

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

LEONIDIO JOAQUIM ALVES JUNIOR

ESTUDO DO MODELO DE GINZBURG-LANDAU
E AS CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS

VITÓRIA

2008

LEONIDIO JOAQUIM ALVES JUNIOR

ESTUDO DO MODELO DE GINZBURG-LANDAU E AS CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Ciências em Física.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Belich Júnior.

VITÓRIA

2008

ESTUDO DO MODELO DE GINZBURG-LANDAU E AS CERÂMICAS SUPERCONDUTORAS

Leonidio Joaquim Alves Junior

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de mestre em Física.

Aprovada por:

Prof. Dr. Humberto Belich Junior

(Orientador DFIS/UFES)

Prof. Dr. Marcos Tadeu D’Azevedo Orlando

(Co-Orientador DFIS/UFES)

Prof. Dr. José Abdalla Helayël Neto

(CBPF)

Prof. Dr. José Alexandre Nogueira

(DFIS/UFES)

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, ... de de 2008

“Falar obscuramente qualquer um sabe;
com clareza, raríssimos.”

Galileu Galilei

À Dona Ana Maria Alves, minha querida
mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela força de espírito, saúde e sua presença ao meu lado. Eu agradeço as pessoas que participaram diretamente e indiretamente na realização deste trabalho e em especial:

Ao professor Dr. Humberto Belich Jr. pela orientação no mestrado.

Ao professor Dr. Marcos Tadeu D'Azevedo Orlando pela Co-orientação no mestrado.

Ao Prof. Dr. José Alexandre Nogueira por ter aceito participar da banca.

Ao Prof. Dr. José Abdalla Helayël Neto por ter aceito participar da banca.

Aos meus amigos da sala de mestrado, pela amizade e convivência Agradável.

À Universidade Federal do Espírito Santo, ao Departamento de Física da UFES e a CNPQ.

Resumo

Nessa dissertação nós realizamos um estudo da termodinâmica descrita pelo modelo de Ginzburg–Landau. Procuramos enfatizar os pontos que recorrentemente aparecem na literatura dos supercondutores de temperatura até 30 K. Analizamos as transições de fase que ocorrem nas amostras descritas por tal modelo. Também foi feita uma breve introdução às propriedades das cerâmicas supercondutoras, tomando como exemplo os cupratos à base de mercúrio ($Hg - 1223$). Verificamos que ao pulverizar a pastilha supercondutora, surgiam duas temperaturas críticas distintas. Concluimos a dissertação propondo uma extensão do modelo de Ginzburg–Landau descrevendo esta separação da temperatura crítica.

Abstract

In this dissertation we have worked out a study of thermodynamics described by the model of Ginzburg–Landau. We emphasized the points that always appear in the literature of superconducting temperature until 30 K. We analyzed the phase transitions that occur in the samples described by this model. It was also made a brief introduction to the properties of superconducting ceramics, taking the example of cuprates based on mercury ($Hg - 1223$). We noted that by spraying of the superconducting chip, appeared two different critical temperatures. We concluded the dissertation proposing an extension of the model Ginzburg - Landau describing this splitting of the critical temperature.

Lista de Tabelas

1.1	Comprimento de penetração de London $\Lambda_L(0)$ para alguns supercondutores[7].	6
1.2	Valores obtidos para k através de calculos exatos (numéricos) pela teoria de GL[7, 10]. .	25

Lista de Figuras

1.1	Curva original da resistência elétrica medida no mercúrio em 1911 por H.Kamerlingh Onnes. Abaixo de 4,2K a resistência elétrica cai abaixo do limite de medição, que na época era da ordem de $10^{-5} \Omega$	2
1.2	Sólido no estado supercondutor com um buraco no interior, contornado por C.	7
1.3	Esquema de corrente para o cálculo do campo magnético no interior de um solenóide.	10
1.4	Gráfico usado para o cálculo da energia de condensação.	12
1.5	Diferença da densidade de energia livre entre o estado supercondutor e o normal como uma função de Ψ . O segundo é conhecido como “chapéu mexicano”.	15
1.6	Comprimento de coerência ξ e de penetração Λ no contorno de um supercondutor tipo I.	21
1.7	Comprimento de coerência ξ e de penetração Λ no contorno de um supercondutor tipo II.	25
2.1	Comparação do campo \mathbf{B} como função do campo externo \mathbf{H}_o em um supercondutor tipo I e tipo II. \mathbf{H}_c é o campo crítico termodinâmico[10].	27
2.2	Estado misto, mostrando o comportamento dos vórtices [1].	28
2.3	Estrutura de um vórtice isolado. Para $k \approx 8$. O máximo valor de H é de aproximadamente $2H_{c1}$ [10].	30
2.4	Estruturas cristalinas da família $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta-Hg-12(n-1)n}$. Da esquerda para a direita temos $n = 1, n = 2, n = 3$ e $n = 4$, sendo a T_c indicado abaixo da estrutura. Todas estruturas têm simetria $P4/mmm$ e os planos de CuO são ressaltados.	33

2.5	Célula unitária dos compostos Hg-1223 e Hg,Re-1223. As respectivas temperaturas de transição encontram-se indicadas abaixo da estrutura.	35
3.1	Diagrama esquemático do sinal diamagnético em função do contorno das partículas e sua granulometria	37
3.2	Imagem feita com microscópio eletrônico das partículas depositadas em filme isolante de Teflon. Percebe-se que o tamanho das partículas é menor que $1\ \mu m$	38

Sumário

Dedicatória	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Figuras	vii
1 O FENÔMENO DA SUPERCONDUTIVIDADE	1
1.1 Introdução	1
1.2 Teoria de London	3
1.2.1 Generalização quântica das equações de London	6
1.2.2 Quantização do fluxo magnético	7
1.3 O modelo de Ginzburg–Landau	9
1.3.1 Introdução	9
1.3.2 Termodinâmica da transição	9
1.3.3 Equações do modelo de Ginzburg–Landau	16
1.4 Energia de Superfície	20
2 SUPERCONDUTIVIDADE TIPO II	26
2.1 Introdução	26
2.2 Vórtices	28

2.2.1	Vórtice Isolado em um Supercondutor	29
2.3	Campos Críticos em Supercondutores Tipo II	31
2.4	Supercondutores de Alta Temperatura	32
2.4.1	Supercondutores a base de mercúrio	32
2.5	A história dos cupratos dopados com Rênio	34
3	TRANSIÇÃO DE FASE NO COMPOSTO $(HgRe)Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$	36
3.0.1	Descrição Experimental	36
3.1	Energia de Ginzburg-Landau Estendida	39
4	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	42
A	Modelo de Drude aplicado aos supercondutores	43
	Referências	46

Capítulo 1

O FENÔMENO DA SUPERCONDUTIVIDADE

1.1 Introdução

Supercondutividade é o fenômeno onde certos materiais apresentam duas características principais quando esfriados a baixas temperaturas (abaixo de 30 K): a **resistividade elétrica nula** ($10^{-26} \Omega.m$) [1] e a **blindagem magnética** (*efeito Meissner*).

Em 1911 Kamerlingh Onnes[2] descobriu que a resistência do mercúrio caía abruptamente para zero em 4 K (fig.1.1). Isso ocorria mesmo para o material não puro. Ele chamou esse fenômeno de “*superconducting state*” (estado supercondutor). Mais tarde descobriu-se que a supercondutividade poderia ser suprimida se um campo magnético suficientemente forte fosse aplicado ao material, e que tal material tinha propriedades magnéticas muito diferentes quando em temperatura ambiente.

Por muito tempo acreditou-se que todos os supercondutores apresentavam o mesmo comportamento padrão. Entretanto, em 1957 Abrikosov publicou um trabalho indicando que muitas das propriedades que até então eram atribuídas ao fato de o material ser impuro, poderiam ser inerentes de uma outra classe de supercondutor, agora conhecida

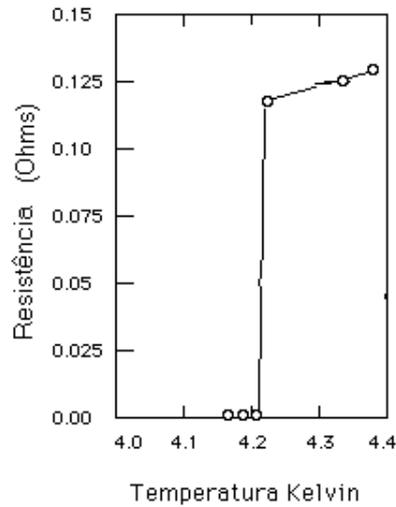


Figura 1.1: Curva original da resistência elétrica medida no mercúrio em 1911 por H.Kamerlingh Onnes. Abaixo de 4,2K a resistência elétrica cai abaixo do limite de medição, que na época era da ordem de $10^{-5} \Omega$.

como tipo-II. Geralmente misturas e materiais impuros são desse tipo. Os dois tipos, I e II, apresentam muitas propriedades em comum, embora mostrem ter propriedades magnéticas consideravelmente diferentes.

O comportamento do campo densidade de fluxo magnético em função da temperatura num supercondutor do tipo-I é descrito experimentalmente, por

$$\mathbf{B}_c(T) = \mathbf{B}_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

sendo T_c é a temperatura crítica para $\mathbf{B} = 0$ e $\mathbf{B}_c(0)$ é o campo auxiliar crítico para $T = 0$. O comportamento desse campo é muito influenciado por impurezas e imperfeições presentes na amostra. As intensidades de campos magnéticos críticos para materiais supercondutores do tipo-I são em geral da ordem de $\mathbf{B} = 10^{-2}$ T.

Um outro resultado experimental que causou um grande impacto na teoria da supercondutividade, foi a descoberta em 1950 por Maxwell, e independentemente por Reynolds, Serin, Wright e Nesbitt, que quando realizadas medidas em amostras feitas de diferentes isótopos de um dado elemento, a temperatura crítica encontrada seria diferente para cada

amostra. Tal fenômeno conhecido como **efeito isotópico**, está relacionado com as vibrações da rede e é descrito por $T_c \propto M^{-\alpha}$. M é a massa dos íons da rede e o expoente α está em torno de $\alpha = 0,5$.

Em 1986 [3] foi descoberto que alguns óxidos cerâmicos, os quais são semicondutores a temperatura ambiente, tornavam-se supercondutores em temperaturas acima de 100 K, chegando até em torno de 130 K (160 K sob alta pressão). Esses ficaram conhecidos como *supercondutores de alta temperatura*¹. Essas cerâmicas supercondutoras são extremamente interessantes tanto do ponto de vista teórico², quanto prático, pois essas temperaturas podem ser alcançadas sem muitas dificuldades e com relativo baixo custo³.

1.2 Teoria de London

Em 1935 os irmãos F. London e H. London basearam-se no chamado modelo de dois fluidos, para explicar as propriedades de superfluidade do ^4He , formulando um modelo para a supercondutividade. O modelo de dois fluidos considera que somente uma fração dos elétrons de condução se encontra no estado supercondutor.

Sejam n , n_n , e n_s as densidades de elétrons total, normal e supercondutora, respectivamente ($n = n_n + n_s$). Essas frações dependem da temperatura, e como a supercondutividade desaparece na temperatura crítica, deve-se ter $n_s(T_c) = 0$ e $n_s(0) = n$. No interior de um supercondutor não há resistência elétrica; qualquer intensidade de campo fará com que a corrente flua, logo não tem sentido considerar os elétrons normais nos cálculos, porque toda a corrente será conduzida pelos superelétrons. Então nesse caso a corrente elétrica, agora corrente supercondutora, sendo que $n_s \rightarrow n_s/2$, $e \rightarrow 2e$ e $m \rightarrow 2m$ (devido à formação dos pares de Cooper), será dada por

$$\mathbf{J}_s = -n_s e \mathbf{v}_s \quad (1.2.1)$$

¹comumente conhecidos como $H-T_c$.

²Ainda não se achou uma explicação aceitável para tal comportamento

³Temperaturas de transição acima da temperatura de liquefação do nitrogênio ($\sim 77\text{K}$).

da segunda lei de Newton tem-se

$$m\partial_t\mathbf{v}_s = -e\mathbf{E} \quad (1.2.2)$$

substituindo (1.2.1) em (1.2.2) obtem-se

$$\partial_t\mathbf{J}_s = \frac{n_s e^2}{m}\mathbf{E} \quad (1.2.3)$$

ou

$$\mathbf{E} = \partial_t(\lambda_L\mathbf{J}_s) \quad (1.2.4)$$

sendo

$$\lambda_L \equiv \frac{m}{n_s e^2} \quad (1.2.5)$$

Na equação (1.2.4) \mathbf{E} é o campo elétrico no interior do supercondutor, logo este depende da posição \mathbf{r} , e deve satisfazer a equação de Maxwell

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\partial_t\mathbf{B} \quad (1.2.6)$$

substituindo (1.2.4) em (1.2.6)

$$\partial_t[\nabla \times (\lambda_L\mathbf{J}_s) + \mathbf{B}] = 0 \quad (1.2.7)$$

seleciona desta a solução particular

$$\nabla \times (\lambda_L\mathbf{J}_s) + \mathbf{B} = 0 \quad (1.2.8)$$

e tem-se a chamada equação de *London*. λ_L e n_s são considerados parâmetros fenomenológicos.

Usando a identidade $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ em (1.2.8), verifica-se que,

$$\mathbf{J}_s = -\frac{1}{\lambda_L}\mathbf{A}. \quad (1.2.9)$$

Ao obedecer o calibre de London ($\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$), essa equação indica que a corrente supercondutora é contínua (estacionária) e que não há fontes de supercorrentes. Já a condição

$\mathbf{A} \cdot \mathbf{n} = 0$, que é uma consequência direta do calibre de London, afirma que nenhuma supercorrente pode passar através da superfície do supercondutor (se a componente normal é nula não há modo de atravessar a superfície).

