

# Materiais supercondutores modernos

*Antonio Jefferson da Silva Machado  
Carlos Alberto Moreira dos Santos*

## BREVE HISTÓRICO SOBRE A PASSAGEM DA SUPERCONDUTIVIDADE CONVENCIONAL PARA A MODERNA

**O**s primeiros passos para compreensão da condução elétrica em metais de um modo geral foram dados no final do século XIX, antes, portanto, do nascimento da mecânica quântica iniciada por Max Planck. A ideia de que a ligação metálica era dada por um “gás” de elétrons que mantinham os cátions organizados no material no estado sólido foi construída por Drude (1900, p. 566), Riecke (1900, p. 835) e Lorentz (1904, p. 438). Esse novo conceito levou à explicação razoável da boa condutividade elétrica dos metais à temperatura ambiente. Nesse conceito, a densidade de portadores de carga (elétrons) é proporcional à condutividade elétrica do metal dada pela expressão:

$$\sigma = \frac{e^2 n}{m_e}$$

onde  $e$  representa a carga do elétron,  $\tau$  representa o tempo de relaxação, ou seja, tempo médio entre as colisões sucessivas,  $m_e$  a massa efetiva do elétron livre e  $n$  a densidade de portadores de carga ou elétrons livres. Assim, o comportamento da condutividade de um metal seria ditado pelo comportamento da densidade de elétrons com a temperatura,  $n(T)$ . A ideia de um “gás” de elétrons também pressupunha a ideia de condensação desse “gás” em baixas temperaturas. Se isso fosse verdadeiro, o metal deveria comportar-se como um perfeito isolante no zero absoluto (0 K). Por esse motivo, essa era uma questão aberta no final do século XIX e no começo do século XX, pois não havia disponibilidade de técnicas de medição que pudessem acessar temperaturas tão baixas. A liquefação de gases e a obtenção de fluidos criogênicos abririam uma enorme possibilidade de pesquisa de propriedades da matéria condensada em baixas temperaturas. Nesse contexto, o trabalho pioneiro de Heike Kamerlingh Onnes em 1908 da liquefação do gás hélio, na cidade de Leiden, na Holanda, abriu enormes possibilidades de pesquisa experimental em baixa temperatura, porque o gás hélio é liquefeito a 4,2 K. A liquefação do hélio permitiu a Onnes e seus colaboradores

**ANTONIO JEFFERSON DA SILVA MACHADO** e **CARLOS ALBERTO MOREIRA DOS SANTOS** são professores do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (USP).

a exclusividade das pesquisas da resistividade elétrica de metais em temperaturas nunca antes alcançadas, exclusividade essa que perdurou por aproximadamente quinze anos.

Os primeiros materiais estudados por esse grupo foram ouro e platina. A resistividade elétrica observada nesses materiais não seguiu nenhuma tendência apontada pelas teorias da época, ao invés disso, a resistividade parecia alcançar um valor de saturação em muito baixa temperatura (resistividade residual). Esse valor residual da resistividade estava relacionado com a pureza do material analisado, o que levou o grupo de Onnes a trabalhar com metais que pudessem ser purificados com facilidade. Uma escolha óbvia foi o mercúrio, porque esse metal podia ser facilmente purificado por processo de destilação, uma vez que é líquido à temperatura ambiente. Esses estudos levaram Onnes e seu auxiliar G. Holst a observarem, em 1911, um comportamento completamente não usual para a resistividade elétrica. Eles observaram que o mercúrio apresentava uma queda abrupta da resistividade elétrica muito abaixo do limite de resolução da instrumentação usada por eles, abaixo da temperatura de 4,2 K. Essa temperatura foi chamada de temperatura crítica, acima da qual o material se comporta como um metal normal e abaixo da qual a resistência elétrica desaparece. A esse comportamento foi dado o nome de supracondutividade, mas esse nome caiu em desuso, sendo rebatizado de supercondutividade (CRC Handbook..., 2010).

Entre 1912 e 1913 foi descoberta a supercondutividade em outros metais como Sn ( $T_c = 3,8$  K) e Pb (com  $T_c$  variando entre 6 K e 7,2 K) (Kitell, 2005; Eichler & Wittig, 1968, p. 319). Nos anos de 1928 e 1930 três novos supercondutores elementares foram descobertos pelo grupo de Walter Meissner, que são Ta ( $T_c = 4,4$  K), Th ( $T_c = 1,4$  K) e Nb ( $T_c = 9,2$  K), sendo o último o elemento de maior temperatura crítica descoberto até hoje na forma natural (Chapnik, 1985, p. 370). Desde então, muitos outros elementos foram descobertos como elementos supercondutores. Hoje conhecemos cerca de trinta elementos

que exibem supercondutividade num intervalo de temperatura que pode variar de  $4 \times 10^{-4}$  K para o Li até 9,2 K para o Nb (Roberts, 1976, p. 581). Todos esses elementos são supercondutores naturais, ou seja, sem aplicação de pressão por um agente externo. Alguns elementos são supercondutores na forma de filmes finos, como, por exemplo, o bismuto, que é supercondutor com temperatura crítica próxima de 8 K, mas não exhibe supercondutividade na forma natural.

