

3 Fundamentação Teórica

3.1 Supercondutividade

Supercondutividade é o fenômeno apresentado por alguns materiais, os quais quando resfriados às temperaturas abaixo da temperatura crítica (T_c) conduzem corrente elétrica sem apresentar resistências ou perdas, ou seja, resistência nula. T_c é a temperatura mais alta em que a supercondutividade ocorre em um material, abaixo desta temperatura a resistividade do material é igual a zero. Foi descoberta em 1911 pelo físico Heike Kammerlingh Onnes, enquanto pesquisava as propriedades de diversos metais em baixa temperatura (temperatura do Hélio líquido, próxima do zero absoluto), na qual a energia do material torna-se a menor possível [Onnes11].

A descoberta da supercondutividade aconteceu quando Onnes media a resistência de fios de mercúrio de alta pureza. Ao baixar a temperatura constantemente, observou que a resistência do mercúrio caía inesperadamente a zero ao atingir 4,2 K (Fig. 3.1). De acordo com Onnes, “O mercúrio havia passado a um novo estado, que por causa das suas extraordinárias propriedades elétricas poderia ser chamado de estado supercondutor” [Onnes11]. Onnes então chamou esse estado recém-descoberto de Supercondutividade.

3.1.1 Efeito Meissner

Meissner e o Ochsenfeld, em 1933, descobriram outra importante propriedade dos materiais no estado supercondutor: o diamagnetismo perfeito. Eles mostraram que um campo magnético externo aplicado em um material no estado supercondutor é expelido de seu interior, vindo a ser chamado de Efeito Meissner (Fig. 3.2) [Meissner33].

Existem três parâmetros muito importantes para descrever o fenômeno: indução magnética ou densidade do fluxo magnético B , intensidade do campo magnético H , e magnetização M . Eles são relacionados por:

$$B = \mu_0(M + H) \quad (3-1)$$

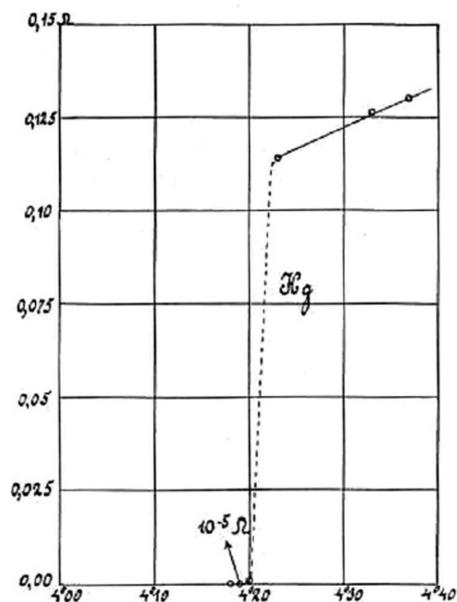


Figura 3.1: Resistência em Ohms de um espécime de mercúrio em função da temperatura absoluta. Este gráfico marcou a descoberta da supercondutividade [Onnes11].