A solução geral da equação (1.2.7) estabelece que o campo densidade de fluxo magnético se conserva no interior de um material de resistência elétrica nula ($\rho = 0$), e é válida tanto para um supercondutor quanto para um condutor perfeito. No entanto, a solução particular imposta pelos London (1.2.8), só se aplica para o primeiro caso, pois a densidade de fluxo será sempre zero, ou seja, ela embute o efeito Meissner. Isto é fácil de se enxergar: O campo densidade de fluxo magnético \mathbf{B} aplicado no material faz surgir uma corrente supercondutora \mathbf{J}_s , que produz um campo $\nabla \times (\lambda_L \mathbf{J}_s)$, cancelando exatamente \mathbf{B} .

A teoria de London se baseia em cima de dois princípios básicos da supercondutividade: A resistência elétrica nula e o efeito Meissner. Apesar disso não ter ficado muito claro nos cálculos acima, há uma outra forma de se chegar na equação (1.2.8), que deixa aqueles princípios mais claros. Para isso basta usar a equação do movimento do modelo de Drude para os metais (veja apêndice A).

A equação (1.2.8), junto com a equação de Maxwell $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_o \mathbf{J}_s$ e a identidade vetorial $\nabla \times (\nabla \times \mathbf{F}) = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{F}) - \nabla^2 \mathbf{F}$, levam às seguintes equações para \mathbf{B} e \mathbf{J}_s :

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{\mu_o}{\lambda_L} \mathbf{B}; \quad \nabla^2 \mathbf{J}_s = \frac{\mu_o}{\lambda_L} \mathbf{J}_s \quad (1.2.10)$$

Observa-se então a existência de um comprimento característico $\Lambda_L = \sqrt{\lambda_L / \mu_o} = (m / \mu_o n_s e^2)^{1/2}$, chamado de *comprimento de penetração de London*. Considerando somente a componente z do campo \mathbf{B} na equação (1.2.10), e usando a equação $\nabla \times \mathbf{B} = \mu_o \mathbf{J}_s$, obtém-se:

$$\begin{aligned} B_z &= B_z(0) e^{-x/\Lambda_L} \\ \mu_o J_y &= B_z(0) e^{-x/\Lambda_L}, \end{aligned} \quad (1.2.11)$$

ou seja, o campo magnético penetra no interior do material supercondutor caindo exponencialmente para zero. O mesmo acontece com a corrente, ela flui somente próximo

à superfície supercondutora e na direção y , ou seja, está “aprisionada” no interior do supercondutor, como prediz a eq.(1.2.9). Para grandes amostras esse campo pode ser desprezado, o que não é verdade para filmes supercondutores. O comprimento de penetração de London, assim como o campo crítico e a corrente crítica, dependem da temperatura. Uma boa aproximação empírica para tal comprimento é:

$$\Lambda_L(T) = \frac{\Lambda_L(0)}{[1 - (T/T_c)^4]^{1/2}}.$$

Os valores de $\Lambda_L(0)$ para alguns supercondutores são dados na tabela (1.1)

Tabela 1.1: Comprimento de penetração de London $\Lambda_L(0)$ para alguns supercondutores[7].

Elemento	Al	Cd	Hg	In	Nb	Pb	Sn	Tl	YBa ₂ Cu ₃ O ₇
$\Lambda_L(0)/\text{Å}$	500	1300	380-450	640	470	390	510	920	1700
(anisotrópico)									

1.2.1 Generalização quântica das equações de London

Os portadores da supercorrente num supercondutor são os pares de Cooper. Todos os pares ocupam o mesmo estado quântico, ou o mesmo nível de energia, isto é, formam um condensado, um estado coerente. Sendo assim sua função de onda pode ser escrita como $\Psi(\mathbf{r}) = (n_s/2)^{1/2} e^{i\theta(\mathbf{r})}$, onde θ é a fase da função.

O momento de uma partícula se movendo em um campo magnético é $\mathbf{p} = 2m\mathbf{v}_s - 2e\mathbf{A}$. Na ausência de campo magnético $\mathbf{J}_s/e = -n_s\mathbf{v}_s = (i\hbar/4m)(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi)$, substituindo a função de onda nessa equação, tem-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{p} &= 2m\mathbf{v}_s \\ &= -\hbar\nabla\theta. \end{aligned} \tag{1.2.12}$$

Substituindo esse resultado na definição de momento na presença de campo (*momento*

canônico), $-\hbar\nabla\theta = 2m\mathbf{v}_s - 2e\mathbf{A}$. Com isso obtém-se a equação de London generalizada:

$$\begin{aligned}\mathbf{J}_s &= -n_s e \mathbf{v}_s \\ &= -\frac{n_s e}{2m} \left(-\hbar\nabla\theta + 2e\mathbf{A} \right) \\ &= \frac{1}{\lambda_L} \left(\frac{\hbar\nabla\theta}{2e} - \mathbf{A} \right)\end{aligned}\quad (1.2.13)$$

1.2.2 Quantização do fluxo magnético

Considere um buraco no interior de uma amostra supercondutora cilíndrica, fig.(1.2). Em $T > T_c$ a amostra está no estado normal, então aplica-se um campo magnético paralelo ao eixo da amostra (perpendicular à página). Depois ao abaixar a temperatura ela vai para o estado supercondutor, o campo no interior do supercondutor será expulso, ficando confinado ao buraco.

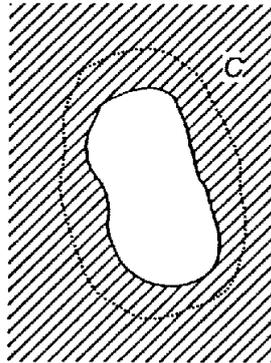


Figura 1.2: Sólido no estado supercondutor com um buraco no interior, contornado por C.

Considere que a distância entre a superfície do buraco e o contorno C exceda o valor de λ_L , então em qualquer ponto na curva C tem-se $\mathbf{J}_s = 0$ e nesse caso a integral de linha de (1.2.13) ao longo do contorno se reduz a

$$\begin{aligned}\oint_C \mathbf{J}_s \cdot d\mathbf{l} &= 0 \\ \frac{\hbar}{2e} \oint_C \nabla\theta \cdot d\mathbf{l} &= \oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}.\end{aligned}\quad (1.2.14)$$

No entanto

$$\begin{aligned}\oint_C \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} &= \int_S \nabla \times \mathbf{A} \cdot \mathbf{n} dS \\ \int_S \mathbf{B} \cdot \mathbf{n} dS &= \Phi,\end{aligned}$$

o que leva a

$$\Phi = \frac{\hbar}{2e} \oint_C \nabla \theta \cdot d\mathbf{l}, \quad (1.2.15)$$

onde Φ é o fluxo magnético através do contorno.

Note que θ é uma função de múltiplo valor. Entretanto a função de onda Ψ deve ser de único valor (estado coerente), ou seja, após uma volta inteira no contorno C , ela deve voltar ao seu valor inicial. Isso significa que os pares de Cooper não sofrem espalhamento ao se movimentar no interior do supercondutor (resistividade $\rho = 0$). Portanto,

$$\oint_C \nabla \theta \cdot d\mathbf{l} = 2\pi n, \quad (1.2.16)$$

pode-se agora reescrever a eq.(1.2.15) na forma

$$\Phi = n\Phi_o, \quad (1.2.17)$$

onde

$$\Phi_o = \frac{\pi\hbar}{e} = \frac{h}{2e}. \quad (1.2.18)$$

O resultado acima mostra que o fluxo magnético através do contorno C , é quantizado, podendo assumir somente valores múltiplos de um mínimo, o quantum de fluxo magnético, ou *fluxóide* Φ_o . O valor de desse quantum é:

$$\Phi_o = 2,07 \times 10^{-15} \text{ weber} \quad (1.2.19)$$

A quantização do fluxo magnético tem a mesma origem que a quantização das órbitas eletrônicas no átomo. Entretanto naquele caso se tratava de números inteiros de comprimentos de onda. Experimentalmente a quantização do fluxo foi descoberta em 1961, quase simultaneamente nos EUA (B.Deaver e W.Fairbank) e na Alemanha (R.Doll e M.Näbauer).

1.3 O modelo de Ginzburg–Landau

1.3.1 Introdução

O modelo de Ginzburg–Landau também é uma teoria fenomenológica, mas diferentemente do de London, ele usa a teoria quântica para descrever os efeitos do campo magnético. Foi elaborado em 1950 e tinha a vantagem de descrever corretamente a transição de fase supercondutora do ponto de vista termodinâmico.

A primeira suposição do modelo é que os elétrons supercondutores podem ser descritos por uma *função de onda efetiva* Ψ , também conhecida como parâmetro de ordem, a qual tem o significado que $|\Psi|^2$ é igual à densidade de superelétrons. Então é assumido que a energia livre do estado supercondutor difere do metálico por uma quantidade que pode ser escrita em séries de potência de $|\Psi|$. Próximo da temperatura crítica é suficiente considerar somente os dois primeiros termos da série, pois próximo de $T = T_c$, a quantidade de superelétrons é muito pequena.

O problema central de Ginzburg–Landau é encontrar $\Psi(x, y, z)$ e $\mathbf{A}(x, y, z)$ que façam a energia livre total da espécie alcançar o mínimo para dadas condições de contorno. Para campos fracos a solução se reduz para a mesma forma das equações de London, e para campos fortes só é possível soluções numéricas.

O parâmetro de ordem deve ser um número complexo $\Psi = |\Psi| e^{i\theta}$ e obedecer:

$$\Psi = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ \Psi(T) \neq 0 & T < T_c \end{cases}$$

1.3.2 Termodinâmica da transição

Para o tratamento termodinâmico de um supercondutor, usa-se o par de variáveis magnéticas \mathbf{H}, \mathbf{M} (campo intensidade magnética e magnetização), ao invés das variáveis termodinâmicas P, V (pressão e volume) como variáveis relevantes.

Considere uma longa amostra cilíndrica em um campo solenoidal (fig.1.3). Nesse caso

o campo no interior da amostra será da seguinte forma:

$$\mathbf{H} = \frac{N}{L} I \mathbf{e}_z, \quad (1.3.20)$$

onde $n = N/L$ é o número de voltas por metro e I a corrente.

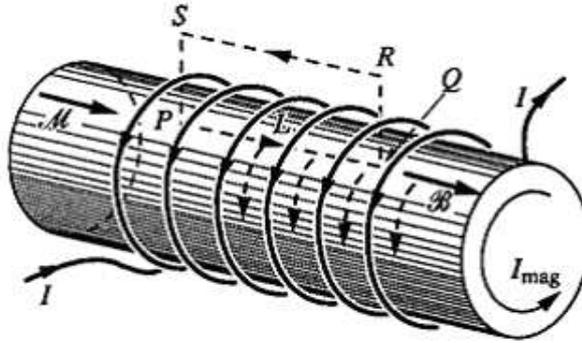


Figura 1.3: Esquema de corrente para o cálculo do campo magnético no interior de um solenóide.

Aumentando a corrente de I para $I + dI$, o trabalho total será:

$$\begin{aligned} -dW &= -N\varepsilon I dt \\ &= +N \frac{d\Phi}{dt} I dt \\ &= +NI d\Phi \\ &= +NAI dB \\ &= +NVH dB \\ &= +\mu_o V (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H}), \end{aligned} \quad (1.3.21)$$

Sendo que A é a área da secção transversal do solenóide, $V = AL$ o volume, e $\varepsilon = -d\Phi/dt$ é a *f.e.m* induzida pela mudança do fluxo magnético total através da amostra. Usou-se também a identidade $\mathbf{B} = \mu_o(\mathbf{M} + \mathbf{H})$ e a equação (1.3.20).

A energia interna do sistema pode ser obtida através da primeira Lei da termodinâmica $U = Q - W$:

$$dU = TdS + \mu_o V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}, \quad (1.3.22)$$

observe que na equação (1.3.22) acima, só foi usada a contribuição devido ao trabalho magnético feito na amostra ($\mu_o V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M}$). Isso se deve ao fato de que por convenção, não é usada a contribuição do trabalho feito pela auto-indutância do solenóide na amostra ($\mu_o V \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H}$).

A energia interna do sistema é uma função da entropia (S) e da magnetização (\mathbf{M}), $U(S, \mathbf{M})$. É mais conveniente se trabalhar com as variáveis medidas diretamente no laboratório, \mathbf{H} e T . No entanto, para isso deve-se achar a energia livre de Gibbs G , que é a função própria dessas variáveis. Sendo assim, partindo da definição de G ($G = A - TS$), onde A é a entalpia ($A = U - \mu_o V \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$), e usando a eq.(1.3.22) tem-se

$$\begin{aligned} dG &= dA - d(TS) \\ &= dU - \mu_o V d(MH) - d(TS) \\ &= TdS + \mu_o V (HdM - MdH - HdM) - TdS - SdT \\ &= -SdT - \mu_o V \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}. \end{aligned} \quad (1.3.23)$$

A entropia e a magnetização podem agora ser calculadas através de G ,

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad (1.3.24)$$

$$\mathbf{M} = -\frac{1}{\mu_o V} \frac{\partial G}{\partial \mathbf{H}}. \quad (1.3.25)$$

Com a energia livre de Gibbs pode-se calcular a diferença de energia entre o estado normal (G_n) e supercondutor (G_s). Observe a fig.(1.4), note que ao longo da linha vertical $dT = 0$, então usando a eq.(1.3.23),

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \int_0^{H_c} dG = -\mu_o V \int_0^{H_c} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H}, \quad (1.3.26)$$

usando o efeito Meissner, $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$,

$$G_s(T, H_c) - G_s(T, 0) = \mu_o V \frac{H_c^2}{2}, \quad (1.3.27)$$

no campo crítico H_c , há o equilíbrio termodinâmico, ou seja,

$$G_s(T, H_c) = G_n(T, H_c). \quad (1.3.28)$$

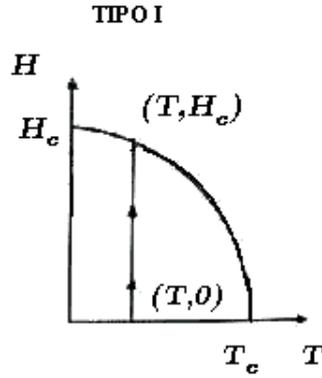


Figura 1.4: Gráfico usado para o cálculo da energia de condensação.

