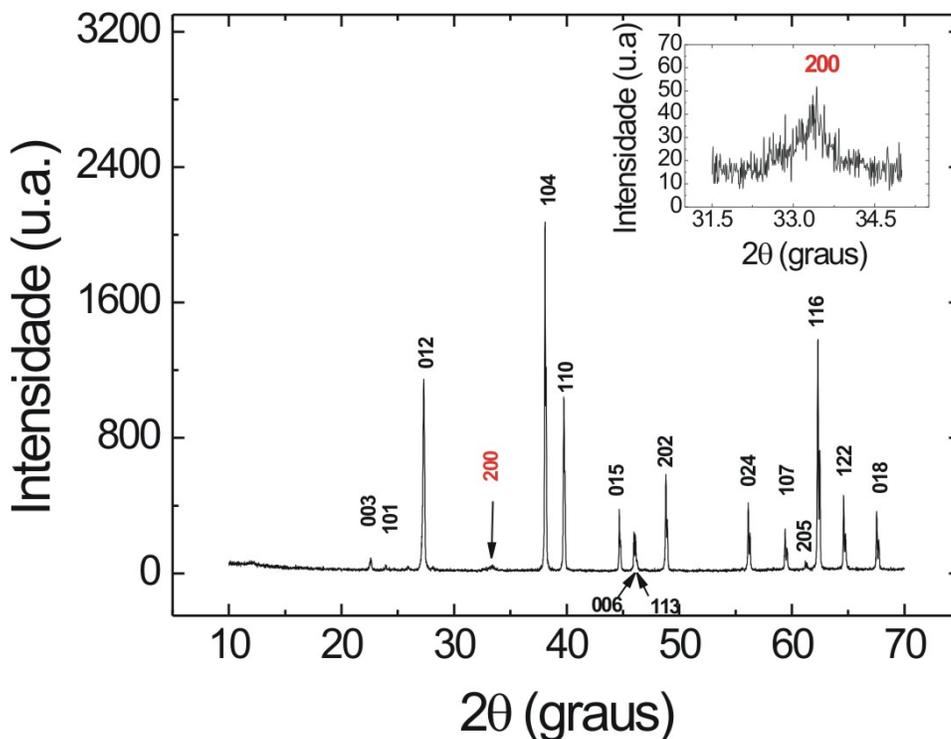


Figura 4.9: Difratoograma de raios-X para o pó de bismuto Aldrich. O pequeno pico indexado em vermelho e mostrado em mais detalhes no *inset* é, possivelmente, devido ao pico (200) do óxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , segundo as fichas JCPDS, mencionadas na seção 3.3.

a razão entre a intensidade desse pico e a do pico mais intenso indexado (104), encontramos que a fase correspondente a esse pico responde por, no mínimo, cerca de 2% da amostra, bem maior que a fração supercondutora estimada e, portanto, não é a responsável pela supercondutividade neste sistema. Esse pico poderia, também, estar relacionado à fase cristalográfica conhecida como Bi-V (pico 110) em que os átomos de Bi formam uma rede cúbica, obtida à pressão de 7.7 GPa e que também possui um pico

em torno desse valor e  $T_C \cong 8$  K, conforme mencionado na referência 4. Sendo assim, suspeitamos que pudesse ter surgido uma certa fração desta fase pois, embora não tenhamos aplicado pressão, pode ocorrer, na região entre cristalitos, devido a uma tensão mecânica local entre esses cristalitos, a formação dessa fase. Entretanto, novamente, a fração representada por essa fase não concorda com a fração supercondutora estimada a partir das medidas magnéticas. Esse pico também não é devido à graxa de vácuo em que a amostra é depositada, conforme verificamos, obtendo o difratograma, somente, da graxa de vácuo, no qual, conforme esperado, não observamos tal pico, uma vez que a graxa de vácuo é amorfa.

#### 4.2.2 Bismuto termicamente tratado

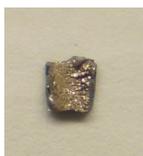


Figura 4.10: Amostra tratada a  $300^\circ\text{C}$  em Ar, por 24 h.

Estudamos, também, amostras preparadas a partir do mesmo pó de Bi Aldrich, mas submetidas ao tratamento descrito anteriormente (seção 4.1). Esse estudo é interessante, pois permite verificar a influência do tratamento térmico sobre as propriedades supercondutoras das nossas amostras. Estudamos amostras preparadas em  $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $T = 400^\circ\text{C}$  e  $T = 800^\circ\text{C}$ , todas em atmosfera de Ar. As duas últimas temperaturas, conforme veremos, revelaram-se mais interessantes, dado que a amostra preparada a  $300^\circ\text{C}$  (figura 4.10) não apresentava nenhum tipo de efeito de interesse – figura 4.11. O difratograma de raios-X para esta amostra está mostrado na figura 4.12.

Já a amostra preparada a  $400^\circ\text{C}$ , em Ar, embora não tenha apresentado transição supercondutora, apresentou algum tipo de transição diamagnética em torno de  $T \cong 120^\circ\text{C}$ , como mostrado na figura 4.14, cuja origem desconhecemos, mas pode se

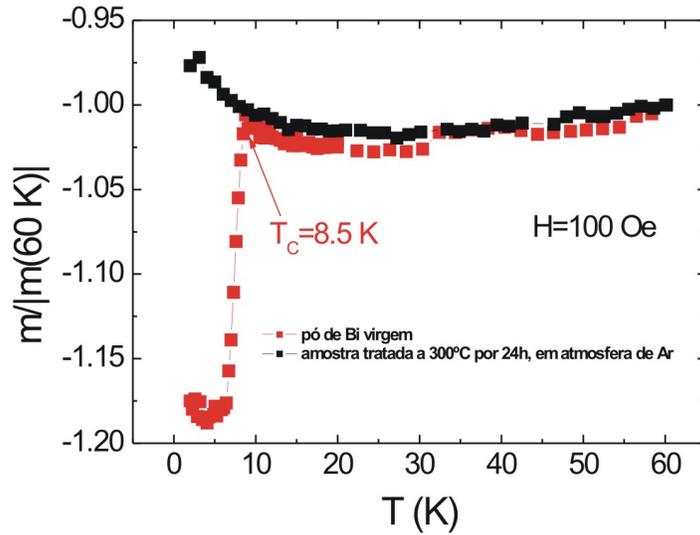


Figura 4.11:  $m \times T$  para a amostra tratada a  $300^\circ\text{C}$ , em Ar, normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 60 K, no processo ZFC. A fim de facilitar a comparação, também mostramos os dados do pó de Bi virgem. Em ambas as curvas,  $H = 100\text{ Oe}$ .

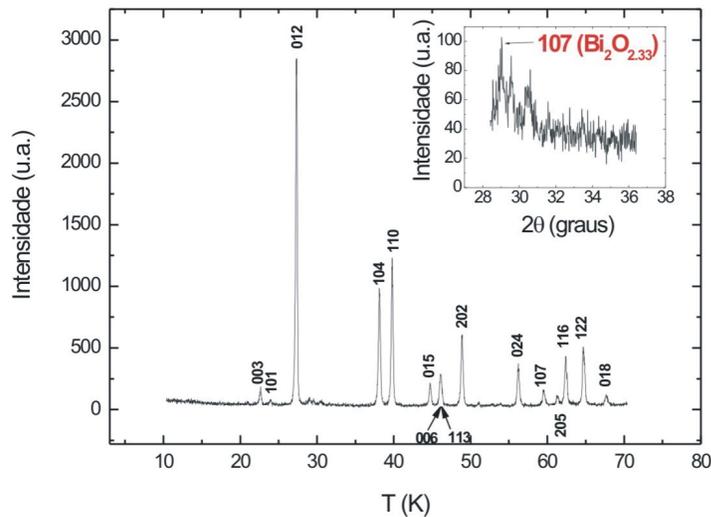


Figura 4.12: Difratograma de raios-X para a amostra de Bi tratada a  $300^\circ\text{C}$ , que não apresenta transição supercondutora. Os índices em preto se referem aos picos do Bi romboédrico, A7. No *inset*, vemos a região entre  $28.5^\circ\text{C}$  e  $36.5^\circ\text{C}$ , mostrando que, em vez do pico em  $33.4^\circ\text{C}$ , que apareceu no pó de Bi, ocorre um outro pico, difuso, em torno de  $29.2^\circ\text{C}$ , possivelmente relacionado à formação de outro óxido de Bi, como o  $\text{Bi}_2\text{O}_{2.33}$ .



Figura 4.13: Amostra tratada a 400° C em atmosfera de Ar, por 24 h.