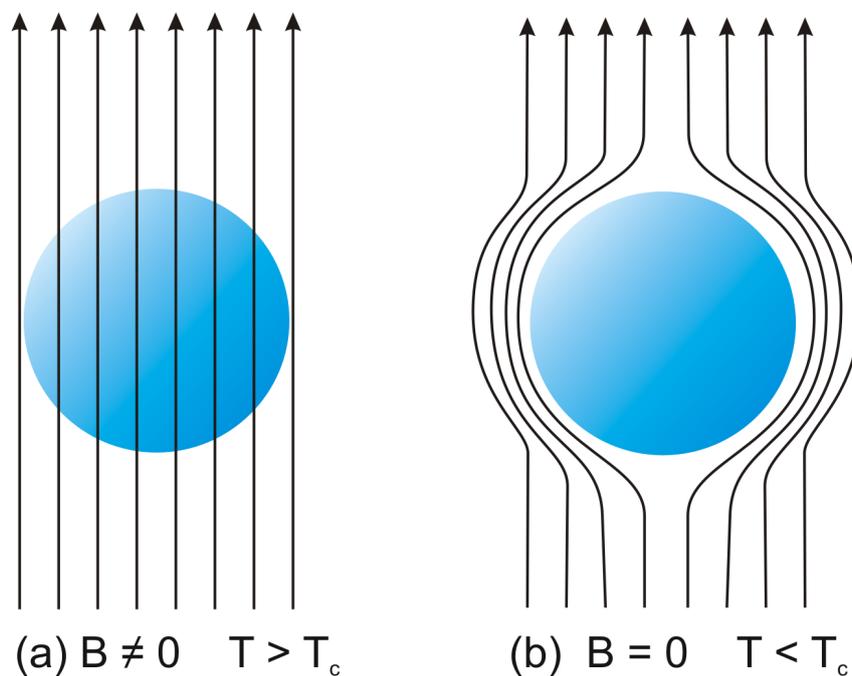


Figura 3.2: (a) O material em seu estado normal, submetido a aplicação de um campo magnético externo, onde as linhas de campo magnético penetrando em seu corpo; (b) O material em seu estado supercondutor, o campo magnético não penetra em seu corpo.

onde μ_0 é permeabilidade magnética de vácuo.

$$\text{Quando } B = 0 \Rightarrow M + H = 0 \Rightarrow M = -H.$$

Esta condição de campo magnético nulo dentro do supercondutor é distinta do diamagnetismo perfeito, o qual surgiria da sua resistência elétrica igual a zero. Resistência zero significa que ao tentar magnetizar um supercondutor, um circuito de corrente é gerado para cancelar exatamente o campo imposto (lei de Lenz). Mas se o material já tivesse um campo magnético estacionário quando foi resfriado através a transição supercondutora, é esperado que o campo magnético permanece. Não havendo alteração no campo magnético aplicado, não haveria tensão gerada (lei de Faraday) para conduzir correntes, mesmo em um condutor perfeito. Portanto, a exclusão ativa do campo magnético deve ser considerada como um efeito distinto a partir de apenas resistência zero. Um misto estado efeito Meissner ocorre com os materiais do supercondutor tipo II.

Uma das explicações teóricas para o efeito Meissner origina-se da equação de London, assim chamada devido aos irmãos Heiz e Fritz London, que demonstraram que o campo magnético decai exponencialmente dentro do supercondutor sobre uma distância de 20 - 40 nm. É descrito em termos de um parâmetro chamado a profundidade de penetração de London que também demonstraram que a energia eletromagnética livre em um supercondutor pode ser minimizada pela Eq. 3-2, chamada equação de London:

$$\nabla^2 H = \lambda^2 H \quad (3-2)$$

onde ∇^2 é Laplaciano, H é o campo magnético, e λ é a profundidade de penetração de London. Este parâmetro fornece a distância em que o campo magnético penetra no material supercondutor, que depende de cada material, e é dado pela Eq. 3-3:

$$\lambda = \left(\frac{m}{\mu_0 n_s e \mu^2} \right)^{1/2} \quad (3-3)$$

onde: m é a massa efetiva do elétron, μ_0 é a permeabilidade do vácuo, n_s é a densidade de elétrons supercondutores e “ e ” é a carga do elétron.

A profundidade de penetração define a espessura da camada superficial em que o campo magnético se anula ao penetrar na amostra de supercondutor.

3.1.2

Os Pares do Cooper e Teoria BCS

Em metais, a resistência elétrica surge porque os elétrons que se propagam através do sólido são espalhados devido a desvios da simetria translacional perfeito. Estes espalhamentos são produzidos ou pelas impurezas (dando ori-

gem a uma contribuição da temperatura independente para a resistência) ou pelos fônons - vibrações da rede - em um sólido.

Em um supercondutor abaixo da sua temperatura de transição T_c não existe resistência porque estes mecanismos de espalhamento são incapazes de impedir o movimento dos portadores de corrente. A corrente é realizada em todas as classes conhecidas de supercondutor por pares de elétrons que são conhecidos como pares de Cooper. O mecanismo pelo qual dois elétrons, ambos com carga negativa, estão unidos ainda é controverso em “modernos” sistemas de supercondutores, tais como os óxidos de cobre ou metal alcalino fulleride, mas bem compreendidos nos supercondutores convencionais, tais como alumínio, em termos da complexa matematicamente teoria de BCS (Bardeen Cooper Schrieffer) [Bardeen57A].

