

IX^a. ESCOLA DO CBPF
16 – 27 de Julho de 2012

Curso: SUPERCONDUTIVIDADE: uma introdução

Prof.: Paulo Pureur

Texto correspondente à 1^a. Aula (16/07/2012)

Capítulo 1.

REVISÃO EXPERIMENTAL

1.1 INTRODUÇÃO

A supercondutividade foi descoberta em 1911 por Heike Kamerlingh Onnes em Leiden, na Holanda. Três anos antes havia sido ele o primeiro a realizar a liquefação do hélio, o que lhe possibilitou a obtenção, em laboratório, de temperaturas próximas ao zero kelvin. Onnes mediu a resistência elétrica de uma amostra de mercúrio em função da temperatura quando observou que esta caía subitamente a zero numa temperatura bem definida e próxima a 4.2 K, tal como mostra esquematicamente a figura 1.1. A interpretação deste fenômeno supõe a ocorrência de uma transição de fase em que o mercúrio passa de um estado metálico com comportamento elétrico normal - isto é, resistivo - a um estado supercondutor, no qual a resistência elétrica é nula.

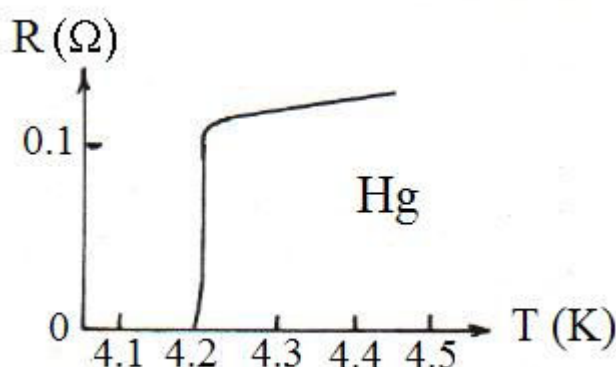


Figura 1.1: Resistência elétrica do mercúrio em função da temperatura e a transição supercondutora em $T \approx 4.2$ K (K. Onnes, 1911).

Em torno da metade dos elementos metálicos apresentam a propriedade da supercondutividade. Além disso, um número muito grande de ligas e compostos intermetálicos também apresentam esta propriedade. A passagem ao estado supercondutor sempre ocorre numa temperatura bem definida, que é chamada de temperatura crítica, denotada como T_c . Porém, a supercondutividade não é exclusiva dos sistemas metálicos convencionais. Por exemplo, já se observou supercondutividade em sistemas puramente orgânicos. Outro caso de grande importância é o dos cupratos supercondutores de alta temperatura crítica, os quais são compostos óxidos com estruturas cristalinas complexas que apresentam pronunciada anisotropia planar. Outro exemplo é o caso dos compostos com base em FeAs, genericamente denominados de pnictídeos. Já se observou também

supercondutividade em sistemas cujo comportamento resistivo na fase normal é do tipo semicondutor.

Tem sido reportadas temperaturas críticas tão baixas como $T_c = 0.00033$ K, medida no ródio, quanto valores da ordem da centena de Kelvins. Por exemplo, $T_c = 92$ K no famoso supercondutor de alta temperatura crítica, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. A Figura 1.2 mostra a evolução do recorde de temperatura crítica desde 1911 até 2008, ano da descoberta dos pnictídeos com base em FeAs.

