

# Capítulo 1

## Introdução

Supercondutividade é um exemplo típico de um efeito quântico que se manifesta em escala macroscópica. Num material supercondutor, uma fração dos elétrons do metal condensa-se numa "macromolécula" que, por sua vez, é capaz de mover-se como um todo. À temperatura zero, essa condensação é completa, de modo que todos os elétrons de condução participam na formação desse superfluido. No entanto, apenas aqueles próximos ao nível de Fermi são apreciavelmente afetados. A temperaturas diferentes de zero, uma fração desses elétrons evapora do condensado, formando assim um gás de excitações pouco interagentes que então interpenetra o superfluido. Quando a temperatura se aproxima de um valor crítico  $T_c$ , a fração dos elétrons supercondutores tende a se anular e o sistema faz uma transição de fase de segunda ordem para o estado normal.

Na fase normal, os metais possuem um espectro de excitação de uma partícula contínuo a partir da energia nula (supondo-se naturalmente um sistema grande). A degenerescência do espectro conduz a um comportamento linear do calor específico com a temperatura e a condutividades elétrica e térmica altas.

Já na fase supercondutora é necessária uma energia mínima para excitação de uma partícula a partir do estado fundamental, existindo então um hiato ("gap") no espectro de excitação (o gap de energia é o ganho energético pelo qual o sistema passa quando há o processo de condensação). Em 1957 Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS) [1] propuseram sua teoria da supercondutividade que constituiu a primeira explicação bem sucedida da origem microscópica do fenômeno. Sua teoria se baseia na

descoberta de que o estado degenerado de um gás de Fermi é instável se os elétrons interagirem atrativamente. De acordo com a teoria BCS, o estado fundamental supercondutor é um estado coerente no qual os elétrons estão submetidos a um emparelhamento dinâmico que ocorre através de uma interação via fônons, que é atrativa na camada em torno da superfície de Fermi. Esses pares possuem uma grande extensão quando comparada ao espaçamento médio entre os elétrons. Além disso, pode-se mostrar que pares de Cooper com momento do centro-de-massa  $\mathbf{K}$  nulo são os mais instáveis, ou seja, são os que possuem menor energia de ligação [2]. Essa propriedade caracteriza a existência de um acoplamento no espaço de momento.

A Teoria BCS teve enorme sucesso na explicação da supercondutividade em materiais metálicos (Nb, Pb, Sn, Al, etc) e até mesmo, mais recentemente, em materiais pouco usuais como  $C_{60}$  (fulerenos) e  $MgB_2$ . Materiais onde a teoria BCS se aplica, inclusive quanto ao mecanismo de emparelhamento, são chamados de supercondutores convencionais.

A observação do aparecimento de supercondutividade com propriedades anômalas (calor específico e susceptibilidade, entre outras) em condutores orgânicos  $[(TMTSF)_2PF_6]$  [3], sistemas de férmions-pesados ( $CeCu_2Si_2$  [4],  $UBe_{13}$  [5],  $UPt_3$  [6],  $CePd_2Si_2$  [7], entre outros), rutenatos ( $Sr_2RuO_4$ ) [8], compostos ternários como  $HoMo_6S_8$  [9],  $ErRh_4B_4$  [10] e, mais recentemente, em materiais ferromagnéticos ( $UGe_2$  [11],  $ErNi_2B_2C$  [12] e  $URhGe$  [13]) fornecem argumentos bastante fortes para a existência de tipos mais exóticos de supercondutividade. De fato, como flutuações magnéticas ocorrem em metais com elétrons fortemente interagentes, a supercondutividade em materiais ferromagnéticos (ou antiferromagnéticos) deve resultar de um tipo diferente de mecanismo atrativo. Isso ocorre porque, para minimizar a repulsão mútua entre os elétrons, ou seja, para evitar a excessiva superposição das respectivas funções de onda, formam-se pares tipo  $p$ ,  $f$ , etc, no caso dos materiais ferromagnéticos, e pares tipo  $d$  no caso dos materiais antiferromagnéticos. Por outro lado, sabe-se que o mecanismo atrativo via fônons possui como único canal atrativo, o canal isotrópico  $s$ .

Ferromagnetismo ocorre quando um grande número de átomos ou elétrons alinham seus spins numa mesma direção. Existem duas fontes possíveis do magnetismo em metais: via momentos magnéticos localizados ou via spins itinerantes provenientes do "mar" de elétrons condutores. O magnetismo

local ocorre em metais tipo terra-rara e actinídeos graças à existência de camadas internas incompletas nos átomos. Isso acarreta o aparecimento de um momento magnético fixo em cada sítio da rede. O segundo tipo de magnetismo - magnetismo de banda - é gerado pelos momentos magnéticos dos elétrons de condução. Esse tipo de magnetismo ocorre nas ligas  $UGe_2$  [11] e  $URhGe$  [13], dois supercondutores ferromagnéticos recentemente descobertos.