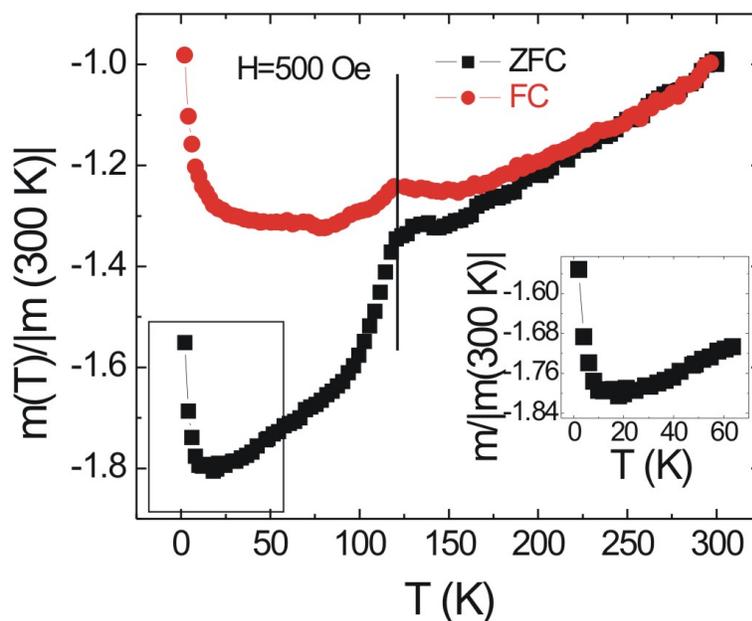


Figura 4.14:  $m \times T$  para a amostra tratada a 400° C, em Ar, normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 300K, nos processos ZFC e FCC, mostrando a transição diamagnética que ocorre em  $T \cong 120$  K (indicada pela linha reta vertical), para  $H = 500$  Oe. O inset mostra a região demarcada por um retângulo, mostrando que, de fato, não há transição supercondutora em 8 K.

tratar de supercondutividade com alta temperatura crítica (o que seria uma hipótese bastante ousada) ou de algum outro tipo de fenômeno, como superdiamagnetismo, conforme apresentado na seção 2.2. Em todo o experimento,  $m \sim 10^{-5}$  emu, para 500 Oe.

Repetimos o experimento para 5 T e ocorreu a supressão da anomalia, como se pode ver na figura 4.15(a). A aplicação de um campo alto como esse poderia, em princípio, ampliar o *background* paramagnético, sempre presente, e mascarar a anomalia. Por isso, procedemos à seguinte análise: ajustamos o polinômio de grau 2 ( $3.31 \times 10^{-3}$  –

$4.25 \times 10^{-7}T + 5.86 \times 10^{-9}T^2$ ) para  $T > 51\text{K}$ , e subtraímos esse polinômio dos resultados experimentais, obtendo uma grandeza à qual nos referiremos como  $m'$ . Vemos na figura 4.15(b) que, na faixa de temperatura em que o ajuste foi feito,  $m' \cong 0$ , dentro dos erros experimentais. Assim, confirmamos que, de fato, a anomalia foi suprimida. Isso é mais uma evidência em favor da possível ocorrência de superdiamagnetismo (seção 2.2), que pode estar acoplado à supercondutividade e ser suprimido pela aplicação de campo. Se se tratasse de um efeito de *spin-gap* (mudança de acoplamento singlete entre elétrons, mais favorável ao diamagnetismo, para tripleto, resultante do campo magnético, por efeito Zeeman), o campo necessário para essa supressão seria de cerca de 90 T, como pode ser estimado igualando a energia térmica  $k_B T$  com  $T = 120\text{K}$ , temperatura da anomalia, à energia devida ao campo magnético  $\mu_B g H$ , com  $\mu_B$  o magneton de Bohr,  $g$  o fator giromagnético para o elétron ( $g = 2$ ) e  $H$  o campo.

Os detalhes do tratamento térmico são muito importantes e, assim, ele pode tanto originar esse efeito (o pó virgem não apresenta essa anomalia em 120K) quanto suprimi-lo, conforme pode ser visto na figura 4.17, obtida para outra amostra (figura 4.16) preparada nas mesmas condições, que não mais apresenta transição. Na figura 4.17 mostramos também, a título de comparação, os dados para a primeira amostra tratada a  $400^\circ\text{C}$ , por 24 h em Ar.

As amostras tratadas a  $800^\circ\text{C}$  (figuras 4.18 e 4.20), em Ar, também foram interessantes. Preparamos quatro amostras, nas mesmas condições, mas somente duas apresentaram transição, em torno de 8 K (figuras 4.19 e 4.21). Há, entretanto, uma diferença entre o método empregado para a preparação de ambas: a segunda amostra foi previamente colocada sobre um cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a fim de evitar uma possível reação entre a amostra e o tubo de quartzo, reação essa que pode ser responsável pela não observação de supercondutividade nas outras duas amostras preparadas a  $800^\circ\text{C}$ : a amostra ficava presa ao tubo, o que é uma evidência de um provável efeito de superfície, responsável pela supercondutividade, da mesma forma que já mencionamos para o pó

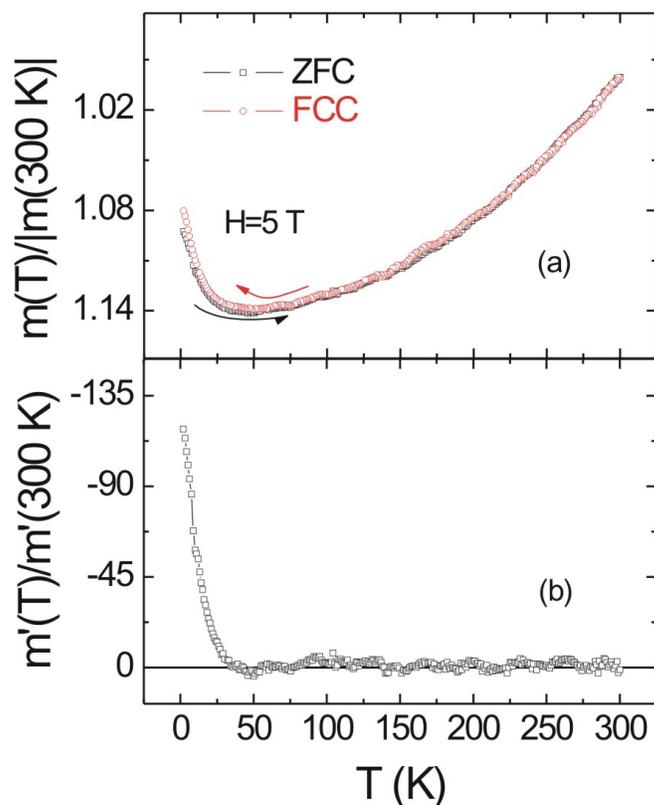


Figura 4.15: (a):  $m \times T$  para a amostra tratada a  $400^\circ\text{C}$ , por 24 h, em atmosfera de Ar, normalizada em relação ao momento magnético medido a 5 T. (b):  $m' \times T$ , normalizado em relação ao valor de  $m'$  em 300 K, com  $m'$  o momento magnético medido, do qual se subtraiu um polinômio de grau 2 (vide texto), para  $T > 51\text{ K}$ , mostrando que, de fato, não mais ocorre a anomalia em 120 K.

de Bi – vide seção 4.2.1).

Repetindo o procedimento já utilizado várias vezes de subtrair o *background* paramagnético, para a primeira amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$  em Ar, verificamos que ocorre uma supressão de  $T_C$  para campos maiores que 300 Oe ( $T_C \cong 5\text{ K}$ ) conforme pode ser visto na figura 4.22. O *background* é dado, para  $T < 20\text{ K}$ , pela equação 4.9:

$$m = -1.1 \times 10^{-4} \text{ emu} + \frac{8.37 \times 10^{-6} (\text{emu} \cdot \text{K}^{0.36})}{T^{0.36}} \quad (4.9)$$

Para esta amostra, não medimos  $M \times H$ . Tentamos estimar  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  da mesma forma que fizemos para o pó de Bi (tomando a temperatura em que ocorre 10% ou outra



Figura 4.16: Segunda amostra preparada a 400° C, em atmosfera de Ar, durante 24 h.

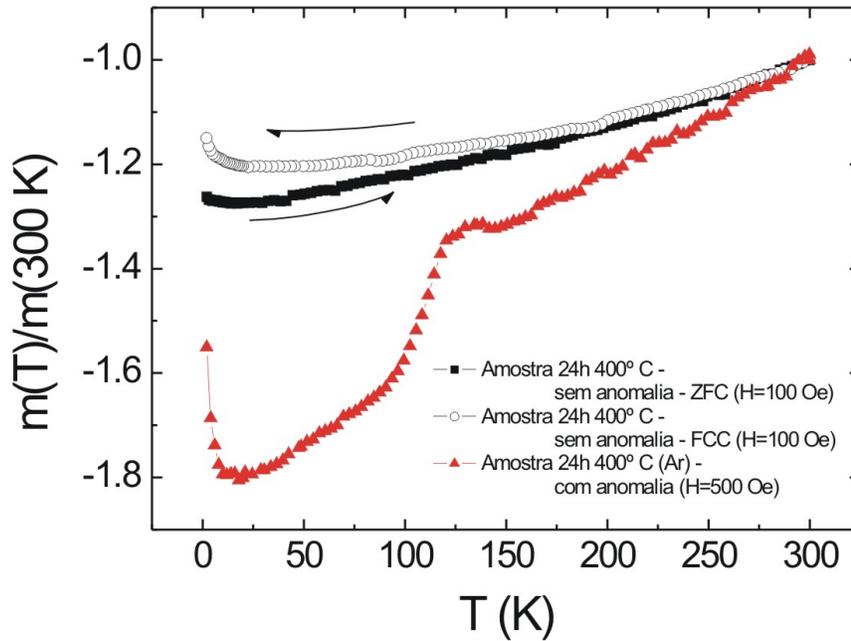


Figura 4.17:  $m \times T$  para uma segunda amostra tratada a 400° C, em Ar, normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 300 K, nos processos ZFC e FCC, com 100 Oe. Mostramos também, em vermelho, os dados da outra amostra tratada nas mesmas condições, com  $H = 500$  Oe, a título de comparação. Em todo o experimento  $m \sim 10^{-5}$  emu.

porcentagem da transição), mas as curvas resultantes são muito ruidosas, de forma que os parâmetros que obtínhamos eram inconsistentes. Para a outra amostra tratada a 800° C, medimos  $M \times H$  (apresentado mais adiante), mas, conforme discutiremos, o diamagnetismo orbital é, provavelmente, muito grande e não permite que observemos  $H_{C1}$  e as estimativas seriam muito imprecisas.

