UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

EFEITOS DA PRESSÃO HIDROSTÁTICA SOBRE
A SUPERCONDUTIVIDADE EM LIGAS AMORFAS
DE LANTÂNIO

SBI-IFUSP

305M810T0538

Valdir Bindilatti

SÃO PAULO

1981

Tese apresentada ao Instituto
de Física da Universidade de
São Paulo, para obtenção do
título de Mestre em Ciências.

ã Walderez

Agradeço:

ao Prof.Dr. Frank P. Missell, pela dedicada orientação que tornou possível este trabalho;

ao Departamento de Física dos Materiais e Mecânica do IFUSP, que propiciou as condições materiais necessárias para a realização das experiências;

ao pessoal técnico do Laboratório de Física do Estado Sólido e Baixas Temperaturas do IFUSP, pelo auxílio imprescindível na construção e operação dos equipamentos;

ao Dr. M. Tenhover, pelo fornecimento das amostras;

à Profa.Dra. Sonia F. Pessoa pela valiosa colaboração;

ao CNPq, à FAPESP e à FINEP pelo apoio financeiro;

e a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

à Dayse, pela datilografia;

à Walderez, pelo incentivo e ajuda inestimáveis

aos meus colegas pós-graduandos, pelo incentivo.

I N D I C E

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
I. INTRODUÇÃO	1
II. SUPERCONDUTORES AMORFOS	4
A. PREPARAÇÃO	5
B. ESTRUTURA	7
C. PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS	10
III. SUPERCONDUTORES AMORFOS DE LANTÂNIO	20
IV. PRESSÃO E SUPERCONDUTIVIDADE	30
A. FORMALISMO TEÓRICO	31
B. APLICAÇÃO AO CASO DO LANTÂNIO	36
V. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	39
A. CÉLULAS DE PRESSÃO	39
B. MEDIDAS DE PRESSÃO	43
C. SISTEMA CRIOGÊNICO E MEDIDAS DE TEMPERATURA	45
D. MEDIDAS DE T_c	45
VI. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
A. AMOSTRAS ESTUDADAS	52
B. MEDIDAS REALIZADAS	53
C. ESTIMATIVA DAS COMPRESSIBILIDADES	60
D. ANÁLISE DOS RESULTADOS	63
VII. CONCLUSÃO	66
APÊNDICE	68
REFERÊNCIAS	70

R E S U M O

Medimos a temperatura de transição supercondutora, T_c , dos supercondutores amorfos $La_{80}Ga_{20}$, $La_{80}Al_{20}$ e $La_{75}Al_{15}In_{10}$, em função da pressão hidrostática (até $P \sim 11$ kbar). Nesses materiais o comportamento de T_c com a pressão é similar ao do lantânio cristalino e aproximadamente independente da composição.

A B S T R A C T

We have measured the superconducting transition temperature, T_c , of amorphous $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$, $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ and $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$, as a function of hydrostatic pressure (up to $P \sim 11$ kbar). In these materials the P-dependence of T_c is similar to that of crystalline La and roughly independent of alloy composition.

- 1 -

I N T R O D U Ç Ã O

Iniciamos nosso trabalho no Laboratório de Física do Estado Sólido e Baixas Temperaturas do IFUSP em 1978, então como bolsista de Iniciação Científica. Nessa época estavam sendo construídas no Laboratório as primeiras células de pressão, com capacidade de cerca de 10 kbar, com vistas ao estudo de materiais magnéticos e supercondutores. Nosso primeiro trabalho foi a construção de um "Dewar" para medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, acima de 4,2 K. Com esse sistema nos voltamos para o estudo dos efeitos da pressão sobre a supercondutividade em materiais com altas temperaturas de transição, T_c .

A previsão do comportamento das propriedades supercondutoras com variações de volume constitui um teste para qualquer modelo teórico e, portanto, medidas realizadas a altas presões desempenham um papel significativo no assunto. Com efeito, a presão tem sido um importante parâmetro no estudo da supercondutividade, tanto dos elementos como de seus compostos e ligas^{1,2}.

Uma classe importante de supercondutores é constituída por aqueles que têm a estrutura cristalina A-15, entre os quais se encontram as maiores temperaturas de transição já observadas. Além de altas T_c esses materiais frequentemente apresentam anomalias em suas propriedades elásticas e eletrônicas que são relacionadas com a sua supercondutividade³. O Prof. S. Moehlecke, do Instituto de Física Gleb Wataghin da UNICAMP, colocou à nossa disposição uma série de amostras desses supercondutores com composição $Nb_{3-x}Pt_{1+x}$, com x entre -0,12 e +0,12. Esses supercondutores A-15 têm T_c entre 2 e 11 K⁴ e nos permitiriam

um estudo sistemático de suas propriedades em função da pressão e composição.

Medidas realizadas anteriormente⁵ em amostras de Nb_3Pt revelaram uma dependência muito fraca de T_c com a pressão $\left(\frac{dT_c}{dP} \sim 6 \text{ a } 18 \text{ mK/kbar} \right)$. Essa perspectiva nos conduziu a um esforço no sentido de aumentar nosso limite de pressão para obter variações grandes em T_c . Dessa forma conseguimos elevar nosso limite para 16 kbar, além de adquirir uma grande experiência na técnica utilizada.

O projeto inicial de estudar os sistemas Nb - Pt, entretanto, não foi possível. As amostras disponíveis eram constituídas pelo pó utilizado na análise de raio-X e apresentaram transições muito largas, da ordem de 3 K, o que torna as pequenas variações causadas pela pressão difíceis de determinar. Em vista disso, fomos obrigados a mudar nosso plano de trabalho.

A essa altura, foram colocadas à nossa disposição, pelo grupo do Dr. W.L. Johnson (California Institute of Technology - Caltech, Pasadena, CA, USA) várias amostras de supercondutores amorfos. Esses materiais constituem uma classe de supercondutores com altos campos críticos, temperaturas de transição relativamente altas e propriedades mecânicas extremamente interessantes que vêm despertando um crescente interesse nos últimos anos, tanto por suas propriedades inusitadas quanto pelas perspectivas de aplicações tecnológicas que apresentam^{6,7}. Decidimos estudar a dependência de T_c com a pressão hidrostática nesses materiais e escolhemos para este trabalho uma série de supercondutores amorfos baseados no lantânio: $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$, $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$.

No lantânio cristalino a variação de T_c com pressão é muito grande e positiva, ao contrário da maioria dos supercondutores elementares⁸. Essas características são observadas também

em muitos de seus compostos cristalinos⁹. Por outro lado, dispondo de amostras em que o lântanio é combinado com elementos diferentes, poderemos fazer um estudo comparativo e obter informações sobre a influência dos outros constituintes na determinação das propriedades desses supercondutores amorfos. Com esse propósito, vamos recorrer também aos dados de Fasol et al.¹⁰ para a liga amorfa $\text{La}_{78}\text{Au}_{22}$.

A discussão da supercondutividade desses materiais é feita geralmente com base na equação de McMillan¹¹ para T_c . Na análise de nossos resultados utilizaremos um formalismo desenvolvido por Garland e Bennemann¹², baseado numa equação similar.

Neste trabalho procuramos apresentar os fatos importantes relacionados com supercondutores amorfos, em particular com os baseados no lântanio, e com os efeitos de variações de volume sobre a supercondutividade. Descrevemos as técnicas experimentais empregadas e relatamos o desenvolvimento de uma nova célula de pressão que ampliou o limite de pressão disponível neste Laboratório. Finalmente, apresentamos os resultados de nossas medidas de T_c em função da pressão em três amostras de supercondutores amorfos e os analisamos através de um formalismo apropriado.

SUPERCONDUTORES AMORFOS

A primeira observação de supercondutividade em materiais amorfos foi feita por Buckel e Hilsch¹³, no início da década de 50. Tratava-se de filmes finos de metais simples, como Sn, Bi, Ga, obtidos numa fase amorfa pela técnica de condensação do vapor metálico sobre um substrato mantido à temperatura do hélio líquido. Nos anos que se seguiram, esses supercondutores amorfos foram objeto de estudos extensivos, revelando propriedades marcadamente diferentes de suas formas cristalinas⁶.

O primeiro estudo sistemático da supercondutividade em ligas amorfas de metais de transição é devido a Collver e Hammond¹⁴, que utilizaram filmes finos produzidos com uma variação da técnica de condensação de vapor. Este trabalho revelou as características peculiares desses novos materiais, que desde então têm sido objeto de grande interesse⁷. Um segundo tipo de material amorfo, os chamados vidros metálicos, é produzido pela solidificação rápida de ligas no estado líquido¹⁵. Técnicas desse tipo permitem a fabricação de amostras com espessura muito maior que os métodos baseados na condensação de vapor. Os primeiros vidros metálicos supercondutores foram preparados com ligas de La - Au¹⁶ e posteriormente com outros metais de transição. A investigação desses novos supercondutores é um campo em crescente desenvolvimento, com muitas questões ainda em aberto¹⁷. Neste capítulo, pretendemos dar uma visão geral sobre as propriedades características desses novos materiais.

A. PREPARAÇÃO

Os primeiros supercondutores amorfos, como já salientamos, foram produzidos na forma de filmes finos de metais simples. A técnica de preparação consiste na evaporação do metal e posterior condensação do vapor num substrato criogênico. Em contato com o substrato, os átomos do metal perdem sua energia quase que imediatamente. A brusca redução da sua mobilidade dificulta a formação da rede cristalina e, geralmente, se obtém uma estrutura muito fina. Em certos casos, como do Bi e Ga, a desordem é muito grande e esses metais condensam numa fase amorfa, semelhante à fase líquida. Outros metais, como Pb, Sn, In, Tl, etc, podem ser induzidos a condensar na fase amorfa mediante a adição de pequena quantidade de um segundo componente.

A fase amorfa assim obtida é meta-estável e passa por um processo de cristalização quando aquecida. O bismuto, por exemplo, recristaliza a uma temperatura de 20 K. O gálio amorfo entre 15 e 20 K se transforma numa outra fase meta-estável, porém cristalina, denominada β Ga.

Outras técnicas diferem na maneira de produzir o vapor, na natureza e temperatura do substrato utilizado ou na atmosfera sob a qual é feita a preparação. No trabalho de Colliver e Hammond¹⁴, por exemplo, a evaporação das ligas foi feita utilizando um feixe de elétrons, num vácuo de 10^{-7} Torr, e a condensação sobre um substrato de safira, a 4,2 K. Em algumas das amostras preparadas por eles, notadamente com as ligas de Mo-Ru e Nb-Zr, a fase amorfa se revelou estável até a temperatura ambiente.

Os vidros metálicos são também produzidos por técnicas de resfriamento rápido, partindo, entretanto, do estado lí-

quido¹⁵, e são constituídos por ligas contendo pelo menos um metal de transição. As composições são em torno do ponto eutético, no qual a fase líquida é mais estável comparada com a fase sólida, e a temperatura de fusão é mais baixa. A adição de metalóides, como fósforo e boro, por exemplo, pode facilitar a obtenção da fase amorfa. As taxas de resfriamento exigidas para a obtenção dos vidros metálicos variam com a composição, mas estão sempre entre 10^5 e 10^6 graus/segundo, muito maiores que as necessárias na preparação de vidros comuns.