A aplicação de uma enorme pressão pode induzir supercondutividade em alguns elementos como, por exemplo, no enxofre, cuja temperatura crítica é de 17,3 K a 190 GPa (Struzhkin, Hemley, Mao & Timofeev, 1997, p. 382). Esses exemplos podem ser encontrados em livros e textos de supercondutividade ou de física do estado sólido, como em Roberts (1976). Os primeiros elementos supercondutores descobertos perdiam sua propriedade supercondutora quando submetidos a campos magnéticos aplicados relativamente fracos. Portanto, uma propriedade crítica para um supercondutor é o campo magnético chamado então de campo magnético crítico ( $H_c$ ). Outro parâmetro crítico é a chamada densidade de corrente crítica ( $J_c$ ), acima da qual o material exhibe uma mudança de estado, do estado supercondutor para o estado normal (resistivo). Os baixos valores de campo crítico e de corrente crítica para os elementos supercondutores inviabilizaram sua aplicação tecnológica, na fabricação, por exemplo, de bobinas supercondutoras. Entretanto, em 1929, um grupo liderado por Wander Haas descobriu que uma solução sólida entre Bi e ouro ( $\text{AuBi}_{0,04}$ ) tornava-se supercondutora com temperatura crítica de 1,9 K (Roberts, 1976). De certa forma, esse resultado foi surpreendente porque nem Au e nem Bi exibem supercondutividade como elementos puros. Podemos admitir que esse foi o primeiro composto supercondutor descoberto. No mesmo ano, o grupo de W. Meissner descobriu que um composto de fórmula CuS exhibe supercondutividade com temperatura crítica de 1,1 K (Savitskii et al., 1981). Isso foi outra surpresa, pois esse com-

posto é formado por S, que é um isolante, e por Cu, que é um excelente condutor. Mais tarde, esse mesmo grupo viria a descobrir supercondutividade em um grande número de nitretos e carbetos, em particular o NbC com  $T_c > 10$  K (Roberts, 1976). Em 1933, Meissner e Ochsenfeld demonstraram que os supercondutores são diamagnéticos perfeitos abaixo da temperatura crítica (Kitell, 2005). Esse efeito, hoje conhecido como efeito Meissner-Ochsenfeld, ocorre para campos magnéticos aplicados abaixo de  $H_c$ . Mais tarde observou-se que os compostos supercondutores exibiam dois campos críticos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ . Para campos aplicados abaixo de  $H_{c1}$  o material está no estado de diamagnetismo perfeito ou estado Meissner; acima de  $H_{c1}$  o material exibe coexistência entre estado supercondutor e estado normal. Esse estado é chamado de estado misto ou estado de vórtices ( $H_{c1} < H < H_{c2}$ ). Assim, os elementos que exibem um único campo crítico são chamados de supercondutores tipo I, e os compostos que exibem dois campos críticos são chamados de supercondutores do tipo II. Em 1953 Bern Matthias descobriu supercondutividade em soluções sólidas de NbN e NbC com máximo de temperatura crítica no valor surpreendente de 17,86 K (Phillips, 1989). No mesmo ano, o grupo de John Hulm descobriu o supercondutor de composição  $V_3Si$  com temperatura crítica de 17 K. No ano seguinte, nos laboratórios da Bell, foi descoberta a liga de composição  $Nb_3Sn$  com temperatura crítica de 18 K. Essas descobertas abriram a possibilidade de aplicação tecnológica e, em 1954, foi construído o primeiro magneto supercondutor com aplicações práticas que produziu campo magnético de 0,71 T. A partir daí muitos grupos de pesquisa deram atenção ao estudo de compostos binários e pseudobinários visando à descoberta de novos supercondutores.

Nas décadas de 1960 e 1970 muitas ligas foram descobertas nos sistemas Nb-Sn, Nb-Zr, Nb-Ga, Nb-Ti, Nb-Al e Nb-Ge (Phillips, 1989). Esse período também foi marcado pelo avanço no desenvolvimento de novas teorias e pela utilização de dispo-

sitivos supercondutores em aplicações tecnológicas. Podemos destacar o ano de 1973, que foi marcado pela descoberta da maior temperatura crítica (23,2 K) para a liga de  $Nb_3Ge$  (Phillips, 1989). Essa alta temperatura crítica reinou soberana até o ano de 1986, quando Alex Muller e Georg Bednorz, nos laboratórios da IBM, em Rueschlikon, na Suíça, reportaram a surpreendente temperatura crítica de transição supercondutora de ~35 K, em um material não menos surpreendente, que é uma cerâmica anisotrópica de estrutura perovskita contendo lantânio, bário, cobre e oxigênio (Bednorz & Müller, 1986, p. 189). Essa descoberta deu origem ao que podemos chamar de era da supercondutividade de alta temperatura crítica ou era dos supercondutores modernos. O impacto dessa descoberta foi tão grande que, no ano seguinte, Bednorz e Müller receberam o prêmio Nobel de física. Podemos dizer que o impacto na área de supercondutividade foi comparável à descoberta do transistor, que revolucionou a indústria da microeletrônica.