No estado normal⁴ $\mathbf{M} \approx 0$, e supondo que exista estado normal quando $H_c \rightarrow 0$, então

$$G_n(T, H_c) - G_n(T, 0) = -\mu_o V \int_0^{H_c} \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \approx 0. \quad (1.3.29)$$

Agora é fácil ver que a diferença entre a energia de Gibbs no estado supercondutor e o estado normal a campo zero é dada por:

$$G_s(T, 0) - G_n(T, 0) = -\mu_o V \frac{H_c^2}{2}, \quad (1.3.30)$$

o que prova que o estado supercondutor é estável, pois $\Delta G < 0$. A quantidade $\mu_o V H_c^2/2$ é chamada de **energia de condensação**.

O cálculo da entropia pode ser feito imaginando uma pequena variação da forma $(T, H) \rightarrow (T + \delta T, H + \delta H)$ e usando as eqs. ((1.3.23) e (1.3.28)), desse modo

$$-S_s \delta T - \mu_o V M_s \delta H = -S_n \delta T - \mu_o V M_n \delta H$$

reescrevendo a equação acima e lembrando que $\mathbf{M}_n = 0$ e $\mathbf{M}_s = -\mathbf{H}$,

$$S_s(T, H_c) - S_n(T, H_c) = \mu_o V \mathbf{H}_c \cdot \frac{d\mathbf{H}_c}{dT} \quad (1.3.31)$$

para variações infinitesimais da temperatura, ou seja, $\delta T \rightarrow dT$, e $\mathbf{H} = \mathbf{H}_c$. A entropia do estado supercondutor é sempre menor do que a do estado normal, uma vez que $d\mathbf{H}_c/dT < 0$.

⁴No estado normal a direção dos momentos magnéticos são aleatórias.

A definição de calor específico (c_v) é $c_v = vT\partial s/\partial T$, onde v é o volume por unidade de massa e $s = S/V$, logo

$$c_{sv}(T, H_c) - c_{nv}(T, H_c) = vT\mu_o \left(\mathbf{H}_c \cdot \frac{d^2 \mathbf{H}_c}{dT^2} + \left(\frac{dH_c}{dT} \right)^2 \right), \quad (1.3.32)$$

na temperatura de transição ($T = T_c$), $\mathbf{H}_c = 0$, nesse caso o calor específico na ausência de campo será,

$$c_{sv}(T_c, 0) - c_{nv}(T_c, 0) = vT_c\mu_o \left(\frac{dH_c}{dT} \right)_{T_c}^2. \quad (1.3.33)$$

Como mostra a eq.(1.3.33), em campo nulo o calor específico é descontínuo, e como está relacionado com a segunda derivada da energia de Gibbs, a transição de fase será de segunda ordem na temperatura crítica. Uma característica importantes desse tipo de transição é que não há calor latente ($dQ = TdS = 0$), o que é de se esperar, uma vez que pela eq.(1.3.31) observa-se que $S_n = S_s$, o que indica que não há mudança na entropia do sistema.

Se há campo presente, o calor será dado por,

$$\begin{aligned} \Delta Q &= T(S_n - S_s) \\ \Delta Q &= -VT\mu_o \mathbf{H}_c \cdot \frac{d\mathbf{H}_c}{dT}, \end{aligned} \quad (1.3.34)$$

então se houver campo, a transição ocorre a uma temperatura menor do que a crítica, como mostra a fig.(1.4). Esse calor surge porque entre a temperatura T_c e 0 K a entropia do estado supercondutor é menor do que a do estado normal, significando que há uma perda de calor (normal \rightarrow supercondutor) na transição a temperatura constante. Tal transição é chamada de transição de fase de primeira ordem, já que a primeira derivada de G é descontínua.

A densidade de energia livre no modelo de Ginzburg e Landau deve ser da forma:

$$g_s(T, 0) - g_n(T, 0) = a(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}b(T)|\Psi|^4 + \dots \quad (1.3.35)$$

desde que $|\Psi| = \Psi\Psi^*$ seja pequena. Os parâmetros $a(T)$ e $b(T)$ são fenomenológicos e dependem suavemente da temperatura.

O mínimo da energia será encontrado quando $\partial g_s / \partial |\Psi|^2 = 0$, ou seja, quando

$$|\Psi_o|^2 = -a(T)/b(T) . \quad (1.3.36)$$

É fácil ver que nesse caso a diferença de energia será dada por:

$$g_s(T, 0) - g_n(T, 0) = -\frac{a(T)^2}{2b(T)} . \quad (1.3.37)$$

Uma vez que o parâmetro de ordem (Ψ) deve ser zero em $T = T_c$ e finito em $T < T_c$, segue da eq.(1.3.36) que $a(T) = 0$ em $T = T_c$ e $a(T) < 0$ em $T < T_c$, portanto pode-se escrever $a(T)$ da seguinte forma:

$$a(T) = D(T - T_c) \quad (1.3.38)$$

para aproximação em primeira ordem, sendo D uma constante.

O parâmetro $b(T)$ deve ser positivo e independente da temperatura, logo, numa aproximação de primeira ordem, $b(T) = B = \text{constante}$. De fato, $b(T) > 0$ tanto para $T > T_c$, quanto para $T < T_c$, pois de outra forma a densidade de energia não teria um mínimo⁵, o que não faria sentido. Uma outra forma de enxergar esse resultado é vendo que pela eq.(1.3.36), para $T < T_c$ o único jeito para $|\Psi_o|^2 > 0$ é fazendo $b(T) > 0$. Já para $T > T_c$ o mínimo da densidade de energia deve ocorrer para $|\Psi_o|^2 = 0$, porque como nesse caso a amostra está no estado normal, não deve haver superelétrons. Por outro lado deve-se ter $b(T) > 0$, porque assim $|\Psi_o|^2 < 0$, o que não faz sentido, obrigando o mínimo ser em zero. Veja a fig.(1.5), que mostra $(g_s - g_n)$ para $T > T_c$ e $T < T_c$ respectivamente, indicando a existência de uma quebra espontânea de simetria na transição a campo nulo.

A densidade de energia livre de Gibbs e a densidade de entropia podem agora ser escritas como

⁵A equação é uma função quadrática de segunda ordem, com $|\Psi|^2$ como variável.

$$g_s - g_n = -\frac{D^2(T - T_c)^2}{2B} = -\mu_o \frac{H_c^2}{2} \quad (1.3.39)$$

$$s_s - s_n = \frac{D^2}{B} (T - T_c) \quad (1.3.40)$$

para $T < T_c$.

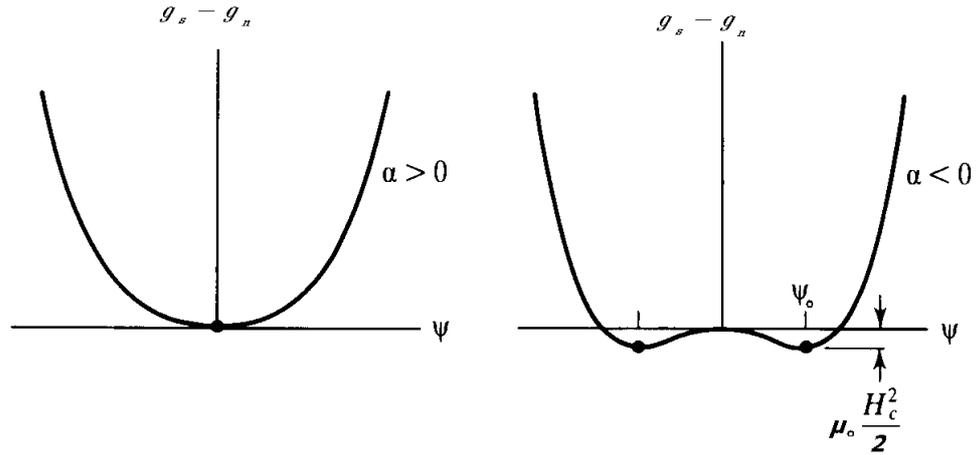


Figura 1.5: Diferença da densidade de energia livre entre o estado supercondutor e o normal como uma função de Ψ . O segundo é conhecido como “chapéu mexicano”.

Em T_c não há descontinuidade na entropia, confirmando que o modelo de Ginzburg–Landau corresponde à transição de fase termodinâmica de segunda ordem. No entanto, haverá uma descontinuidade no calor específico ($c_v = vTds/dT$), como era de se esperar. Diferenciando a densidade de entropia obtém-se,

$$c_{vs} - c_{vn} = \begin{cases} 0 & T > T_c \\ TvD^2/B & T < T_c \end{cases} \quad (1.3.41)$$

e então o calor específico tem uma descontinuidade $\Delta c_v = vT_c D^2/B$ em T_c . Aqui vale salientar, que o modelo de Ginzburg–Landau só é válido para temperaturas próximas de T_c .

1.3.3 Equações do modelo de Ginzburg–Landau

Considere o caso geral de um supercondutor não-homogêneo em um campo magnético externo uniforme. Próximo de T_c , a energia livre de Gibbs será:

$$g_{sH} = g_n + a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi - 2e\mathbf{A}\Psi \right|^2 + \mu_o \frac{H^2}{2} - \mu_o \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_o, \quad (1.3.42)$$

onde \mathbf{H}_o é o campo externo (constante) e $m^* = 2m$, com m sendo a massa do elétron. Os dois últimos termos do lado direito representam a densidade de energia magnética, sendo que \mathbf{H} representa o campo microscópico em um dado ponto no interior do supercondutor. Já o terceiro termo representa a densidade de energia cinética dos superelétrons.

Integrando a eq.(1.3.42) em todo o volume do supercondutor

$$G_{sH} = G_n + \int_V \left[a|\Psi|^2 + \frac{b}{2}|\Psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi - 2e\mathbf{A}\Psi \right|^2 + \frac{(\nabla \times \mathbf{A})^2}{2\mu_o} - (\nabla \times \mathbf{A}) \cdot \mathbf{H}_o \right] d^3\mathbf{r}, \quad (1.3.43)$$

a tarefa agora é encontrar $\Psi(\mathbf{r})$ e $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ que fazem G_{sH} ser mínima. Esse resultado pode ser encontrado formalmente através do cálculo variacional[5, 6], notando que $G_{sH} = G_{sH}[\Psi(\mathbf{r}), \Psi^*(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})]$ é um funcional, que depende das funções $\Psi(\mathbf{r}), \Psi^*(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})$ em todos os pontos \mathbf{r} do supercondutor.

A definição da variação de um funcional $F[f]$ qualquer é $\delta F[f] = F[f + \delta f] - F[f]$, e a variação da função $f(x)$ no ponto y , definida por $\delta f(x) = \epsilon \delta(x - y)$. Assim a derivada funcional é dada por:

$$\frac{\delta F[f]}{\delta f(y)} := \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{F[f(x) + \epsilon \delta(x - y)] - F[f(x)]}{\epsilon} \right\}.$$

Sendo assim a variação de G_{sH} pode agora ser escrita como segue:

$$\begin{aligned}
\delta G_{sH}[\Psi(\mathbf{r}), \Psi^*(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})] &= G_{sH}[\Psi(\mathbf{r}) + \delta\Psi(\mathbf{r}), \Psi^*(\mathbf{r}) + \delta\Psi^*(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{A}(\mathbf{r})] - \\
&\quad - G_{sH}[\Psi(\mathbf{r}), \Psi^*(\mathbf{r}), \mathbf{A}(\mathbf{r})] \\
&= \int_V d^3\mathbf{r} \left[\frac{\delta G_{sH}}{\delta\Psi} \delta\Psi + \frac{\delta G_{sH}}{\delta\Psi^*} \delta\Psi^* + \frac{\delta G_{sH}}{\delta\mathbf{A}} \delta\mathbf{A} \right]. \quad (1.3.44)
\end{aligned}$$

Para achar o mínimo, deve-se fazer $\delta G_{sH} = 0$ ou de outra forma $\delta G_{sH}/\delta\Psi = \delta G_{sH}/\delta\Psi^* = \delta G_{sH}/\delta\mathbf{A} = 0$.