As primeiras técnicas desenvolvidas para obter essas altas taxas de resfriamento consistiam em atirar gotas da liga líquida sobre anteparos sólidos frios, ou prensar uma gota entre duas superfícies planas. As amostras produzidas por tais métodos são, entretanto, de formas irregulares. Mais tarde foram desenvolvidos outros métodos para produzir amostras de formato mais definido. Podem-se produzir fitas, por exemplo, incidindo jatos do líquido sobre um cilindro giratório, ou entre duas superfícies girando em sentidos opostos. Vidros metálicos na forma de fios de pequeno diâmetro são produzidos com jatos da liga dentro de líquidos refrigeradores. Entretanto, em virtude das altas taxas de resfriamento necessárias, todas essas técnicas produzem amostras que têm ao menos uma dimensão pequena.

Os primeiros vidros metálicos supercondutores foram produzidos por Johnson et al.¹⁶, com ligas de La com Au, Ni e Cu. Como ilustração, apresentamos na figura 1 o diagrama de fase obtido por esses autores para o sistema La - Au. Como se nota pela figura, uma fase amorfa (A) única é obtida dentro de um limite de concentrações de Au que vai de 18 a 26 at.%. Fora desses limites a fase amorfa coexiste com fases cristalinas ou é totalmente ausente. Nesses sistemas, as fases amorfas se revela -

ram estáveis, em relação a cristalização, até temperaturas acima de 150 °C.

FIGURA 1. Fases presentes nas ligas La - Au resfriadas rapidamente do estado líquido em função da composição:

- β' - solução sólida com estrutura fcc;
 - A - fase amorfa;
 - δ - fase cristalina com estrutura cúbica não identificada.
- (Ref. 16)

B. ESTRUTURA

Não há nenhuma maneira simples de caracterizar perfeitamente a estrutura amorfa. Sólidos amorfos, ou não-cristalinos, são definidos de uma maneira negativa, isto é, como sólidos que não possuem arranjos atômicos periódicos espacialmente. Na prática, eles são caracterizados por experiências de difração, de raio-X, elétrons ou nêutrons, suficientemente acuradas para estabelecer que seus resultados são incompatíveis com os calculados para arranjos de micro-cristais. Na figura 2 apresentamos os resultados da difração de raio-X de um sólido amorfo, $\text{Pd}_{78}\text{Si}_{22}$, em comparação com um cristalino similar, $\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$. Esses resultados indicam a perda da estrutura interna no material amorfo, que

não apresenta nenhuma ordem de longo alcance. Os máximos suaves, ainda presentes, se relacionam com a ordem de curto alcance, que nos vidros metálicos é da ordem de apenas 5 diâmetros atômicos¹⁵.

FIGURA 2. Resultados da difração de raio-X em um sólido amorfo ($\text{Pd}_{78}\text{Si}_{22}$) em comparação com um similar cristalino ($\text{Pd}_{75}\text{Si}_{25}$). A curva suave obtida no primeiro caso contrasta com a curva altamente estruturada do cristal, indicando a perda de estrutura interna na fase amorfa. (Ref. 15)

Experiências de difração não permitem determinar de maneira inequívoca o arranjo tridimensional dos átomos nesses materiais. Elas conduzem, entretanto, a descrições estatísticas desse arranjo que podem ser usadas como teste para modelos teóricos. Os modelos estruturais mais bem sucedidos são os baseados no empacotamento denso e aleatório de esferas rígidas (DRPHS - "Dense Random Packing of Hard Spheres")¹⁸. Tais estruturas são arranjos de esferas rígidas densos, no sentido de que não contêm espaços internos grandes o suficiente para acomodar outra esfera, mas aleatórios, isto é, não existe correlação entre as posições de esferas separadas por 5 ou mais diâmetros, e não possuem

nenhuma região de ordem cristalina aparente. A pesquisa de tais modelos é muito mais prática do que teórica. Os arranjos são produzidos efetivamente, empacotando esferas macroscópicas dentro de recipientes irregulares ou com auxílio de programas computacionais. As "medidas" realizadas nesses sistemas são então confrontadas com a experiência nos materiais amorfos. Isso pode ser feito, por exemplo, em termos da função reduzida de distribuição radial, $G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0]$, onde ρ_0 é a densidade atômica média e $\rho(r)$ a densidade atômica em função da distância, r , de um dado átomo. Essa função pode ser obtida da experiência de difração de raio-X, através de uma transformada de Fourier da função intensidade, e pode ser calculada com base nos modelos estruturais. Na figura 3 representamos essa função para o vidro metálico $(W_{0.5}Ru_{0.5})_{80}B_{20}$ juntamente com o cálculo baseado no modelo de DRPHS¹⁷. O raio das esferas para o modelo foi tomado como a média dos raios de Goldschmit do tungstênio e rutênio. A concordância entre as duas funções é razoável e tomada como indicação adicional de que a amostra está numa fase amorfa¹⁹.

FIGURA 3. Função reduzida de distribuição radial, $G(r)$, determinada experimentalmente para um vidro metálico, em comparação com a calculada por um modelo de DRPHS. (Ref. 19)

Apesar do sucesso dos modelos baseados em DRPHS na descrição das distribuições radiais, existem em aberto muitas questões relacionadas com o efeito da composição na formação e estabilidade dos vidros metálicos, além de detalhes estruturais, na escala atômica, não explicados satisfatoriamente¹⁸. Um interessante trabalho sobre o papel da composição na determinação das propriedades desses materiais foi feito por Johnson e Williams¹⁹. Esses autores estudaram uma série de vidros metálicos da forma $T_{1-x}M_x$, onde T representa metal de transição e M um metalóide, medindo várias propriedades físicas em função da composição. Algumas propriedades, como a resistividade elétrica, a derivada do campo crítico superior, $H_{c2}(T)$, com a temperatura em T_c , etc, apresentam uma variação descontínua numa determinada composição, x_c . Eles explicaram seus resultados introduzindo o conceito de uma fase amorfa "ideal", com uma ordem de curto alcance bem definida, que se forma com a concentração do metalóide em x_c . Em torno dessa concentração se formam defeitos estruturais de natureza diferente, dependendo do sentido em que se varia a composição, em termos dos quais o comportamento daquelas propriedades pode ser entendido.

C. PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS

O fenômeno da supercondutividade é resultado da interação entre elétrons e fônons, cujo comportamento é relacionado intimamente com a estrutura do material. Assim sendo, a ausência de ordem cristalina traz consequências importantes para as propriedades dos supercondutores amorfos. Entretanto, Anderson²⁰ mostrou que o mecanismo original da supercondutividade na teoria BCS, ou seja, o emparelhamento de elétrons com momentos e spins

opostos, pode ser visto como um caso particular de emparelhamento entre estados eletrônicos simétricos por inversão no tempo. Este mecanismo não depende da simetria translacional e, portanto, ao menos formalmente, não se esperam diferenças fundamentais entre os supercondutores cristalinos e amorfos. Existem, porém, alguns aspectos interessantes que caracterizam os supercondutores amorfos, alguns dos quais serão discutidos a seguir.

Na discussão de suas propriedades, é possível dividir os supercondutores amorfos em duas classes com características bem distintas: os baseados em metais simples e os baseados em metais de transição. Na Tabela I relacionamos alguns dados que ilustram uma diferença entre essas duas classes, no caso o caráter do acoplamento elétron-fônon.

Nesta tabela, além das temperaturas de transição, T_c , relacionamos valores dos parâmetros $2\Delta(0)/k_B T_c$ ($2\Delta(0)$ é o gape de energia do estado supercondutor e k_B a constante de Boltzmann) e λ , a constante de acoplamento elétron-fônon. A teoria BCS trata a interação elétron-fônon de uma maneira simplificada e é válida no limite em que tal interação é fraca. Nesse limite, ela prediz para a razão $2\Delta(0)/k_B T_c$ o valor 3,53, que é observado com grande aproximação em muitos supercondutores simples, como Al, In, Sn, etc (os chamados supercondutores BCS). Desvios consideráveis desse valor significam a presença de um forte acoplamento elétron-fônon. A existência dessa interação afeta as propriedades eletrônicas do material trazendo consequências também para o estado normal. A massa eletrônica efetiva e a densidade de estados, por exemplo, na vizinhança do nível de Fermi, são maiores em relação às obtidas por cálculos de estrutura de bandas por um fator $1 + \lambda$. O parâmetro λ está relacionado com a função de Eliashberg, $\alpha^2(\omega) F(\omega)$, na forma:

$$\lambda = 2 \int_0^{\infty} \frac{\alpha^2(\omega) F(\omega)}{\omega} d\omega$$

$\alpha^2(\omega)$ é uma média, nos estados eletrônicos, do acoplamento elétron-fônon e $F(\omega)$ a densidade de estados de fônons em função da energia, ω . A função de Eliashberg, bem como o pseudo-potencial coulombiano, μ^* , que descreve a repulsão entre os elétrons, pode ser determinada através de experiências de tunelamento. Essas quantidades são fundamentais num tratamento mais preciso da supercondutividade, que se exprime nas equações de Eliashberg²³.

Dos dados da Tabela I observamos, primeiramente, que os metais simples (no caso Sn, In e Pb) têm o acoplamento elétron-fônon consideravelmente aumentado na fase amorfa. Isto se evidencia no acentuado desvio da razão $2\Delta(0)/k_B T_c$ do valor previsto pela teoria BCS, bem como pelos altos valores de λ . Este caráter extremamente forte do acoplamento elétron-fônon é característico dos supercondutores amorfos de metais simples⁶ que apresentam sempre $\lambda \sim 2$. Como se pode observar, entretanto, quando se trata dos metais de transição a passagem da fase cristalina para amorfa não é caracterizada pelo mesmo efeito. Isto é particularmente notável no caso do Nb_3Ge que na fase cristalina é um supercondutor com um acoplamento elétron-fônon muito forte e na fase amorfa é um supercondutor BCS, além de ter a temperatura de transição reduzida drasticamente. Nesses supercondutores o acoplamento elétron-fônon apresenta intensidades diferentes que vão desde o limite da teoria BCS até um caráter muito forte, observado recentemente na fase amorfa da liga $La_{78}Zn_{22}$ ²⁸, incluída também na Tabela I.

TABELA I

Dados comparativos entre as fases cristalinas (c) e amorfas (a) de alguns supercondutores (Refs. 6, 21, 22 e 28).