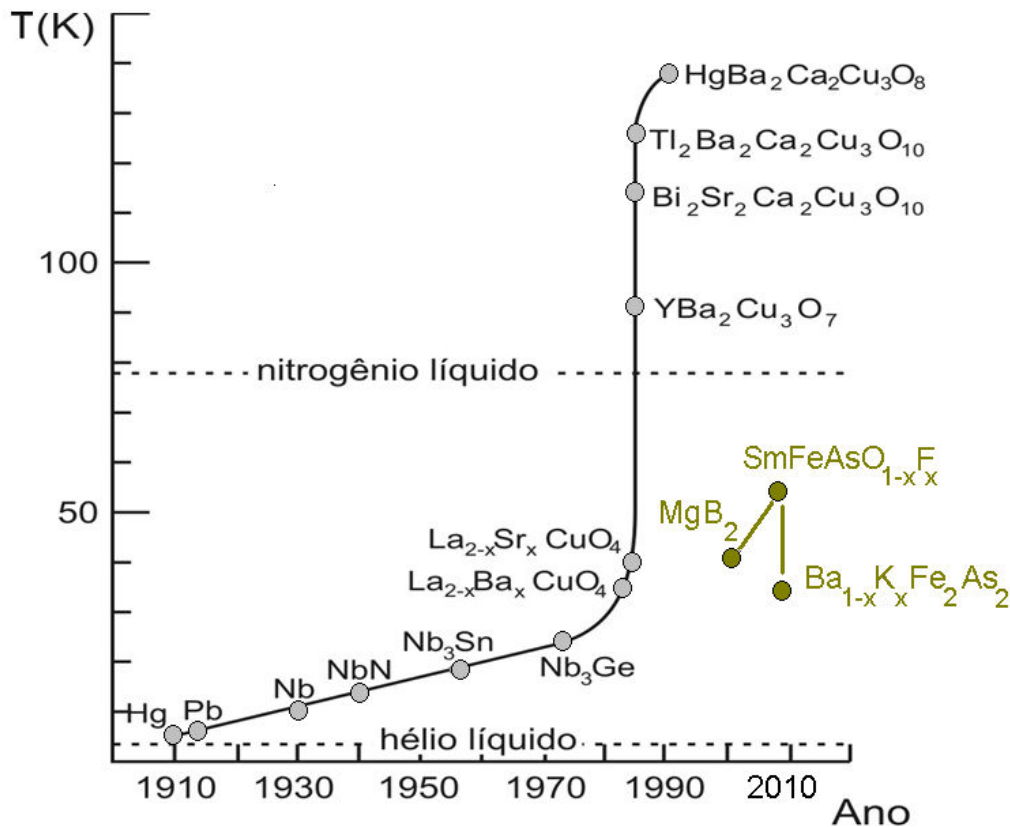


Figura 1.2: Evolução da temperatura crítica dos supercondutores desde 1911 até 2008. Em 1993, foi descoberto o composto com mais alta temperatura crítica até a presente data, o $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+x}$, que possui $T_c = 133$ K. Fatos importantes e recentes foram as descobertas da supercondutividade no composto MgB_2 (Akimitsu e col., 2001) e em diversas famílias de ferro-pnictídeos, dentre os quais o sistema $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (Ran e col., 2008), onde T_c pode chegar a 55 K. Também importantes são os sistemas derivados do BaFe_2As_2 , que podem ser preparados em forma monocristalina.

Além da resistência DC nula, foram descobertas muitas outras propriedades características dos supercondutores. Como veremos, todas estas propriedades parecem fortemente anômalas quando comparadas àquelas de um condutor metálico normal, no qual os elétrons de condução comportam-se como partículas independentes.

1.2. A CONDUÇÃO ELÉTRICA

1.2.1. Resistência Elétrica DC

A característica mais marcante de um supercondutor é o desaparecimento completo da resistividade elétrica DC em temperaturas inferiores a T_c . Experiências foram feitas em anéis fechados supercondutores nos quais uma corrente persistente foi mantida por vários anos sem degradação mensurável. Este fenômeno surpreendente é o requisito essencial para a maioria das aplicações práticas da supercondutividade.

A aplicação de um campo magnético a um supercondutor provoca uma diminuição da temperatura em que a resistência se anula. Se o campo for suficientemente forte ocorrerá a supressão do estado supercondutor, conforme esquematizado na figura 1.3. Esta experiência revela a existência de um campo magnético crítico, H_c , que é função da temperatura, e acima do qual a supercondutividade é desestabilizada.

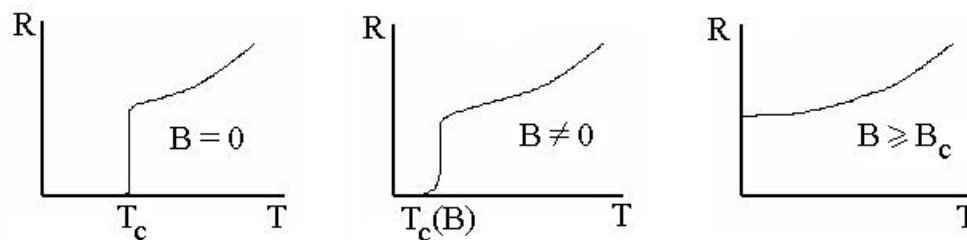


Figura 1.3 : *Varição da resistividade elétrica de um supercondutor na presença de um campo magnético. Se o campo exceder um certo valor crítico, o comportamento metálico normal é restaurado.*

É também observado que se a densidade de corrente aplicada for superior a um certo valor crítico, J_c , a supercondutividade é destruída. Este valor máximo de corrente é relacionado ao campo magnético por ela mesmo produzido na superfície do material.

Estas observações sugerem que magnetismo e supercondutividade são propriedades mutuamente excludentes. De fato, em geral não se observa supercondutividade em sistemas ferromagnéticos e, na maioria dos casos, a diluição de impurezas magnéticas num material supercondutor ocasiona diminuição em T_c .