Em 1987, outros grupos de pesquisa, em particular, o grupo do professor Paul Chu, da Universidade de Houston, e Maw-Kuen Wu, da Universidade do Alabama, fizeram substituições químicas usando átomos de menores raios iônicos tentando produzir uma “pressão” química no sítio ocupado pelo lantânio. Trocando La por Y obtiveram a cerâmica supercondutora de estequiometria  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  (YBaCuO), que atingiu a temperatura crítica de 92 K (Wu et al., 1987, p. 908). A Figura 1 mostra o comportamento da resistividade elétrica de uma amostra desse material em função da temperatura. Similarmente ao que ocorre com o mercúrio, a resistividade elétrica se comporta como a de um metal e sofre uma transição abrupta para o estado supercondutor abaixo de 90 K.

Assim, no intervalo de apenas um ano, a temperatura crítica supercondutora “saltou” de 23,2 K no  $Nb_3Ge$  para 92 K na cerâmica de YBaCuO, portanto, bem acima da temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K). Em 1988, um novo recorde da  $T_c$  foi obtido por Allen Hermann e Z. Z. Sheng, da

Universidade do Arkansas, com um composto também anisotrópico no sistema Tl-Ca-Ba-Cu-O, com temperatura crítica de 120 K (Phillips, 1989). Em 1993, seguindo a mesma lógica de substituição química, foram sintetizados os primeiros membros da família Hg-Ba-Ca-Cu-O, que à pressão ambiente apresentaram temperaturas críticas de até 135 K (Schilling, Cantoni & Oh, 1993, p. 56). Esses materiais, quando submetidos a pressões hidrostáticas, atingem temperatura crítica de 160 K (Schilling, Cantoni & Oh, 1993, p. 56), a mais alta temperatura crítica supercondutora confirmada até o momento. Essa descoberta é curiosa porque, depois de oito décadas da descoberta da supercondutividade no Hg metálico, esse elemento volta para o cenário da supercondutividade combinado com outros elementos químicos na forma de óxidos.

Analisando a ordem cronológica das descobertas, podemos dizer que, no período compreendido entre 1930 e 1986, os materiais supercondutores foram dominados por ligas à base de Nb e, a partir de 1986, pelos materiais anisotrópicos à base de óxido de cobre ou também chamados de cupratos supercondutores.

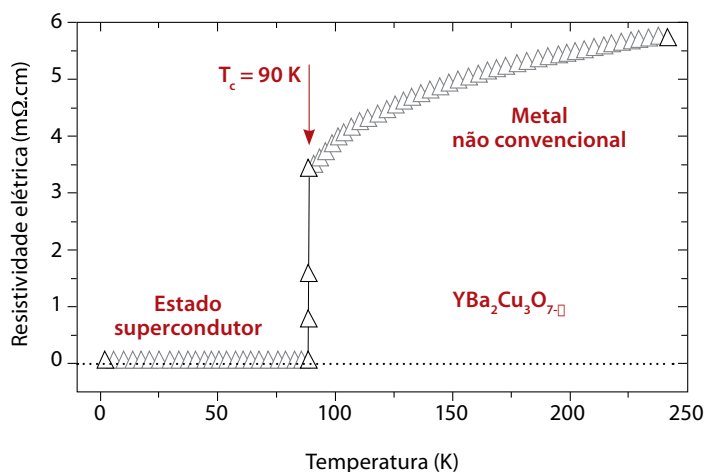
Outro material que merece destaque, por ter surpreendido a comunidade científica, é o  $MgB_2$ . Foi reportado, em 2001, pelo grupo japonês do professor J. Akimitsu, que  $MgB_2$  torna-se supercondutor com temperatura crítica de 39 K (Nagamatsu et al., 2001, p. 63). Esse supercondutor foi apelidado na época como o “gênio escondido no pote”, pois ele já havia sido sintetizado muitas décadas antes, mas nunca medido em baixas temperaturas. Importante notar ainda que esse material possui estrutura cristalina hexagonal e, portanto, é um material anisotrópico bidimensional.