Supercondutor	T_c (K)	$\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$	λ
Sn (c)	3,7	3,6	0,72
Sn _{0,9} Cu _{0,1} (a)	6,76	4,46	1,84
In (c)	3,4	3,6	0,80
In _{0,8} Sb _{0,2} (a)	5,6	4,40	1,69
Pb (c)	7,2	4,6	1,55
Pb _{0,9} Cu _{0,1} (a)	6,5	4,7	2,0
Nb (c)	9,2	3,7 - 3,9	-
Nb (*)	5,57	3,63	-
Nb ₃ Ge (c)	21,5	4,2	-
Nb ₃ Ge (a)	3,6	3,5	-
La ₇₈ Zn ₂₂ (**)	2,23	3,1	-
La ₇₈ Zn ₂₂ (a)	4,15	4,2	-

* altamente desordenado.

** fase cristalina meta-estável obtida da fase amorfa por tratamento térmico.

As consequências que a desordem estrutural traz para as propriedades dos materiais amorfos são muito difíceis de calcular. Entretanto, os esforços desenvolvidos nesse sentido conduziram a uma compreensão razoável do problema. Quanto aos elétrons, cada átomo do material atua como um centro espalhador independente, isto é, as reflexões de Bragg não mais ocorrem e o livre caminho médio eletrônico é muito pequeno num metal amorfo. Em consequência da perda de simetria translacional o momento já não é mais um bom número quântico. Apesar disso, o modelo de elétrons livres conduz a resultados satisfatórios, no caso dos metais simples, para certas propriedades como o coeficiente Hall, constantes dielétricas, etc. As exceções são os metais pesados, como Pb, Bi e Tl, nos quais o livre caminho médio é extremamente pequeno⁶. A estrutura eletrônica dos metais de transição, entretanto, não é tão simples. Por exemplo, coeficientes Hall positivos são observados em filmes amorfos de Mo e V²⁴, o que não pode ser explicado por um modelo de elétrons livres.

O espectro de fônons num material amorfo é praticamente impossível de se calcular em virtude das complicações ocasionadas pela desordem estrutural. Estudos realizados em modelos de DRPHS, assumindo uma interação simplificada entre os átomos, conduzem, entretanto, a espectros muito similares, na forma, aos dos metais cristalinos⁶. Quanto aos fônons com grandes comprimentos de onda, cálculos realizados por Weaire et al.²⁵ mostraram que os modos transversais tendem a ser mais "moles", em relação aos longitudinais, que no caso cristalino. Posteriormente, essa previsão foi confirmada experimentalmente por Golding et al.²⁶. Esses autores mediram as velocidades do som em um vidro metálico $\left(\text{Pb}_{0,775}\text{Si}_{0,165}\text{Cu}_{0,06}\right)$ e, depois de um processo de aquecimento, na sua fase cristalina. Eles observaram que na fase amorfa a ve

locidade do som longitudinal é apenas 4% menor em relação ao cristal, enquanto que na velocidade do som transversal a diferença é de cerca de 15%. Este "amolecimento" dos modos transversais conduz a um aumento na densidade de estados de fônons nas baixas frequências, que é uma característica dos materiais amorfos em geral⁶.

Se observarmos a definição do parâmetro λ em termos da função de Eliashberg, $\alpha^2(\omega) F(\omega)$, veremos que um aumento em $F(\omega)$ nas baixas energias, mantendo $\alpha^2(\omega)$ inalterada, faz λ aumentar. Entretanto, este efeito não é suficiente para explicar as grandes diferenças observadas entre as fases amorfas e cristalinas dos supercondutores baseados em metais simples (Tabela I). Historicamente, os supercondutores amorfos baseados em metais simples foram os primeiros a serem estudados (os baseados em metais de transição vieram bem mais tarde). Uma explicação para o forte acoplamento elétron-fônon desses supercondutores é devida a Bergmann²⁷ que atribui esse comportamento a um aumento da própria interação entre elétrons e fônons. Segundo esse autor, isso é devido a um maior número de estados disponíveis para o espalhamento, uma vez que na ausência de simetria de translação não há conservação de momento. Este argumento, aparentemente, tem um caráter geral e levou à expectativa de que em todos os supercondutores amorfos o acoplamento elétron-fônon deveria ser forte, o que não se observa no caso dos metais de transição, como já apontamos.

O primeiro estudo sistemático de supercondutores amorfos de metais de transição foi realizado por Collver e Hammond¹⁴ e suas observações despertaram o interesse sobre esses novos materiais. Eles prepararam filmes amorfos de ligas de elementos vizinhos das séries 4-d e 5-d e estudaram a variação de T_c em

função do número de elétrons de valência por átomo (e/a). Na figura 4 apresentamos seus resultados para a série 4-d.

FIGURA 4. Temperaturas de transição supercondutora em função do número de elétrons de valência por átomo (e/a) nas fases amorfas e cristalinas de ligas de metais de transição da série 4-d (Ref. 14).

A variação de T_c com a valência no caso cristalino, conhecida como as Regras de Matthias, apresenta dois máximos em $e/a \approx 4,8$ e $6,5$ e um mínimo acentuado em $e/a \approx 5,7$, e é mostrada também na figura. Esse comportamento de T_c é drasticamente alterado pela desordem estrutural, apresentando um único pico triangular em valências entre 6 e 7 elétrons por átomo, nas duas séries estudadas, correspondendo aproximadamente a um nível d semi-preenchido. Esses resultados não têm, ainda, uma explicação satisfatória. Os autores sugeriram a existência de um parâmetro atômico para caracterizar essa dependência de T_c com a valência.

A resistividade elétrica residual nos supercondutores amorfos é, em geral, muito maior que nos seus correspondentes cristalinos, particularmente nos baseados em metais de transição, onde valores de cerca de $400 \mu\Omega \text{ cm}$ podem ser observados¹⁷. Este fato, segundo Bethoux et al.²⁸, pode explicar as variações na intensidade do acoplamento elétron-fônon nesses supercondutores. Esses autores argumentam que quando o livre caminho médio eletrônico, ℓ , é suficientemente pequeno (um reflexo das altas resistividades) a interação elétron-fônon depende de ℓ , em virtude da condição de Zimman-Pippard para a difusão elétron-fônon ($2\pi/q(\hbar\omega) < \ell$). Isto introduz um corte na função de Eliashberg, $\alpha^2(\omega) F(\omega)$, nas baixas frequências, e em consequência diminui a intensidade do acoplamento.

A dependência da resistividade com a temperatura também é peculiar nesses materiais. No caso dos metais simples²⁹ as variações da resistividade com a temperatura são da mesma ordem de grandeza das observadas nas ligas cristalinas, mas os coeficientes dessa dependência podem ser tanto positivos quanto negativos. As ligas amorfas de metais de transição, entretanto, são caracterizadas por uma dependência muito fraca da resistividade com a temperatura^{19,30}, cerca de 100 vezes menor que no caso cristalino, e em geral com um coeficiente negativo. Em vista disso, a presença de pequena quantidade de micro-cristais numa matriz amorfa resulta num coeficiente positivo para a resistividade, o que é usado frequentemente para caracterizar amostras como amorfas.

O pequeno caminho livre médio eletrônico tem outras consequências interessantes para os supercondutores amorfos. Nesse limite, o comprimento de penetração, λ_p , e a distância de coerência, ξ , são dados aproximadamente por:

$$\lambda_p \sim \lambda_L (\xi_0/\ell)^{1/2}$$

$$\xi \sim (\xi_0 \ell)^{1/2}$$

λ_L é o comprimento de penetração de London (da ordem de $1 \mu\text{m}$ para os supercondutores amorfos) e ξ_0 é a distância de coerência intrínseca da teoria BCS (no intervalo de 30 a $100 \text{ \AA}$ nesses materiais). Com ℓ da ordem das distâncias interatômicas, o parâmetro de Ginzburg-Landau, $\kappa = \lambda_p/\xi$, será da ordem de 10 a 100. Isto caracteriza os supercondutores amorfos como supercondutores tipo II, com campos críticos superiores, H_{c2} , muito altos e campos críticos inferiores, H_{c1} , muito pequenos^{6,31}.

FIGURA 5. Dependência do campo crítico superior $H_{c2}(T)$ com a temperatura em três vidros metálicos supercondutores. As curvas tracejadas são cálculos teóricos. (Ref. 17)

O comportamento do campo crítico superior, $H_{c2}(T)$, com a temperatura é particularmente interessante e está ilustrado na figura 5 para três vidros metálicos. O fato notável é a persistente linearidade até temperaturas muito baixas, que não encontra explicação nas teorias existentes. As curvas tracejadas

na figura representam os cálculos teóricos que mais se aproximam do comportamento observado. A discrepância com a teoria aumenta sistematicamente com o aumento da resistividade do estado normal, o que sugere que este comportamento está relacionado com as mesmas causas¹⁷.

Neste capítulo esperamos ter dado uma idéia geral das propriedades dos supercondutores amorfos, bem como das dificuldades teóricas que apresentam. Alguns aspectos serão vistos com maior detalhe no caso dos supercondutores baseados no lantânio, que é o assunto do capítulo seguinte.

- III -

SUPERCONDUTORES AMORFOS DE LANTÂNIO

O lantânio é um elemento com propriedades físicas muito peculiares, muitas vezes em desacordo com a sua posição na tabela periódica. Seu ponto de fusão ($\sim 920^\circ\text{C}$), por exemplo é muito baixo se comparado com os outros elementos com a mesma configuração eletrônica externa: Sc, Y e Lu têm pontos de fusão entre 1500 e 1650°C ³². Outras características anômalas são o coeficiente de expansão térmica negativo, abaixo de 37 K ³³, e sua temperatura de Debye, $\theta_D \approx 142\text{ K}$ ³⁴, relativamente baixa.

Este elemento possui duas formas alotrópicas: o αLa , com estrutura d-hcp, estável a pressões e temperaturas ambientes, e o βLa que tem estrutura fcc. À temperatura ambiente, a transição estrutural d-hcp $\rightarrow$ fcc ocorre a pressões em torno de 23 kbar ^{8,35}. As duas formas alotrópicas exibem supercondutividade e têm temperaturas de transição relativamente altas: $T_c = 4,9\text{ K}$ no αLa e $T_c = 6,06\text{ K}$ no βLa ⁸. Esses altos valores de T_c contrastam com o fato de que os elementos Sc, Y e Lu não são supercondutores em condições normais (o Y e o Lu exibem supercondutividade sob pressões muito altas, da ordem de 100 kbar)³².

O lantânio é um dos poucos supercondutores elementares que apresenta um coeficiente positivo na dependência de T_c com a pressão (P). Inicialmente, a derivada de T_c com a pressão, além de positiva, é muito alta $\left[dT_c/dP \right]_{P=0} = 190 \pm 20\text{ mK/kbar}$ no αLa e $113 \pm 6\text{ mK/kbar}$ no βLa ⁹, uma ordem de grandeza além das comumente observadas nos outros metais de transição³⁷. A curva $T_c \times P$ foi estudada por Balster & Witting³⁵ até pressões da ordem de 200 kbar , revelando algumas anomalias, como uma forte

redução na inclinação em cerca de 53 kbar, que os autores associaram a instabilidades estruturais provocadas pela pressão. Em cerca de 200 kbar a derivada de T_c com a pressão é praticamente nula, mas nesta região T_c já atingiu um valor de quase 13 K, a maior temperatura de transição já observada num supercondutor elementar.