Ao manter $\Psi(\mathbf{r})$ e $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ invariantes e variando somente $\Psi^*(\mathbf{r})$, obtém-se:

$$\begin{aligned}
\delta_{\Psi^*} G_{sH} &= 0 \\
\delta_{\Psi^*} G_{sH} &= \int_V d^3\mathbf{r} \left[a\Psi\delta\Psi^* + b\Psi|\Psi|^2\delta\Psi^* + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4m} \left(i\hbar\nabla\delta\Psi^* - 2e\mathbf{A}\delta\Psi^* \right) \cdot \left(-i\hbar\nabla\Psi - 2e\mathbf{A}\Psi \right) \right] = 0. \quad (1.3.45)
\end{aligned}$$

Fazendo $\mathbf{F} = (-i\hbar\nabla\Psi - 2e\mathbf{A}\Psi)$ e usando a identidade $\nabla(\delta\Psi^*\mathbf{F}) = \mathbf{F} \cdot \nabla\delta\Psi^* + \delta\Psi^*\nabla \cdot \mathbf{F}$ em (1.3.45) tem-se

$$\begin{aligned}
\delta_{\Psi^*} G_{sH} &= \int_V d^3\mathbf{r} \left[a\Psi\delta\Psi^* + b\Psi|\Psi|^2\delta\Psi^* + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4m} \left(i\hbar\nabla\delta\Psi^* - 2e\mathbf{A}\delta\Psi^* \right) \cdot \mathbf{F} \right] \\
&= \int_V d^3\mathbf{r} \left[a\Psi\delta\Psi^* + b\Psi|\Psi|^2\delta\Psi^* + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4m} \left(i\hbar\nabla\delta\Psi^* \cdot \mathbf{F} - 2e\mathbf{A} \cdot \mathbf{F}\delta\Psi^* \right) \right] \\
&= \int_V d^3\mathbf{r} \left[a\Psi\delta\Psi^* + b\Psi|\Psi|^2\delta\Psi^* + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{4m} \left(i\hbar\nabla \cdot (\delta\Psi^*\mathbf{F}) - i\hbar\delta\Psi^*\nabla \cdot \mathbf{F} - 2e\mathbf{A} \cdot \mathbf{F}\delta\Psi^* \right) \right] = 0. \quad (1.3.46)
\end{aligned}$$

Note que pelo teorema de Gauss

$$\int_V d^3\mathbf{r} \nabla \cdot (\delta\Psi^*\mathbf{F}) = \oint_S \delta\Psi^*\mathbf{F} \cdot \mathbf{n} dS.$$

Substituindo em (1.3.46) obtém-se

$$\begin{aligned} \delta_{\Psi^*} G_{sH} = \int_V d^3\mathbf{r} \left[a\Psi + b\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m} \left(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A} \right)^2 \Psi \right] \delta\Psi^* + \\ + \oint_S \frac{i\hbar}{4m} \left[-i\hbar\nabla\Psi - 2e\mathbf{A}\Psi \right] \delta\Psi^* \cdot \mathbf{n} dS = 0. \end{aligned} \quad (1.3.47)$$

Para uma função $\delta\Psi^*$ arbitrária, essa expressão só pode ser zero se ambos os colchetes forem zero. Sendo assim chega-se à primeira equação do modelo (geral) GL e sua condição de contorno:

$$a\Psi + b\Psi|\Psi|^2 + \frac{1}{4m} \left(-i\hbar\nabla - 2e\mathbf{A} \right)^2 \Psi = 0 \quad (1.3.48)$$

$$\left(-i\hbar\nabla\Psi - 2e\mathbf{A}\Psi \right) \cdot \mathbf{n} = 0, \quad (1.3.49)$$

que são as equações para o parâmetro de ordem Ψ . A condição de contorno acima é uma generalização da condição $\mathbf{A} \cdot \mathbf{n} = 0$, comentada na seção (1.2). Já a (1.3.48) tem a forma da equação de Schrödinger, exceto pelo termo quadrado, tornando-a não-linear. As equações para Ψ^* são análogas.

Fazendo o mesmo cálculo para \mathbf{A} , tem-se:

$$\begin{aligned} \delta_{\mathbf{A}} G_{sH} = 0 \\ \delta_{\mathbf{A}} G_{sH} = \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{4m} \left[-i\hbar\nabla\Psi - 2e \left(\mathbf{A}\Psi - (\delta\mathbf{A})\Psi \right) \right] \cdot \right. \\ \cdot \left[i\hbar\nabla\Psi^* - 2e \left(\mathbf{A}\Psi^* - (\delta\mathbf{A})\Psi^* \right) \right] + \\ + \frac{1}{2\mu_o} \left(\nabla \times \mathbf{A} + \nabla \times \delta\mathbf{A} \right) \cdot \left(\nabla \times \mathbf{A} + \nabla \times \delta\mathbf{A} \right) - \\ \left. - \left[\nabla \times \mathbf{A} - \nabla \times \delta\mathbf{A} \right] \cdot \mathbf{H}_o \right\} = 0, \end{aligned} \quad (1.3.50)$$

distribuindo os termos, reagrupando-os e usando a definição (1.3.44), com Ψ e Ψ^* mantidas constantes, obtém-se

$$\begin{aligned}
\delta_{\mathbf{A}}G_{sH} &= \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{4m} \left[2e \left(i\hbar\delta\mathbf{A} \cdot (\nabla\Psi)\Psi^* + 2e\mathbf{A} \cdot (\delta\mathbf{A})\Psi\Psi^* - \right. \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - i\hbar(\delta\mathbf{A}) \cdot \Psi\nabla\delta\Psi^* + 2e(\delta\mathbf{A}) \cdot \mathbf{A}\Psi\Psi^* + 2e(\delta\mathbf{A})^2\Psi\Psi^* \right) \right] + \\
&\quad + \frac{1}{2\mu_o} \left[(\nabla \times \mathbf{A}) \cdot (\nabla \times \delta\mathbf{A}) + (\nabla \times \delta\mathbf{A}) \cdot (\nabla \times \mathbf{A}) + \right. \\
&\quad \left. + (\nabla \times \delta\mathbf{A})^2 \right] - (\nabla \times \delta\mathbf{A}) \cdot \mathbf{H}_o \left. \right\} \\
&= \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{4m} \left[-2e\Psi^*\delta\mathbf{A} \left(-i\hbar\nabla\Psi - 2e\mathbf{A}\Psi \right) - \right. \right. \\
&\quad \left. \left. - 2e\Psi\delta\mathbf{A} \left(i\hbar\nabla\Psi^* - 2e\mathbf{A}\Psi^* \right) \right] + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{\mu_o} \left(\nabla \times \mathbf{A} - \mu_o\mathbf{H}_o \right) \cdot \nabla \times \delta\mathbf{A} \right\} = 0. \tag{1.3.51}
\end{aligned}$$

O último termo em (1.3.51), pode ser reescrito usando a identidade vetorial $\nabla \cdot (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = \mathbf{b} \cdot \nabla \times \mathbf{a} - \mathbf{a} \cdot \nabla \times \mathbf{b}$, Ficando com a seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\mu_o} \int_V d^3\mathbf{r} \left[\nabla \times \mathbf{A} - \mu_o\mathbf{H}_o \right] \cdot \nabla \times \delta\mathbf{A} &= \frac{1}{\mu_o} \int_V d^3\mathbf{r} \left\{ \delta\mathbf{A} \cdot \left[\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} - \mu_o\nabla \times \mathbf{H}_o \right] - \right. \\
&\quad \left. - \nabla \cdot \left[\left(\nabla \times \mathbf{A} - \mu_o\mathbf{H}_o \right) \times \delta\mathbf{A} \right] \right\} \\
&= \frac{1}{\mu_o} \int_V d^3\mathbf{r} \left[\delta\mathbf{A} \cdot \left(\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} - \mu_o\nabla \times \mathbf{H}_o \right) \right] - \\
&\quad - \frac{1}{\mu_o} \oint_S \mathbf{n}dS \cdot \left[\left(\nabla \times \mathbf{A} - \mu_o\mathbf{H}_o \right) \times \delta\mathbf{A} \right], \tag{1.3.52}
\end{aligned}$$

onde foi usado o teorema de Gauss. O campo magnético na superfície do supercondutor é constante, ou seja, $\delta\mathbf{A}|_S = 0$. Logo a integral de superfície em (1.3.52), é igual a zero.

Substituindo a eq.(1.3.52) na eq.(1.3.51) e fazendo algumas modificações elementares, tem-se para um $\delta\mathbf{A}$ arbitrário, a equação do modelo GL para o potencial vetor \mathbf{A} .

$$\mathbf{J}_s = \frac{i\hbar e}{2m} \left(\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi \right) - \frac{2e^2}{m} |\Psi|^2 \mathbf{A}. \tag{1.3.53}$$

Para um estado coerente ($\Psi = |\Psi|e^{i\theta}$) a segunda equação de GL (1.3.53) torna-se exatamente a equação de London generalizada.

Como já foi dito, uma das vantagens do modelo de G.L. em relação ao modelo de London, é que ele consegue explicar a supercondutividade como uma transição de fase!

Uma outra vantagem é sobre o comprimento de penetração. No modelo de London, tal comprimento não era afetado pela presença do campo magnético ou mesmo por mudança de temperatura. Ele era constante: $\Lambda_L = \sqrt{\lambda_L/\mu_o} = (m/\mu_o n_s e^2)^{1/2}$, dependente de n_s , e esta depende tanto do campo, quanto da temperatura. Pelo modelo de G.L. pode-se achar uma dependência de n_s em relação àqueles parâmetros, através da função de onda Ψ .

1.4 Energia de Superfície

Um dos conceitos mais importantes em supercondutividade é o chamado *comprimento de coerência* (ξ), formulado pela primeira vez por Pippard em 1953 [8]. No contexto de G.L., tem-se:

$$\xi(T) = \left(\frac{\hbar^2}{4m|a(T)|} \right)^{1/2}.$$

O estado supercondutor é um estado altamente ordenado e que pode ser tratado como um fluido composto por dois tipos de partículas. A densidade de superelétrons pode ser considerada como o grau de ordenamento, podendo mudar apreciavelmente somente a partir de uma certa distância⁶, ou seja, o comprimento de coerência, fig.(1.6). Este pode ser tratado também como uma escala característica da variação do parâmetro de ordem Ψ , sem haver variação apreciável na energia do sistema. Ψ teria uma forma parecida às das equações (1.2.11), com ξ ao invés de Λ_L .

A energia de superfície é uma energia extra que existe entre as fases normal (N) e supercondutora (S), necessária para a formação do contorno entre as duas fases. Para $\Lambda_L > \xi$, o supercondutor é do tipo II e para $\Lambda_L < \xi$ do tipo I. Ela é proporcional à área do contorno e deve ter alguma dependência com $\mathbf{H}_o = \mathbf{H}_c$, pois a interface SN somente pode surgir na presença de tal campo.

Na interface, $g_{sH} \neq g_n$, então a energia de superfície por unidade de área, σ_{ns} , numa

⁶Para supercondutores puros é da ordem de 10^{-4} cm.

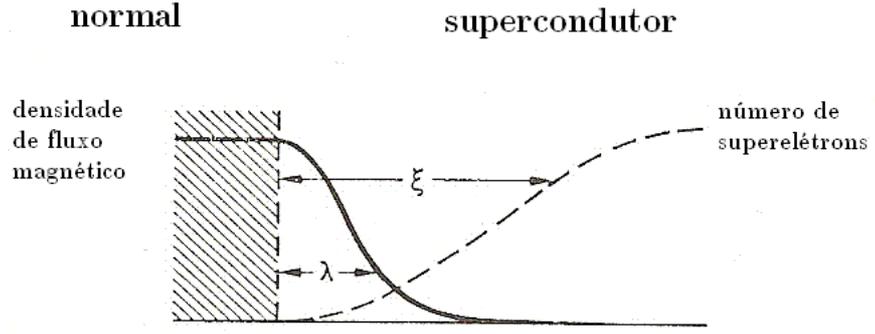


Figura 1.6: Comprimento de coerência ξ e de penetração Λ no contorno de um supercondutor tipo I.

interface no estado intermediário é definida como

$$\sigma_{ns} = \int_{-\infty}^{\infty} (g_{sH} - g_n) dx. \quad (1.4.54)$$

Sendo

$$g_{sH} = f_{sH} - \mu_o \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_c, \quad (1.4.55)$$

e f_{sH} é a densidade de energia livre de Helmholtz. Usando a eq.(1.3.42) tem-se:

$$f_{sH} = f_n + \mu_o \frac{H^2}{2} + \mu_o H_c^2 \left(-|\psi|^2 + \frac{1}{2} |\psi|^4 + \xi^2 \left| i \nabla \psi + \frac{2\pi}{\Phi_o} \mathbf{A} \psi \right|^2 \right). \quad (1.4.56)$$

Na equação acima $\psi = \Psi/\Psi_o$, com $|\Psi_o|^2 = -a/b$, $H_c^2 = a^2/\mu_o b$ e $g_n = f_n - \mu_o H_c^2/2$. Veja a subseção Termodinâmica da transição acima para melhor compreensão desses resultados e que em campo nulo $G = F$ (energia livre de Helmholtz).

Substituindo as equações em (1.4.54), tem-se

$$\begin{aligned} \sigma_{ns} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left[\mu_o H_c^2 \left(-|\psi|^2 + \frac{1}{2} |\psi|^4 + \xi^2 \left| i \nabla \psi + \frac{2\pi}{\Phi_o} \mathbf{A} \psi \right|^2 \right) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu_o H^2}{2} - \mu_o \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_c + \frac{\mu_o H_c^2}{2} \right] dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \mu_o H_c^2 \left[-\psi^2 + \frac{1}{2} \psi^4 + \xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \left(\frac{2\pi \xi A_y}{\Phi_o} \right)^2 \psi^2 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu_o H^2}{2} - \mu_o \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_c + \frac{\mu_o H_c^2}{2} \right\} dx. \end{aligned} \quad (1.4.57)$$

Em uma região simplesmente conexa, é sempre possível escolher um calibre para o qual o campo \mathbf{A} e a função Ψ sejam reais, pois as equações de GL são invariantes de calibre. Considere uma amostra com a interface perpendicular ao eixo- x e o campo magnético paralelo ao eixo- z . A origem $x = 0$ é escolhida na interface, e de um lado é supercondutor e do outro normal. Sendo assim as condições iniciais são:

- (1) $\mathbf{H} = (0, 0, H(x))$,
- (2) $\psi = \psi(x) \in \mathbb{R}$ ($\theta = 0$),
- (3) $\mathbf{A} = (0, A(x), 0)$.