Recentemente foi reportado supercondutividade em materiais à base de FeAs, chamados de pnicítídeos supercondutores, com temperatura crítica que chega a 50 K. Esse resultado, embora com  $T_c$  menor que a maioria dos cupratos, é muito importante, pois mostra a existência de supercondutividade em um material relativamente rico em Fe, que sempre foi considerado um elemento antagônico para materiais supercondutores devido ao forte ordenamento magnético (ferromagnetismo) com temperatura de Curie de 1.043 K.

Concomitantemente com as descobertas acima, outros materiais anisotrópicos inte-

**FIGURA 1**

Comportamento elétrico típico para um supercondutor de alta temperatura crítica



Fonte: figura original gentilmente cedida por A. D. Bortolozo

**TABELA 1**

Evolução cronológica dos supercondutores modernos

Material	T <sub>c</sub> (K)	Ano
Ba <sub>x</sub> La <sub>5-x</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>y</sub>	30-35	1986
(Ba <sub>0,1</sub> La <sub>0,9</sub> )CuO <sub>4-□</sub> (1 GPa)	52	1986
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-□</sub>	92	1987
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	110	1988
Tl <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	125	1988
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8-□</sub>	133	1993
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8-□</sub> (30 GPa)	164	1994
K <sub>x</sub> C <sub>60</sub>	18	1991
Rb <sub>x</sub> C <sub>60</sub>	28	1991
RbCs <sub>2</sub> C <sub>60</sub>	33	1991
MgB <sub>2</sub>	39	2001
CS <sub>2</sub>	~35	2003
CB <sub>x</sub> (na forma diamante)	~4,0	2004
LaFeAsO	26	2008
Gd <sub>0,8</sub> Th <sub>0,2</sub> FeAsO	~56	2008
SmFeAsO <sub>0,85</sub> (síntese sob pressão)	~55	2008
Ba <sub>0,6</sub> K <sub>0,4</sub> Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	38	2008
K <sub>0,8</sub> Fe <sub>1,6</sub> Se <sub>2</sub>	32	2010

ressantes foram descobertos. Dentre os muitos materiais, podemos destacar os fulerenos que, quando combinados com metais alcalinos como potássio, céσιο ou rubídio, podem apresentar temperatura crítica da ordem de 38 K (Ganin et al., 2008, p. 367) e são considerados uma classe de supercondutores moleculares ou orgânicos. Supercondutividade não convencional também foi reportada em materiais à base de carbono, tais como grafite intercalado, composto grafite-enxofre e, não menos surpreendente, diamante dopado com boro (Weller et al., 2005, p. 39; Silva, Torres & Kopelevich, 2001; Ekimov et al., 2004, p. 542). O diamante é reconhecido como um isolante genuíno com *gap* na estrutura de bandas muito elevado que, quando dopado com boro, pode exibir transição

supercondutora com temperatura crítica relativamente alta para essa classe de material (T<sub>c</sub> = 4,0 K). Outros compostos não menos importantes são os carbetos contendo boro, que são anisotrópicos e apresentam coexistência de supercondutividade e magnetismo (Cava et al., 1994, p. 252).

A Tabela 1 lista uma evolução cronológica da temperatura crítica para alguns materiais supercondutores modernos. Para uma revisão mais aprofundada, ver Phillips (1989), que apresenta a maioria dos supercondutores descobertos com razoável atualização.

A similaridade entre os novos supercondutores picnítídeos e os calcogênios com os supercondutores à base de óxido de cobre é evidente. Além do mais, a existência de supercondutividade e sua proximidade com ordenamento antiferromagnético, bem como a existência de instabilidades estruturais são características básicas dos supercondutores modernos. Pode-se dizer ainda que a quase totalidade dos supercondutores descobertos após o aparecimento dos supercondutores cerâmicos apresenta anisotropias estruturais e nas propriedades físicas. Algumas dessas características serão abordadas a seguir.

## CARACTERÍSTICAS BÁSICAS DOS SUPERCONDUTORES MODERNOS

Embora o fenômeno da supercondutividade em metais comuns esteja relacionado principalmente aos portadores de cargas nesses sólidos, o efeito não é completamente independente da rede cristalina nesses materiais. A rede cristalina se forma pela minimização da energia química da ordem de 1 eV ou mais, enquanto a instabilidade eletrônica, que fornece a transição para o estado supercondutor, envolve energias muito menores que a energia que mantém os íons presos à rede do metal (da ordem de 1 meV). Essa diferença fica evidente nos resultados experimentais dos coeficientes de expansão térmica e de compressão do sólido que estão diretamente relacionados com as ligações

químicas e não são fortemente afetados na transição do estado normal para o supercondutor. Da mesma forma, a influência da pressão externa sobre a temperatura crítica de transição supercondutora é, geralmente, também muito pequena, com valores típicos de  $\frac{\partial T_c}{\partial P}$  da ordem de  $10^{-2}$  K/kbar para supercondutores metálicos. Isso ocorre devido ao fato de que o gás de Fermi degenerado está intrinsecamente submetido a uma pressão muito elevada e, portanto, não muda muito com a aplicação de pressão externa.