Ferromagnetos possuem momento magnético total não-nulo a baixas temperaturas: o campo magnético interno aparece espontaneamente abaixo da temperatura de Curie  $T_{FM}$  (em geral, variando entre 10-1000K). A temperaturas mais altas do que  $T_{FM}$ , no entanto, o momento total é praticamente nulo (fase paramagnética). Uma transição magnética semelhante ocorre com materiais antiferromagnéticos na chamada temperatura de Néel sendo que, abaixo dela, aparece uma magnetização alternada sítio a sítio.

A possibilidade de supercondutividade e ferromagnetismo coexistirem foi primeiramente proposta por Ginzburg em 1957 [14] sob a condição de que a magnetização fosse menor do que o campo magnético crítico. Contudo, experimentos de Matthias e colaboradores [15], onde o ferromagnetismo ocorria devido a impurezas presentes no supercondutor, demonstraram que uma pequena concentração de impurezas magnéticas tipo terra-rara destrói a supercondutividade convencional.

A origem desse fenômeno destrutivo é a interação quântica entre os spins dos elétrons e os momentos magnéticos atômicos. Como essa interação de troca tenta alinhar os spins dos pares de Cooper, ela impõe limites na existência da supercondutividade convencional (tipo singlete).

No entanto, cristais supercondutores antiferromagnéticos com uma sub-rede de átomos terra-rara existem. O primeiro desses materiais ( $RMo_6S_8$ , onde R indica um elemento terra rara) foi descoberto em 1975 [16]. Dois anos depois foi encontrado o mesmo comportamento no  $RRh_4B_4$  [10]. Esses compostos supercondzem a temperaturas entre 2 e 10K e fazem uma transição magnética na faixa 0.5-4K. Experimentos de espalhamento de neutrons confirmaram que a fase supercondutora de praticamente todos esses compostos possui ordem antiferromagnética de longo alcance. Ambos os fenômenos podem coexistir pacificamente, pois a média espacial dos

momentos magnéticos se anula em um região com tamanho linear da ordem do comprimento de coerência desses compostos. Neste caso, o magnetismo pouco afeta os pares de Cooper.

Algumas pistas sobre a coexistência de supercondutividade e ferromagnetismo podem ser encontradas em dois compostos:  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  [10] e  $\text{HoMo}_6\text{S}_8$  [9]. Por exemplo,  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  é superconductor abaixo de 8.7K. Quando ele é esfriado abaixo da temperatura de Curie de 1K, aparece uma estrutura magnética modulada ao invés de um ordenamento magnético (criptoferromagnetismo). Os momentos magnéticos vizinhos são alinhados na mesma direção apesar da amplitude da magnetização variar senoidalmente no espaço. O  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  mantém-se superconductor nessa temperatura. Estritamente, portanto, o material não é ferromagnético, pois contém estruturas de domínios com momentos magnéticos alternados. Anderson e Suhl [17] propuseram que a interação entre momentos magnéticos é mediada pelos elétrons dos pares de Cooper (interação RKKY modificada - vide Apêndice C) e que o período das estruturas magnéticas moduladas é maior do que a distância atômica, mas menor do que o comprimento de coerência dos pares. Assim, essa estrutura magnética parece um antiferromagneto do ponto de vista de larga escala, pois domínios vizinhos apontam em direções opostas. Contudo, do ponto de vista microscópico, a estrutura é ferromagnética, pois os momentos magnéticos de átomos vizinhos apontam na mesma direção. Novos experimentos mostraram que se baixarmos a temperatura para 0.8K, ocorre uma transição para a fase ferromagnética (os momentos dos elétrons  $4f$  se alinham completamente) e a supercondutividade desaparece. O que ocorre é que como a criação de paredes custa energia, a temperaturas baixas é energeticamente favorável que todos os momentos magnéticos apontem na mesma direção. Logo,  $\text{ErRh}_4\text{B}_4$  se torna realmente ferromagnético abaixo de 0.8K e a supercondutividade é destruída.

Estritamente falando, não existem exemplos de coexistência de supercondutividade tipo  $s$  e ferromagnetismo. Isto porque, como ilustrado nos casos supra citados, em todos os supercondutores ferromagnéticos tipo  $s$  um campo magnético interno não-uniforme aparece na fase supercondutora ao invés de uma fase ferromagnética homogênea. De fato, é pouco provável que supercondutividade tipo  $s$  se desenvolva em ferromagnetos, pois a interação de troca, quando forte, impede a formação dos pares de Cooper

tipo singleto.