1.2.2. Correntes Alternadas

Se aplicarmos uma corrente alternada a um supercondutor observaremos efeitos dissipativos em frequências elevadas, mesmo em temperaturas inferiores a T_c . Este efeito resistivo se torna apreciável para frequências típicas de micro-ondas, tal como mostra a figura 1.4. Em especial, se a frequência do campo elétrico exceder um certo valor $\omega_c = 2\Delta/\hbar$, que em geral ocorre no limite entre micro-ondas e infravermelho, o sistema mostrará um comportamento resistivo de metal normal, independentemente do valor da corrente aplicada. O forte aumento na absorção de fótons com energias maiores que $\hbar\omega_c$ deve-se à existência de um intervalo proibido de energias que deve ser vencido para que elétrons sejam excitados para estados de energias mais altas, onde eles se comportam como partículas normais.

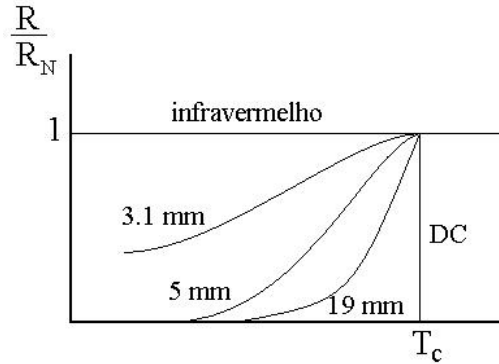


Figura 1.4: Resistência AC para o alumínio normalizada pela resistência do estado normal. Os comprimentos de onda são indicados (Biondi e Garfunkel, 1959).

1.3. OUTRAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

1.3.1. Efeito Hall

O efeito Hall decorre da força de Lorentz que atua sobre os portadores de carga de um condutor submetido simultaneamente a um campo elétrico e a um campo magnético não colineares. Por exemplo, se o campo elétrico for aplicado na direção x e o campo magnético na direção z de um cristal com simetria cúbica, tal como esquematizado na figura 1.5(a), o tensor resistividade elétrica tomará a forma

$$[\rho(B)] = \begin{bmatrix} \rho_{xx}(B) & \rho_{xy}(B) & 0 \\ \rho_{xy}(-B) & \rho_{xx}(B) & 0 \\ 0 & 0 & \rho_{zz}(B) \end{bmatrix} . \quad (1.1)$$

As componentes não-diagonais, que são ímpares no campo e se anulam para $B=0$, são chamadas de resistividade de Hall. A resistividade de Hall é definida como

$$\rho_{xy}(B) = \frac{E_y(B)}{J_x} \quad (1.2)$$

onde $E_y(B)$ é o campo elétrico transversal que é consequência da ação da força defletora de Lorentz,

$$\vec{F} = e\vec{v}_x \times \vec{B} \quad (1.3)$$

que atua sobre as cargas que se propagam com velocidade de deriva v_x na direção da densidade de corrente J_x . É fácil mostrar que

$$\rho_{xy} = \frac{E_y}{E} \rho_{xx} \quad (1.4)$$

onde E é o campo elétrico externo aplicado paralelamente à direção x . Portanto, tal como as componentes diagonais, a resistividade Hall num supercondutor deve se anular em temperaturas inferiores a $T_c(B)$.

Na figura 1.5(b) está representada a resistividade de Hall de um filme fino do cuprato supercondutor de alta temperatura crítica $\text{ErBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$. Observa-se que ρ_{xy} é positiva na fase normal, o que indica que neste composto os portadores de carga são lacunas. Porém, logo antes de se anular ρ_{xy} troca de sinal.

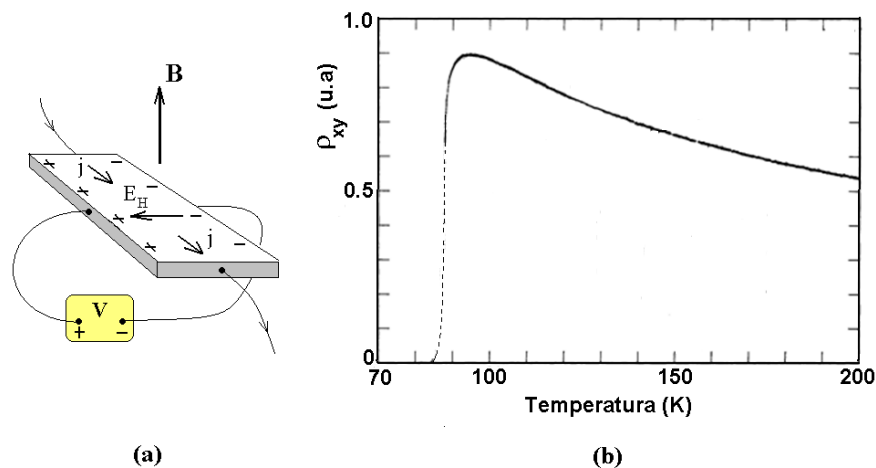


Figura 1.5. (a) Geometria para medida de efeito Hall. (b) Resistividade de Hall para o supercondutor de alta temperatura crítica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Matsuda e col. 1989).