Por outro lado, de uma forma geral, os supercondutores modernos mostram várias instabilidades eletrônicas, tais como ondas de densidade de carga (*charge density wave* – CDW) e densidade de onda de spin (*spin density wave* – SDW). Essas instabilidades são favorecidas pelas simetrias espaciais da rede cristalina. Se os arranjos atômicos exibem a tendência de diminuir as características dimensionais da estrutura cristalina, tais como o empilhamento de fraca interação entre planos ou formação de canais de átomos, então efeitos de anisotropia tornam-se evidentes. Essas instabilidades resultam obviamente da ligação química entre os átomos de um determinado composto, e, nesses casos, a instabilidade é ditada tanto pela química especial das ligações em um determinado material quanto pela física eletrônica e da rede cristalina. De fato, nos modernos materiais supercondutores, foi identificado que os aspectos da química do estado sólido são de suma importância para as instabilidades mencionadas. Nesse tipo de materiais os valores típicos de  $\frac{\partial T_c}{\partial P}$  são muito maiores que nos supercondutores convencionais, além de, em muitos casos, exibirem a possibilidade de aumentar a  $T_c$ . Mais de 24.000 compostos inorgânicos são conhecidos, dos quais aproximadamente 16.000 são compostos binários ou pseudobinários. Cerca de 8.000 são compostos ternários ou pseudoternários. Entretanto, é surpreendente constatar o quão rara é a supercondutividade nessas ligas. Assim, a supercondutividade está em todo lugar, mas pode ser considerada um fenômeno raro dentre as ligas conhecidas.

A teoria BCS foi bem-sucedida em explicar microscopicamente como a supercondutividade aparece em supercondutores convencionais. A base fundamental dessa teoria é que a formação de um par de Cooper, ou acoplamento entre dois elétrons, é sempre mediada pelos fônons, que são o *quantum* de vibração da rede cristalina (Bardeen, Cooper & Schrieffer, 1957, p. 1.175). Assim, sob o olhar da teoria BCS, maximizar a temperatura crítica significa criar uma grande instabilidade da rede traduzida pelos fônons. Essas instabilidades podem ser observadas em supercondutores de estrutura cristalina cúbica de estequiometria  $A_3B$ , chamados de compostos  $A15$ . Esses materiais foram os binários de maior temperatura crítica até a descoberta dos cupratos supercondutores, como discutido anteriormente. Nesses materiais, em especial nos compostos  $Nb_3Sn$  e  $V_3Si$  com temperaturas críticas de 18 e 17,1 K respectivamente, uma transformação martensítica ocorre numa temperatura então chamada de  $T_m$ , que é muito próxima do máximo da  $T_c$  observado nesses materiais. Em um diagrama de fases de temperatura *versus* pressão, o ponto terminal de uma fase coincide com a temperatura da outra. Em outras palavras, a temperatura crítica de transição supercondutora está sempre se aproximando da  $T_m$ . Isso significa que a maximização da temperatura crítica está relacionada com o aumento da distorção da rede cristalina traduzida pela transformação martensítica (Fisk, Ott & Thompson, 2009, p. 2.111). Um resultado recente, reportado por nosso grupo em colaboração com outros grupos, tem levantado a questão da importância de distorções estruturais para o aparecimento de supercondutividade até mesmo em elementos como Nb, Ta e V, considerados isotrópicos (Bollinger et al., 2011).

O mesmo tipo de comportamento pode ser observado para os supercondutores chamados de férmions pesados (*heavy fermions*). Nesse tipo de material, um ordenamento antiferromagnético compete com a transição supercondutora. Nesse caso, todos os supercondutores são encontrados nas

vizinhanças de um ponto crítico quântico, onde o ordenamento antiferromagnético é levado para o zero Kelvin (0 K) (Fisk, Ott & Thompson, 2009, p. 2.111).

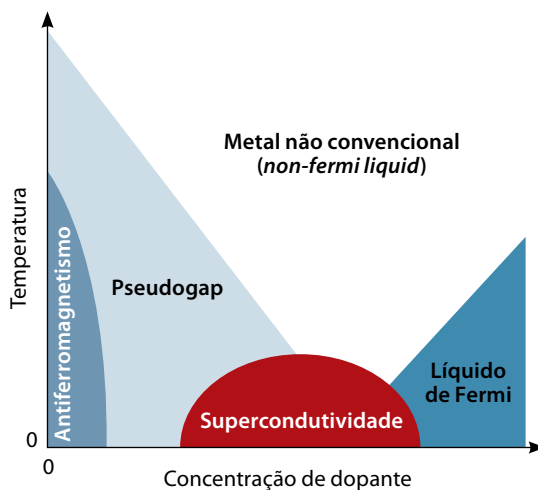
Não diferente é o caso dos cupratos de alta temperatura crítica, uma vez que suas propriedades supercondutoras são frequentemente discutidas à luz do diagrama de fases mostrado na Figura 2.