O estudo de possíveis casos de supercondutividade não-convencional levaram os físicos a considerar uma nova forma de emparelhamento mediado por interações magnéticas, onde o quantum que ‘liga’ os elétrons em pares é derivado de flutuações magnéticas. Essa atração efetiva entre pares de elétrons, ou mais precisamente, quasepartículas fermiônicas próximas à superfície de Fermi, resulta de efeitos cooperativos desses elétrons que se repelem mutuamente ao transitarem através de uma rede de íons. Uma maneira pictórica de se visualizar o fenômeno é a seguinte. À medida que se move, uma quasepartícula gera ondas magnéticas no meio, as quais, por sua vez, afetam as demais quasepartículas. A amplitude dessas ondas depende da facilidade com que podem ser excitadas. Ondas magnéticas significativas podem ser excitadas quando a densidade do cristal se aproxima de uma determinada densidade crítica  $n_c$ . Próximo de  $n_c$ , o sistema encontra-se prestes a entrar num estado de ordenamento magnético de longo alcance e ondas magnéticas tendem a se propagar por longas distâncias. Uma parte da interação pode depender da orientação relativa dos momentos magnéticos das quasepartículas ( $-\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2$ , onde  $\vec{\mu}_i$  é o momento magnético do  $i$ -ésimo elétron). No caso de materiais quase ferromagnéticos (que estão prestes a fazer uma transição para o estado ferromagnético a baixas temperaturas), pares de quasepartículas com spin paralelo tendem a se atrair e quasepartículas com spins antiparalelos tendem a se repelir. Quando as interações magnéticas neste caso dominam sobre outros tipos de interação, pares de quasepartículas de spin paralelo se formarão (emparelhamento tripleto); o oposto ocorre para materiais antiferromagnéticos (emparelhamento tipo singleto). Deve-se observar, no entanto, que a interação acima descrita não corresponde à interação dipólo-dipólo, a qual é usualmente bastante fraca; ela é sim consequência da própria interação coulombiana, podendo ser bastante forte.

A ocorrência desse tipo de supercondutividade é mais provável em materiais que apresentem as seguintes características:

(i) devem estar próximos da fase ferromagnética, ou seja, devem ser fortemente paramagnéticos ou fracamente ferromagnéticos;

(ii) os espécimes escolhidos devem possuir um grau de pureza suficiente para que os livres caminhos médios das quasepartículas (devido às interações que envolvam ou não o spin) sejam maiores do que as dimensões dos pares, de

modo a não gerar desemparelhamento. Como esses estados são anisotrópicos, podem ser sensíveis ao espalhamento por impurezas [18];

(iii) devem ser resfriados a baixíssimas temperaturas. Análises numéricas sugerem que a temperatura de transição para o estado supercondutor nesses casos é bastante inferior àquelas envolvidas em materiais quase antiferromagnéticos, descritos por emparelhamento tipo singlete. Uma importante diferença entre os casos ferromagnético e antiferromagnético é que o valor esperado do produto  $\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$  (onde  $\vec{s}_i$  é o momento magnético  $i$ -ésimo elétron) é três vezes maior em magnitude para o estado singlete do que no estado tripleto.

A analogia com  $^3\text{He}$  é um excelente guia (vide Apêndice C). Nesse material, a simetria interna dos pares de férmions (átomos de  $^3\text{He}$ ) que formam o condensado é do tipo onda  $p$ . Flutuações de spin no espaço e no tempo têm um papel fundamental no potencial que gera condensados com essa simetria. Essa interação indireta pode ser descrita da seguinte forma. Um átomo em  $\mathbf{r}$  no instante  $t$  produz um campo molecular que gera uma polarização à sua volta. Essa polarização permanece por um tempo, até que outro átomo de  $^3\text{He}$  localizado em  $\mathbf{r}'$  no instante  $t'$  seja atraído ou repellido (dependendo do spin) pela polarização do líquido. Esse campo molecular provém do fato dos átomos de  $^3\text{He}$  serem não-pontuais, de modo que a superposição de suas nuvens eletrônicas gera interações efetivas (interações de troca). Esse processo pode ser considerado, em analogia ao mecanismo de supercondutividade convencional ("troca de fônons virtuais"), como equivalente a uma "troca de paramagnons virtuais".

Muita atenção tem sido conferida aos compostos que contém os chamados férmions-pesados. Férmions-pesados ocorrem em materiais de comportamento paramagnético (lei de Curie) que contém íons actinídeos (como U) ou terras-raras (como Ce e Yb) cujos elétrons da camada  $f$  são fortemente correlacionados e podem ser induzidos a interagir, ainda que fracamente, com os elétrons de condução mais externos. O resultado é um líquido de Fermi com grande massa efetiva, observada num valor extremamente grande do fator  $\gamma$  da parte linear do calor específico a baixas temperaturas. Como consequência, estes materiais apresentam usualmente uma baixa temperatura característica ( $T_F \sim 10 - 50K$ ). Ao considerar os materiais supercondutores desse grupo, observa-se uma a temperatura

de transição da ordem de 0.5-1K. Além disso, a razão  $\frac{C_s - C_n}{C_n}$  medida em  $T_c$  fornece, em todos esses compostos, um valor próximo da unidade, o que sugere que a supercondutividade é produzida principalmente pelas quasepartículas pesadas.