1.3.2. Poder Termoelétrico

Num condutor normal, os elétrons de condução, que são responsáveis pelo transporte de carga, também transportam entropia. Assim, se o condutor for submetido a um gradiente térmico, resultará uma contribuição adicional para a corrente elétrica que o percorre, ou seja

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} + L(-\vec{\nabla}T), \quad (1.5)$$

onde σ é a condutividade elétrica e $\vec{\nabla}T$ representa o gradiente térmico.

Se o condutor estiver num circuito aberto, $\vec{J} = 0$. Neste caso um campo elétrico será estabelecido entre suas extremidades, o qual será dado por

$$\vec{E} = S(T)\vec{\nabla}T, \quad (1.6)$$

onde $S(T) = L(T)/\sigma(T)$ é o poder termoelétrico absoluto do metal. Se nós construirmos um circuito fechado de dois metais A e B (termopar), com as junções submetidas a temperaturas diferentes, T_1 e T_0 , poderemos medir uma diferença de potencial em algum ponto do circuito que esteja em temperatura constante. A montagem usual está mostrada na figura 1.6.(a). A diferença de potencial ao longo do circuito é dada por

$$\begin{aligned} \Delta V &= \int_0^1 E_B dl + \int_1^0 E_A dl = \int_0^1 S_B \frac{\partial T}{\partial l} dl + \int_1^0 S_A \frac{\partial T}{\partial l} dl \\ &= \int_{T_1}^{T_0} (S_A - S_B) dT. \end{aligned} \quad (1.7)$$

A diferença de potencial gerada no circuito depende da diferença nos poderes termoelétricos dos dois metais. Esta propriedade é conhecida como efeito Seebeck.

Num supercondutor, o poder termoelétrico é nulo. Para nos convenceremos deste fato, suponhamos que os metais A e B sejam supercondutores. Se o gradiente térmico produzisse uma diferença de potencial entre eles, a corrente aumentaria rapidamente até o valor crítico, não importando quão pequena fosse a diferença de temperatura entre as junções, pois a resistência do circuito seria nula.

A ausência de poder termoelétrico num supercondutor indica que os superelétrons, que participam da corrente persistente, não transportam entropia. Por outro lado, sendo nulo o poder termoelétrico de um supercondutor, o valor absoluto de S para um metal normal pode ser medido num circuito termopar constituído do metal em questão e um supercondutor.

Na figura 1.6.(b) é mostrado o poder termoelétrico em função da temperatura para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ policristalino.

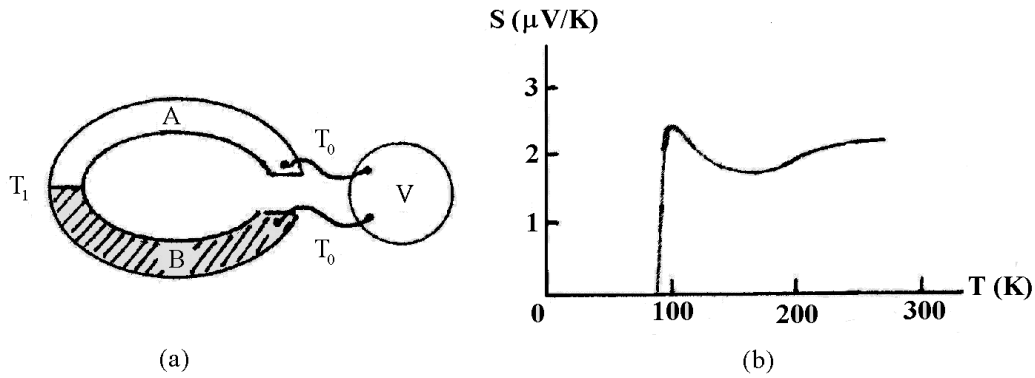


Figura 1.6: (a) Termopar. (b) Poder termoelétrico (ou coeficiente de Seebeck) do supercondutor de alta temperatura crítica $YBa_2Cu_3O_7$ policristalino (Cabeza e colaboradores, 1993).