Experiências de tunelamento³⁶, com pressões entre 0 e 17,5 kbar em amostras de αLa , indicam que o acoplamento elétron-fônon aumenta com a pressão, a razão $2\Delta(0)/k_B T_c$ variando de 3,75 a $P = 0$ até 4,06 a 17,5 kbar. O comportamento do espectro de fônons deduzido dessas experiências é muito peculiar: enquanto na parte de altas frequências se observa o deslocamento regular para energias maiores, a parte de baixas frequências do espectro de fônons se desloca no sentido contrário. Este "amolecimento" dos modos transversais é acompanhado por um aumento na interação elétron-fônon, de modo geral, e conduz a um ligeiro aumento na constante de acoplamento, $\lambda (= 0,84$ a $P = 0)$. Este comportamento do espectro de fônons com a pressão pode ser caracterizado pelas "constantes de Grüneisen": $\gamma_i = -d \ln \omega_i / d \ln v$. Estes parâmetros representam as derivadas em relação ao volume, v , das energias ω_i em que aparecem os máximos no espectro, correspondentes aos três modos fonônicos, e são, respectivamente, $-1,3$, 0 e $+0,8$ para as singularidades localizadas em 4,4 meV, 8,8 meV e 10,4 meV³⁶. A constante de Grüneisen propriamente dita, $\gamma_G = -d \ln \theta_D / d \ln v$, é uma média das γ_i , ponderada pela contribuição de cada modo ao calor específico da rede, e à temperatura ambiente $\gamma_G \approx 0,8$ para o αLa . Uma vez que nas baixas temperaturas somente os modos longitudinais contribuem com um γ_i dessa ordem, evidencia-se que γ_i para os modos transversais devem ser fortemente dependentes da temperatura³⁶.

O tipo de elétrons responsáveis pelas características anômalas do lantânio tem sido objeto de algumas controvérsias. Em alguns modelos o La é considerado como um metal de transição comum, com banda sd³⁸, e em outros é postulada a existência de uma banda 4f perto do nível de Fermi^{32,39}, cujo efeito sobre a supercondutividade é também encarado de maneiras diferentes. Cálculos auto-consistentes da estrutura de bandas do β La (fcc)⁴⁰, entretanto, indicam que a banda 4f se situa energeticamente muito acima do nível de Fermi.

Algumas propriedades do lantânio, como o aumento de T_c com a pressão, se manifestam também em muitos dos seus compostos supercondutores. Nesses materiais há indicações de uma forte correlação entre T_c e a distância entre os átomos vizinhos de lantânio⁹. Esta correlação provém de uma análise de materiais que não exibem supercondutividade quando o La é substituído por elementos do mesmo grupo (Sc, Y e Lu). A supercondutividade desses compostos cristalinos é atribuída, portanto, à presença do lantânio e a correlação entre T_c e a distância entre primeiros vizinhos indicam a importância fundamental das interações La - La⁹.

Os supercondutores amorfos baseados no lantânio apresentam, assim, um duplo interesse, visto que combinam o problema dos sólidos amorfos com as características interessantes deste elemento. Desde o trabalho de Johnson et al.¹⁶, vidros metálicos supercondutores contendo lantânio combinado com vários metais têm sido preparados através de técnicas de resfriamento rápido da liga no estado líquido. Na literatura são reportadas fases amorfas supercondutoras de ligas de La com os metais: Au, Cu e Ni¹⁶, Ga⁴¹, Al e Ge⁴², Ag³⁰ e Zn²⁸. Na Figura 6 apresentamos as temperaturas de transição supercondutora, T_c , em função da concentra

ção de La para esses materiais. Em alguns casos os dados abrangem um intervalo relativamente grande de composições e um comportamento sistemático pode ser observado. Nos intervalos considerados T_c cresce, de uma forma aproximadamente linear, quando se aumenta a concentração de lantânio. Do ponto de vista das interações La - La, determinadas pela superposição dos orbitais atômicos, de certa forma aumentar a porcentagem de lantânio tem o mesmo efeito que aplicar pressão. A sistemática de T_c observada na Figura 6 concorda, ao menos qualitativamente, com esse ponto de vista e apoia a idéia de que o segundo metal serve apenas

FIGURA 6. Temperatura de transição supercondutora em função da concentração de lantânio, em vidros metálicos de composição $La_{100-x}M_x$. M representa os vários elementos combinados com o lantânio especificados na figura. Para referências, vide texto.

para estabilizar a fase amorfa, não desempenhando um papel preponderante na supercondutividade desses materiais^{16,42}. Além desses fatos, Fasol et al.¹⁰ estudaram a temperatura de transição, T_c , na liga amorfa $\text{La}_{78}\text{Au}_{22}$ até pressões de cerca de 140 kbar e observaram que a curva $T_c(P)/T_c(0)$ para esse material é muito similar à observada no βLa .

A inexistência de experiências de tulinamento nos supercondutores amorfos de metais de transição, em virtude de limitações experimentais, impede a obtenção de informações detalhadas sobre a função de Eliashberg, $\alpha^2(\omega) F(\omega)$, ou o pseudo-potencial Coulombiano, μ^* . A prática frequente, então, é recorrer à equação de McMillan¹¹ para T_c como um ponto de referência para o estudo desses materiais¹⁷. A expressão de McMillan é:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1,45} \exp \left[- \frac{1,04(1 + \lambda)}{\lambda - \mu^*(1 + 0,62\lambda)} \right] \quad (1)$$

λ é a constante de acoplamento elétron-fônon, expressa por McMillan em termos de outros parâmetros microscópicos da forma:

$$\lambda = \frac{N(0) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (2)$$

onde: $N(0)$ é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi (sem a correção da interação elétron-fônon);

$\langle I^2 \rangle$ representa um valor médio dos quadrados dos elementos de matriz da interação elétron-fônon;

M é a massa dos íons; e

$\langle \omega^2 \rangle$ é uma média quadrática das frequências de fônons, definida por McMillan, que se relaciona com θ_D^2 aproximadamente por uma constante de proporcionalidade.

μ^* depende da densidade de estados, $N(0)$, e para os metais de

transição pode ser aproximado por³⁸: $\mu^* \approx 0,26 N(0)/(1 + N(0))$, com $N(0)$ em unidades de estados/eV-átomo-spin.

Medidas de calor específico a baixas temperaturas permitem avaliar a temperatura de Debye e a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. Isto é feito ajustando o calor específico do estado normal, $T > T_c$, à forma:

$$C_V' = \gamma T + \beta T^3 \quad (3)$$

A contribuição eletrônica, dada pelo termo linear em T , é afetada pela interação elétron-fônon, de forma que a densidade de estados assim obtida é: $N(0)^* = (1 + \lambda) N(0)$. O coeficiente do termo em T^3 , o calor específico da rede, é proporcional a $1/\theta_D^3$. Outra quantidade importante fornecida por essas medidas é a descontinuidade do calor específico na transição supercondutora, cujo valor, no limite de validade da teoria BCS é: $\Delta C/\gamma T_c = 1,43$.

Medidas calorimétricas foram efetuadas nos sistemas La - Au⁴³, La - Ga⁴¹ e La - Zn²⁸. Resultados derivados dessas medidas são apresentados na Tabela II. Os valores de λ foram obtidos pelos autores invertendo a equação de McMillan (1), usando os valores de T_c e θ_D e assumindo um valor constante para μ^* ao longo de cada série de materiais. Na mesma tabela incluímos os dados de Agyeman et al.⁴² para o sistema La - Al. Neste caso, as temperaturas de Debye foram estimadas e $N(0)^*$ determinada através de medidas do campo crítico superior, $H_{c2}(T)$, e da resistividade residual, $\rho(T_c)$, usando a expressão de Gor'kov:

$$N(0)^* = - \frac{\pi \hbar}{16 k_B e^2 \phi_0 \rho(T_c)} \left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T=T_c} \quad (4)$$

onde $\phi_0 = 2,07 \times 10^{-7} \text{ G cm}^2$ é o quantum de fluxo e os outros símbolos têm os significados convencionais.

TABELA II

Valores publicados de parâmetros relacionados com a supercondutividade de vidros metálicos baseados no lantânio (Refs. 28, 41, 42 e 43).

Material $\text{La}_{1-x}\text{M}_x$		T_c (K)	θ_D (K)	$N(0)^*$ $\left(\frac{\text{estados}}{\text{eV-atomo-spin}} \right)$	$\left. \frac{dH_{c2}}{dT} \right _{T_c}$ (kG/K)	$\rho(T_c)$ ($\mu\Omega$ cm)	$\frac{\Delta C}{\gamma T_c}$	λ
M $\equiv$ Au	x = 0,20	3,71	96	1,50	—	—	1,4	0,88
	0,24	3,28	99	1,33	-24,0	227	1,7	0,82
Ga	0,16	3,94	109,6	1,25	—	123	1,37	0,85
	0,20	3,84	109,6	1,29	-22,5	168	1,97	0,84
	0,22	3,64	108,6	1,17	-22,5	200	1,96	0,82
	0,24	3,6	115,3	1,43	—	219	1,43	0,80
	0,26	3,3	118,7	1,15	—	—	1,57	0,77
	0,28	3,1	117,8	0,87	—	193	1,78	0,75
Zn	0,22	4,15	96	1,67	-26,0	150	2,6	—
Al	0,20	4,43	112	1,37	-25,4	163	—	0,81
	0,22	4,30	113	1,24	-26,7	172	—	0,79
	0,25	3,98	116	1,13	-25,0	181	—	0,76
	0,27	3,82	117	1,09	-23,9	185	—	0,74
	0,32	3,23	121	1,05	-26,2	194	—	0,68

Na série de compostos de $\text{La}_{1-x}\text{Ga}_x$ pode-se observar uma anomalia no comportamento de propriedades como θ_D ou $N(0)^*$ com a concentração de Ga, em torno de $x = 0,22$. Para $x \leq 0,22$, θ_D é praticamente constante, ~ 110 K, e no intervalo entre 0,22 e 0,26 aumenta cerca de 10%. Isto pode estar associado a uma mudança na ordem de curto alcance, como foi sugerido por Johnson & Williams¹⁹. Este efeito não aparece nos sistemas La-Al, onde o comportamento dessas propriedades é monotônico em todo o intervalo de composições observado, mas foram estudadas por outros métodos. Para as amostras de La-Ga em que dH_{c2}/dT foi medido as densidades de estado avaliadas pela expressão (4) concordam muito bem com os resultados derivados das medidas de calor específico⁴¹. Este não é o caso, entretanto, para o La-Au⁴³ em que a discrepância é acentuada.

Em relação a $H_{c2}(T)$, o comportamento observado nesses materiais tem a mesma característica dos supercondutores amorfos de outros metais de transição, ou seja, uma persistente linearidade até temperaturas muito baixas em relação a T_c ^{16,41,42}. dH_{c2}/dT varia pouco de um material para outro e seus valores, ~ -25 kG/K, permitem estimar as distâncias de coerência, $\xi(0) \sim 50$ Å, que caracterizam esses supercondutores no limite impuro.