Em 2001, foi analisado por Saxena *et al* [11] o material  $UGe_2$ , o qual é supercondutor e ferromagneto itinerante. Em geral, para quase todos materiais supercondutores ferromagnéticos, as teorias até então assumiam a existência de dois grupos de elétrons claramente distintos e separados espacialmente. O ferromagnetismo seria proveniente dos elétrons  $4f$  bem localizados, enquanto que os pares de Cooper seriam formados pelos elétrons de condução. No caso do  $UGe_2$  não se pode separar os dois grupos, pois os elétrons  $5f$  dos átomos U participam tanto do estado ferromagnético quanto do estado supercondutor. À pressão ambiente,  $UGe_2$  é um ferromagneto metálico itinerante com temperatura de Curie  $T_{FM} = 52K$  e momento espontâneo da ordem de  $1.4\mu_B$  por átomo de U. À medida que se eleva-se a pressão, a temperatura de Curie e o momento magnético espontâneo diminuem lentamente, e a pressões da ordem de 1 GPa, a supercondutividade começa a aparecer e a temperatura de transição supercondutora cresce, atingindo um  $T_c$  máximo da ordem de 0.8K. Nessa pressão, a fase ferromagnética se inicia para  $T_{FM} \simeq 30K$ , com momentos da ordem de  $1\mu_B$  por átomo de U. Ao aumentarmos mais a pressão, as temperaturas de transição ferromagnética e supercondutora desaparecem quase simultaneamente em  $P \simeq 1.7$  GPa [vide Fig. (1.1)]. Verifica-se então que a região supercondutora está completamente dentro da fase ferromagnética. O campo ferromagnético molecular interno devido à interação de troca é da ordem de algumas centenas de Teslas (no caso do U é da ordem de 240T). Esse campo bastante forte exclui o emparelhamento singleto, o qual está sujeito ao limite paramagnético de Pauli (vide Apêndice C). Aliado a aspectos estruturais, no caso do  $UGe_2$ , o campo interno também restringe as possíveis classes de emparelhamento tripleto [19].

Neste trabalho procuramos revisar vários aspectos associados à supercondutividade não convencional. No Capítulo 2 fazemos uma descrição das idéias centrais associadas ao fenômeno de supercondutividade, tais como natureza do estado fundamental e de suas excitações elementares. Isto é feito num formalismo que permite também o tratamento de emparelhamentos do

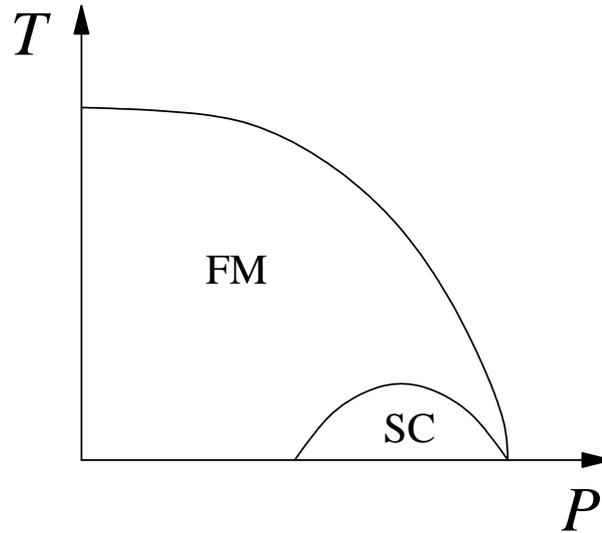


Figura 1.1: Diagrama de fase esquemático do supercondutor ferromagnético  $UGe_2$ .

tipo tripleto. No Capítulo 3 fazemos uma análise de simetrias relacionadas ao estado supercondutor. É dada ênfase ao papel da rede cristalina do material na definição da forma que o parâmetro de ordem pode assumir. O Capítulo 4 trata da abordagem fenomenológica de Ginzburg-Landau para supercondutores do tipo tripleto. Todos estes tópicos servem de base para o tratamento do problema dos vórtices autogerados espontaneamente em supercondutores não convencionais ferromagnéticos, assunto do Capítulo 5. Finalmente, conclusões e uma breve discussão sobre aspectos deixados de fora deste trabalho são feitas no Capítulo 6. Uma série de quatro Apêndices trata de assuntos variados, porém importantes no contexto da dissertação, indo desde propriedades de supercondutores convencionais e representações de grupos de simetria a uma descrição sucinta do hélio 3 superfluido.