Também fizemos uma estimativa da fração supercondutora para ambas e, novamente, obtivemos algo em torno de 10 ppm, da mesma forma que para o pó de Bi.



Figura 4.18: Primeira amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$  em atmosfera de Ar, por 24 h.

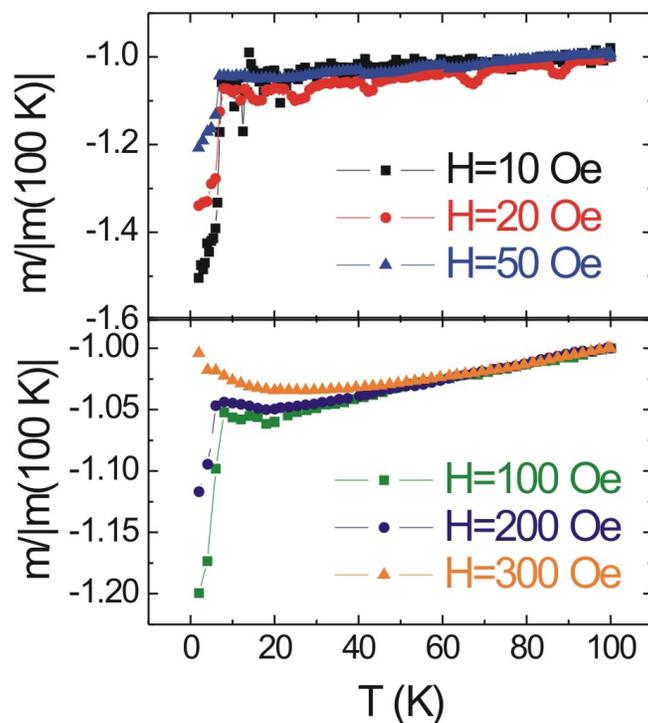


Figura 4.19:  $m \times T$  para a amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$ , em Ar, normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 100 K, no processo ZFC.

Outro aspecto interessante da amostra cujos dados são mostrados na figura 4.21 (amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$  no cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é a observação de transição também no processo FCC (efeito Meissner – vide *inset*), o que pode significar que se, de fato, a supercondutividade se localizar em grãos, estes são maiores que os da amostra da figura 4.19. Também ocorre supressão de  $T_C$  para esta amostra, já em 500 Oe, mas fizemos a análise para 1 kOe, em que o sinal é mais intenso. Além disso, vemos que há um *background* paramagnético relativamente intenso em 1 kOe. Ajustamos uma equação empírica aos dados:



Figura 4.20: Segunda amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$  em atmosfera de Ar, por 24h, no cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

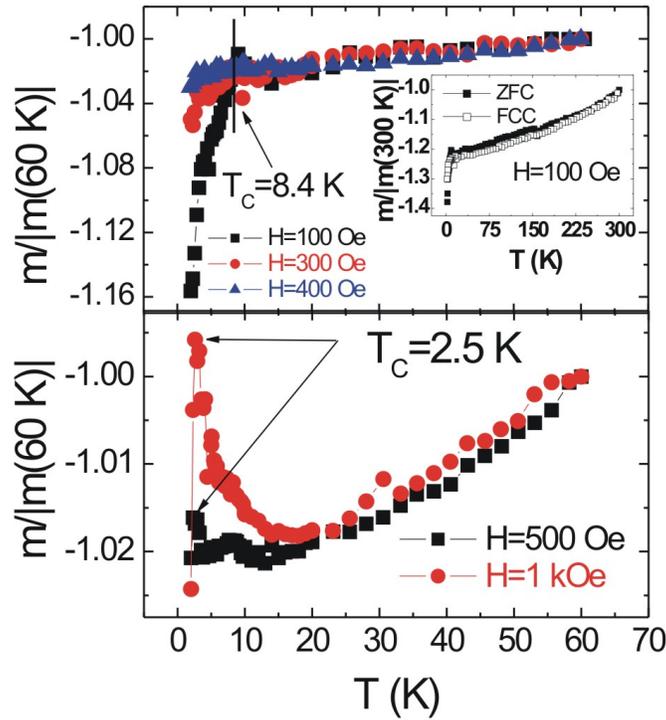


Figura 4.21: (a)  $m \times T$  para uma segunda amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$ , em Ar, no cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 60 K, no processo ZFC, para campos até 400 Oe. *Inset*:  $m \times T$  nos processos ZFC e FCC, entre 2 K e 300 K,  $H = 100\text{Oe}$ , mostrando que, nesta amostra, também observamos efeito Meissner. (b) O mesmo que (a), mas para 500 Oe e 1 kOe, em que há uma supressão de  $T_C$ .

$$m = -6 \times 10^{-5} (\text{emu}) + \frac{5.89 \times 10^{-6} (\text{emu} \cdot \text{K}^{1.27})}{T^{1.27}} \quad (4.10)$$

para  $T_C < T \leq 20\text{K}$ . Subtraímos, então, desses dados, os valores obtidos a partir dessa equação empírica e obtivemos a curva mostrada na figura 4.23.

Estimamos o parâmetro  $\xi(0)$  da mesma forma que fizemos para o pó virgem (to-

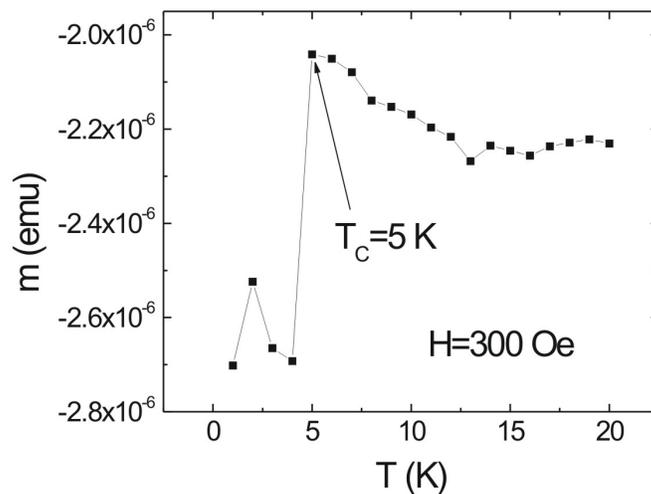


Figura 4.22:  $m \times T$ , subtraído o *background* dado pela equação 4.9, para a amostra de Bi tratada  $800^\circ\text{C}$  em atmosfera de Ar por 24 h, para 300 Oe.

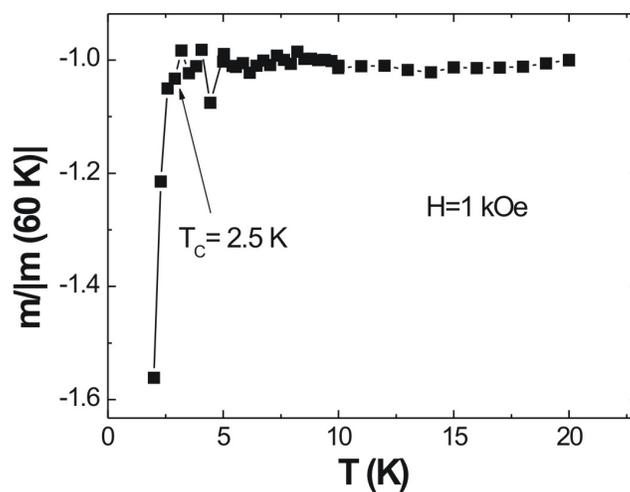


Figura 4.23:  $m \times T$  para a amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$ , em Ar, no cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , normalizada em relação ao valor de  $m$  medido a 20 K, subtraído o *background* paramagnético dado pela equação 4.10.

mando a temperatura em que 10% da transição já ocorreu) e obtivemos os gráficos mostrados nas figuras 4.24 e 4.25. O valor para esse parâmetro é  $(7 \pm 1) \times 10^{-6}$  cm e  $(56 \pm 6) \times 10^{-7}$  cm para a amostra tratada a  $800^\circ\text{C}$  sem o cadinho e com o cadinho,

respectivamente. A título de comparação,  $\xi(0) = (30 \pm 4) \times 10^{-7}$  cm para o pó virgem. O parâmetro  $\lambda(0)$  não foi possível determinar, pois não determinamos  $H_{C1}$ , o que é necessário para tal.