Na Figura 2, uma linha do chamado *pseudogap* intercepta a linha de máximo de  $T_c$  no domo mostrado na dependência da temperatura crítica com o nível de dopagem do material. Existe uma discussão se a linha de *pseudogap* representa de fato uma transição de fase verdadeira. Experimentos de rotação polar de Kerr (Fisk, Ott & Thompson, 2009, p. 2.111) sugerem que essa linha deve marcar, de fato, uma transição de fase. Novamente, as semelhanças com as outras instabilidades aqui discutidas são evidentes, nesse caso, com a temperatura do *pseudogap* interceptando o máximo da  $T_c$  contra um parâmetro de controle, que, nesse caso, é o nível de dopagem. Podemos também trazer essa discussão para os mais recentes supercondutores à base de Fe reportados, os chamados

picnítídeos. Nesse conjunto de materiais são observadas duas temperaturas de transição no diagrama de fases, uma estrutural e outra de SDW. Essas temperaturas parecem ocorrer uma próxima da outra, algumas vezes coincidindo e outras vezes não. A pressão suprime uma das transições, e a supercondutividade não parece coexistir com a transição SDW. Entretanto, os dados ainda não são suficientes para dizer se a temperatura crítica de transição supercondutora será maximizada no intercepto da transição SDW, mas os resultados parecem sugerir que isso possa ocorrer. Da mesma forma, nos supercondutores orgânicos, o comportamento é semelhante ao que ocorre nos cupratos de alta temperatura crítica, especialmente nos fulerenos. A semelhança entre esses diagramas é que maximizar a temperatura supercondutora seria suprimir a fase secundária que compete com o fenômeno da supercondutividade, seja CDW, SDW,  $T_m$  ou qualquer outra instabilidade competitiva. Esses experimentos sugerem que a supercondutividade está competindo na superfície de Fermi com outra fase. Talvez o fundamental para a supercondutividade seja a instabilidade gerada

**FIGURA 2**

Diagrama de fases genérico dos cupratos de alta temperatura crítica



Fonte: figura adaptada de Fisk, Ott & Thompson (2009)

na superfície de Fermi pela segunda fase que intercepta o máximo de  $T_c$  no supercondutor. Na verdade, esse emparelhamento de fases é uma reminiscência de dualidades que ocorrem em outros fenômenos da matéria condensada, como, por exemplo: localizado/não localizado, magnético/não magnético, orbital ligante/antiligante, etc.

Outra maneira de pensar sobre a dicotomia é em termos do espaço real *versus* a condensação no espaço dos momentos similar ao ponto de vista físico e químico de ligação *versus* banda de energia. Cohen e Anderson (1972, p. 17) observaram que o limite de grande acoplamento elétron-fônon é muito semelhante ao comportamento apontado por uma ligação covalente. O ponto principal é considerar a possibilidade de que algum tipo de localização possa limitar a temperatura crítica do supercondutor.

Diante do exposto, podemos assumir que anisotropias e instabilidades na estrutura cristalina são relevantes para a existência de supercondutividade nos supercondutores modernos. Isso explica por que a síntese e dopagem de materiais não cúbicos, as transições de fase estruturais e os efeitos de intergranularidade têm sido vastamente estudados por cientistas de materiais interessados em supercondutividade nos últimos trinta anos. Não menos importante tem sido o desenvolvimento das técnicas que estudam as propriedades físicas dependentes da direção por físicos do estado sólido. Algumas das técnicas envolvem a expansão térmica e a difratometria de altíssimas resoluções (Santos et al., 2007; Luz et al., 2011), medidas de fotoemissão (Wang et al., 2006) e cálculos de estrutura de bandas (Popović & Satpathy, 2006), revelando informações importantes sobre questões de cadeias de ligação e planos condutores (Santos et al., 2007; Luz et al., 2011; Alves et al., 2010), métodos de medição de resistividade elétrica em diferentes direções (Santos et al., 2011), permitindo correlação com as propriedades anteriores.

Diante disso, parece claro que os efeitos de anisotropia, baixa dimensionalidade, instabilidade e transições de fase estrutural são

a base para a descoberta de novos materiais supercondutores, bem como devem ser considerados em qualquer teoria fenomenológica que pretenda entender os mecanismos não convencionais de formação de pares de Cooper em temperaturas superiores às previstas pela teoria BCS.