Reescrevendo as eqs.(1.3.48) e (1.3.53):

$$\begin{aligned} -\xi^2 \left(i\nabla + \frac{2\pi}{\Phi_o} \mathbf{A} \right)^2 \psi - \psi + \psi|\psi|^2 &= 0 \\ -\xi^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_o} \right)^2 A_y^2 \psi - \psi + \psi^3 &= 0, \end{aligned} \quad (1.4.58)$$

e

$$\frac{d^2 A_y}{dx^2} = \left(\frac{\psi^2}{\Lambda_L^2} \right) A_y. \quad (1.4.59)$$

Multiplicando ambos os lados da eq.(1.4.58) por $2d\psi/dx$, substituindo $2\psi(d\psi/dx)A_y^2 = d(A_y^2\psi^2)/dx - 2A_y(dA_y/dx)\psi^2$ e integrando:

$$\begin{aligned} C &= \int \left(-2\xi^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} \right) dx + \int 2 \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_o} \right)^2 A_y^2 \psi \frac{d\psi}{dx} dx - \\ &\quad - \int 2\psi \frac{d\psi}{dx} dx + \int 2\psi^3 \frac{d\psi}{dx} dx \\ C &= \int \left(-2\xi^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} \right) dx + \int \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_o} \right)^2 \left(\frac{d(A_y^2\psi^2)}{dx} - 2A_y \frac{dA_y}{dx} \psi^2 \right) dx - \\ &\quad - \int 2\psi \frac{d\psi}{dx} dx + \int 2\psi^3 \frac{d\psi}{dx} dx \\ C &= \int \left(-2\xi^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} \right) dx + \int \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_o} \right)^2 \frac{d(A_y^2\psi^2)}{dx} dx - \int 2 \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_o} \right)^2 A_y \frac{dA_y}{dx} \psi^2 dx - \\ &\quad - \int 2\psi \frac{d\psi}{dx} dx + \int 2\psi^3 \frac{d\psi}{dx} dx. \end{aligned} \quad (1.4.60)$$

Substituindo (1.4.59) no terceiro termo do lado direito da (1.4.60), o resultado da integral será:

$$\begin{aligned}
C &= \int \left(-2\xi^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} \right) dx + \int \left(\frac{2\pi\xi}{\Phi_o} \right)^2 \frac{d(A_y^2\psi^2)}{dx} dx - \int 2 \left(\frac{2\pi\xi\Lambda_L}{\Phi_o} \right)^2 \frac{d^2 A_y}{dx^2} \frac{dA_y}{dx} dx - \\
&\quad - \int 2\psi \frac{d\psi}{dx} dx + \int 2\psi^3 \frac{d\psi}{dx} dx \\
C &= -\xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \left(\frac{2\pi\xi A_y}{\Phi_o} \right)^2 \psi^2 - \left(\frac{2\pi\xi\Lambda_L}{\Phi_o} \right)^2 \left(\frac{dA_y}{dx} \right)^2 - \psi^2 + \frac{\psi^4}{2} \\
C &= \left[1 - \left(\frac{2\pi\xi A_y}{\Phi_o} \right)^2 \right] \psi^2 - \frac{1}{2} \psi^4 + \left(\frac{2\pi\xi\Lambda_L}{\Phi_o} \right)^2 \left(\frac{dA_y}{dx} \right)^2 + \xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2. \tag{1.4.61}
\end{aligned}$$

A constante C pode ser encontrada usando as seguintes condições de contorno: em $x \rightarrow -\infty$ (no interior do supercondutor), $\psi \rightarrow 1$, $d\psi/dx \rightarrow 0$, e $A \rightarrow 0$. Substituindo essas condições em (1.4.61), tem-se que $C = 1/2$. A condição $\psi \rightarrow 1$ é consequência da solução da eq.(1.4.58), que tem a forma $\psi = c \tanh(x/\xi\sqrt{2})$. Ou de uma forma mais direta, pela eq.(1.3.48).

Uma definição importante é o parâmetro de GL, $k = \Lambda_L/\xi$, que pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}
k^2 &= \frac{\Lambda_L^2}{\xi^2} = \frac{\Lambda_L^2}{\hbar^2/4m|a|} \\
&= \frac{4m|a|\Lambda_L^2 H_c^2}{\hbar^2 H_c^2} \\
&= \frac{4mb\mu_o\Lambda_L^2 H_c^2}{|a|\hbar^2} \\
&= \frac{8\mu_o^2 e^2 \Lambda_L^2 H_c^2 \Lambda_L^2}{\hbar^2} \\
k &= \frac{2\sqrt{2}\Lambda_L^2 H_c \mu_o e}{\hbar} = \frac{2\pi\sqrt{2}\Lambda_L^2 H_c \mu_o}{\Phi_o} \tag{1.4.62}
\end{aligned}$$

onde $n_s = 2|\Psi_o|^2 = 2|a|/b$ e $H_c^2 = |a|^2/\mu_o b$.

Reescrevendo a equação (1.4.62), chega-se ao resultado abaixo:

$$k = \frac{2\pi\sqrt{2}\Lambda_L^2 H_c \mu_o}{\Phi_o} = \frac{\Lambda_L}{\xi}$$

$$\sqrt{2}H_c = \frac{\Phi_o}{2\pi\mu_o\Lambda_L\xi}. \quad (1.4.63)$$

Substituindo a eq.(1.4.63) acima na eq.(1.4.61), com $C = 1/2$, e $dA_y/dx = \mu_o H$ tem-se

$$\left[\left(\frac{2\pi\xi A_y}{\Phi_o} \right)^2 - 1 \right] \psi^2 + \frac{1}{2}\psi^4 = \xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{H^2}{2H_c^2} - \frac{1}{2}. \quad (1.4.64)$$

Agora pode-se chegar a uma equação mais compacta para σ_{ns} , usando a (1.4.64) em (1.4.57),

$$\begin{aligned} \sigma_{ns} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \mu_o H_c^2 \left[-\psi^2 + \frac{1}{2}\psi^4 + \xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \left(\frac{2\pi\xi A_y}{\Phi_o} \right)^2 \psi^2 \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu_o H^2}{2} - \mu_o \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_c + \frac{\mu_o H_c^2}{2} \right\} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \mu_o H_c^2 \left[2\xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{H^2}{2H_c^2} - \frac{1}{2} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\mu_o H^2}{2} - \mu_o H \cdot H_c + \frac{\mu_o H_c^2}{2} \right\} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ 2\mu_o H_c^2 \left[\xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{H^2}{4H_c^2} - \frac{1}{4} + \frac{H^2}{4H_c^2} - \frac{H}{2H_c} + \frac{1}{4} \right] \right\} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ 2\mu_o H_c^2 \left[\xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{H^2}{2H_c^2} - \frac{H}{2H_c} \right] \right\} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ 2\mu_o H_c^2 \left[\xi^2 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 + \frac{H(H - H_c)}{2H_c^2} \right] \right\} dx. \quad (1.4.65) \end{aligned}$$

Analisando esse resultado, percebe-se que o o segundo termo da integral sempre será negativo, porque o campo no interior do supercondutor é $H < H_c$. Sendo assim no caso de $\sigma_{ns} > 0$, o primeiro termo será fator dominante, ou seja, $\xi \gg \Lambda_L$ e $k \ll 1$ (superc. tipo I). Já para o caso onde $\sigma_{ns} < 0$ (superc. tipo II), o segundo termo é dominante, $\xi \ll \Lambda_L$ e $k \gg 1$, fig(1.7).

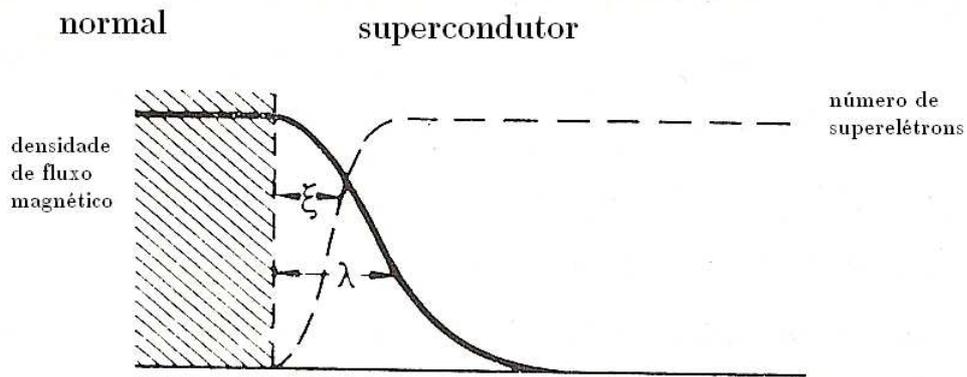


Figura 1.7: Comprimento de coerência ξ e de penetração Λ no contorno de um supercondutor tipo II.

Cálculos exatos da eq.(1.4.65), fornecem o seguinte resultado para σ_{ns} :

$$\sigma_{ns} = \frac{1}{2} \mu_o H_c^2 (1,89\xi - \Lambda_L) .$$

e ainda fornecem valores mais precisos para k :

Tabela 1.2: Valores obtidos para k através de cálculos exatos (numéricos) pela teoria de GL[7, 10].

Tipo I	Tipo II
$k < 1/\sqrt{2}$	$k > 1/\sqrt{2}$
$\sigma_{ns} > 0$	$\sigma_{ns} < 0$

Capítulo 2

SUPERCONDUTIVIDADE TIPO II

2.1 Introdução

O termo supercondutores do tipo II foi primeiro introduzido por Abrikosov em 1957[9], onde foi proposto uma detalhada teoria fenomenológica baseada na teoria de Ginzburg–Landau que era capaz de explicar suas propriedades magnéticas. Uma importante diferença entre supercondutores tipo I e tipo II, é o comportamento do campo magnético em seu interior. A partir de um certo valor de campo já não se pode considerar a existência do efeito Meissner, o que torna possível que campos relativamente altos penetrem no interior dos supercondutores do tipo II.

A energia de superfície nesses materiais, é $\sigma_{ns} < 0$. Isto implica que sob certas condições é energeticamente favorável para o supercondutor tipo II, quando localizado em um campo externo, torná-se subdividido em domínios supercondutores e normais, chamado de *estado misto*. Este estado é diferente do estado intermediário que ocorre em supercondutores tipo I, onde o fator desmagnetizante, o qual depende da forma da amostra, é diferente de zero.

Considere uma amostra supercondutora do tipo I, $\sigma_{ns} > 0$. Supondo que ao se aplicar um campo magnético menor que H_c nessa amostra, surgem domínios normais no seu

interior, nesse caso haverá uma mudança na energia livre desse supercondutor, devido ao interior dos domínios normais e à superfície normal–supercondutora. A primeira contribuição é positiva e como $\sigma_{ns} > 0$, haverá um aumento na energia livre da amostra, ou seja, para um supercondutor do tipo I não é possível a existência do estado misto. No tipo II o surgimento de regiões normais diminui a energia livre da amostra somente no caso onde o valor de σ_{ns} , supera o aumento da energia devido aos interiores dos domínios normais. Isso tornaria o estado misto energeticamente favorável.

Veja a figura abaixo, que mostra o comportamento do campo magnético em um supercondutor tipo II. Para $H_o < H_{c1}$ (campo crítico inferior), a amostra se comporta como um supercondutor tipo I, para $H_{c1} < H_o < H_{c2}$ (campo crítico superior), a amostra está no estado misto e acima de H_{c2} está no estado normal.

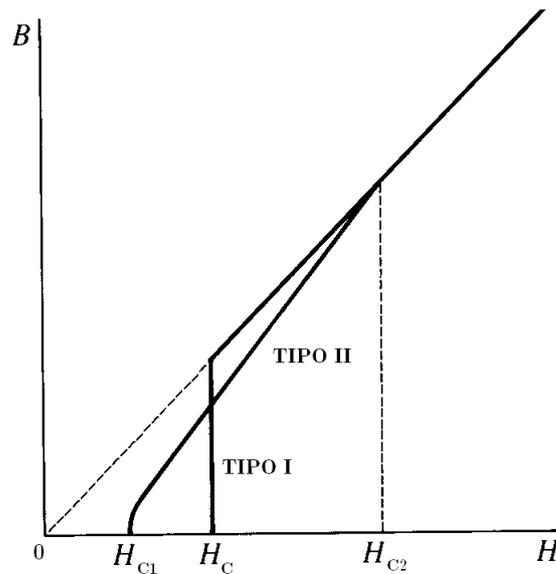


Figura 2.1: Comparação do campo B como função do campo externo H_o em um supercondutor tipo I e tipo II. H_c é o campo crítico termodinâmico[10].

Acima de H_{c1} , o campo penetra na amostra através de filamentos de vórtices quantizados, formando uma rede triangular de constante de rede $a_o = 1,075(\Phi_o/B)^{1/2}$ [11], onde cada um contém um quantum de fluxo magnético, $\Phi_o = \hbar\pi/e$. Cada um desses filamentos podem ser aproximados a um cilindro de raio ξ , paralelo ao campo externo

H_o . A corrente de vórtice circula em uma área de raio Λ_L , fig.(2.2). Com o aumento do campo magnético, os núcleos dos vórtices vão se sobrepondo, devido ao aumento de sua densidade. Até que em $H_o = H_{c2}$ o material se torna um metal normal, numa transição de fase de segunda ordem.

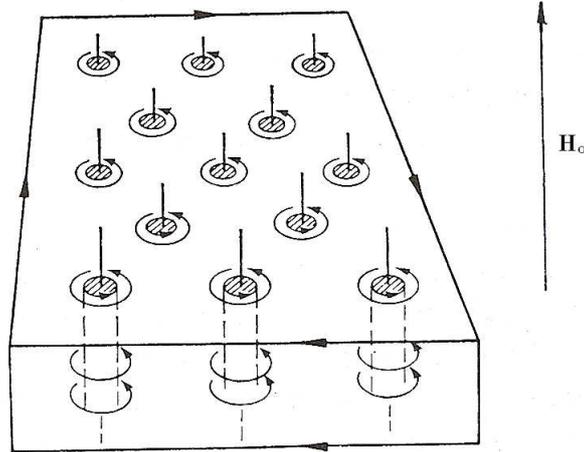


Figura 2.2: Estado misto, mostrando o comportamento dos vórtices [1].