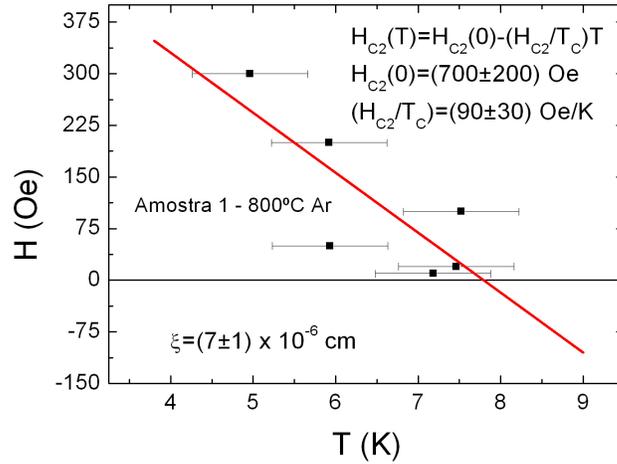


Figura 4.24: Estimativa de  $\xi(0)$  para a primeira amostra tratada a 800°C.

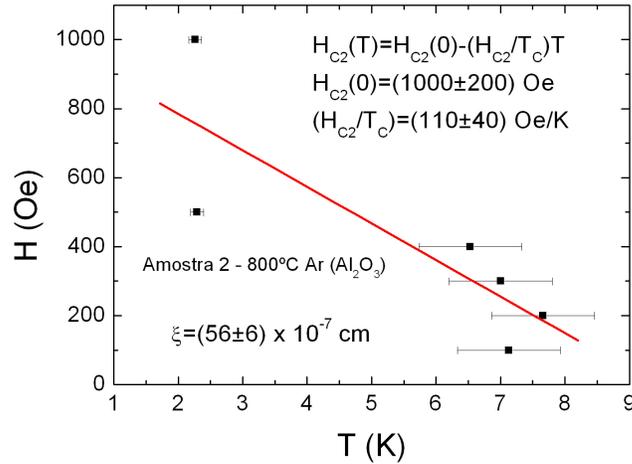


Figura 4.25: Estimativa de  $\xi(0)$  para a segunda amostra tratada a 800°C.

Procedemos, então, da mesma forma que fizemos com o pó virgem de Bi, medindo  $M \times H$ . As curvas correspondentes a 2 K e 10 K são mostradas na figura 4.26. Não foi possível subtrair o *background* devido ao diamagnetismo orbital a fim de obter o *loop* resultante da contribuição supercondutora, diferentemente do que ocorreu com o

pó de Bi – seção 4.2.1 – possivelmente, devido ao grande diamagnetismo orbital: se

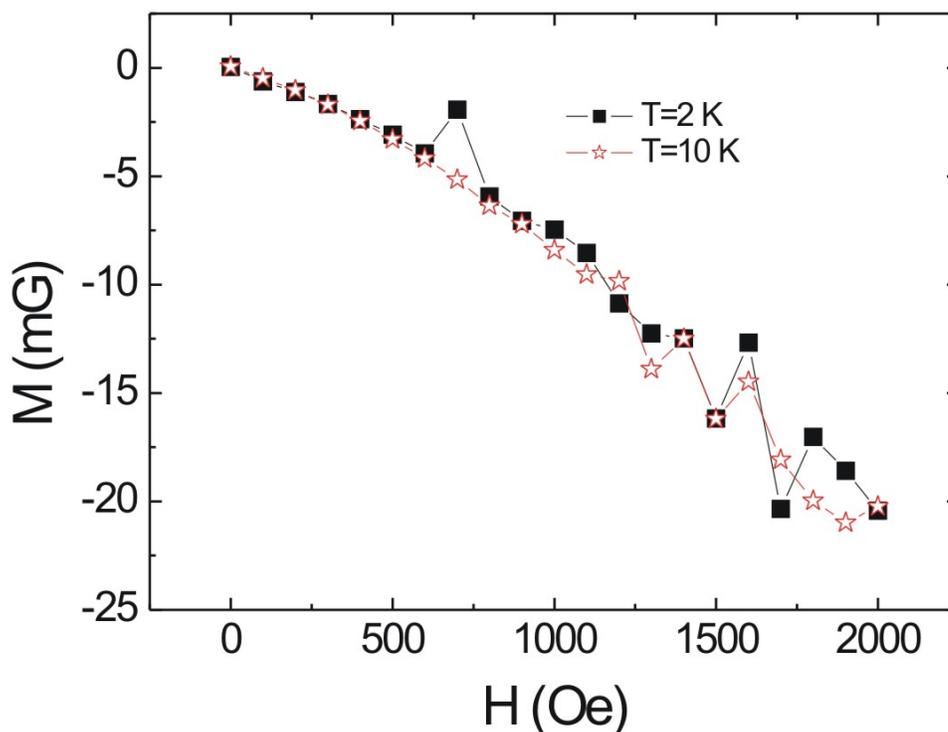


Figura 4.26:  $M \times H$  obtido a 2 K e a 10 K, para a amostra de Bi tratada a 800° C, em Ar, no cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Nesta amostra, não foi possível realizar a mesma análise que para a amostra em pó (seção 4.2.1), possivelmente, devido ao grande diamagnetismo orbital (as curvas de 2 K, abaixo de  $T_C$ , e 10 K, acima de  $T_C$ , são muito semelhantes).

partirmos do mesmo pressuposto da seção 4.2.1, de que o diamagnetismo orbital é, aproximadamente, igual à curva obtida para 10 K, em que a amostra não mais está no estado supercondutor, a simples comparação entre ambas as curvas mostra que a diferença é muito pequena, ou seja, o diamagnetismo orbital deve ser muito intenso, mesmo quando a amostra se encontra no estado supercondutor.

Também medimos o difratograma da amostra (figura 4.27). Novamente, além dos picos do bismuto romboédrico com simetria A7, indexados, há um em torno de 33.4°, praticamente imperceptível, o que confirma que a fase responsável por esse pico não é

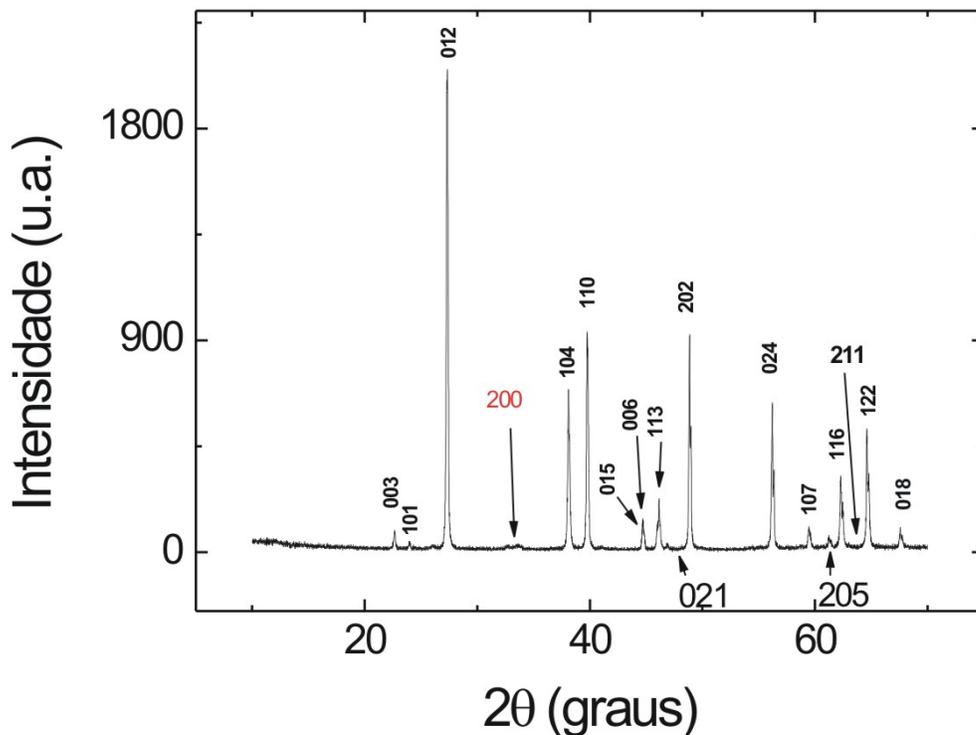


Figura 4.27: Difratograma da amostra tratada a 800° C, em Ar, no cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os picos indexados em preto são da fase A7 do Bi e o pico indexado em vermelho é do óxido  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

a que sofre transição supercondutora, pois, se fosse, a fração supercondutora, estimada a partir das medidas magnéticas deveria mudar, uma vez que a intensidade do pico no difratograma mudou.

Finalmente, verificamos, também, o papel da atmosfera em que é feito o tratamento térmico. Preparamos outra amostra em 800° C no cadinho de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , utilizando atmosfera de  $\text{O}_2$  (figura 4.28). Depois de tratada, a superfície da amostra ficou amarelada, o que pode indicar a formação de algum dos óxidos de bismuto, que, sabe-se, apresentam essa cor. Transição supercondutora, entretanto, não foi observada (figura 4.29). Isto é mais uma evidência do fato de que, se o pico no difratograma, cuja origem não conseguimos explicar, for, realmente, devido a algum óxido de Bi, como o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , esta fase

não é a responsável pela supercondutividade.



Figura 4.28: Amostra tratada a 800° C em atmosfera de O<sub>2</sub>, por 24 h.