Os valores estimados de λ ($\sim 0,8$) indicam que nos supercondutores relacionados na Tabela II o acoplamento elétron-fônon tem um caráter de fraco a intermediário. Isto se reflete também nos valores de $\Delta C/\gamma T_c$, não muito diferentes do previsto pela teoria BCS (1,43). Uma exceção é o $\text{La}_{78}\text{Zn}_{22}$, para o qual este parâmetro é 2,6. Neste material as medidas do calor específico foram realizadas até temperaturas de 0,06 K, permitindo uma avaliação da razão $2\Delta(0)/k_B T_c = 4,2$, também indicativa de um acoplamento elétron-fônon muito forte²⁸.

Pode-se notar que o aumento da concentração do segundo metal provoca um crescimento da resistividade residual, $\rho(T_c)$. Este efeito é acompanhado por uma correspondente diminuição em λ e $N^*(0)$. Agyeman et al.⁴² analisaram seus resultados na série La - Al em termos da equação (2) para λ . Ao longo dos vários compostos a razão $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ é praticamente constante e o comportamento de λ é, portanto, atribuído à diminuição da densidade de estados, $N(0)$, com o aumento da concentração de Al. Se aplicamos a mesma análise ao sistema La - Ga, entretanto, observamos que $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ é constante para concentrações de Ga abaixo de 22%, mas varia muito nas concentrações maiores.

A variação da resistividade com a temperatura nesses materiais, a exemplo do que acontece nos supercondutores amorfos de metais de transição em geral, é muito pequena. A quantidade $\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ é em geral negativa, embora para pequenas concentrações do segundo constituinte pode assumir, eventualmente, um valor positivo⁴¹. Para ilustrar essa dependência da resistividade com a temperatura, apresentamos na Figura 7 os dados de Nast et al.³⁰ para as ligas de La - Ag nas fases amorfa e cristalina.

FIGURA 7.

Resistividade elétrica, $\rho(T)$, em função da temperatura para duas ligas similares de La - Ag, uma cristalina e outra amorfa (Ref. 30). Note a diferença entre as duas escalas.

Na liga cristalina a variação da resistividade é cerca de cem vezes maior que na liga amorfa e no sentido contrário. O comportamento da resistividade no caso cristalino é também anômalo, uma vez que não apresenta a dependência linear nas altas temperaturas. Essa anomalia também é observada no lantânio cristalino³⁵.

Ao longo desse capítulo, apresentamos quase todos os resultados experimentais disponíveis para supercondutores amorfos de lantânio. Nosso estudo de T_c em função da pressão em alguns desses materiais proporcionarão novas informações que julgamos importantes no atual estágio de entendimento do problema.

- IV -

PRESSÃO E SUPERCONDUTIVIDADE

As primeiras investigações sobre os efeitos da pressão sobre a supercondutividade foram realizadas em 1925, por Si-zoo e Onnes (vide Ref. 44). Eles aplicaram pressão hidrostática, através da compressão do hélio líquido, sobre fios de estanho e índio, observando em ambos uma diminuição da temperatura de transição. As variações observadas, entretanto, eram de apenas alguns mK, difíceis portanto de serem medidas com precisão. As pressões produzidas por esta técnica são limitadas pela solidificação do hélio (25 atm a 1 K - 140 atm a 4,2 K) e por isso as investigações não tiveram continuidade. Somente em 1944 Lazarev e Kan tornaram possível a obtenção de pressões da ordem de 2.000 atm na faixa de temperaturas do hélio líquido, através da engenhosa técnica da "bomba de gelo", o que deu novo impulso ao assunto. Com esse novo método foram posteriormente estudados os supercondutores Tl, In, Sn, Hg, Ta e Pb. Todos eles, com exceção do Tl, apresentaram um decréscimo de T_c com a pressão. O crescente interesse pela supercondutividade, nos anos que se seguiram, motivou o desenvolvimento de novas técnicas que ampliaram substancialmente o limite de pressão, bem como a faixa de temperaturas disponíveis. Atualmente, pressões aproximadamente hidrostáticas da ordem de 300 kbar são obtidas a temperaturas de até 0,1 K. Referências sobre tais técnicas podem ser encontradas no artigo de revisão de Brandt e Ginzburg². Uma variação do método do "clamp", devido a Chester e Jones⁴⁴, é utilizada por nós e será descrita em detalhe no próximo capítulo. Altas pressões têm sido utilizadas no estudo da supercondutividade dos metais, suas ligas e compostos e também na investigação de novos su

percondutores. Os metalóides Si, Ge, Sb, Te e P^{27} e os metais Cs, Ba e Y^{37} , entre outros, se revelaram supercondutores quando submetidos a pressões suficientemente altas.

A. FORMALISMO TEÓRICO

A base teórica para a interpretação dessas experiências veio com a teoria BCS, que relaciona a temperatura de transição supercondutora, T_c , com parâmetros do estado normal:

$$T_c = 0,85 \theta_D e^{-1/g} \quad (1)$$

θ_D é a temperatura de Debye do material em questão e

$$g = N(0) V \quad (2)$$

onde $N(0)$ é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi e V um parâmetro que descreve a interação efetiva elétron-e-létron, mediada por fônons, que não é avaliado pela teoria. A constante de Grüneisen, $\gamma_G = -d \ln \theta_D / d \ln v$, que dá o comportamento de θ_D com o volume, v , é, em geral, um número positivo da ordem de 2, de maneira que θ_D aumenta com a pressão na maioria dos metais. Apesar da relação direta entre T_c e θ_D , o efeito da pressão sobre T_c é diferente, o que indica que as variações em g são muito importantes. Revisões de resultados experimentais podem ser encontrados, por exemplo, nos trabalhos de Brandt e Ginzburg² e Smith³⁷. A característica geral, no caso dos metais simples, é um decréscimo de T_c com a pressão. Nos metais de transição não existe uma tendência geral e as derivadas dT_c/dP assumem valores tanto positivos quanto negativos.

Diferenciando (1) em relação ao volume, obtemos:

$$\frac{d \ln T_c}{d \ln v} = -\gamma_G + \frac{1}{g} \phi_0 \quad (3)$$

γ_G é a constante de Grüneisen e o parâmetro g é avaliado invertendo-se a equação (1). A quantidade $\phi_0 = d \ln [N(0) V] / d \ln v$, introduzida por Olsen¹, determinada pela expressão (3) a partir de dados experimentais, assume um valor aproximadamente constante ($\sim 2,5$) ao longo dos metais simples. Nos metais de transição, entretanto, ϕ_0 assume valores muito diferentes, tanto positivos quanto negativos, como é ilustrado na Figura 8. Essa situação levou, no passado, à idéia de que a supercondutividade nos metais de transição era devida a outros mecanismos que não a interação elétron-elétron via fônons¹².

FIGURA 8. Valores do parâmetro $\phi_0 = d \ln g / d \ln v$, determinados empiricamente, através da expressão (3), para metais de transição, em função da valência Z . A ausência de qualquer sistemática nesse caso contrasta com a constância aproximada observada nos metais simples. (Ref. 45)

A teoria BCS, como já salientamos, é baseada num modelo simplificado dos metais. Tratamentos mais exatos da interação elétron-fônon, posteriormente, conduziram a uma teoria mais abrangente²³, que, no entanto, não conduz a uma expressão analítica para T_c . A cuidadosa análise de McMillan¹¹ da dependência

de T_c com parâmetros como λ , a constante de acoplamento elétron-fônon, e μ^* , o pseudo-potencial Coulombiano, resultou em uma expressão analítica que é frequentemente utilizada nas discussões da supercondutividade (equação (1), capítulo III). Garland e Bennemann¹² desenvolveram um formalismo para o estudo da dependência de T_c com a pressão baseado numa equação semelhante à de McMillan, mas que leva em conta efeitos de flutuações de spin, através de um parâmetro μ_s :

$$T_c \approx \frac{\langle \omega^2 \rangle^{1/2}}{1,2} \exp \left\{ - \frac{1 + \lambda + \mu_s}{0,96\lambda - (1 + 0,6\lambda)(\mu^* + \mu_s)} \right\} \quad (4)$$

Para referência posterior, escrevemos a expressão que define a média quadrática das frequências de fônons ($\alpha^2(\omega) F(\omega)$ é a função de Eliashberg):

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{\int d\omega \omega \alpha^2(\omega) F(\omega)}{\int \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2(\omega) F(\omega)} \quad (5)$$

Essa mesma quantidade entra na expressão de McMillan para a constante de acoplamento elétron-fônon:

$$\lambda = \frac{N(0) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad (6)$$

onde $N(0)$ é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, $\langle I^2 \rangle$ uma média dos elementos de matriz da interação elétron-fônon e M a massa dos íons. O produto $\eta = N(0) \langle I^2 \rangle$ é um termo essencialmente "eletrônico", no sentido de que pode ser obtido inteiramente de informações sobre a estrutura de bandas⁴⁶. Todo o efeito do espectro de fônons sobre λ é dado pelo denominador: $M \langle \omega^2 \rangle$.

Usando a expressão (4), $d \ln T_c / d \ln v$ vai depender

de uma constante de Grüneisen efetiva:

$$\bar{\gamma}_G = - \frac{d \ln \langle \omega^2 \rangle^{1/2}}{d \ln v} \quad (7)$$

que é a mesma que aparece em $d \ln \lambda / d \ln v$, via (6):

$$\frac{d \ln \lambda}{d \ln v} = 2 \bar{\gamma}_G - \delta_\lambda \quad (8)$$

onde

$$\delta_\lambda = - \frac{d \ln [N(0) \langle I^2 \rangle]}{d \ln v} \quad (9)$$

Garland e Bennemann definem:

$$\Phi_{GM} = g \frac{d \ln T_c}{d \ln v} \quad (10)$$

onde, em analogia à expressão (1):

$$\frac{1}{g} = \ln \left[\langle \omega^2 \rangle^{1/2} / 1,2 T_c \right] \quad (11)$$

Φ_{GM} é uma quantidade apropriada para estudar, uma vez que pode ser determinada com boa aproximação diretamente de dados experimentais. Ela depende principalmente de T_c , dT_c/dP , da compressibilidade χ e apenas fracamente de $\langle \omega^2 \rangle^{1/2}$. Em termos das quantidades teoricamente mais fundamentais, Φ_{GM} se expressa da forma:

$$\begin{aligned} \Phi_{GM} = & \left[\frac{1 + \mu_S}{1 + \lambda + \mu_S} + \frac{\mu^* + \mu_S}{0,96\lambda - (1 + 0,6\lambda)(\mu^* + \mu_S)} \right] \frac{d \ln \lambda}{d \ln v} \\ & - \left[\frac{1 + 0,6\lambda}{0,96\lambda - (1 + 0,6\lambda)(\mu^* + \mu_S)} \right] \frac{d(\mu^* + \mu_S)}{d \ln v} \\ & - \left[\frac{1}{1 + \lambda + \mu_S} \right] \frac{d \mu_S}{d \ln v} - \bar{\gamma}_G g \end{aligned} \quad (12)$$

Ou, usando a expressão (8):

$$\Phi_{GM} = \left[\frac{1 + \mu_S}{1 + \lambda + \mu_S} + \frac{\mu^* + \mu_S}{0,96\lambda - (1 + 0,6\lambda)(\mu^* + \mu_S)} \right] (2\bar{\gamma}_G - \delta_\lambda - \delta_\mu) - \bar{\gamma}_G g \quad (13)$$

Aqui δ_μ substitui o 2º e 3º termos de (12) e normalmente é apenas um pequeno termo de correção, $|\delta_\mu| \ll 2\bar{\gamma}_G$ ¹².