1.3.3. Condutividade Térmica

Num metal normal, os elétrons de condução são deslocalizados e interagem fortemente com a rede através da interação elétron-fônon. Em razão disto os metais são bons condutores de calor quando submetidos a um gradiente térmico. A densidade de corrente térmica (energia térmica transportada por unidade de tempo e por unidade de área do condutor) é dada por:

$$\vec{J}_Q = -\kappa \vec{\nabla} T \quad (1.8)$$

onde κ é a condutividade térmica, a qual é muito maior nos metais do que nas substâncias isolantes, onde o transporte de calor somente pode ser feito através da propagação de fônons. No estado supercondutor, entretanto, os superelétrons não interagem com a rede e, desta forma, não podem transportar energia térmica de um ponto do material para outro. Em termos mais precisos, os superelétrons não transportam entropia. Conseqüentemente, quando um metal transita para o estado supercondutor κ tende a decrescer, pois diminui o número de elétrons normais nas proximidades da energia de Fermi, os quais podem ser excitados termicamente. Em temperaturas bem inferiores a T_c a condutividade térmica pode ser muito reduzida, pois poucos elétrons normais restam para transportar calor. Na figura 1.7 está representada esquematicamente a condutividade térmica de um supercondutor em função da temperatura comparativamente com sua variação no estado normal.

Em alguns casos, a condutividade térmica no estado supercondutor pode ser até duas ordens de grandeza menor que no estado normal. Este efeito é interessante para uso em chaves térmicas que operam em baixas temperaturas.

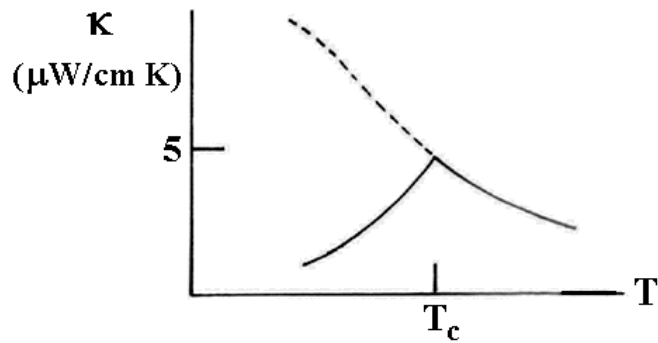


Figura 1.7: Condutividade térmica do chumbo no estado supercondutor e no estado normal (linha tracejada), o qual é obtido com a aplicação de um campo magnético superior ao valor crítico (Watson e Graham, 1963)

1.4. CALOR ESPECÍFICO

O calor específico eletrônico de um supercondutor apresenta uma anomalia em T_c , tal como está esquematizado na figura 1.8. Este comportamento constitui-se numa evidência experimental contundente da ocorrência de um fenômeno de transição de fase em T_c , pois o calor específico é uma propriedade de equilíbrio termodinâmico.

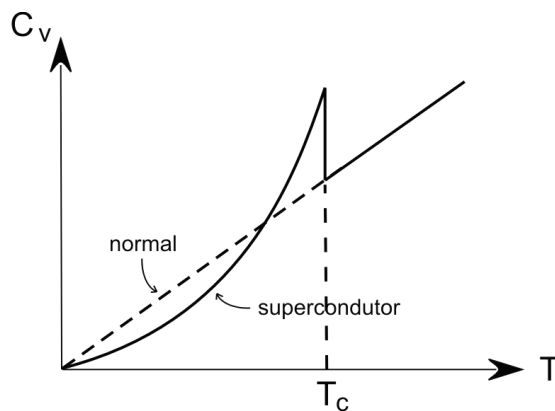


Figura 1.8: Representação esquemática do calor específico de um metal no estado supercondutor (linha cheia) e no estado normal (linha tracejada).

O calor específico de um metal normal em baixas temperaturas é dado por

$$C_v = \gamma T + AT^3, \quad (1.9)$$

onde o termo linear deve-se à contribuição dos elétrons de condução e o termo cúbico às vibrações da rede cristalina (termo de Debye). No estado supercondutor

e em temperaturas bem inferiores a T_c , a contribuição eletrônica ao calor específico mostra um comportamento do tipo

$$C \sim \exp(-2\Delta/k_B T), \quad (1.10)$$

que é característico de um sistema que possui um intervalo proibido, de largura 2Δ , separando o estado fundamental dos estados excitados no espectro dos níveis de energia. A teoria BCS prediz a ocorrência deste gape. Entretanto, é importante notar que o intervalo de energias proibidas nos supercondutores é de natureza totalmente distinta dos gapes da teoria de bandas eletrônicas. Na teoria de bandas, o gape origina-se da interação dos elétrons de Bloch com o potencial periódico da rede cristalina. Num supercondutor, o intervalo proibido ocorre em energias próximas ao nível de Fermi e resulta de um efeito de muitos corpos no gás de elétrons. Tal como indica a figura 1.9, o gape é relacionado à superfície de Fermi de tal modo que não existem estados de Bloch com energias no intervalo $\varepsilon_F \pm \Delta$. As excitações de elétrons através do gape dá origem ao comportamento exponencial do calor específico no estado supercondutor em temperaturas bem inferiores a T_c . Tanto a experiência quanto a teoria mostram que a largura do gape é dependente da temperatura e se anula em T_c .