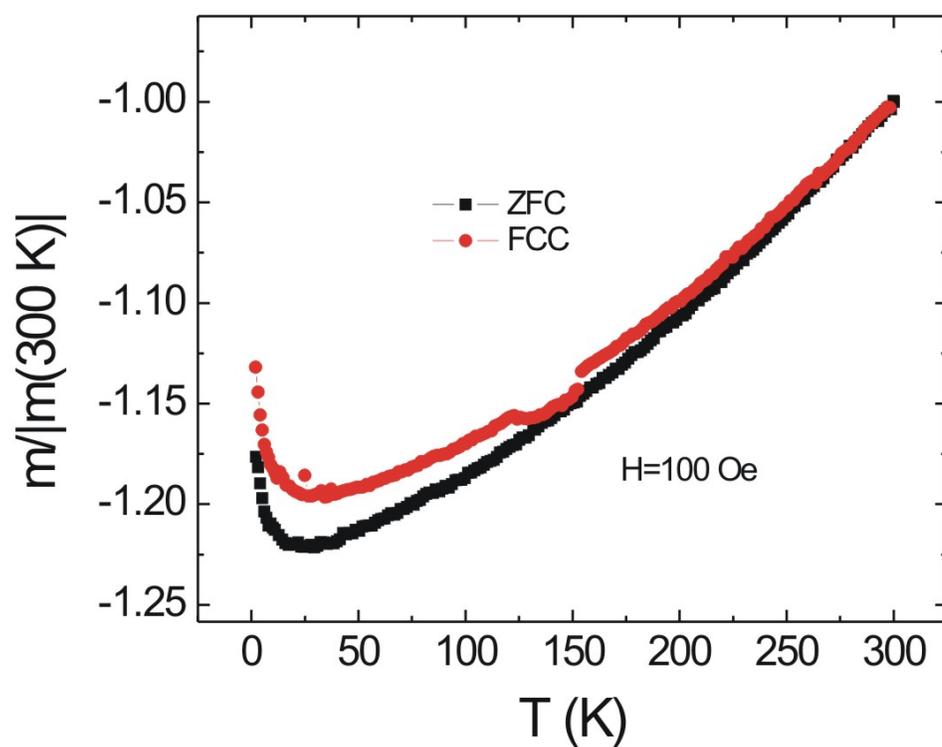


Figura 4.29:  $m \times T$  para a amostra tratada a 800° C, no cadinho de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, numa atmosfera de O<sub>2</sub>, com  $H = 100$  Oe.

### 4.3 Caracterização por magnetotransporte em Bi monocristalino

Realizamos, também, medidas de magnetotransporte em uma amostra de Bi monocristalina, orientada segundo o eixo  $c$ , utilizando a plataforma PPMS (para esta amostra,  $\rho_{\perp} = 9.00 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$  perpendicular ao eixo  $c$  e  $\rho_{\parallel} = 1.12 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ , paralelo ao eixo  $c$ , ambas para campo nulo e  $T = 300 \text{ K}$ ) esquematizada na figura 4.30). Conforme já mencionado na seção 2.1.2, foi observado<sup>5</sup> que, em amostras po-

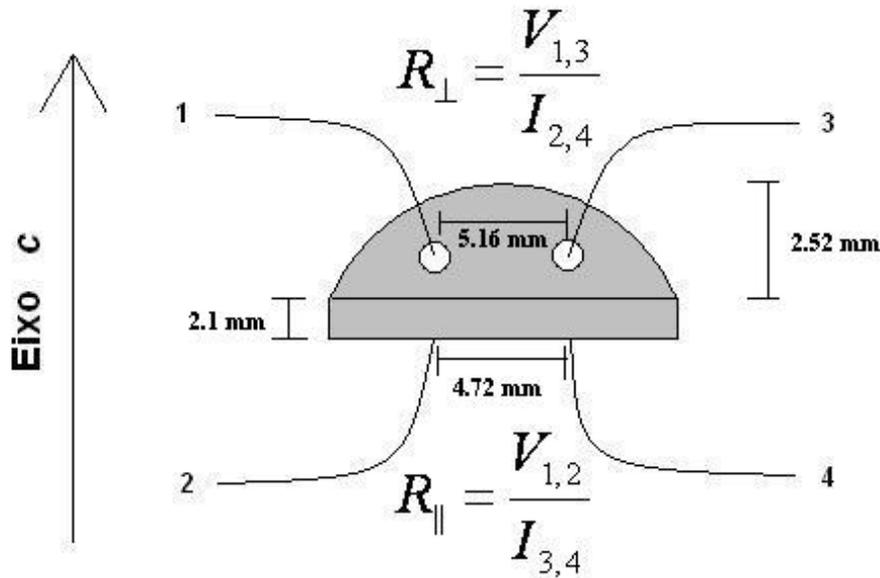


Figura 4.30: Esquema da amostra de Bi monocristalino utilizada nas medidas de magnetotransporte. O eixo  $c$  é perpendicular ao plano da figura. Os círculos sobre a amostra representam dois terminais (há outros dois iguais na parte de baixo da amostra).

licristalinas, ocorria uma transição metal-isolante em baixos campos magnéticos e um reentrante isolante-metal em campos magnéticos mais altos. A análise dos dados dessa transição mostra que a transição metal-isolante pode ser bem descrita utilizando a lei de escala para uma transição metal de Bose-isolante<sup>6</sup>, embora também se possa 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 7. 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<sup>8</sup> (a teoria BCS mostra que a temperatura crítica  $T_C$  aumenta com  $N(\mathcal{E}_F)$ ). Investigamos, aqui, o mesmo tipo de efeito em uma amostra monocristalina, bem como a possibilidade de ocorrência de supercondutividade. A amostra estudada foi cortada de um disco circular e possuía a forma de uma meia lua, conforme mostrado na figura 4.30.

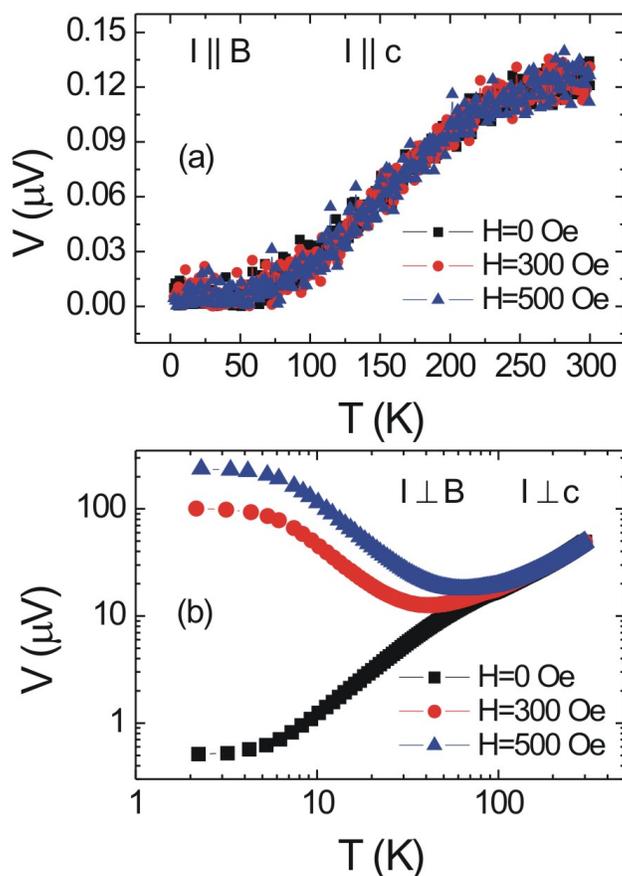


Figura 4.31: A voltagem  $V$  em função da temperatura, na direção paralela (a) e perpendicular (b) ao eixo  $c$ , para  $I = 60$  mA.

Aplicamos corrente paralelamente e perpendicularmente ao eixo  $c$  por dois terminais e medimos a queda de tensão correspondente pelos outros dois. O campo magnético foi, sempre, aplicado na direção do eixo  $c$ . Na figura 4.31a vemos a voltagem na direção

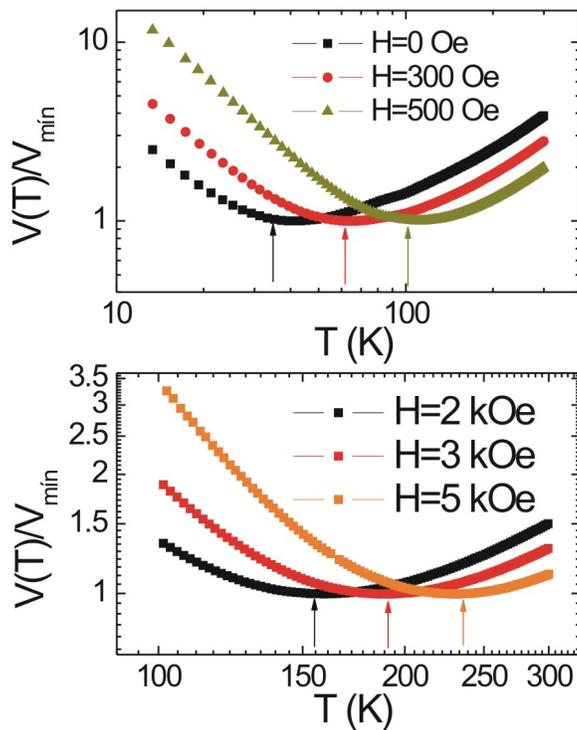


Figura 4.32:  $V$ , normalizado em relação ao mínimo da voltagem, em função da temperatura, mostrando a temperatura em que ocorre a transição metal-isolante (indicada pelas setas).