Nos metais simples¹², $\bar{\gamma}_G$ pode ser aproximada pela constante de Grüneisen, $\gamma_G^{(300)}$ (avaliada por dados termodinâmicos obtidos a temperatura ambiente) e, portanto, $\bar{\gamma}_G = 2,3 \pm 0,5$, enquanto estimativas teóricas^{49,12} conduzem a: $\delta_\lambda = 1,0 \pm 1,0$ e $\delta_\mu \ll 1$. Nesse caso a expressão (13) conduz a valores positivos para Φ_{GM} , e portanto também para $d \ln T_c / d \ln v$. O decréscimo de T_c sob pressão observado nesses supercondutores é então dominado pelos efeitos da pressão sobre o espectro de fônons. Garland e Bennemann, usando seu modelo³⁸ para a supercondutividade nos metais de transição, efetuaram cálculos de δ_λ e δ_μ ¹². Ao longo dos elementos estudados, eles encontraram $\delta (= \delta_\lambda + \delta_\mu)$ variando entre 2 e 4, o que indica a importância dos efeitos da pressão sobre a estrutura de bandas nesse caso. Com os valores calculados de δ e os dados experimentais de dT_c/dP , eles estimaram as constantes efetivas $\bar{\gamma}_G$, em alguns casos, como o do lantânio, muito diferentes de $\gamma_G^{(300)}$. Entretanto, tanto $\bar{\gamma}_G$ como $\gamma_G^{(300)}$ apresentam o mesmo comportamento ao longo das séries, aumentando sistematicamente com a valência. Por esta razão, somente os elementos localizados no início de cada série, em que os efeitos "eletrônicos" predominam, apresentam valores positivos de dT_c/dP .

B. APLICAÇÃO AO CASO DO LANTÂNIO

Como ilustração, e para comparação posterior, vamos analisar o caso do βLa . No capítulo II (Fig. 1) apresentamos o diagrama de fase das ligas $\text{La}_{1-x}\text{Au}_x$, obtidas pelo resfriamento rápido do estado líquido. Notamos que aumentando a concentração de Au passa-se de uma fase cristalina fcc, com Au em solução sólida, para a fase amorfa. Assim sendo, o βLa (fcc) é a fase do lantânio cristalino que melhor se presta a comparações com seus supercondutores amorfos. Em nossos cálculos vamos utilizar³⁸: $\langle \omega^2 \rangle^{1/2} = 103 \text{ K}$, $\lambda = 0,86$, $\mu^* = 0,08$ e $\mu_S = 0$. O valor experimental de $T_c = 6,06 \text{ K}$, $\frac{dT_c}{dP} = 113 \text{ mK/kbar}$ ⁹ e a compressibilidade⁴⁷ $\chi = 4.0 \times 10^{-3}/\text{kbar}$. Assim teremos:

$$\frac{d \ln T_c}{d \ln v} = - \frac{1}{\chi T_c} \frac{dT_c}{dP} = - 4,6$$

$$g = \left[\ln \left(\langle \omega^2 \rangle^{1/2} / 1,2 T_c \right) \right]^{-1} = 0,38$$

o que leva a um valor "experimental":

$$\Phi_{GM} = g \frac{d \ln T_c}{d \ln v} \approx - 1,7$$

Todos esses valores são para o comportamento inicial, isto é, a $P = 0$. Agora tomando $\delta = 2,2$, conforme calculado por Garland e Bennemann¹², podemos, através de (13), estimar a constante de Grüneisen efetiva, obtendo: $\bar{\gamma}_G \approx - 0,3$.

Este resultado pode ser comparado com a experiência de tunelamento sob pressão de Wühl et al.³⁶, citada no capítulo anterior. Para calcular $\bar{\gamma}_G$ de seus dados vamos aproximar expressão (5) para $\langle \omega^2 \rangle$ por:

$$\langle \omega^2 \rangle \approx \frac{\int d\omega [\omega F(\omega)]}{\int d\omega [F(\omega)/\omega]}$$

e supor que $F(\omega)$, para cada um dos modos de fônons, é dado pelo modelo de Debye: $F_i(\omega) \propto \omega^2/\omega_i^3$, de maneira que:

$$\bar{\gamma}_G \approx \frac{1}{2} \sum_i \left[\frac{\omega_i}{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3} + \frac{(1/\omega_i)}{(1/\omega_1) + (1/\omega_2) + (1/\omega_3)} \right] \gamma_i$$

onde γ_i ($i = 1, 2, 3$) são as constantes de Grüneisen para as frequências de corte ω_i : $\gamma_i = -d \ln \omega_i / d \ln v$. Com os valores de Wühl et al:

$$\omega_1 = 4,4 \text{ meV}, \quad \gamma_1 = -1,3$$

$$\omega_2 = 8,8 \text{ meV}, \quad \gamma_2 = 0$$

$$\omega_3 = 10,4 \text{ meV}, \quad \gamma_3 = +0,8$$

obtemos: $\bar{\gamma}_G \approx -0,2$, em concordância razoável com o valor estimado anteriormente.

O ponto importante a salientar é que a dependência positiva de T_c com a pressão no lantânio cristalino é devida a um aumento da interação elétron-fônon, que por sua vez é determinada primordialmente pelos efeitos de pressão sobre a estrutura de bandas $\left(\frac{d \ln \lambda}{d \ln v} = 2\bar{\gamma}_G - \delta_\lambda \right)$. A forte dependência de T_c com a pressão nesse elemento é um reflexo de sua compressibilidade muito alta, uma vez que a magnitude de $d \ln T_c / d \ln v$ é a mesma encontrada comumente nos supercondutores elementares, tanto de metais simples como de transição.

A literatura sobre os efeitos da pressão nos supercondutores amorfos é muito restrita. Recentemente, Müller⁴⁸ realizou medidas de T_c em filmes finos de alguns supercondutores a-

morfo de metais simples submetidos a deformações (aplicados curvando o substrato), das quais deduziu $d \ln T_c / d \ln v$. Müller foi capaz de interpretar seus resultados com base nas variações de λ e μ^* , na passagem da fase cristalina para amorfa, usando um formalismo baseado na equação de McMillan. Isto é uma indicação de que essa equação permanece válida no caso dos supercondutores amorfos e pode justificar o uso do formalismo aqui apresentado na análise dos nossos resultados.

- V -

TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo vamos descrever as técnicas e instrumentos envolvidos nas medidas de T_c em função da pressão. A técnica de altas pressões utilizada e o trabalho por nós desenvolvido no sentido de aumentar a capacidade do Laboratório nesse aspecto são objeto da primeira seção. As medidas de pressão são descritas em seguida. Nos ocupamos depois com o controle e medida de baixas temperaturas e finalmente a determinação das temperaturas críticas, T_c .

A. CÉLULAS DE PRESSÃO

A técnica de altas pressões utilizada por nós é devida a Chester e Jones⁴⁴, com as contribuições posteriores de Wohleben e Maple⁵⁰ e Guertin e Foner⁵¹ no sentido de adaptá-la a medidas magnéticas.

Na figura 9.A apresentamos um diagrama das primeiras células de pressão ("clamp") construídas neste Laboratório. Com excessão do porta-amostras (8), que é de Teflon, todas as suas partes são fabricadas com uma liga binária de cobre-berílio⁵². Depois de confeccionadas essas partes são submetidas a um tratamento térmico (3 horas a 330 °C), após o qual atingem seu mais alto grau de dureza.

O material a ser estudado, juntamente com o "manômetro" sobre o qual falaremos a seguir, é colocado no porta-amostras imerso em óleo de silicone ("Dow Corning" 200), ou uma mistura 1:1 de n-pentano e isoamil-álcool, que serve como meio transmissor de pressão. A pressão é aplicada sobre as bigornas

FIGURA 9. Células de pressão: A - "clamp" utilizado originalmente no Laboratório; B - "clamp" modificado para maior capacidade de pressão. Quando não houver nota em contrário as partes de A são feitas com a liga binária Cu-Be e de B com a liga Berylco-25. A escala é apenas aproximada. (1) - acesso para os cursores transmissores de pressão; (2) - fenda para aperto dos bujões; (3) - bujões retentores de pressão; (4) - bigornas; (5) - pistões (em B são feitos com WC); (6) - corpo do "clamp"; (7) - "insert" removível; (8) - porta-amostras (de Teflon); (9) - anéis de retenção; (10) - rosca para fixação do "clamp" quando da aplicação de pressão.

(4), com o auxílio de uma prensa hidráulica à temperatura ambiente, e transmitida ao porta-amostras através dos pistões (5). Os anéis de retenção (9) impedem que o porta-amostras se rompa deixando escapar o fluido transmissor de pressão. Atarrachando-se os bujões (3) a pressão é retida e o "clamp" pode ser retirado da

prensa para as medidas desejadas. Esses "clamps" são capazes de suportar pressões de até 10 kbar.

Como as variações de T_c com a pressão são pequenas, seria interessante um limite maior de pressão. Com essa intenção desenvolvemos uma nova célula de pressão, cuja versão atual se encontra na Figura 9.B. Inicialmente, mantivemos todas as dimensões do "clamp" original, substituímos a liga binária por outra mais dura, Berylco-25 (cobre-berílio com pequena porcentagem de cobalto)⁵², e passamos a fazer os pistões (5) com cilindros de carbureto de tungstênio (WC, também conhecido como "metal duro")⁵³.

Os primeiros testes, entretanto, mostraram que isso não era suficiente. Ao atingirmos uma pressão em torno de 10 kbar um dos anéis de retenção se rompeu e o pistão de WC se quebrou. Constatamos que o diâmetro interno do corpo do "clamp" se alargou, cedendo à pressão, o que provocou a ruptura do anel. Nas células de pressão antigas os pistões de Cu-Be se deformam, achatando-se e expandindo lateralmente, evitando que isso ocorra. Entretanto essa deformação dos pistões se constitui num limite para a pressão o que exige o uso dos pistões de WC para se atingir pressões maiores.