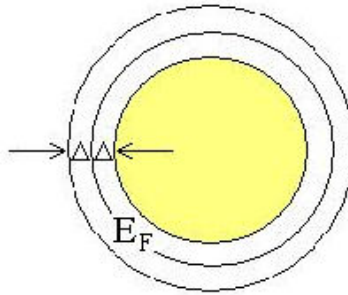


Figura 1.9: O intervalo de energias proibidas num supercondutor é associado à superfície de Fermi.

1.5. O EFEITO MEISSNER

1.5.1. Expulsão do Fluxo Magnético

Se aplicarmos um campo magnético a um supercondutor no estado normal ($T > T_c$) e o resfriarmos através da transição, observaremos uma expulsão abrupta do fluxo magnético do interior do sistema quando este transita ao estado supercondutor em $T = T_c$. Este é o chamado efeito Meissner que, juntamente com a resistividade nula e o comportamento do calor específico, representa uma das propriedades mais fundamentais do estado supercondutor. Assim, quando a transição supercondutora ocorre na presença de um campo magnético, surgem correntes superficiais na amostra que tendem a cancelar a indução magnética no

seu interior. No caso mais simples, o supercondutor comporta-se como um diamagneto perfeito, no interior do qual

$$\vec{B} = 0 \quad \text{e} \quad \vec{M} = -\vec{H} \quad (1.11)$$

O efeito Meissner mostra que um supercondutor não é simplesmente idêntico a um condutor perfeito que obedece às leis do eletromagnetismo de Maxwell. De fato, um hipotético condutor perfeito reagiria à variação de fluxo magnético no seu interior e não simplesmente à presença de um campo magnético estático. A figura 1.10 ilustra o efeito Meissner comparando-o ao comportamento de um condutor perfeito.

O estado Meissner é observado em todos os supercondutores se o campo aplicado for suficientemente fraco. No entanto, a resposta magnética dos supercondutores face a campos quaisquer (porém inferiores ao campo crítico) leva à classificação destes sistemas em dois tipos: os supercondutores de tipo I e os supercondutores de tipo II.

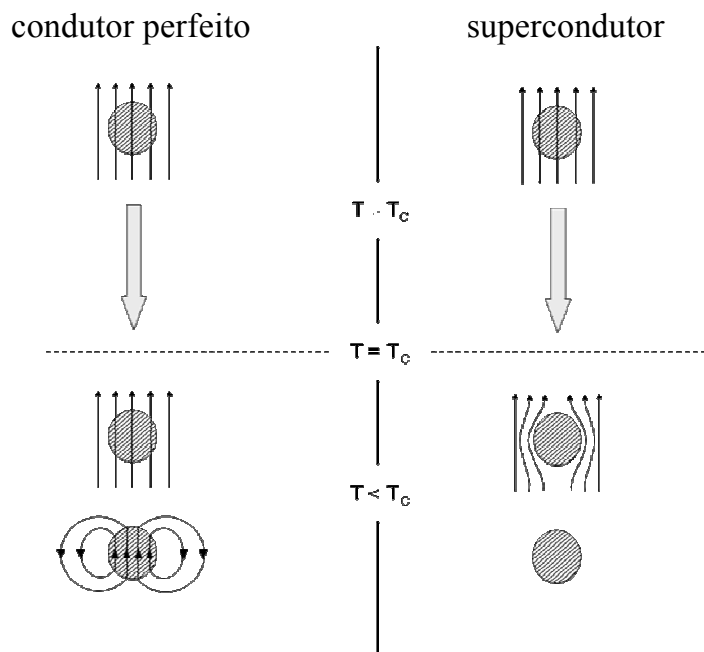


Figura 1.10: Efeito Meissner num supercondutor comparado com o comportamento de um condutor perfeito que obedece à lei da indução de Faraday.

1.5.2. Supercondutores de Tipo I

Estes sistemas apresentam apenas os estados Meissner e normal. Se o campo magnético aplicado for inferior ao valor crítico H_c não ocorre nenhuma penetração de fluxo magnético, conforme mostra a figura 1.11(a). Os campos críticos nos sistemas de tipo I são em geral muito fracos, não excedendo 500

Oersted. Com exceção do Nb e do V, os elementos metálicos supercondutores classificam-se neste tipo.

1.5.3. Supercondutores de Tipo II

Estes supercondutores exibem dois campos críticos. O estado Meissner, com exclusão total do fluxo magnético, persiste somente até um campo crítico inferior H_{c1} , cujo valor é sempre baixo. Acima deste campo, o fluxo magnético penetra parcialmente na amostra. No entanto, a supercondutividade se mantém até que o campo aplicado atinja o valor crítico superior H_{c2} , que, em geral, é muito maior que H_{c1} . Por exemplo, nos supercondutores de alta temperatura crítica H_{c2} atinge valores da ordem de 100 T.