Por fim, vale a pena mencionar que essas discussões têm norteado o trabalho de alguns pesquisadores do grupo de Lorena. Vale a pena citar que, além da medição de diversas propriedades físicas direcionais realizadas em diferentes materiais condutores e supercondutores anisotrópicos (Bollinger et al., 2011; Santos et al., 2007; Luz et al., 2011; Alves et al., 2010; Santos et al., 2011), foram descobertos diversos novos supercondutores anisotrópicos por nosso grupo durante os últimos anos (Alves et al., 2010; Bortolozzo et al., 2006, p. 56; Bortolozzo et al., 2007, p. 419; Bortolozzo et al., 2009, p. 256; Bortolozzo et al., 2010, p. 29; Bortolozzo 2009; Machado, Grant & Fisk, 2011; Machado et al., 2011; Machado & Bortolozzo, 2011).

## CONCLUSÕES

Este texto reporta as propriedades físicas comuns aos materiais supercondutores modernos. Dentre os principais efeitos destacam-se as instabilidades estruturais, a anisotropia e efeitos de coexistência de magnetismo e supercondutividade. A discussão mostra que a anisotropia estrutural, elétrica e magnética está presente em praticamente todos os supercondutores descobertos a partir de 1986. Diante disso, tanto a pesquisa pela procura de novos supercondutores quanto o desenvolvimento de teorias para explicar o emparelhamento não convencional de elétrons devem levar em conta aspectos ligados às instabilidades estruturais, coexistência de fases eletrônicas e/ou magnéticas com o aparecimento da supercondutividade e anisotropia estrutural. Esses aspectos gerais têm norteado o trabalho de nosso grupo, o que tem propiciado a descoberta de inúmeras fases supercondutoras anisotrópicas e o entendimento de diversas propriedades físicas desses materiais.



## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Ausdinir D. Bortolozo e Leandro M. S. Alves, pela contribuição com o estudo de novas fases supercondutoras anisotrópicas, e ao prof. Nei Fernandes de Oliveira Júnior, por suas valiosas sugestões.

Também somos gratos a John J. Neumeier (MSU, Bozeman-MT) e Zachary Fisk (UCI, Irvine-CA) por seus projetos de colaboração internacional com nosso grupo através dos acordos CNPq/NSF e a NSF/AFOSR MURI.

A Fapesp merece agradecimento pelos diversos projetos de pesquisa finan-

ciados nos últimos anos (2009/14524-6, 2009/54001-2, 2010/11770-3 e 2010/06637-2), em particular pelo financiamento da Escola Avançada de Condutores e Supercondutores Anisotrópicos (2010/51566-6 e 2011/08094-9) realizada por nosso grupo em agosto de 2011 e que contou com a participação de diversos pesquisadores renomados do Brasil e do mundo.

Também agradecemos ao CNPq, pelo financiamento de projetos ligados ao tema (490182/2009-7 e 201455/2008-0) e por suas bolsas de produtividades dos autores (303813/2008-3 e 309084/2010-5).

## BIBLIOGRAFIA

- ALVES, L. M. S.; DAMASCENO, V. I.; SANTOS, C. A. M. dos; BORTOLOZO, A. D.; SUZUKI, P. A.; IZARIO FILHO, H. J.; MACHADO, A. J. S.; FISK, Z. *Phys. Rev. B* 81, 174532, 2010.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. *Phys. Rev.* 108, 1175, 1957.
- BEDNORZ, J. G.; MULLER, K. A. *Z. Phys. B* 64, 189, 1986.
- BOLLINGER, R. K.; WHITE, B. D.; NEUMEIER, J. J.; SANDIM, H. R. Z.; SUZUKI, Y.; SANTOS, C. A. M. dos; AVCI, R.; MIGLIORI, A.; BETTS, J. B. *Phys. Rev. Letters* 107, 075503, 2011.
- BORTOLOZO, A. D. *Superconductivity in the Lamellar Carbide of the  $M_2AX$  Family*. 2009, Brazil. PhD Thesis in Materials Engineering. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena, Lorena, São Paulo.
- BORTOLOZO, A. D.; SANTANNA, O. H.; LUZ, M. S. da; SANTOS, C. A. M. dos; MACHADO, A. J. S.; PEREIRA, A. S.; TRENTIN, K. S. *Solid State Comm.* 139, 57, 2006.
- BORTOLOZO, A. D.; SANTANNA, O. H.; SANTOS, C. A. M. dos; MACHADO, A. J. S. *Solid State Comm.* 144, 419, 2007.
- BORTOLOZO, A. D.; FISK, Z.; SANTANNA, O. H.; SANTOS, C. A. M. dos; MACHADO, A. J. S. *Physica C* 469, 256, 2009.
- BORTOLOZO, A. D.; SERRANO, G.; SERQUIS, A.; RODRIGUES, D.; SANTOS, C. A. M. dos; FISK, Z.; MACHADO, A. J. S. *Solid State Comm.*, 150, 29, 2010.
- CAVA, R. J.; TAKAGI, H.; ZANDBERGEN, H. W.; KRAJEWSKI, J. J.; PECK JR., W. F.; SIEGRIST, T.; BATLOGG, B.; VAN DOVER, R. B.; FELDER, R. J.; MIZUHASHI, K.; LEE, J. O.; EISAKI, H.; UCHIDA, S. *Nature*. London, 367, 252, 1994.
- CHAPNIK, I. M. *Journal of Materials Science Letters*, 4, 370, 1985.
- COHEN, M. L.; ANDERSON, P. W. "Superconductivity in d- and f-band Metals", in D. H. Douglass (ed.), *American Institute of Physics*. New York, 1972, p. 17.
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 91<sup>st</sup> ed., 2010.
- DRUDE, P. *Annalen der Physik* 1, 566, 1900.
- EICHLER, A.; WITTIG J. Z. *Angew Phys.*, 25, 319, 1968.
- EKIMOV, E. A.; SIDOROV, V. A.; BAUER, E. D.; MEL'NIK, N. N.; CURRO, N. J.; THOMPSON, J. D.;