O ponto essencial é que, abaixo de T_c , faz a abertura entre a energia dos elétrons dos pares e dos elétrons nos estado “normal” no nível de Fermi, separando os estados de pares e do estado “normal” [Cooper56]. O tamanho de um par de Cooper é dado pelo comprimento de coerência (ξ), que é uma medida característica de cada supercondutor que estabelece a distância em que a densidade de portadores de carga poderia variar dentro do material. O comprimento de coerência é tipicamente 100 nm.

Os elétrons com a distância maior do que o ξ não podem formar pares de Cooper. ξ determina o diâmetro de vórtices em um supercondutor tipo II e isso será discutido na próxima seção. O spin de dois elétrons que formam pares de Cooper tem de ser antiparalelos, o que significa que o spin de um elétron apresenta-se para “cima” (spin up), e que o outro se apresenta para “baixo” (spin down). Se o spin de um elétron gira de cima para baixo ou vice-versa, o par de Cooper quebra. É por isso que impurezas magnéticas em um supercondutor acabam com a supercondutividade.

O spin dos pares é zero e então eles podem ocupar mesmos estados quando a temperatura é menor do que a T_c . A função de onda dos pares é igual para os pares nos mesmos estados e não é possível para espalhar todos os pares no mesmo momento. Portanto, os pares carregam a corrente livre.

A teoria BCS se aplica diretamente aos supercondutores em que os elétrons estão unidos por sua interação com as vibrações da rede subjacente: um elétron do par polariza a rede por atrair os núcleos em direção a ele, deixando uma região de excesso de carga positiva (um poço de potencial) em que um segundo elétron é atraído - portanto, núcleo carregado positivamente intercede uma atração entre os elétrons carregados negativamente. Apenas elétrons na frequência vibracional da E_f podem ser emparelhados por esta interação, e assim somente uma pequena fração dos elétrons se tornam superconduto-

res [Buhro03, Bardeen57B]. Resta saber que porque um par de Cooper pode mover-se desimpedido através de um material que está no estado supercondutor, que é o assunto da seção seguinte.

3.1.3

Teoria de Ginzburg-Landau e Dois Tipos de Supercondutor

A teoria de Ginzburg-Landau é uma teoria matemática utilizada para explicar a supercondutividade. Ele não pretende explicar os mecanismos microscópicos que dão origem à supercondutividade. Em vez disso, examinam-se as propriedades macroscópicas de um supercondutor com o auxílio de argumentos termodinâmicos gerais. Muitas vezes esta teoria é chamada de fenomenológica, por descrever alguns dos fenômenos da supercondutividade sem explicar o mecanismo microscópico [Rosenstein10, Ginzburg50]. O mais importante desta teoria é que prediz a existência de dois comprimentos característicos em um supercondutor, o comprimento de coerência e o de penetração.

O comprimento de coerência ξ é dado pela equação:

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m|\alpha|}} \quad (3-4)$$

onde α é um parâmetro fenomenológico, m é a massa efetiva. O comprimento de coerência descreve o tamanho das flutuações termodinâmicas na fase supercondutora.

O comprimento de penetração λ é dado pela equação:

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{4\mu_0 e^2 \Psi_0^2}} \quad (3-5)$$

onde Ψ_0 é o valor de equilíbrio do parâmetro de ordem na ausência de um campo eletromagnético.

O comprimento de penetração descreve a profundidade a que um campo magnético externo pode penetrar no supercondutor. A razão entre os dois comprimentos define a constante $\kappa = \lambda/\xi$, conhecida como o parâmetro de Ginzburg-Landau. Os diferentes valores para a razão dos comprimentos característicos resultam em dois tipos de comportamento para os supercondutores. Os supercondutores do tipo I, correspondendo aos materiais que possuem $0 < \kappa < 1/\sqrt{2}$, e os do tipo II, que possuem $\kappa > 1/\sqrt{2}$. Para os supercondutores do tipo II, a transformação de fase do estado normal é de segunda ordem, enquanto para os supercondutores do tipo I é de primeira ordem, segundo a derivação da teoria dupla de Ginzburg-Landau para os supercondutores [Buckel04, Poole07].