Na região entre H_{c1} e H_{c2} , dizemos que o efeito Meissner é incompleto, ou que na amostra se estabelece um estado misto no qual ocorre penetração parcial do fluxo magnético. Ambos os campos críticos, H_{c1} e H_{c2} , dependem da temperatura e se anulam em T_c , assim como H_c nos sistemas de tipo I.

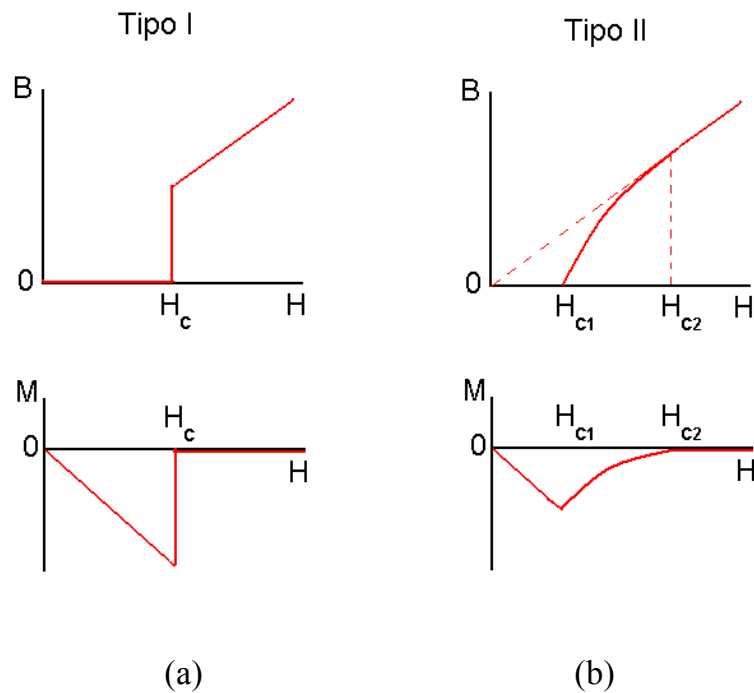


Figura 1.11: Magnetização e indução magnética em função da intensidade de campo magnético H aplicado em supercondutores (a) do tipo I e (b) do tipo II.

1.6. OUTRAS MANIFESTAÇÕES EXPERIMENTAIS

1.6.1. Absorção de Radiação Infravermelha

Uma curva típica de absorção de radiação infravermelha por um supercondutor é mostrada na figura 1.12. A absorção mostra um aumento abrupto numa frequência típica que é relacionada à largura total do gape, ou seja $\omega_g = 2\Delta / \hbar$. Este tipo de experiência é difícil de ser realizado porque o limiar em geral ocorre na região do infravermelho. No entanto, ela fornece uma evidência direta de existência do intervalo de energias proibidas.

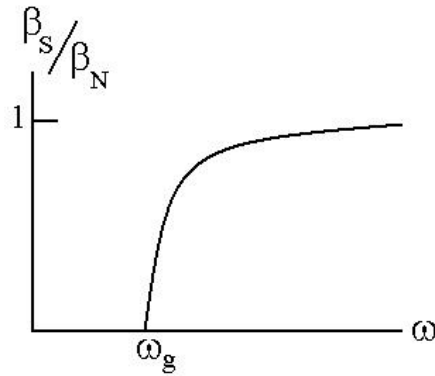


Figura 1.12: *Figura típica de absorção da radiação infravermelha pelo In, normalizada pelo valor no estado normal (Ginsberg e Tinkham, 1960)*

1.6.2. Relaxação Nuclear

Um dos maiores sucessos da teoria BCS foi a interpretação da relaxação dos momentos magnéticos nucleares num sistema supercondutor. A magnetização de um sistema de spins nucleares corresponde a de um sistema paramagnético, pois os momentos magnéticos nucleares são muito fracos e podem ser considerados como essencialmente não-interagentes em temperaturas superiores a 1 K (em temperaturas da ordem do mK, efeitos cooperativos podem ocorrer entre spins nucleares). Num tal sistema, quando a componente da magnetização ao longo da direção do campo aplicado, M_z , não está em equilíbrio térmico com a rede cristalina, observa-se uma relaxação exponencial do tipo

$$[M_z(t) - M_0] \sim e^{-t/T_1}, \quad (1.12)$$

onde M_0 é a magnetização de equilíbrio e T_1 é denominado de tempo de relaxação longitudinal, ou tempo de relaxação spin-rede. Num sistema metálico, T_1 é controlado pela interação entre o spin nuclear e os elétrons de condução. Assim, poder-se-ia esperar que na transição normal-supercondutor a razão de relaxação

$1/T_1$ diminua fortemente em razão do decréscimo do número de elétrons normais disponíveis para espalhamento. Porém, tal como mostra esquematicamente a figura 1.13(a), imediatamente abaixo de T_c a razão $1/T_1$ aumenta acentuadamente antes de decrescer exponencialmente em baixas temperaturas. O máximo abaixo de T_c deve-se à abertura do *gap* e a um fator de coerência associado à correlação entre eventos de espalhamento de elétrons com momentos lineares \vec{p} e $-\vec{p}$ e spins opostos. Tais elétrons tendem a formar pares no estado supercondutor.