2.2 Vórtices

Quando se fala em dinâmica de fluídos, surgem dois conceitos muito importantes, a vorticidade e a circulação, respectivamente dadas por:

$$\boldsymbol{\omega} = \nabla \times \mathbf{v} \quad , \quad \Gamma = \oint_c \mathbf{v} \cdot d\mathbf{l} .$$

A relação entre as duas grandezas é dada por:

$$\Gamma = \int \boldsymbol{\omega} \cdot d\mathbf{S} .$$

Fazendo uma analogia com sistemas magnéticos, pode-se concluir que $\boldsymbol{\omega} \rightarrow \mathbf{B}$, $\mathbf{v} \rightarrow \mathbf{A}$ e $\Gamma \rightarrow \Phi$. As linhas de vórtices tornam-se linhas de campo magnético.

2.2.1 Vórtice Isolado em um Supercondutor

Considere um vórtice isolado (distância entre cada vórtice é muito maior do que Λ_L) em uma amostra supercondutora cilíndrica em que o parâmetro GL é $k \gg 1$, ($\Lambda_L \gg \xi$). Em uma distância $r \gg \xi$, tem-se $|\psi|^2 = 1$.

A equação (1.3.53) pode ser reescrita como:

$$\mathbf{J}_s = \frac{i\Phi_o}{4\pi\lambda_L} \left(\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi \right) - \frac{|\psi|^2}{\lambda_L} \mathbf{A}. \quad (2.2.1)$$

Sendo que para um estado coerente, fica com a seguinte forma:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = \frac{1}{\Lambda_L^2} \left(\frac{\Phi_o}{2\pi} \nabla \theta - \mathbf{A} \right). \quad (2.2.2)$$

Fazendo o rotacional em ambos os lados da eq.(2.2.2),

$$\begin{aligned} \nabla \times \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} &= \frac{1}{\Lambda_L^2} \left(\frac{\Phi_o}{2\pi} \nabla \times \nabla \theta - \nabla \times \mathbf{A} \right) \\ \Lambda_L^2 (\nabla \times \nabla \times \nabla \times \mathbf{A}) + \nabla \times \mathbf{A} &= \frac{\Phi_o}{2\pi} \nabla \times \nabla \theta \\ \Lambda_L^2 (\nabla \times \nabla \times \mathbf{H}) + \mathbf{H} &= \frac{\Phi_o}{2\pi\mu_o} \nabla \times \nabla \theta. \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Apesar do termo $\Lambda_L^2 (\nabla \times \nabla \times \mathbf{H}) + \mathbf{H}$ ter a mesma forma da equação do efeito Meissner, proposto pelos London, ele não será nulo. Isso porque há um vórtice na amostra e nesse caso haverá uma singularidade no centro do vórtice, $|\nabla \theta| \rightarrow \infty$. Para saber como essa quantidade se comporta, analisa-se o valor da sua integral de superfície sobre um pequeno círculo centrado no centro do vórtice.

$$\int_s \nabla \times \nabla \theta \cdot d\mathbf{S} = \oint_c \nabla \theta \cdot d\mathbf{l}. \quad (2.2.4)$$

Após cada volta ao redor do círculo c , a fase muda de 2π . Sendo assim,

$$\int_s \nabla \times \nabla \theta \cdot d\mathbf{S} = 2\pi. \quad (2.2.5)$$

Essa integral de superfície se comporta como uma função delta, pois é zero em toda parte, exceto no centro do vórtice. Logo tem-se que $\nabla \times \nabla \theta = 2\pi\delta(\mathbf{r})\mathbf{z}$. Substituindo

esse resultado em (2.2.3) fica-se com

$$\mathbf{H} + \Lambda_L^2 \nabla \times \nabla \times \mathbf{H} = \frac{\Phi_o}{\mu_o} \delta(\mathbf{r}) \mathbf{z}. \quad (2.2.6)$$

Para $\nabla \cdot \mathbf{H} = 0$, a solução da eq.(2.2.6) é

$$H(r) = \frac{\Phi_o}{2\pi\mu_o\Lambda_L^2} K_o \left(\frac{r}{\Lambda_L} \right),$$

com $\mathbf{H}(\infty) = 0$. K_o é uma função de Hankel de ordem zero com argumento imaginário [12, 10]. Fazendo uma análise dessa solução, percebe-se que o campo magnético no centro do vórtice é $\mathbf{H} \rightarrow \infty$. No entanto, em $r \sim \xi$, $|\psi|^2 \rightarrow 0$ e a divergência do campo é desconsiderada, o que leva \mathbf{H} ter um valor finito no centro do vórtice, fig.(2.3).

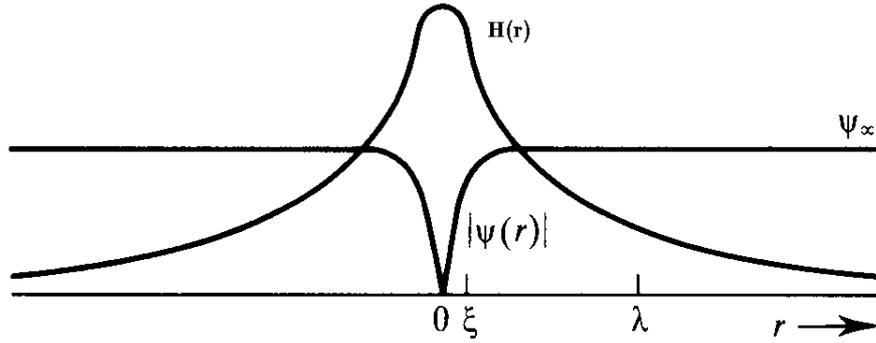


Figura 2.3: Estrutura de um vórtice isolado. Para $k \approx 8$. O máximo valor de H é de aproximadamente $2H_{c1}$ [10].

As formas limites de $H(r)$, são:

$$\begin{aligned} H(r) &\rightarrow \frac{\Phi_o}{2\pi\mu_o\Lambda_L^2} \left(\frac{\pi\Lambda_L}{2r} \right)^{1/2} e^{-r/\Lambda_L} & r \rightarrow \infty \\ H(r) &\approx \frac{\Phi_o}{2\pi\mu_o\Lambda_L^2} \left[\ln \left(\frac{\Lambda_L}{r} \right) + 0.18 \right] & \xi \ll r \ll \Lambda_L \end{aligned} \quad (2.2.7)$$

No entanto, no estado misto os vórtices em uma amostra supercondutora interagem entre si. Considere o caso de dois vórtices paralelos de mesma orientação em um supercondutor cilíndrico infinito, $k \gg 1$. Os vórtices somente irão sentir a presença um do outro, quando a distância entre eles for menor do que Λ_L . Nesse caso haverá uma força

de repulsão entre eles. Que será dada por:

$$\mathbf{f} = \mathbf{j} \times \Phi_o, \quad (2.2.8)$$

Sendo que \mathbf{j} , representa a densidade de supercorrente total devido a todos os outros vórtices (e mesmo incluindo qualquer outra corrente de transporte) no vórtice em questão.

$$\Phi_o = \Phi_o \mathbf{z}.$$

A eq.(2.2.8) diz que para manter um vórtice em equilíbrio estático, é necessário que eles estejam arranjados em uma rede simétrica (triangular por exemplo, a baixa energia[13]).

2.3 Campos Críticos em Supercondutores Tipo II

Considere uma amostra supercondutora cilíndrica, onde $k \gg 1$. Nesse caso, pode-se desprezar a contribuição quântica na sua energia livre por unidade de comprimento (ϵ) contendo um vórtice ($\mathbf{H} \approx \mathbf{H}_{c1}$). Sendo assim,

$$\epsilon = \frac{\mu_o}{2} \int_v [\mathbf{H}^2 + \Lambda_L^2 (\nabla \times \mathbf{H})^2] d^3 \mathbf{r}. \quad (2.3.9)$$

A eq.(2.3.9) inclui somente a parte potencial (devido ao campo) e a parte cinética (devido aos superelétrons). Através de identidades vetoriais chega-se à seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\mu_o}{2} \int_v \mathbf{H} \cdot [\mathbf{H} + \Lambda_L^2 (\nabla \times \nabla \times \mathbf{H})] d^3 \mathbf{r} - \Lambda_L^2 \int_v \nabla \cdot [(\nabla \times \mathbf{H}) \times \mathbf{H}] d^3 \mathbf{r} \\ &= \frac{\mu_o}{2} \int_v \mathbf{H} \cdot [\mathbf{H} + \Lambda_L^2 (\nabla \times \nabla \times \mathbf{H})] d^3 \mathbf{r} - \Lambda_L^2 \oint_s [(\nabla \times \mathbf{H}) \times \mathbf{H}] d\mathbf{S} \\ &= \frac{\mu_o}{2} \int_v \mathbf{H} \cdot [\mathbf{H} + \Lambda_L^2 (\nabla \times \nabla \times \mathbf{H})] d^3 \mathbf{r}. \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

A integral de superfície na equação acima é nula, desde que \mathbf{H} seja paralelo ao eixo- z (mesma direção adotada para os vórtices). Usando a eq.(2.2.6) na equação acima fica-se com

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{\Phi_o}{2} H(\xi) \\ &= \frac{\Phi_o}{2} H(0). \end{aligned} \quad (2.3.11)$$

$H(\xi) \rightarrow H(0)$, porque $|\psi|^2 \rightarrow 0$ no interior do vórtice. Substituindo a eq.(2.2.7) na eq.(2.3.11), chega-se ao resultado abaixo para ϵ :

$$\epsilon = \frac{\Phi_o^2}{4\pi\mu_o\Lambda_L^2} \ln k. \quad (2.3.12)$$

Sendo que foi desprezado o valor numérico.

Note que não há possibilidade da existência de um vórtice isolado em um supercondutor, sem um campo externo aplicado, pois sua energia será positiva, aumentando a energia total da amostra. Conseqüentemente deve haver um campo mínimo (\mathbf{H}_{c1}), que torne favorável a formação de tal vórtice, ou seja, a formação do estado misto.

Para se achar \mathbf{H}_{c1} , considere $G_t = F_t - V(\mathbf{H}_o \cdot \mathbf{B})/2$, a energia livre de Gibbs na amostra com vórtice, e $F_t = F_s + \epsilon l$. F_s é a energia livre de Helmholtz na ausência de vórtice. Logo

$$\begin{aligned} G_t &= F_s + \epsilon l - \frac{V}{2} \mathbf{H}_o \cdot \mathbf{B} \\ &= F_s + \epsilon l - \frac{1}{2} H_{c1} \Phi_o l. \end{aligned} \quad (2.3.13)$$

Com $B = \Phi_o/S$. O valor de \mathbf{H}_{c1} pode ser encontrado notando que $G_s = F_s$ e considerando que em $\mathbf{H}_o = \mathbf{H}_{c1}$, e energia de Gibbs sem a linha de vórtice tem o mesmo valor da mesma com uma linha de vórtice ($G_s = G_t$). A partir dessas considerações encontra-se que:

$$H_{c1} = \frac{2\epsilon}{\Phi_o} = \frac{\Phi_o}{2\pi\mu_o\Lambda_L^2} \ln k, \quad (2.3.14)$$

sendo que foi usada a eq.(2.3.12).

2.4 Supercondutores de Alta Temperatura

2.4.1 Supercondutores a base de mercúrio

Oito décadas depois da descoberta da supercondutividade, o mercúrio (Hg) volta a ser um tema central de pesquisa, porém desta vez combinado com outros elementos químicos.

Assim, seguindo a proposta de substituição química, Putilin e outros [16] sintetizaram pela primeira vez o composto da $HgBa_2CuO_{4+d}$ - Hg-1201 que apresentou $T_c = 94 K$. A partir daí novos cupratos desta série foram desenvolvidos através de uma exaustiva investigação realizada por vários grupos de pesquisa.

O atual recorde de temperatura crítica a pressão ambiente pertence ao composto $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ - Hg-1223, $T_c = 133 K$ [17]. Se este composto for dopado com fluor a T_c aumenta para 138 K, conforme mostrado por Putilin e seus colaboradores [18]. E ao aplicar pressão hidrostática externa no Hg-1223, a T_c atingiu valores da ordem de 160 K[20]. observa-se que a pressão hidrostática externa provoca nesses compostos um incremento da ordem de até 30 K na temperatura de transição.

Na figura 2.4 mostra-se uma estrutura típica da série $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ com $n = 1, 2, 3$ e 4. Estas estruturas devem ser analisadas com cuidado para entender a formação do composto. É importante enfatizar que aumentar o número de planos de

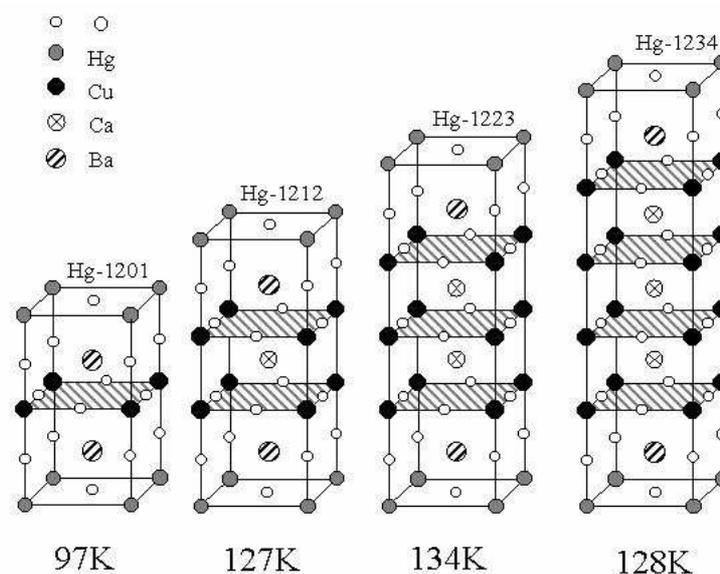


Figura 2.4: Estruturas cristalinas da família $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ -Hg - $12(n-1)n$. Da esquerda para a direita temos $n = 1$, $n = 2$, $n = 3$ e $n = 4$, sendo a T_c indicado abaixo da estrutura. Todas estruturas têm simetria $P4/mmm$ e os planos de CuO são ressaltados.