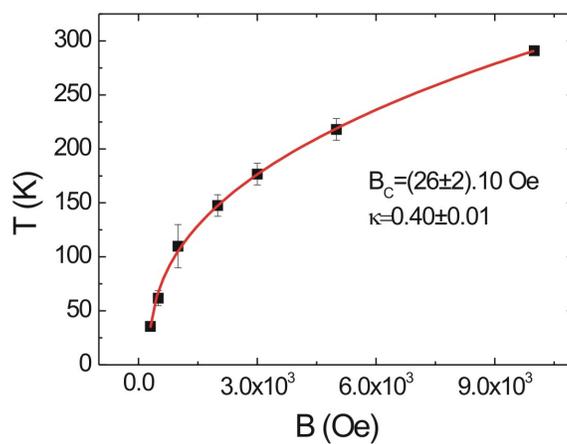


Figura 4.33:  $T_{\min}$  em função do campo magnético  $B$  e o ajuste segundo a lei empírica  $T \sim (B - B_C)^\kappa$ .

paralela ao eixo  $c$ . Já na figura 4.31b mostramos a voltagem  $V$  na direção perpendicular ao eixo  $c$ , normalizada em relação ao valor de  $V$  medida a 5 K. Em todas os nossos resultados, a menos que haja indicação em contrário,  $I = 60$  mA.

Alguns aspectos acerca desta amostra já se revelam nesta medida: observamos uma transição metal-isolante<sup>†</sup>, quando a corrente  $I$  é perpendicular ao eixo  $c$ , já descrita na referência 5, em um campo entre 0 Oe e 300 Oe, mostrada, na figura 4.31, quando a corrente é perpendicular ao eixo  $c$  ( $I \perp c$ ). Já quando a corrente é paralela ao eixo  $c$  ( $I \parallel c$ ), não se observa nenhum efeito de interesse (inclusive, se há dependência com o campo, ela é muito pequena). O sinal é ruidoso devido à falta de resolução no PPMS para uma melhor observação, na situação  $I \parallel c$ , e, salvo menção em contrário, as análises que faremos se referem à configuração  $I \perp c$ . Além disso, isto é uma evidência adicional de que os efeitos orbitais não só são importantes quanto predominantes<sup>‡</sup> conforme também já havia sido observado na referência 5.

Construindo, novamente, o gráfico de  $V \times T$  para vários campos (próximo do mínimo da voltagem, em que ocorre a transição metal-isolante ao se diminuir a temperatura) e normalizando os dados em relação a esse mínimo, obtemos as curvas mostradas na figura 4.32. Pode-se, então, determinar  $T_{\text{mín}} \times B - B_C$ , seguindo o método empregado na referência 5 e obtemos a figura 4.33. Notamos que o expoente crítico  $\kappa$ , dentro do erro do ajuste, se aproxima do valor já observado na referência 5.

Também realizamos a análise de escala dos dados segundo o modelo de Das e Doniach<sup>6</sup>, e verificamos que a transição pode ser muito bem descrita pela função de escala mostrada na figura 4.34, para  $2 \text{ K} < T < 14 \text{ K}$ . Esta observação é consistente, também, com o modelo proposto por Aronov e Sonin<sup>9</sup>. Eles mostraram que, dependendo do grau de sobreposição entre as bandas e, portanto, dos fatores que possibilitam essa sobreposição, como pressão externa aplicada, favorece-se energeticamente o pareamento

<sup>†</sup>Chamamos de metal o sistema em que  $dV/dT > 0$  e isolante o sistema em que  $dV/dT < 0$ .

<sup>‡</sup>Uma vez que o campo magnético é, sempre, aplicado paralelamente ao eixo  $c$ , quando  $\mathbf{B} \parallel I$  a força de Lorentz é nula e teríamos somente efeitos devidos aos spins.

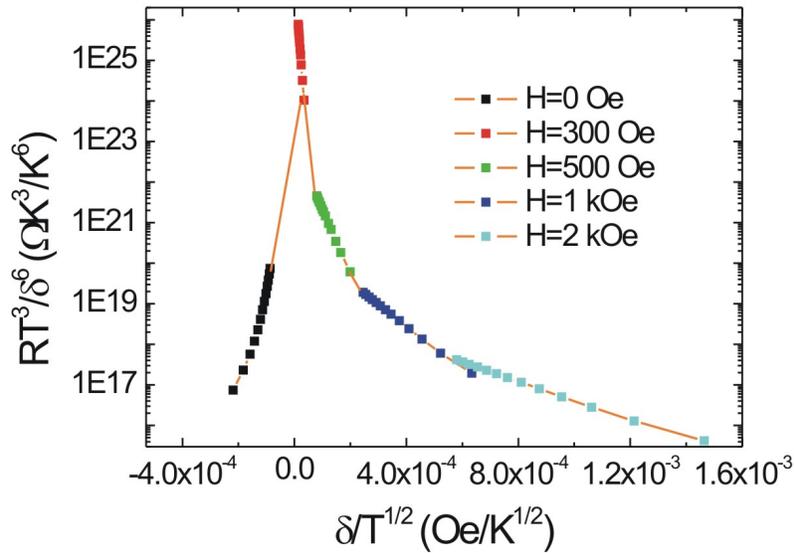


Figura 4.34: Análise de escala segundo o modelo de Das e Doniach para um transição metal de Bose-isolante, com  $z = 1$ ,  $\nu = 2$  e  $B_C = 260$  Oe, no intervalo  $2 \text{ K} < T < 14 \text{ K}$ . As linhas cor-de-laranja são um guia para os olhos, apenas.

excitônico ou o pareamento do tipo Cooper e uma transição isolante-supercondutor de primeira ordem pode ocorrer em um certo valor crítico dessa sobreposição das bandas. Tal transição de fase ocorre, somente, quando a massa efetiva dos elétrons e buracos é muito diferente; quando forem iguais, o pareamento excitônico é energeticamente mais favorável. Os elétrons participam, simultaneamente, dos dois tipos de pareamento.

Na região em que a supercondutividade ocorre, se aplicarmos um campo magnético sobre o material, teremos uma transição supercondutor-isolante, mas não supercondutor-semimetal, uma vez que, nessa região (com estado supercondutor) a fase dielétrica, metaestável, será, sempre, mais favorável, energeticamente, que a fase semimetálica.

O reentrante metálico, por sua vez, começa a ser notado em 4 T, como pode ser visto na figura 4.35 ( $I \perp B$ ), para  $I = 1 \text{ mA}$ . Entretanto, mesmo em 9 T, o máximo da curva (em que ocorre o reentrante isolante-metálico) ocorre em temperaturas bem mais baixas que as observadas na referência 5 – figura 4.36. Provavelmente, isso se deve a alguma característica de nossa amostra: trata-se de um monocristal, ao passo que a

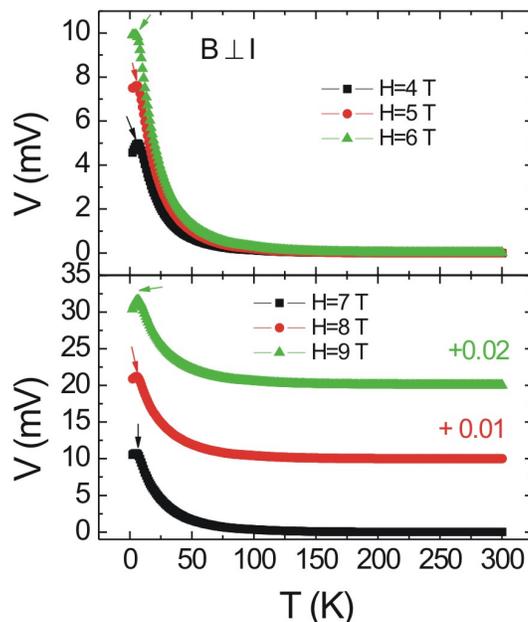


Figura 4.35: A voltagem em função da temperatura, para campos acima de 4T, com 1mA, mostrando o início da ocorrência de um reentrante metálico em baixas temperaturas, bem mais baixas que as observadas na referência 5. No painel inferior, as curvas foram deslocadas dos valores indicados a fim de facilitar a visualização.

amostra estudada na referência 5 é um policristal. Podemos imaginar um policristal como uma amostra com maior grau de desordem. Assim, a primeira suspeita é de que a desordem possa introduzir estados no *gap* e favorecer o comportamento metálico da amostra da referência 5. A voltagem para  $I \parallel B$  é maior que anteriormente, devido à magnetorresistência positiva apresentada pela amostra, mas, mesmo assim, ainda é relativamente baixa e apresenta bastante ruído. Vemos, na figura 4.37, os diagramas de fase para nossa amostra (monocristalina) e para a amostra policristalina da referência 5, a título de comparação. Sendo nossa amostra menos desordenada (monocristalina) a temperatura para a transição metal-isolante é mais alta. É possível que haja reentrante em campos entre 5 kOe e 4 T, também, porém a temperaturas mais baixas que a mínima temperatura estudada, 2 K (esta é o significado do prolongamento da curva para o reentrante metálico, para a nossa amostra monocristalina).