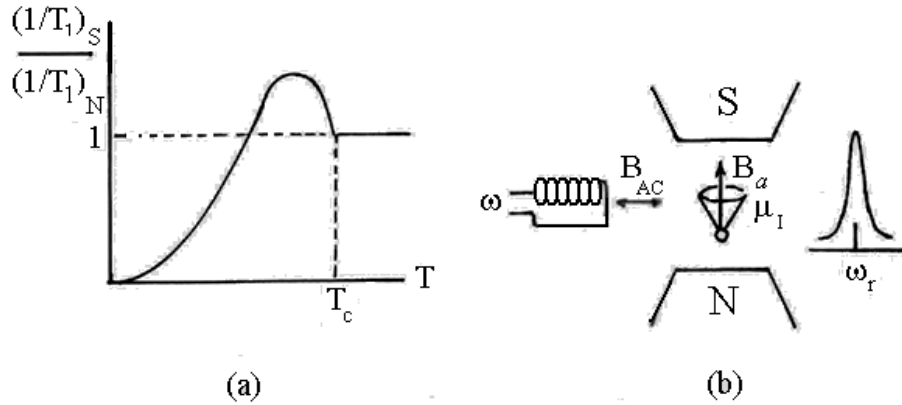


Figura 1.13. (a) Razão entre as taxas de relaxação nuclear no estado supercondutor e no estado normal em função da temperatura. (b) Esquema do arranjo experimental para medida de ressonância nuclear magnética.

Em baixas temperaturas, a razão de relaxação nuclear nos supercondutores decresce como $e^{-\Delta/T}$.

O tempo de relaxação T_1 pode ser medido a partir da atenuação de um sinal de ressonância nuclear magnética em função do tempo. Simplificadamente, o princípio da montagem experimental está descrito na figura 1.13(b). O sistema de spins nucleares é submetido a um campo magnético estático B_a . A energia potencial de interação do momento magnético nuclear com o campo aplicado é

$$U = -\mu_z^{(I)} B_a \quad , \quad (1.13)$$

onde $\mu_z^{(I)} = \gamma \hbar I_z$, sendo γ a constante giromagnética nuclear e I_z a componente z do momento angular nuclear. Portanto, se excitarmos o sistema com um campo magnético oscilante, aplicado perpendicularmente à direção do campo estático, ocorrerá absorção de energia (ou ressonância) quando

$$\hbar \omega_R = \gamma \hbar \Delta I_z B_a \quad . \quad (1.14)$$

Para níveis adjacentes, $|\Delta I_z| = 1$, e a condição fundamental para ocorrência de absorção magnética ressonante é dada por

$$\omega_R = \gamma B_a. \quad (1.15)$$

Estas frequências, em geral, correspondem a oscilações na ordem de alguns megahertz. Por exemplo, para o próton 1H ,

$$\nu_R (MHz) = \frac{\omega_R}{2\pi} = 42.6 B(tesla) . \quad (1.16)$$

Um pico de ressonância na absorção da potência de radiofrequência fornecida ao sistema de momentos magnéticos nucleares pode ser detectado com a própria bobina de excitação e um circuito apropriado para medida de indutância e perdas. A atenuação temporal da intensidade do pico de ressonância fornece uma medida direta de T_1 .

Num supercondutor, um procedimento especial deve ser adotado para a medida da ressonância nuclear magnética (*RNM*) pois, em razão do efeito Meissner, a ressonância tem que ser observada no estado normal. No procedimento adotado por Hebel e Slichter (1959) são seguidas três etapas. Inicialmente, os spins nucleares são colocados em equilíbrio com a rede num campo superior ao campo crítico. O supercondutor, portanto, se encontra no estado normal. A seguir, o campo externo é desligado e a relaxação ocorre no estado supercondutor durante um certo período de tempo t . Finalmente, o campo é religado rapidamente e o sinal *RNM* é medido quando B passa pelo valor de ressonância, que deve ser maior que o campo crítico. O tempo característico T_1 é obtido da medida da intensidade do sinal de ressonância (observado na tela de um osciloscópio, por exemplo) em função do tempo t em que o campo magnético permaneceu desligado.