CuO não significa subir a T_c .

2.5 A história dos cupratos dopados com Rênio

Amostras supercondutoras a base de mercúrio para fase Hg-1223 ($n = 3$), oriundas de carbonatos tratados termicamente, apresentavam a fase Hg-1234 ($n = 4$) [21]. A causa responsável por esse problema era a entrada do carbono na posição do mercúrio, que provocava distorções locais na camada de CuO_2 [22].

Para solucionar o problema causado pelo carbono, pesquisadores propuseram a substituição do Hg por um cátion de mais alta valência a fim de estabilizar a estrutura dessa família. Shimoyama e outros [23] introduziram vários dopantes na fase supercondutora a base de mercúrio, sendo que eles encontraram que o melhor dopante era o rênio (Re). Recentemente, Adachi e colaboradores [24] testaram uma série com diversos dopantes (V , Cr , Mn , Mo , Ag , In , Sn , W , **Re**, Pb , Hf e Ta) e mostraram através de medidas de magnetização que há uma melhora na densidade de corrente crítica quando os dopantes são **Re** e Mo. Yamura e outros [25] foram os primeiros autores a indicar uma clara tendência do Re ligar-se e substituir o sítio ocupado pelo Hg, como tentado pelo grupo de Shimoyama [23]. Para melhor visualização desta estrutura veja a figura 2.5. A adição parcial de Re no lugar do Hg evita a contaminação de carbono, tornando a fase supercondutora mais resistente à contaminação do CO_2 (chamado de processo de envelhecimento).

Várias pesquisas foram realizadas para saber a concentração de Re mais adequada para a produção de amostras com as melhores propriedades físicas [26, 27]. Orlando e outros [27] mostraram que a concentração nominal de 18% é a que tem maior temperatura crítica e maior intensidade de blindagem magnética. Esta concentração nominal na verdade corresponde a uma concentração real de 23% Re, o que se aproxima do limite de solubilidade do Re no Hg , que é de 30% [28]. Também é conhecido que o Hg-1223 sem

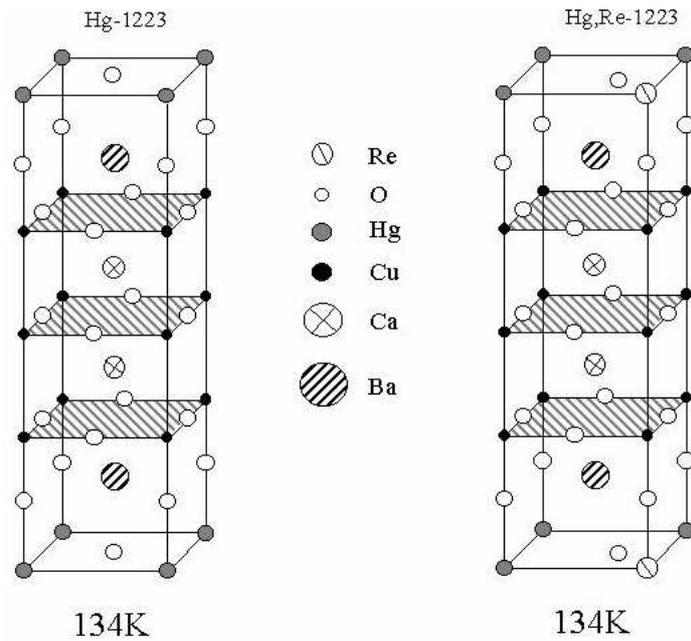


Figura 2.5: Célula unitária dos compostos Hg-1223 e Hg,Re-1223. As respectivas temperaturas de transição encontram-se indicadas abaixo da estrutura.

rênio, os oxigênios do plano HgO localizado em $(1/2, 1/2, 0)$ são responsáveis pela variação da dopagem desde que eles estejam fracamente ligados aos átomos de Hg [19, 29]. Este mecanismo leva à intercalação ou remoção dos oxigênios durante o processo de síntese. Todavia, em amostras (Hg,Re) -1223, há ligação covalente $Re-O$ que apresenta oxigênio no sítio cristalográfico $(0, 3/4, 0, 3/4, 0)$, sendo que a ligação é mais forte. Então, isto torna o plano de HgO mais estável porque não se pode remover os oxigênios durante a síntese [28, 30].

Capítulo 3

TRANSIÇÃO DE FASE NO

COMPOSTO $(HgRe)Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$

3.0.1 Descrição Experimental

Recentemente Passos et al. [19] confirmou a coexistência de duas fases supercondutoras de T_c muito próximos ($\approx 1K$) em amostras de cerâmicas supercondutora que apresentam uma composição nominal de $Hg_{0,8}Re_{0,2}Ba_2Ca_2Cu_3O_8$. Essas fases foram caracterizadas como $Hg - 1223$ (sem Rênio) e $(HgRe) - 1223$ (rica em rênio). A afirmação de Passos instigou a investigação sobre o tamanho do cristalito que envolve as mesmas, uma vez que cada fase deveria apresentar um T_c distinto.

Dados da susceptibilidade magnética AC de grãos com $100 \mu m$ de diâmetro, revelaram não existir duas transições (dois T_c 's), porém ao se reduzir a dimensão do pó começamos a verificar a existência de dois T_c 's bem distintos.

Com base nessa primeira investigação sobre a susceptibilidade magnética AC, passamos a investigar o efeito do tamanho do grão na resposta diamagnética do pó obtido. Esse estudo forneceu como resposta o gráfico abaixo detalhado na fig.(3.1).

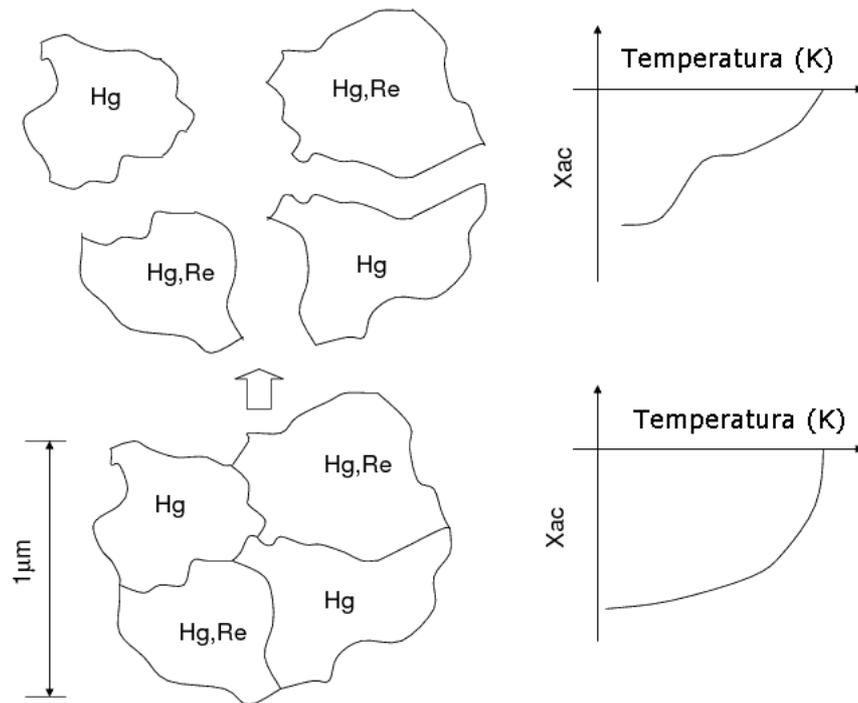


Figura 3.1: Diagrama esquemático do sinal diamagnético em função do contorno das partículas e sua granulometria

Verificamos no gráfico que o T_c obtido com grãos maiores que $1 \mu m$ é uma temperatura crítica média entre o T_c da fase sem Rênio e o T_c da fase rica em Rênio. Para justificar esse comportamento devemos seguir o modelo desenvolvido por nosso grupo de pesquisa. Imagens de microscopia eletrônica realizadas na Pirelli (Itália), encontram-se abaixo para melhor verificação do tamanho médio dos grãos utilizados na medida de susceptibilidade magnética com $1 \mu m$ (fig.3.2).

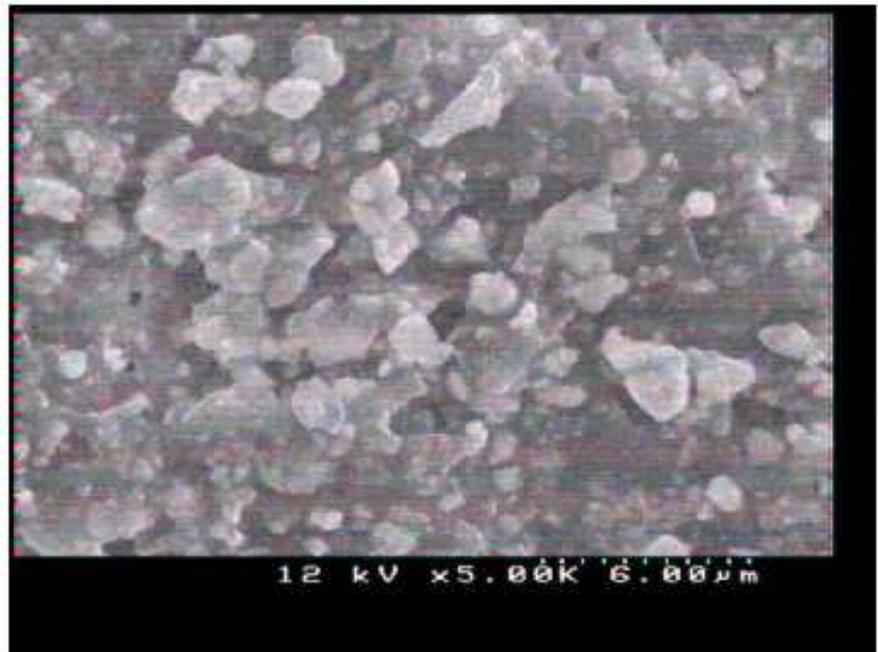


Figura 3.2: Imagem feita com microscópio eletrônico das partículas depositadas em filme isolante de Teflon. Percebe-se que o tamanho das partículas é menor que $1\ \mu\text{m}$

3.1 Energia de Ginzburg-Landau Estendida

A descrição experimental que acabamos de relatar mostra que, quando a amostra da cerâmica supercondutora está íntegra, temos uma resposta coletiva única ao campo magnético externo. Quando puerizada, os grãos resultantes apresentam dois tipos de resposta coletiva!

Uma primeira interpretação deste comportamento nos leva a pensar que a pastilha supercondutora, na transição de fase, deve sofrer inicialmente dois tipos de condensação dos pares de Cooper, em regiões distintas, e que de alguma forma estas regiões começam a se comunicar (tunelamento Josephson talvez). Não conseguimos medir este transiente, pois este processo deve ocorrer num tempo muito curto. Somente quando separadas em grãos as regiões é que conseguimos perceber que na realidade temos a “mistura” de dois tipos de supercondutores. Devemos então procurar uma teoria efetiva que descreva estes dois tipos de comportamento: resposta do pó (que gera duas temperaturas críticas características), e a resposta da pastilha supercondutora (que apresenta uma temperatura crítica intermediária). A descrição de um supercondutor com duas temperaturas críticas diferentes foi recentemente proposta pelo artigo [31]. Baseado na análise da quebra espontânea de simetria, via formalismo de campos térmicos de Matsubara realizado em [32, 33], os autores analisam o comportamento de campo médio (que gera uma determinada temperatura), e campo médio com flutuações (que gera uma outra temperatura). Como no nosso caso há uma separação física das regiões as flutuações não afetam o comportamento do pó.

Então optamos por modelar os dois tipos de pó com dois campos distintos. Deveríamos então descrever uma energia livre de Gibbs com dois campos distintos (em duas regiões distintas) gerando dois T_c diferentes.

Então vamos supor que a energia livre de Gibbs não se expresse da forma estabelecida no capítulo 1, e que o parâmetro de ordem fique em função de $\chi = (\phi_1 + i\phi_2)$, sendo $\phi_1 = \eta_1 \exp(i\theta_1)$ e $\phi_2 = \eta_2 \exp(i\theta_2)$ funções complexas com o mesmo papel desempenhado

pela função complexa Ψ . Então a variação da energia de Gibbs na transição de fase supercondutora assume a forma de,

$$\Delta g = g_{sH} - g_n = a(T)\chi^*\chi + b(\chi^*\chi)^2, \quad (3.1.1)$$

e para se obter uma configuração de mínimo estabelecemos $b > 0$. Contudo a nova expressão precisa ser melhor analisada, pois para se verificar os novos estados de mínimo precisamos reorganizar a expressão acima em termos de ϕ_1 e ϕ_2 , e o setor quadrático fica:

$$\Delta g = \begin{pmatrix} \phi_1^* & \phi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(T) & ia(T) \\ -ia(T) & a(T) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \end{pmatrix}, \quad (3.1.2)$$

colocando a expressão em função de η_1 , θ_1 , η_2 , e θ_2 chegamos à

$$\Delta g = \begin{pmatrix} \eta_1 & \eta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a(T) & ia(T) \exp(\theta_2 - \theta_1) \\ -ia(T) \exp(-(\theta_2 - \theta_1)) & a(T) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \eta_1 \\ \eta_2 \end{pmatrix}, \quad (3.1.3)$$

renomeando $ia(T) \exp(\theta_2 - \theta_1) = Z$ a matrix fica:

$$\begin{pmatrix} a(T) & Z \\ Z^* & a(T) \end{pmatrix}, \quad (3.1.4)$$

os autovalores da matriz são $\lambda = a(T) \pm |Z|$, o que leva a obtenção de dois mínimos, e consequentemente duas temperaturas críticas. Portanto esta energia livre descreve dois campos em diferentes fases com diferentes temperaturas. É interessante notar que quando estes dois campos são levados a ter a mesma fase, e os termos da contra diagonal se anulam, obtemos dois campos idênticos com a mesma temperatura crítica. A matriz fica da forma:

$$\begin{pmatrix} a(T) & 0 \\ 0 & a(T) \end{pmatrix}, \quad (3.1.5)$$

os autovalores da matriz é $\lambda = a(T)$. Os campos ϕ_1 e ϕ_2 com um mesmo parâmetro de massa associado, terão um mesmo mínimo (o que indica uma mesma temperatura de transição).