Medimos, também, a voltagem em função do campo para 2 K e observamos a ocor-

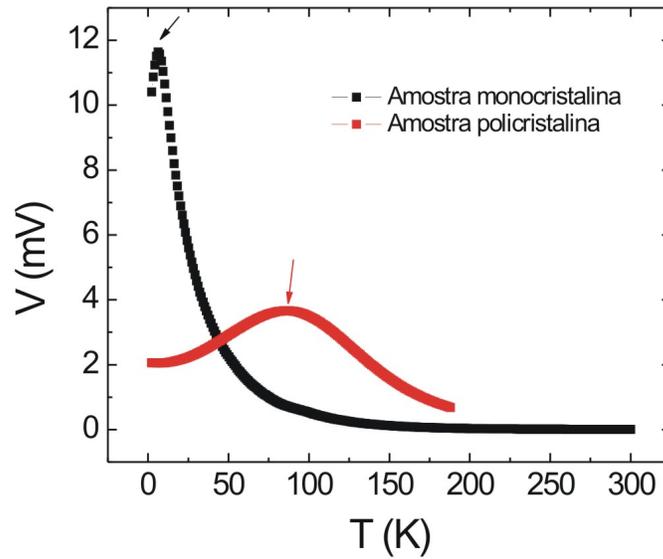


Figura 4.36: Comparação entre as amostras de Bi monocristalina, estudada neste trabalho, e policristalina, estudada na referência 5.

rência de oscilações, relacionadas à quantização de Landau (figura 4.38). Isto é uma evidência em favor da hipótese de aumento da densidade de estados resultante da quantização de Landau e, conseqüentemente, surgimento de correlações supercondutoras, como na referência 5, originando o reentrante metálico.

A amostra também apresenta uma anomalia, cuja origem desconhecemos, um pequeno desvio, nas curvas de  $V \times T$ , reduzindo, ligeiramente, a voltagem (quando se diminui a temperatura). A fim de tornar essa anomalia mais visível, procedemos à seguinte análise: ajustamos, para cada curva da figura 4.31, os dados por um polinômio de grau 2, para a região acima dessa anomalia, em que as curvas se aproximam de uma parábola. Os polinômios foram, na ordem crescente dos campos,  $(6.33 \times 10^{-6} + 9.95 \times 10^{-8} T + 1.44 \times 10^{-10} T^2)$ ,  $(7.98 \times 10^{-6} + 8.54 \times 10^{-8} T + 1.72 \times 10^{-10} T^2)$  e  $(1.09 \times 10^{-5} + 6.1 \times 10^{-8} T + 2.2 \times 10^{-10} T^2)$ . Então, subtraímos do valor total da voltagem o valor calculado a partir dos polinômios, ao qual nos referiremos como  $V_{\text{subtraído}}$ , obtendo as curvas mostradas na figura 4.39. Observamos que a temperatura em que a

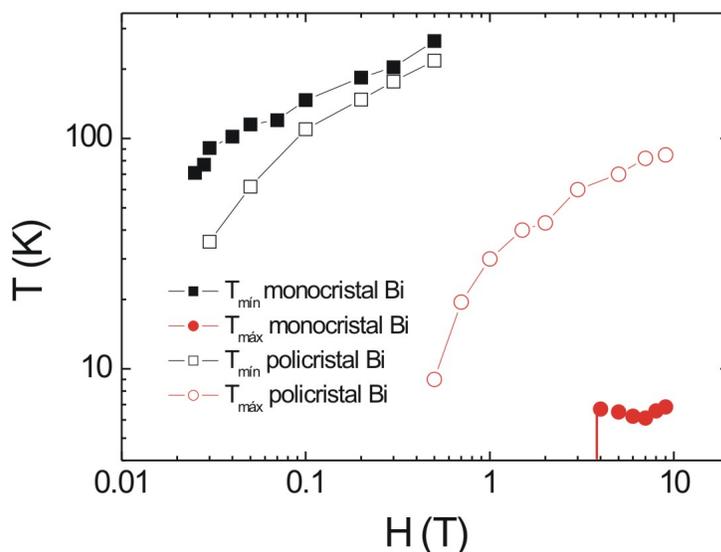


Figura 4.37:  $T_{\min}$  e  $T_{\max}$  em função da temperatura, para a nossa amostra (monocristal) e para a amostra da referência 5 (policristal), colocadas no mesmo plano cartesiano, a título de comparação (o prolongamento da curva para o reentrante metálico para a nossa amostra foi feito para indicar que pode haver reentrante para campos menores que 1 T, mas a temperaturas mais baixas que a medida).

anomalia ocorre não é alterada com o campo, para esta faixa (a temperatura da anomalia é definida como sendo a temperatura em que começa a ocorrer essa pequena redução da voltagem).

Em campos mais altos, verificamos que a anomalia, embora fique cada vez menos perceptível, não desaparece, mesmo em 9 T. Na figura 4.40 vemos os dados para  $H > 1$  kOe, em torno da anomalia, indicada pelas setas. Para os campos até 1 T,  $I = 60$  mA. Acima disso,  $I = 1$  mA, sempre para  $I \perp B$  (não mais procedemos à subtração do polinômio, porque, para campos mais altos, ela revelou não facilitar muito a análise). Podemos construir o diagrama de fase de  $H$  em função da temperatura em que ocorre a anomalia, mostrado na figura 4.41. Vemos que a temperatura em que ocorre essa anomalia se desloca de cerca de 83 K para em torno de 99 K, à medida que aumentamos o campo magnético, acima de 1 kOe. A proximidade desse campo em relação ao campo em que ocorre a transição metal-isolante leva-nos a crer que ambos

os fenômenos estejam, de alguma maneira, relacionados.

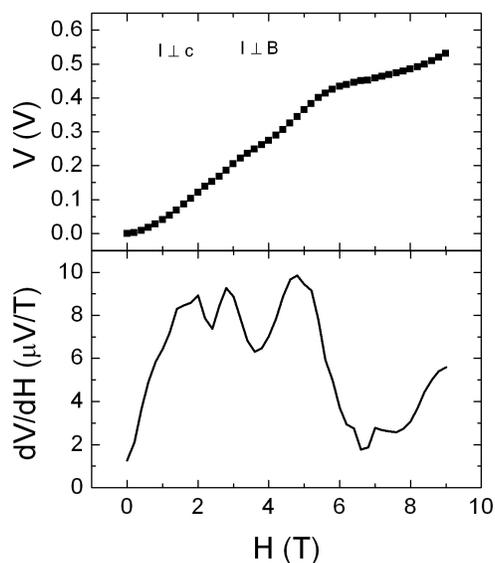


Figura 4.38: A voltagem em função do campo, para 2 K, mostrando a presença de oscilações, que indicam a quantização de Landau.

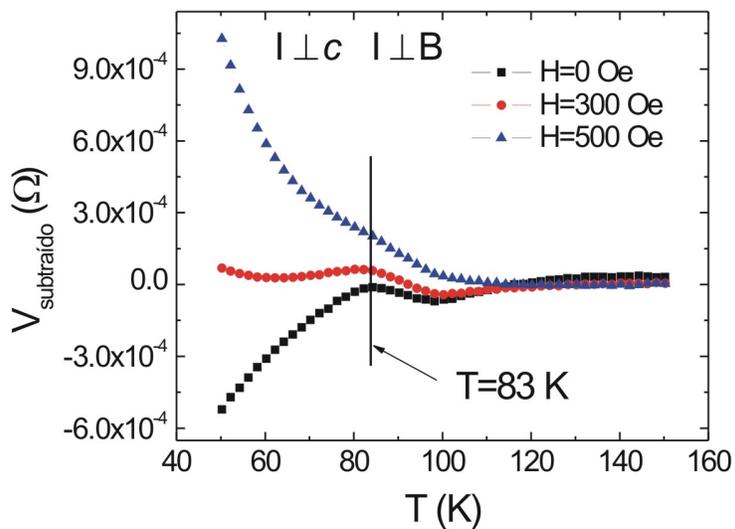


Figura 4.39:  $V_{\text{subtraído}} \times T$ , com  $V_{\text{subtraído}}$  definido no texto, mostrando a ocorrência de uma anomalia em torno de 83 K, para  $I \perp B$ .