Os supercondutores do tipo I são caracterizados pelo efeito Meissner total. Isto significa que o supercondutor completamente repele um campo

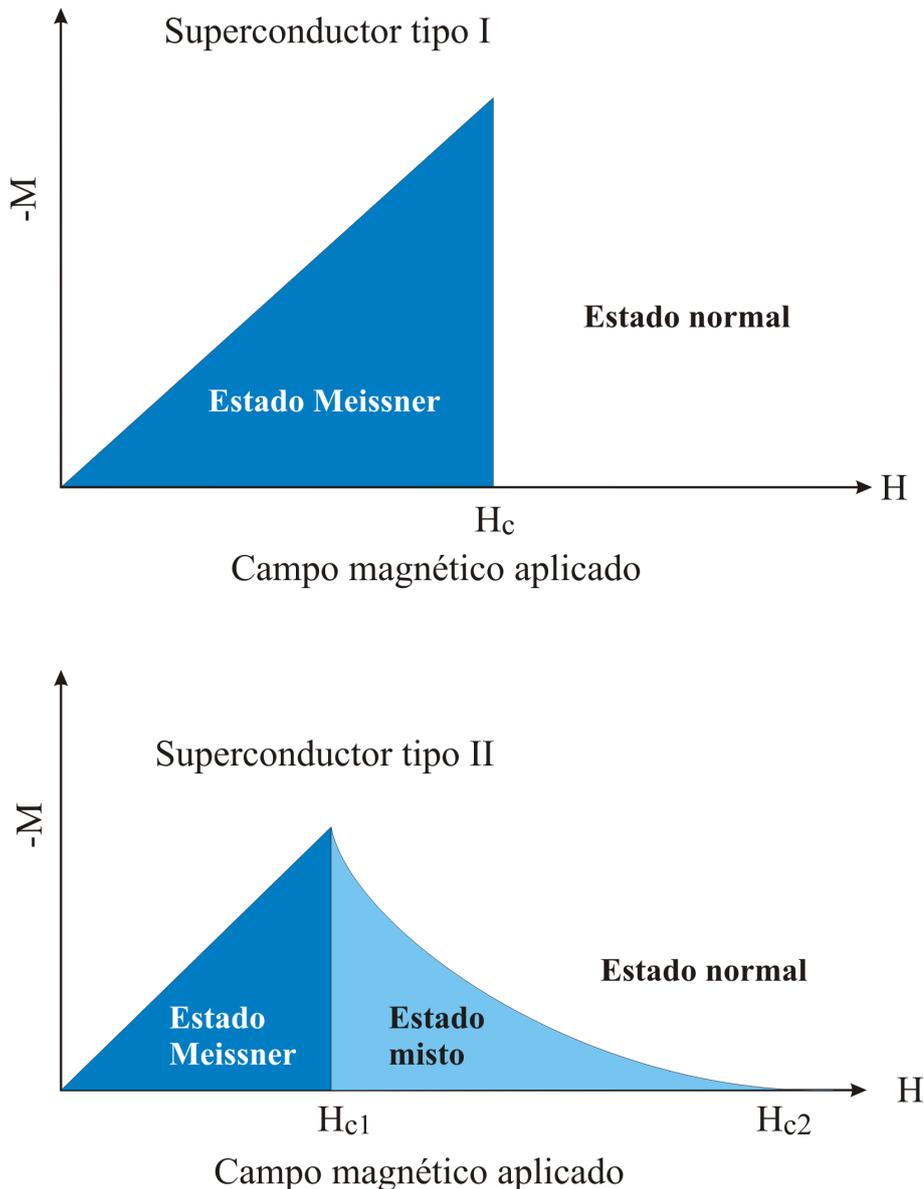


Figura 3.3: Curva de magnetização do supercondutor tipo I e tipo II

magnético. Se o campo magnético se torna forte demais até exceder um valor crítico, chamado campo crítico (H_c), a propriedade de supercondutor desaparece abruptamente (Fig. 3.3). Como mostrado, a magnetização obedece $M = -H$ para todos os campos menores do que H_c , e em seguida torna-se zero (ou muito próximo de zero) para os campos acima de H_c .

Já para os supercondutores do tipo II o efeito Meissner não é total. Aqui, um campo magnético circundante pode penetrar em parte, e os materiais podem manter a sua propriedade supercondutora, mesmo em campos magnéticos muito fortes. Em um supercondutor do tipo II, há dois campos críticos diferentes, chamados campo crítico inferior H_{c1} , e campo crítico superior H_{c2} . Para valores pequenos de campo aplicado H , o efeito Meissner leva a $M = -H$, e

não há densidade de fluxo magnético no interior da amostra ($B = 0$). Porém, uma vez que o campo excede o H_{c1} , o fluxo magnético começa entrar ao supercondutor, portanto $B \neq 0$, e a magnetização M está mais próxima de zero do que o valor total $-H$. Continuando a aumentar o campo H , a densidade de fluxo magnético aumenta gradualmente até H_{c2} valor para o qual a supercondutividade é destruída e $M = 0$ (Fig. 3.3) [Ashcroft76].