A solução encontrada foi procurar endurecer mais a parte interna do "clamp", de maneira a minimizar sua deformação. Para isso construímos um novo exemplar com um diâmetro interno menor (3/32"). Aplicamos o máximo de pressão possível e em seguida ajustamos o diâmetro ao seu tamanho normal (1/8"). Ao aplicarmos pressão, novamente os anéis se romperam. O endurecimento inicial ocorre numa região próxima à superfície interna, onde a pressão atua, que no ajuste do diâmetro foi removida. Aumentamos então o diâmetro inicial para 7/64", diminuindo assim a quantidade de material pré-endurecido perdida no ajuste.

A essa altura, prevendo que as células de pressão teriam que ser substituídas, em virtude do inevitável alargamento conforme fôssemos atingindo pressões maiores, fizemos uma outra modificação. Passamos a fazer os "clamps" com a parte interna separada, de maneira que o "insert" (7) pode ser substituído independentemente da parte externa, cuja construção é mais trabalhosa.

Com tais alterações conseguimos medir uma pressão de 12 kbar, mas os problemas passaram para as outras partes da célula de pressão. Primeiro foi necessário aumentar a espessura das bigornas (4), pois uma delas foi transpassada pelo pistão de WC quando aplicamos uma pressão maior. Depois disso as roscas entre os bujões e o corpo do "clamp" cederam. Aumentamos o comprimento e o número de fios dessas roscas e conseguimos, assim, uma pressão de 16 kbar.

Esta foi a maior pressão que conseguimos produzir e medir até agora. O que tem ocorrido desde então é que ao nos aproximarmos desse limite um dos pistões se quebra. Os pistões de WC são fabricados por nós a partir dos cilindros que têm um comprimento maior. Tais cilindros são cortados com uma serra de diamante e, posteriormente, a face cortada é polida. Como o diâmetro é pequeno, é muito difícil para nós conseguir faces perfeitamente paralelas. Devido a grande dureza do material, as tensões internas provocadas por possíveis defeitos nas faces dos pistões podem, nas altas pressões, provocar a sua ruptura. Acreditamos que isso tenha determinado nosso limite até agora. Por isso encomendamos a fabricação de cilindros de WC do tamanho apropriado, com os quais esperamos atingir maiores pressões.

B. MEDIDAS DE PRESSÃO

As medidas de altas pressões, diretamente nas baixas temperaturas, podem ser feitas de uma maneira simples com o uso de "manômetros" supercondutores⁵⁴. Supercondutores elementares com uma temperatura de transição suficientemente sensível à pressão, como estanho, índio e chumbo, têm sido utilizados para tal fim. Em nossas medidas de pressão utilizamos estanho ou índio. Porções desses materiais são colocadas no "clamp", juntamente com a amostra a ser estudada, e a pressão é determinada pelo deslocamento de T_c do "manômetro" (a medida de T_c é assunto da seção D). Nas medidas com Sn ($T_c(0) = 3,732$ K) utilizamos a tabulação de Smith et al.⁵⁴ para $\Delta T_c \times P$ (Apêndice). No caso do In ($T_c(0) = 3,403$ K) as pressões são determinadas através da relação:

$$T_c(P) - T_c(0) = -42,9 P + 0,503 P^2$$

para T_c em mK e P em kbar. Esta expressão é resultado das cuidadosas medidas de Jennings e Swenson⁵⁵ para pressões de até 10 kbar, com as correções indicadas na referência 54 para compensar a subestimação das pressões consideradas nesse trabalho.

Para testar a qualidade de nossas determinações de pressão realizamos uma série de medidas com amostras de Sn e In colocadas no mesmo "clamp". Determinando as pressões através da variação de T_c do estanho, construímos a curva $T_c(P) - T_c(0)$ para o índio. Os resultados são apresentados na Figura 10, juntamente com dados de Berman et al.⁵⁶ para comparação. A boa concordância com a curva de Jennings e Swenson, também representada, indica a consistência de nossos resultados.

FIGURA 10. Variação de T_c em função da pressão para o Índio, determinada usando o estanho como manômetro, em comparação com dados da literatura. (Ref. 55 e 56)

Outro aspecto importante é a uniformidade da pressão transmitida à amostra. Isto se revela no comportamento das larguras das transições supercondutoras dos "manômetros". Se a pressão não for hidrostática teremos partes da amostra passando para o estado supercondutor a temperaturas diferentes. Isto terá o efeito de aumentar a largura da transição observada que deverá aumentar com a pressão. O que observamos em nossas medidas é que depois de um aumento inicial, em relação à pressão zero, a largura se mantém aproximadamente constante até as pressões mais altas. No estanho a largura da transição (~ 20 mK a $P = 0$) se estabiliza em torno de 30 mK. No Índio temos ~ 11 mK, inicialmente, e ~ 18 mK até pressões de 16 kbar. Se consideramos esses valores em termos de dT_c/dP desses supercondutores (da ordem de -50 mK/kbar), obtemos que nas altas pressões a uniformida-

de é da ordem de 1%. Esses resultados são obtidos usando tanto o óleo de silicone como a mistura de n-pentano e isoamil-álcool e indicam que as pressões aplicadas são hidrostáticas mesmo nas baixas temperaturas.

C. SISTEMA CRIOGÊNICO E MEDIDAS DE TEMPERATURA

Para obter as temperaturas necessárias à experiência utilizamos o criostato esquematizado na Figura 11. Ele é composto de dois "Dewars" de vidro (1 e 2) e um de aço inox (3), este último construído por nós. No "Dewar" externo é colocado nitrogênio líquido para um pré resfriamento a ~ 77 K. Em seguida, é feita a transferência de hélio líquido para o "Dewar" interno, levando o sistema a uma temperatura de $\sim 4,2$ K.

O "Dewar" de inox é constituído por um tubo de $1/2$ " de diâmetro que na parte inferior é soldado a um outro tubo de diâmetro maior, $5/8$ ", formando uma parede dupla. As extremidades inferiores dos dois tubos são vedadas com solda. Quando imerso em hélio líquido, o ar entre essas paredes é congelado, dando origem a um alto vácuo que proporciona o isolamento térmico do interior do "Dewar". A vareta de sustentação (11) é de aço inox. Seu terminal inferior (12), entretanto, é de vidro para diminuir a entrada de calor do exterior por condução. Nesse terminal é instalado um aquecedor (fio de manganina com $\sim 10 \Omega$) que serve para o controle da temperatura. O balanceamento do frio, que vem por condução pelas paredes, com o calor produzido pela corrente ajustável no aquecedor permite o controle da temperatura em uma grande faixa acima de $4,14$ K.

FIGURA 11.
SISTEMA CRIOGÊNICO (representação esquemática, não em escala): (1) e (2) - "Dewars" de vidro; (3) - "Dewar" de aço inox; (4) - entrada para transferência de hélio; (5) - para a bomba de vácuo; (6) - válvula de agulha; (7) - válvula "plico-plac"; (8) - válvula de segurança; (9) - para o Baratron; (10) - para o sistema de recuperação de hélio; (11) - vareta de sustentação; (12) - terminal de vidro onde se localiza o aquecedor; (13) - suporte do "clamp" e dos termômetros; (14) - "clamp"; (15) - bobinas do sistema de medida de susceptibilidade; (16) - conectores para o aquecedor e termômetros; (17) - conectores para as bobinas.

As medidas de temperatura, acima de 4,14 K, são feitas com um resistor de germânio calibrado em contato com o "clamp", instalado no suporte (13). As medidas resistivas são feitas com uma ponte de Wheatstone de corrente alternada. A ponte utilizada é baseada num amplificador "lock-in", da Princeton Applied Research Corporation, modelo 122, e foi construída neste Laboratório. Na Figura 12 representamos a ponte em diagrama de bloco.

FIGURA 12. Diagrama de bloco da ponte de resistências. A - conjunto amplificador "lock-in"; B - Circuito integrador; C - amplificador "lock-in" propriamente dito; D - pré-amplificador; E - oscilador; F - divisor de voltagem; G - transformador para casamento de impedância; H - condensador variável; I-J - resistências padrão; K - caixa de resistências; L - ligações internas do criostato (fios de manganina); R - resistência a ser medida. (Ref. 57)

e as bobinas de medida (15 na Figura 11) imersos diretamente no banho de hélio. Bombando-se sobre o banho o sistema é levado a temperaturas mais baixas (com o nosso sistema até ~ 2 K). As temperaturas, nesse caso, são determinadas pela pressão de vapor do hélio líquido ("The '1958' He^4 Scale of Temperatures"). Essas pressões, medidas com um Bâratron (tipo 170M-6B, da MKS Instruments Inc.) são corrigidas pela altura da coluna de hélio sobre a amostra, controlada visualmente.

D. MEDIDAS DE T_c

As transições supercondutoras são detectadas através de medidas da susceptibilidade magnética em função da temperatura. Na transição a susceptibilidade magnética do material passa de um valor essencialmente nulo, no estado normal, para $-1/4\pi$ (em unidades gaussianas) no estado supercondutor (efeito Meissner).

O circuito utilizado para detectar as transições foi idealizado por Soulen et al.⁵⁸ e se encontra esquematizado na Figura 13. O primário (H) é feito com 1200 espiras de fio AWG28 e os secundários (I, J) com 10.000 espiras de fio AWG46 cada um. O sistema é alimentado com uma voltagem (33 Hz) fornecida pelo amplificador "lock-in" (A). O campo magnético do primário é da ordem de 1 G. Embora o sinal deste circuito não seja exatamente a susceptibilidade magnética (segundo seus autores contém componentes não indutivas da ordem de 10%), ele se presta perfeitamente a esse tipo de medidas por ser muito fácil de ajustar.

A célula de pressão, com as amostras, é posicionada no centro de um dos secundários. Depois de resfriado o sistema o circuito é balanceado e o sinal transmitido a um registrador

x-t (B). Durante as medidas as bobinas (H,I,J) ficam invariavelmente imersas no banho de hélio.

FIGURA 13. Circuito para detecção indutiva das transições supercondutoras. A - Conjunto amplificador "lock-in"; B - Registrador x-t; C - Osciloscópio; D - Circuito integrador; E - Amplificador "lock-in" propriamente dito; F - Prê-amplificador; G - Oscilador; H - Primário; I-J - Secundários; K - amostra; L - limites do criostato; M - Condensador variável.

Controlando-se a corrente do aquecedor ou a vazão para a bomba de vácuo, conforme o caso (seção C), a temperatura é feita variar lentamente. A intervalos convenientes, anota-se no

gráfico do registrador os valores da resistência do termômetro ou da pressão do hélio. Na transição normal-supercondutor o fluxo magnético é expulso da amostra, alterando a mútuo-indutância das bobinas e desfazendo o balanceamento do circuito. O sinal transmitido ao registrador, então, aumenta progressivamente, até atingir um patamar. A temperatura de transição, T_c , é definida pelo ponto em que o sinal do circuito atinge 50% de seu valor máximo. A largura de transição, ΔT_c , é tomada como o intervalo de temperatura entre 10% e 90% do sinal máximo. Como ilustração, apresentamos na Figura 14 a curva obtida para uma amostra de Sn, a uma pressão de 15,5 kbar.