- STISHOV, S. M. *Nature*, 428, 542, 2004.
- FISK, Z.; OTT, H. R.; THOMPSON, J. D. *Philosophical Magazine* 89, 2111, 2009.
- GANIN, A. Y. et al. *Nature Mater.*, 7, 367, 2008.
- KITTELL, Charles. *Introduction to Solid State Physics*, 8<sup>th</sup> ed. JohnWiley and Sons, 2005.
- LORENTZ, H. A. *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* 7, 438, 1904.
- LUZ, M. S. da; NEUMEIER, J. J.; SANTOS, C. A. M. dos; WHITE, B. D.; IZARIO FILHO, H. J.; LEÃO, J. B.; HUANG, Q. *Phys. Rev. B* 84, 014108, 2011.
- MACHADO, A. J. S.; BORTOLOZO, A. D. "Superconductivity in the  $M_2AX$  Nanolaminates Compounds" in *MAX Phases: Microstructure, Properties and Applications*. New York, Nova Science In: Editors: It-Meng (Jim) Low (Curtin University of Technology, Australia), Yanchun Zhou. (Org.). Publishers, Inc, 2011.
- MACHADO, A. J. S.; COSTA, A. M. S.; NUNES, C. A.; SANTOS, C. A. M. dos; GRANT, T.; FISK, Z. *Solid State Comm.* 151, 1455, 2011.
- MACHADO, A. J. S.; GRANT, T.; FISK, Z. *Sup. Science Tech.* 24, 095007, 2011.
- NAGAMATSU, J.; NAKAGAWA, N., MURAKAMA, Y. Z.; AKIMITSU, J. *Nature*, 410, 63, 2001.
- PHILLIPS, J. C. *Physics of High- $T_c$  Superconductors*. Academic Press, Inc. San Diego, 1989.
- POPOVIĆ, Z. S.; SATPATHY, S. *Phys. Rev. B* 74, 045117, 2006.
- RIECKE, E. *Annalen der Physik* 2, 835, 1900.
- ROBERTS, B. W. *J. Phys. Chem.*, 5, 581, 1976.
- SANTOS, C. A. M. dos; WHITE, B. D.; YU, Yi-Kuo; NEUMEIER, J. J.; SOUZA, J. A. *Phys. Rev. Letters* 98, 266405, 2007.
- SANTOS, C. A. M. dos; CAMPOS, A. de; LUZ, M. S. da; WHITE, B. D.; NEUMEIER, J. J.; LIMA, B. S. de; SHIGUE, C. Y. *J. Appl. Phys.* **110**, 083703, 2011.
- SAVITSKII, E. M.; Baron, V. V.; EFIMOV, Yu. V.; BYCHKOVA, M. I.; Myzenkova, L. F. *Superconducting Materials*. Plenum Press, 107, 1981.
- SCHILLING, A.; CANTONI, M.; GUO, K. J. D.; OH, H. R. *Nature*, 363, 56, 1993.
- SILVA, R. R. da; TORRES, J. H. S.; KOPELEVICH, Y. *Phys. Rev. Lett.* 87, 147001, 2001.
- STRUZHKIN, V. V.; HEMLEY, R. J.; MAO, H.-K.; TIMOFEEV, Y. A. *Nature*, 390, 382, 1997.
- WANG, F.; ALVAREZ, J. V.; MO, S.-K.; ALLEN, J. W.; GWEON, G.-H.; HE, J.; JIN, R.; MANDRUS, D.; HÖCHST; H. *Phys. Rev. Lett.* 96, 196403, 2006.
- WELLER, T. E. et al. *Nature Physics* 1, 39, 2005.
- WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C. W. *Phys. Rev. Lett.*, 58, 908, 1987.