Essa nossa primeira tentativa de extensão da energia livre de Ginzburg-Landau nos conduz, pela análise do setor de massa, à descrição de duas situações: regiões da amostra supercondutora com duas respostas magnética diferentes (dois T_c 's diferentes); e estes dois tipos de regiões se comunicando, e entrando em fase (gerando um T_c médio).

Capítulo 4

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Nessa dissertação de mestrado realizei um estudo da termodinâmica envolvendo supercondutores descritos pelo modelo de Ginzburg–Landau (supercondutores tipo I).

Fiz um breve estudo dos supercondutores tipo II ressaltando a principal diferença que estes tipos apresentam: suportam rede de vórtices no seu interior.

Esbocei uma breve descrição do supercondutor trabalhado pelo (Laboratório de estudo de transição de fase)LETRAF–UFES: Cerâmicas supercondutoras à base de mercúrio (mais alto T_c até o momento ~ 160 K).

Como última parte de minha dissertação resolvemos iniciar um estudo analisando como se comporta a amostra supercondutora à medida que reduzimos o volume da pastilha, transformando-a em pó. Vimos um comportamento surpreendente: Existem dois tipos de regiões onde os pares de cooper se ligam de maneiras distintas.

Esboçamos também uma extensão do modelo de Ginzburg–Landau que poderia acomodar a descrição de regiões com duas temperaturas críticas diferentes.

Pretendemos realizar um estudo teórico mais aprofundado atacando individualmente este tema como início de proposta para meu doutorado.

Apêndice A

Modelo de Drude aplicado aos supercondutores

O modelo de Drude [14, 15] é uma teoria clássica de 1900 que descreve um mecanismo para a condução elétrica e térmica em um metal, e é baseada na teoria cinética dos gases (neutro e diluído), ou seja, o metal foi considerado como um gás de elétrons. Porém, Drude levou em conta algumas suposições:

1. *Aproximação do elétron independente*: É negligenciada a interação elétron-elétron durante uma colisão.
2. *Aproximação do elétron livre*: É negligenciada a interação elétron-íons. Sendo assim, na ausência de campos externos o elétron move uniformemente em linha reta até se chocar com outro, e na presença de campo o elétron obedece as leis de Newton.
3. Colisões são eventos instantâneos que mudam abruptamente a velocidade de um elétron. Drude atribuiu elas ao choque elétron-íon.
4. *Tempo livre médio* (τ): Esta é uma das regras fundamental da teoria de condução metálica e está relacionada com a probabilidade de um elétron sofrer uma colisão

num dado tempo infinitesimal dt (dt/τ). Em uma linguagem mais simples, significa o tempo livre de um elétron entre uma colisão e outra.

5. *Equilíbrio Térmico*: Elétrons alcançam o equilíbrio térmico com a vizinhança somente através das colisões. Isso quer dizer que a velocidade do elétron após cada colisão, não depende da velocidade que ele tinha antes da mesma, depende somente da temperatura do local e sai com direção aleatória.

Considere um metal na presença de um campo magnético constante e elétrico variável com o tempo. A densidade média de corrente eletrônica é dada por

$$\mathbf{J} = -\frac{ne\mathbf{p}(t)}{m} \quad (1.0.1)$$

o momento $\mathbf{p}(t + dt)$ terá a seguinte forma

$$\begin{aligned} \mathbf{p}(t + dt) &= \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) \left[\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2 + \dots \right] \\ &= \mathbf{p}(t) - \left(\frac{dt}{\tau}\right) \mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)dt + O(dt)^2 + \dots \end{aligned} \quad (1.0.2)$$

Na equação (1.0.2) acima, $1 - dt/\tau$ é a probabilidade que o elétron tem no tempo $t + dt$ de não sofrer uma colisão, (dt/τ é a probabilidade de ele sofrer uma colisão). $\mathbf{f}(t)$ é a força média devido aos campos aplicados, que deu uma contribuição adicional ao momento.

Distribuindo os termos na equação (1.0.2) e dividindo por dt tem-se :

$$\frac{\mathbf{p}(t + dt) - \mathbf{p}(t)}{dt} = -\mathbf{p}(t)/\tau + \mathbf{f}(t) - \mathbf{f}(t)dt/\tau + O(dt)^2 + \dots, \quad (1.0.3)$$

fazendo $dt \rightarrow 0$ na (1.0.3) obtem-se a equação do movimento do modelo de Drude para os metais

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t) \quad (1.0.4)$$

o terceiro termo na equação (1.0.3) e devido às colisões eletrônicas. Já $(-\mathbf{p}/\tau)$ é devido ao atrito adquirido pelos elétrons durante as colisões.

A (1.0.4) pode também ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial \mathbf{J}}{\partial t} + \frac{\mathbf{J} - \sigma_o \mathbf{E}}{\tau} + \gamma(\mathbf{B} \times \mathbf{J}) = 0 \quad (1.0.5)$$

onde $\sigma_o = ne^2\tau/m$ é a condutividade elétrica DC e $\gamma = -e/m$ é a razão carga-massa do elétron, que no caso de um supercondutor será superelétrons (*Pares de Cooper*) e $\gamma = 2e/m$. usou-se a lei de *Força de Lorentz*: $\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$, e a (1.0.1) na (1.0.4).

Para um material supercondutor, deve-se fazer $\tau \rightarrow \infty$ (**resistência elétrica nula**) e $\mathbf{B} = 0$ (**efeito Meissner**) na equação (1.0.5). Assim chega-se à uma das equações de London para os supercondutores:

$$\mathbf{E} = \frac{\partial}{\partial t}(\lambda_L \mathbf{J}_s). \quad (1.0.6)$$

ou de outra forma aplicando $\nabla \times$ na equação de Drude (1.0.5):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\nabla \times \mathbf{J}) + \left(\frac{\nabla \times \mathbf{J} - \sigma_o \nabla \times \mathbf{E}}{\tau} \right) + \gamma \left[\nabla \times (\mathbf{B} \times \mathbf{J}) \right] = 0 \quad (1.0.7)$$

utilizando devidas identidades vetoriais e equações de Maxwell na (1.0.7) obtém-se

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\sigma_o}{\tau} \mathbf{B} - \frac{1}{\mu_o} \nabla^2 \mathbf{B} \right) = \frac{1}{\mu_o \tau} \nabla^2 \mathbf{B} \quad (1.0.8)$$

fazendo $\tau \rightarrow 0$ e usando $\mu_o \nabla \times \mathbf{J} = \nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B}$ na equação (1.0.8) tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t} [\nabla \times (\lambda \mathbf{J}) + \mathbf{B}] = 0$$

Esta equação é a mesma dos irmãos London, e sua solução particular igual a zero representa o efeito Meissner em um supercondutor.

Referências

- [1] A.C.Rose-Innes, E.H.Rhoderick: *Introduction to Superconductivity* (Pergamon Press, Oxford 1978)
- [2] H.Kamerlingh Onnes: *Keiden Comm.* **120b**, **122b**, **124c** (1911).
- [3] Bednorz, J. G, Müller, K. A. *Possible high- T_c superconductivity in the Ba- La-Cu-O system.* Z. Phys. B, v. **64**, p. 189-193, (Apr. 1986).
- [4] J.Bardeen, L.Cooper, J.Schrieffer: *Theory of Superconductivity.* J. R. Phys. Rev., v. **108**, p. 1175-1204, Dec. 1957.
- [5] M.E.Peskin, D.V.Schroeder: *An Introduction to Quantum Field Theory* (Addison-Wesley P.C, 1995)
- [6] N.A.Lemos: *Mecânica Analítica* (Livraria da Física, São Paulo 2004)
- [7] V.V. Schmidt [P.Müller, A.V.Ustinov (Eds.)]: *The Physics of Superconductors: Introduction to Fundamentals and Applications* (Springer 1997)
- [8] A.B.Pippard: *Physica* **19**, 765 (1953).
- [9] A.A.Abrikosov: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **32**, 1442 (1957) [English transl.: Sov. Phys. JETP **5**, 1174 (1957)]
- [10] M.Tinkham: *Introduction to Superconductivity* (MacGraw-Hill, New York 1996)

- [11] J.H.S.Torres: *tese de doutorado: Comportamento de Vórtices em Cupratos Supercondutores e Transição Tipo Supercondutor-Isolante em Grafite*. (Universidade Estadual de Campinas-Unicamp-SP, 2002).
- [12] G.B.Arffen, H.J.Weber: *Mathematical Methods For Physicists* (Harcourt/Academic Press, 2001)
- [13] A.L.Fetter, P.C.Hohenberg, P.Pincus: *Phys.Rev.* **147**. 140 (1996).
- [14] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin: *Solid State Physics* (Brooks/Cole Thomson L, Inc., 1976)
- [15] I.S.Oliveira, V.L.B.Jesus: *Física do Estado Sólido* (E.Livraria da Física São Paulo 2005)
- [16] Putilin, S. N. et al. *Superconductivity at 94 K in $HgBa_2CuO_{4+d}$* . *Nature*, v. **362**, p. 226-228, (Mar. 1993).
- [17] Schilling, A. et al. *Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system*. *Nature*, v. **363**, p. 56-58 , (May 1993).
- [18] Putilin, S. N. et al. *Effect of fluorination and high pressure on the structure and properties of the Hg-bearing superconducting Cu mixed oxides*. *Physica C*, v. **338**, p. 52-59, (Aug. 2000).
- [19] C.A.C.Passos, J.L.Passamai, M.T.D.Orlando, V.L.Mello, H.P.S.Correa, L.G.Martinez: *Resistivity study of the pseudogap phase for (Hg,Re)-1223 superconductors* *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, EUA, v. **74** n. 094514, p. 1-10, (2006)
- [20] Gao, L. et al. *Superconductivity up to 164 K in $HgBa_2Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2+\delta}$ ($m = 1, 2$ and 3) under quasihydrostatic pressures*. *Phys. Rev. B*, v., p. 4260 - 4263, (Aug. 1994).

- [21] Kopnin, E. M. et al. *Suppression of superconductivity in Hg-1223 and Hg-1234 by partial replacement of Hg by carbon*. Physica C, v. **243**, p. 222-232, (Mar. 1995).
- [22] Hahakura, S. et al. *Interlayer distance and magnetic-properties of Hg-based superconductor*. Physica C, v. **235 - 240**, p. 2795-2796, (Dec. 1994).
- [23] Shimoyama, J. et al. *Interlayer distance and magnetic properties of Hg-based superconductors*. Physica C, v. **235-241**, p. 2795-2796, (Dec. 1994).
- [24] Adachi, S. et al. *Synthesis of High- T_c superconductor $Hg_{0,8}M_{0,2}Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ ($M = V; Cr; Mn; Mo; Ag; In; Sn; W; Re; Pb; Hf e Ta$) by quartz-tube encapsulation technique*. Journal of the Ceramic Society of Japan, v. **113**, p. 678-683, (Aug 2005).
- [25] Yamaura, K. et al. *High-pressure synthesis and superconductivity of a Ba free mercury-based superconductor $(Hg_{0,75}Re_{0,25})Sr_2Ca_2Cu_3O_y$* . Physica C, v. **246**, p. 351-356, (May 1995).
- [26] Sin, A. et al. *Pressure-controlled synthesis of the $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ superconductor*. Advanced Materials, v. **10**, p. 1126-1129, (oct. 1998).
- [27] Orlando, M. T. D. et al. *Effects of re-doping on superconducting properties and formation of Hg-1223 superconductor*. Physica C, v. **328**, p. 257-269, (Dec. 1999).
- [28] Orlando, M. T. D.; Passos, C. A. C. et al. *Distortion of ReO_6 octahedron in the $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ superconductor*. Physica C, v. **434**, p. 53-61, (Feb 2006).
- [29] Chmaossem O.; et al. *Effect of Re substitution on the defect structure, and superconducting properties of $(Hg_{1-x}Re_x)Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+d}$ ($n = 2, 3, 4$)*. Physica C, v. **292**, p. 305 - 314, (Dec. 1997).

-
- [30] Oliveira, F.D.C.; Passos, C. A. C. et al. *The influence of oxygen partial pressure on growth of the (Hg,Re)-1223 intergrain junction*. IEEE Transaction on Appl. Supercond., v. **16**, p. 15-20, (Mar. 2006).
- [31] E.Di Grezia, S.Esposito, G.Salesi; *Superconductors with two critical temperatures* Physica C, **451** p. 86-89 (2007).
- [32] G.Ni, J.Xu, W.Chen: J. Phys.G **10** (1984) 1651.
- [33] L.Dolan, R.Jackiw: Phys. Rev.D **9** (1974) 3320.