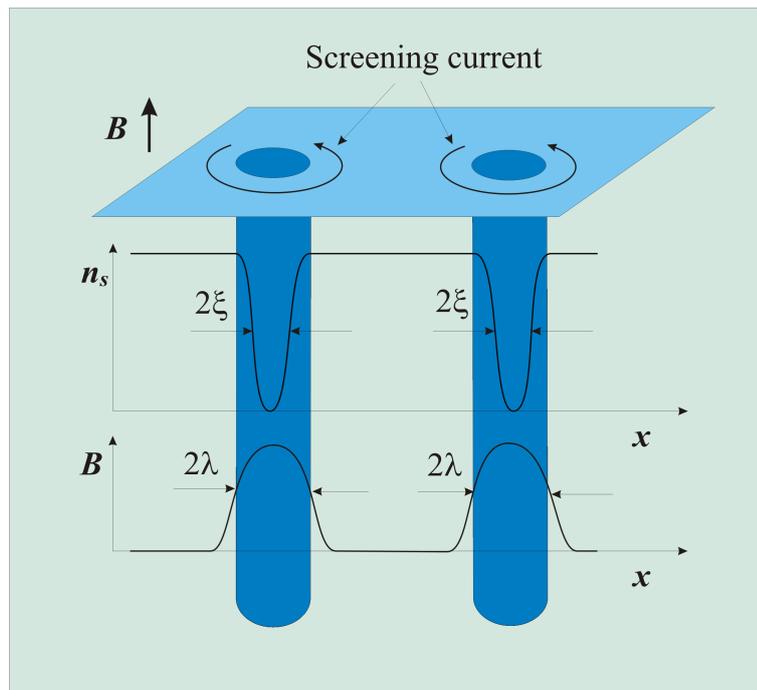


Figura 3.4: Estado misto de um supercondutor do tipo II, quando o campo magnético aplicado (H) é $H_{c1} < H < H_{c2}$, forma-se tubos de vórtices, a variação da densidade dos pares de Cooper (n_s) e a variação da densidade de fluxo.

O comportamento diferente entre os dois tipos de supercondutores em um campo magnético externo é determinada pela energia da interface entre o supercondutor e a região não supercondutora. Para um supercondutor do tipo I, a energia da interface entre estado supercondutor e estado normal é positiva, e se parte do supercondutor transforma-se em estado normal, aparece interface de estado supercondutor e estado normal, isso irá aumentar a energia total do sistema. Neste caso, é energeticamente desfavorável para o aparecimento de um estado normal em um supercondutor do tipo I. Já nos supercondutores do tipo II, ao contrário, a energia de interface é negativa. Ao aplicar um campo magnético externo no supercondutor do tipo II, o campo magnético pode penetra-lo sob a forma de vórtices. No centro dos vórtices está em estado normal e campo magnético igual H_{c2} , e porque o aparecimento da interface

pode reduzir a energia total do sistema, o estado misto em um supercondutor do tipo II é estável.

Como as linhas de fluxo através de regiões de materiais não supercondutoras e rodeadas por vórtices de supercorrentes, o campo magnético não pode atravessar o resto do supercondutor. Os vórtices podem organizar-se em uma estrutura regular conhecida como rede de vórtices, também chamado de vórtice Abrikosov [Abrikosov04].

Os vórtices podem estar em um estado de vidro se eles não são organizados. O diâmetro dos vórtices é de cerca de 2ξ e normalmente com um quantum de fluxo em um vórtice. Num vórtice, a força do campo magnético é igual a H_{c2} . Existem vórtices com mais do que um quantum de fluxo, que são chamados vórtices gigantes. Quase todas as propriedades interessantes dos supercondutores do tipo II estão relacionadas com vórtices ou com estados mistos (Fig. 3.4).