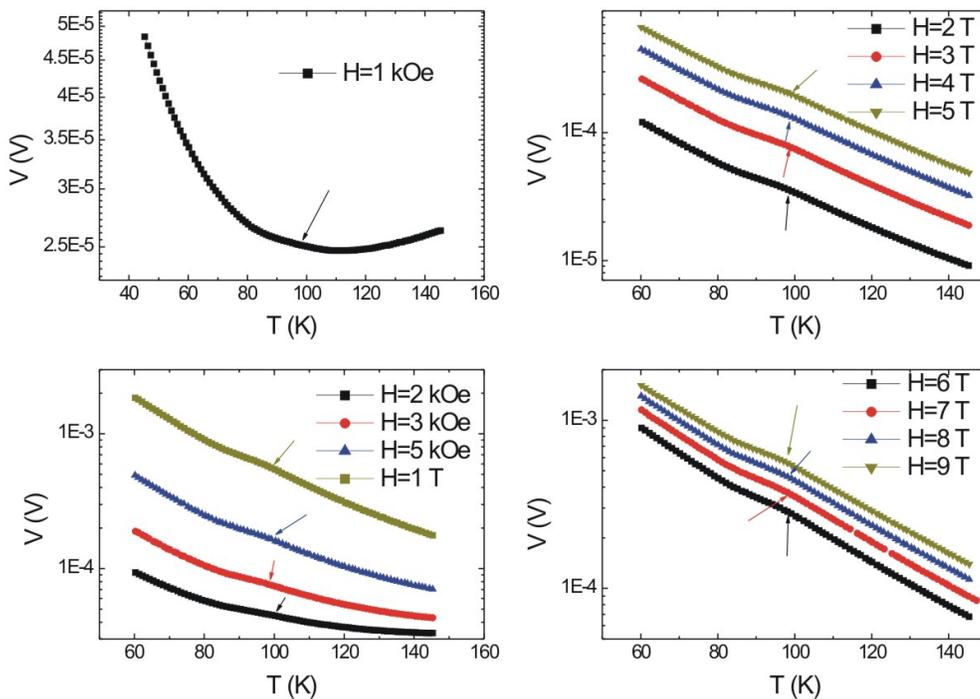


Figura 4.40:  $V \times T$  em torno da anomalia (marcada por uma seta), para campos acima de 1 kOe. Para  $H \leq 1$  T,  $I = 60$  mA; para  $H \geq 2$  T,  $I = 1$  mA.

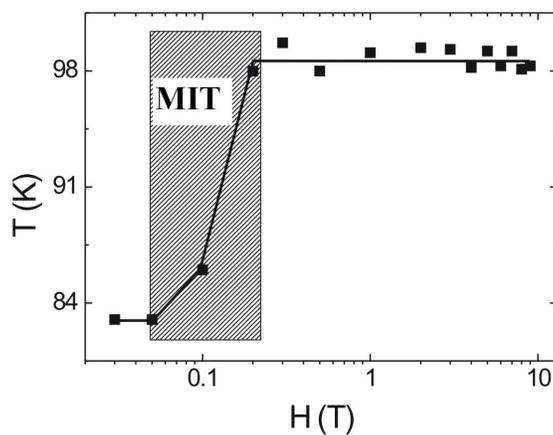


Figura 4.41: Diagrama de fase, para a anomalia observada, mostrando o campo  $H$  em função da temperatura  $T$ . A região em que a temperatura da anomalia muda de 83 K para 99 K é representada na figura pela região hachurada e está, possivelmente, relacionada à MIT.

## Referências - capítulo 4

- [1] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. Addison-Wesley Publishing Company, 1972.
- [2] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, Inc., 1996.
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [4] B. Weitzel and H. Micklitz. *Phys. Rev. Letters*, 66:385, 1991.
- [5] Y. Kopelevich, J. C. Medina-Pantoja, R. R. da Silva, and S. Moehlecke. *Phys. Rev. B*, 73:165128, 2006.
- [6] D. Das and S. Doniach. *Phys. Rev. B*, 64:134511, 2001.
- [7] Y. Kopelevich, J. H. S. Torres, R. R. da Silva, F. Mrowka, H. Kempa, and P. Esquinazi. *Phys. Rev. Letters*, 90:156402, 2003.
- [8] Z. Tesanovic and M. Rasolt. *Phys. Rev. B*, 39:2718, 1989.
- [9] A. G. Aronov and E. B. Sonin. *Sov. Phys. JETP*, 36:556, 1973.

# Capítulo 5

## Conclusões e perspectivas

Foi observada, inequivocamente, a ocorrência de transição supercondutora em pó de Bi. Uma vez que o Bi volumétrico não é supercondutor, três hipóteses foram levantadas:

- 1) presença de algum contaminante supercondutor;
- 2) formação de alguma nova fase cristalográfica do Bi;
- 3) algum tipo de efeito local de ampliação da densidade de estados, que resulte na formação de pares de Cooper.

A possibilidade de contaminação não pode ser descartada, ainda mais com uma fração volumétrica tão pequena sendo a responsável pela supercondutividade. Entretanto, acreditamos que este não seja o caso, basicamente, pelas seguintes razões:

- 1) é conhecida supercondutividade com  $T_C \cong 8$  K em Bi<sup>1-3</sup>;
- 2) as propriedades supercondutoras de nossas amostras apresentaram grande sensibilidade em relação ao tratamento térmico (algo que também é conhecido na literatura, para Bi<sup>1</sup>): se se tratasse de contaminação, todas as amostras deveriam apresentar transição.

Além disso, a temperatura crítica observada coincide com outros resultados da literatura como, por exemplo, a referência 4. Da mesma forma como foi discutido na mesma referência 4, também é possível, em princípio, que a transição ocorra, localmente, já em temperaturas mais altas e só consigamos observá-la em temperaturas baixas devido à falta de uma sensibilidade maior do equipamento.

A formação de uma nova fase, por sua vez, parece um tanto improvável, primeiramente, devido à necessidade de altas pressões (embora, conforme mencionado na seção 4.2.1, seja possível, resultando de tensões mecânicas locais entre os cristalitos) e porque a fração supercondutora não coincide com a fração volumétrica responsável pelo pico em  $33.4^\circ$  observado no difratograma da amostra (figura 4.27, por exemplo). Esse pico pode ser o resultado da formação de uma pequena porção de um óxido de Bi, provavelmente, o  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que possui pico em torno desse ângulo.

Nossas amostras são bastante sensíveis ao tratamento térmico, conforme pudemos verificar (de quatro amostras tratadas a  $800^\circ\text{C}$  em Ar, somente duas apresentaram transição, de duas amostras tratadas a  $400^\circ\text{C}$  em Ar, somente há transição diamagnética em uma).

Outro aspecto interessante é a transição diamagnética que ocorre na amostra tratada a  $400^\circ\text{C}$ . Não sabemos qual é a origem dessa transição. Podemos fazer algumas conjecturas, cuja verificação fará parte de nossas atividades futuras:

- transição supercondutora em uma certa fração da amostra: essa hipótese é condizente com a queda da magnetização. Entretanto, caso, realmente, se trate de uma transição supercondutora, temos um sistema com  $T_C \cong 120\text{K}$ , uma alta temperatura crítica, o que seria uma hipótese bastante ousada de nossa parte;
- superdiamagnetismo (vide seção 2.2), uma vez que se trata de um material fortemente candidato a apresentar tal fenômeno.

Também verificamos a ocorrência de uma transição metal-isolante em torno de 260Oe para uma amostra monocristalina de Bi (que pode ser descrita tanto pela ocorrência de transição metal de Bose-isolante quanto pela abertura de um isolante excitônico, resultante da aplicação de campo magnético) bem como um reentrante metálico para campos acima de 4 T. Diferentemente da referência 4, entretanto, nossa amostra é um monocristal, o reentrante metálico ocorre em temperaturas bem mais baixas (talvez isso se deva ao fato de que uma amostra policristalina pode ser considerada como uma amostra com um maior grau de desordem e isso introduza estados no *gap*, favorecendo o estado metálico, no caso da referência 4) e há pouca dependência com a temperatura para o início desse reentrante. Além disso, nossa amostra apresenta uma anomalia, um pequeno desvio nas curvas de  $V \times T$ , reduzindo ligeiramente a voltagem da amostra (quando se diminui a temperatura), cuja origem desconhecemos, que ocorre em torno de 83K, para campos abaixo de 1kOe, e em 99K, para campos acima de 2kOe. A proximidade da faixa de campos em que essa mudança ocorre e o campo em que observa-se a transição metal-isolante leva à suspeita de que ambos os fenômenos estejam, de alguma forma, relacionados.

## 5.1 Perspectivas

Podem, ainda, ser estudados o efeito de outras atmosferas (como, por exemplo,  $N_2$ ) sobre as propriedades das amostras, da mesma forma que foi feito na referência 1. Pretendemos, também, estudar mais a fundo algumas propriedades de magnetotransporte do Bi. Além disso, intentamos estudar os efeitos de proximidade em junções Josephson do tipo supercondutor-bismuto-supercondutor. Com a aquisição de uma nova plataforma PPMS – Quantum Design, a ser adquirida com financiamento da FAPESP (projeto temático de número de processo 2006/60440-0), que permite a aplicação de campos de até 14 T e temperaturas tão baixas quanto 50 mK, poderemos estudar as amostras

nessas condições extremas, bem como o efeito Josephson no limite da quantização de Landau.

Os resultados apresentados neste trabalho serão submetidos, em breve, para publicação.

## Referências - capítulo 5

- [1] B. Weitzel and H. Micklitz. *Phys. Rev. Letters*, 66:385, 1991.
- [2] F. M. Muntyanu, A. Gilewski, K. Nenkov, J. Warchulska, and A. J. Zaleski. *Phys. Rev. B*, 73:132507, 2006.
- [3] D. V. Gitsu, A. D. Grozav, V. G. Kistol, N. I. Leporda, and F. M. Muntyanu. *JETP Lett.*, 55:403, 1992.
- [4] Y. Kopelevich, J. C. Medina-Pantoja, R. R. da Silva, and S. Moehlecke. *Phys. Rev. B*, 73:165128, 2006.