3.2

Magnetismo

A origem do magnetismo reside nos movimentos orbitais dos elétrons, no momento do spin do elétron e como eles interagem entre si. A melhor maneira de explicar os diferentes tipos de magnetismo é descrever como os materiais respondem a campos magnéticos. Todos os materiais respondem a um campo magnético externo (H) e é claro que alguns materiais são muito mais magnéticos do que outros. A principal diferença está no fato que em alguns materiais não existe qualquer interação coletiva de momentos magnéticos atômicos, enquanto que em outros materiais existe uma interação muito forte entre estes momentos. A magnetização (M) de uma amostra é proporcional ao campo externo aplicado H : $M = \chi H$. A constante de proporcionalidade χ é a susceptibilidade magnética [Ashcroft76].

O comportamento magnético dos materiais pode ser classificado nos seguintes cinco grupos principais dependendo do valor de sua susceptibilidade χ :

Grupos	χ
Paramagnetismo	> 0
Diamagnetismo	< 0
Ferrimagnetismo	$\gg 0$
Ferromagnetismo	$\gg 0$
Antiferromagnetismo	> 0

Tabela 3.1: Os principais tipos de comportamentos magnéticos.

Neste trabalho estudamos o efeito do material ferromagnético sobre as propriedades supercondutoras, então vamos apresentar uma introdução sobre ferromagnetismo dos materiais.

3.2.1

Ferromagnetismo

Ferromagnetismo é um fenômeno crítico, envolvendo uma transformação de fase, que ocorre em uma temperatura crítica, chamada Temperatura de Curie. Os materiais ferromagnéticos apresentam alinhamento paralelo de momentos resultando em magnetização líquida grande mesmo na ausência de um campo magnético. Os elementos ferro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co) e muitas das suas ligas são materiais ferromagnéticos típicos [Ashcroft76]. Duas características distintas de materiais ferromagnéticos são a sua magnetização espontânea e da existência de temperatura de ordenamento magnético.

Magnetização Espontânea:

A magnetização espontânea é a magnetização líquida que existe no interior de um volume uniformemente magnetizado na ausência de um campo. A magnitude desta magnetização, a 0 K, é dependente dos momentos magnéticos de spin dos elétrons. Um termo relacionado é a magnetização de saturação, grandeza que pode ser medida em laboratório. A magnetização de saturação é o momento magnético máximo induzido que pode ser obtido em um campo magnético (H_{sat}); além deste campo nenhum aumento adicional na magnetização ocorre. A diferença entre a magnetização espontânea e a magnetização de saturação tem a ver com domínios magnéticos (descrito na seção a seguinte). A magnetização de saturação é uma propriedade intrínseca, independente do tamanho da partícula, mas dependente da temperatura.

Temperatura de Curie

Embora a força de troca entre elétrons em ferromagnetos seja muito grande, a energia térmica eventualmente supera a troca e produz um efeito randomizado. Isto ocorre em uma temperatura particular chamada temperatura de Curie. Abaixo desta temperatura, o ferromagneto é ordenado e acima dele, desordenado. A magnetização de saturação vai a zero à temperatura de Curie.

A temperatura de Curie também é uma propriedade intrínseca e um parâmetro diagnóstico que pode ser utilizado na identificação do material. Porém, não é à prova de falhas porque diferentes materiais magnéticos, em princípio, pode ter a mesma temperatura de Curie.

Histerese

Além da temperatura de Curie e magnetização de saturação, ferromagnetos podem guardar memória de um campo aplicado anteriormente que é removido. Este comportamento é chamado histerese e um gráfico da variação da magnetização com o campo magnético é chamado um ciclo de histerese.

3.3

Interdifusão em Filmes Finos

Quando dois materiais A e B estão em contato a uma temperatura apropriada, os átomos do tipo A começam a entrar no material B, enquanto que os átomos do tipo B começam a entrar no material A. Este fenômeno é chamado de interdifusão. O processo de mistura continua até que o sistema alcançar o seu estado de equilíbrio em que os átomos são distribuídos completamente de forma aleatória se A e B formam completamente de liga miscível.

Em princípio, este tipo de processo pode ser descrito pelas equações de Fick, isto é, a transformação de Boltzmann pode ser aplicada (até que as condições de contorno são válidas). Conseqüentemente, um plano com a composição constante desloca proporcionalmente à raiz quadrada do tempo, o que também significa que a espessura da zona de difusão é também proporcional a \sqrt{t} . Quando duas espécies de átomos se misturam, a taxa de mistura depende das taxas de difusão de ambas as espécies. Para a difusão em um sistema isolado, um coeficiente de interdifusão pode ser definido, o que dá a taxa a que o gradiente de concentração original desaparece.

Quando as duas espécies em um experimento de interdifusão apresentam coeficiente de difusão intrínseco diferentes existe um fluxo líquido atômico através de qualquer plano na zona de difusão. Assim, mais átomos estarão em um dos lados da interface após difusão, o que resulta um transporte de volume líquido. O campo de tensão relacionado a esta tensão sem-estresse contribui para os fluxos atômicos através da força matriz, e poderia causar uma deformação plástica também. O fluxo plástico obviamente relaxa o estresse desenvolvido e resulta num efeito de retroalimentação complexo. A descrição do processo de interdifusão em seguida depende da razão do tempo de relaxação do fluxo plástico, e o tempo de difusão (t) [Porter09].

Em nosso sistema, a interdifusão ocorre na interface de camadas Nb e Co, que é uma interface de Sólido-sólido, este tipo de interface frequentemente fornece caminhos excepcionalmente rápidos para a difusão. Contudo existe uma diferença estrutural significativa, a fim de que exista uma região desordenada ligando perto às regiões cristalinas perfeitas, isto é fácil de compreender em termos gerais. Os mecanismos e os detalhes de difusões de grão e contorno

de interface ainda não são compreendidos completamente atualmente, embora exista uma grande quantidade de informação experimental [Purdy05].

O propósito de estudo interdifusão do sistema Co-Nb é conduzido para determinar os parâmetros de difusão em diferentes fases. Para definir o coeficiente de interdifusão (\tilde{D}) numa composição particular no sistema binário A-B, utilizando o modelo de Wagner [Wagner69], expressado como:

$$\tilde{D}(Y^*) = \frac{V_m}{2t} \left(\frac{dx}{dY} \right)^* \left[(1 - Y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{Y}{V_m} dx + Y^* \int_{x^*}^{\infty} \frac{1 - Y}{V_m} dx \right] \quad (3-6)$$

onde $Y = \frac{N_B - N_B^-}{N_B^+ - N_B^-}$ e N_B é a fração molar do componente B no sistema binário A-B, Os sobrescritos + e - referem-se à fração molar em não reagido à esquerda ($x = -\infty$) e à direita ($x = +\infty$), as extremidades do par, respectivamente. V_m é o volume molar, e x é o parâmetro de posição. “*” indica o ponto de interesse.

No nosso caso, sistema Nb-Co, a razão entre o coeficiente de difusão intrínseca das espécies pode ser calculada usando a relação desenvolvida por van Loo [Vanloo90], que é como segue:

$$\frac{D_{Nb}}{D_{Co}} = \frac{V_{Nb}}{V_{Co}} \left[\frac{N_{Nb}^+ \int_{-\infty}^{x_K} \frac{Y}{V_m} dx - N_{Nb}^- \int_{x_K}^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx}{N_{Co}^+ \int_{-\infty}^{x_K} \frac{Y}{V_m} dx - N_{Co}^- \int_{x_K}^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx} \right] \quad (3-7)$$

onde, V_{Nb} e V_{Co} são os volumes parciais molares de Nb e Co, respectivamente, na composição de interesse. É muito difícil determinar o volume molar parcial das espécies em uma fase com intervalo de homogeneidade muito estreita. Portanto, é quase impossível determinar a razão exata de coeficientes de difusão intrínsecas em tais casos. No entanto, a razão de coeficiente de difusão intrínseca da espécie está relacionada com a razão de coeficiente de difusão de traçador do seguinte modo:

$$\frac{D_{Nb}}{D_{Co}} = \frac{V_{Nb} D_{Nb}^*}{V_{Co} D_{Co}^*} \quad (3-8)$$

A razão de coeficiente de difusão de traçador pode ser calculada facilmente utilizada:

$$\frac{D_{Nb}^*}{D_{Co}^*} = \left[\frac{N_{Nb}^+ \int_{-\infty}^{x_K} \frac{Y}{V_m} dx - N_{Nb}^- \int_{x_K}^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx}{N_{Co}^+ \int_{-\infty}^{x_K} \frac{Y}{V_m} dx - N_{Co}^- \int_{x_K}^{\infty} \frac{1-Y}{V_m} dx} \right] \quad (3-9)$$

Aqui negligenciando o efeito da vacância.