FIGURA 14.

Transição supercondutora de uma amostra de Sn, submetida a uma pressão de 15,5 kbar. O sinal do circuito (ordenada) é normalizado pela sua amplitude máxima, e é aproximadamente proporcional à susceptibilidade da amostra.

As medidas de T_c são feitas com a temperatura variando continuamente. Os resultados, portanto, são sensíveis à taxa de variação da temperatura, uma vez que o equilíbrio térmico entre amostra e termômetro não é imediato. Nas medidas com a amostra diretamente no banho de hélio, passamos pela transição com a temperatura diminuindo. Procurando manter a taxa de resfriamento em torno de 1 mK/s os valores de T_c (ponto médio da transição) são reproduzíveis dentro de 2 a 3 mK. Quando usamos o "Dewar"

de inox as medidas podem ser repetidas facilmente, passando pela transição nos dois sentidos. Entretanto, é muito mais fácil o controle quando fazemos a temperatura aumentar. Assim, realizamos várias corridas, com a temperatura subindo a taxas cada vez menores, até obter um resultado confiável. A experiência nos mostrou que corridas realizadas a taxas menores que 1 mK/s conduzem sempre ao mesmo resultado.

- VI -

RESULTADOS E DISCUSSÃOA. AMOSTRAS ESTUDADAS

As três amostras estudadas, $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$, $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$, nos foram fornecidas pelo Dr. M. Tenhover, do California Institute of Technology - Caltech, e foram preparadas pela técnica do "pistão e bigorna". Os constituintes, em forma de pó, são fundidos formando a liga. Depois de um processo de homogeneização a liga é fundida novamente num recipiente de prata ("silver boat") por onde passa uma corrente elétrica. A liga, então no estado líquido, é derramada entre as faces de uma bigorna e um pistão que é acionado automaticamente. Prensada entre as duas superfícies a liga é resfriada numa taxa da ordem de 10^6 graus/segundo. Todo o processo é desenvolvido sob uma atmosfera de argônio. As lâminas assim produzidas têm alguns cm^2 de área e uma espessura uniforme de cerca de $40\text{ }\mu\text{m}$. A análise de raio-X caracterizou a fase amorfa das amostras preparadas. Depois de cortadas com formatos diferentes, para posterior identificação, as amostras nos foram enviadas em um tubo de vidro, sob uma atmosfera de hélio. Esse cuidado é necessário porque o lantânio é muito reativo.

As amostras de $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ têm um aspecto muito parecido, com um brilho metálico característico. As amostras de $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$, entretanto, se apresentaram escuras e sem brilho, com sinais de uma possível oxidação. Para a colocação no "clamp" as amostras foram cortadas em pedaços menores. Todo o manuseio foi feito com auxílio de uma pinça e depois as amostras foram mantidas imersas em óleo de silicone, para evitar contamina-

ção. As amostras remanescentes, de $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$ e $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$, que permaneceram guardadas cerca de dois meses, não sofreram nenhuma deterioração que pudesse ser constatada visualmente.

B. MEDIDAS REALIZADAS

As temperaturas de transição dos três materiais, a pressão zero, se encontram na faixa do hélio líquido, cuja pressão de vapor é usada como termômetro (seção V.C). Eventualmente, a aplicação de pressão desloca T_c para além desses limites e as medidas são então realizadas no "Dewar" de inox com auxílio do resistor de germânio.

A primeira amostra estudada foi a de $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$, utilizando Índio como manômetro. Os resultados das medidas, na ordem em que foram realizadas, estão indicados na Tabela III. O valor de T_c encontrado para a amostra de Índio, a $P = 0$, é inferior aos valores reportados na literatura ($T_c = 3,403 \text{ K}^{55}$), mas é reprodutível dentro de 2 mK, como se pode observar pelos resultados 1, 5 e 7. Assim sendo, tomamos para nosso manômetro $T_c = (3,395 \pm 0,001) \text{ K}$ e a partir deste valor calculamos as pressões pela expressão citada na seção V.B. As incertezas assinaladas na Tabela III são decorrentes da determinação do ponto médio das transições. ΔT_c é a largura da transição (10% - 90%).

O valor de $T_c(0)$ para nossa amostra de $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$ (3,97 K) é superior ao reportado por Shull et al.⁴¹ para uma amostra similar (3,84 K). Entretanto como T_c nesses materiais é sensível a fatores como taxa de resfriamento, absorção de gases, etc, essa diferença pode ser explicada nesses termos.

As medidas 7 e 8 foram realizadas para testar a concordância das duas escalas de temperatura utilizadas por nós. A

medida 7 foi feita com o "clamp" imerso no banho de hélio e medindo as pressões de vapor. Na medida 8 condensamos hélio dentro do "Dewar" de inox, variamos a temperatura bombando sobre o banho, mas utilizamos o resistor de germânio como termômetro. A concordância muito boa entre os dois valores de $T_c(0)$ para o $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$ indica que as duas escalas são coerentes nessa faixa de temperatura.

TABELA III

	manômetro: Índio			$\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$	
	T_c (K) ($\pm 0,002$)	ΔT_c (mK)	P (kbar) ($\pm 0,07$)	T_c (K) ($\pm 0,004$)	ΔT_c (mK)
1	3,394	12	0	3,961	53
2	3,353	18	0,97	4,017	68
3	3,295	14	2,37	4,077	74
4	3,265	17	3,07	4,097	53
5	3,396	11	0	3,969	44
6	2,981	11	10,96	4,408*	120
7	3,395	12	0	3,978	41
8	—	—	0	3,970*	37
9	3,143	12	6,32	4,190*	140

* termômetro: resistor de germânio.

Depois da medida 9, tentamos aumentar a pressão para ~ 15 kbar, mas um dos pistões do "clamp" se rompeu. O conteúdo do porta-amostras foi expelido e a amostra se perdeu. Como não dispúnhamos de mais pistões de WC, as outras medidas foram realizadas com células de pressão convencionais e por isso as pressões

não excedem 10 kbar nos casos do $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$. Os resultados dessas medidas se encontram nas Tabelas IV e V.

TABELA IV

	manômetro: Estanho			$\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$	
	T_c (K) ($\pm 0,002$)	ΔT_c (mK)	P (kbar) ($\pm 0,05$)	T_c (K) ($\pm 0,004$)	ΔT_c (mK)
1	3,721	20	0	3,843	38
2	3,693	30	0,60	3,870	39
3	3,491	28	5,07	4,072	77
4	3,398	25	7,21	4,150*	80
5	3,552	41	3,70	3,996	43
6	3,720	22	0	3,846	38

* termômetro: resistor de germânio.

O manômetro utilizado nos dois casos foi o estanho para o qual Jennings e Swenson⁵⁵ reportam $T_c(0) = 3,732$ K. Aqui, mais uma vez, medimos valores diferentes, que, no entanto, são reprodutíveis dentro de 2 mK. A tabulação de Smith et al.⁵⁴, pela qual determinamos as pressões se encontra no Apêndice.

A temperatura de transição supercondutora de nossa amostra de $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ ($T_c(0) = 3,84$ K) não concorda com o valor de Agyeman et al.⁴² para um material com a mesma composição nominal ($T_c(0) = 4,43$ K). A diferença é significativa, mas acreditamos que suas origens sejam as mesmas apontadas no caso do $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$, agravadas pelo fato de que as amostras provêm de fontes diferentes.

A amostra de $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$ apresentou transições muito largas e uma temperatura de transição surpreendentemente bai-

xa. Larguras de transição dessa ordem são encontradas nos sistemas $\text{La}-\text{Ga}^{41}$ e $\text{La}-\text{Au}^{16}$ para composições no limite da fase amorfa. Por outro lado, o aspecto visual de nossa amostra, como já salientamos, pode ser o indício de algum tipo de degradação.

TABELA V

	manômetro: Estanho			$\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$	
	T_c (K) ($\pm 0,002$)	ΔT_c (mK)	P (kbar) ($\pm 0,05$)	T_c (K) ($\pm 0,01$)	ΔT_c (mK)
1	3,714	22	0	2,70	520
2	3,600	30	2,50	2,75	360
3	3,476	26	5,28	2,86	320
4	3,449	27	5,89	2,87	370
5	3,716	40	0	2,69	350

Nas figuras 15, 16 e 17 apresentamos nossos dados graficamente. As "barras de erro" representam as larguras das transições, ΔT_c . Na figura 17 omitimos essa informação porque ΔT_c para o $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$ é muito grande na escala considerada. Nossos dados, para as três amostras podem ser representados por uma dependência linear de T_c com a pressão, P. As retas traçadas nas figuras representam o ajuste aos pontos experimentais, pelo método dos mínimos quadrados. Na Tabela VI apresentamos os valores assim determinados para $T_c(0)$ e dT_c/dP . Nessa tabela as incertezas assinaladas são provenientes dos desvios dos pontos experimentais em relação à reta ajustada. Incluímos também dados para o supercondutor amorfo $\text{La}_{78}\text{Au}_{22}$, estudado por Fasol et al.¹⁰, sob pressões de até 140 kbar. O valor de dT_c/dP , neste caso, foi estimado graficamente da Figura 1 de seu artigo, na região de baixas pressões.

FIGURA 15. Temperatura de transição supercondutora em função da pressão hidrostática para o supercondutor amorfo $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$. As "barras de erro" representam as larguras das transições. A reta traçada é resultado do ajuste dos pontos experimentais, por mínimos quadrados, cujos parâmetros são dados na Tabela VI.

FIGURA 16. Temperatura de transição supercondutora em função da pressão hidrostática para o supercondutor amorfo $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$. As "barras de erro" representam as larguras das transições. A reta traçada é resultado do ajuste dos pontos experimentais, por mínimos quadrados, cujos parâmetros são dados na Tabela VI.

FIGURA 17. Temperatura de transição supercondutora em função da pressão hidrostática para o supercondutor amorfo $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$. A reta traçada é resultado do ajuste dos pontos experimentais, por mínimos quadrados, cujos parâmetros são dados na Tabela VI.

TABELA VI

Resultados dos ajustes dos dados experimentais a uma reta

$$T_c(P) = T_c(0) + \left[\frac{dT_c}{dP} \right] P, \text{ por m\u00ednimos quadrados.}$$

Supercondutor	$T_c(P=0)$ (K)	$\left. \frac{dT_c}{dP} \right _{P=0}$ (mK/kbar)
$\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$	$3,972 \pm 0,007$	39 ± 1
$\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$	$3,844 \pm 0,004$	43 ± 1
$\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$	$2,69 \pm 0,01$	30 ± 2
$\text{La}_{78}\text{Au}_{22}^*$	3,4	39 ± 4

* valores estimados da ref. 10

O aumento das larguras das transi\u00e7\u00f5es com a press\u00e3o, que pode ser observado nas figuras 15 e 16 \u00e9 um fato digno de nota. No intervalo de press\u00f5es em que foram estudados, ΔT_c dobra para o $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ e triplica no caso do $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$, o que n\u00e3o deixa d\u00fabidas de que seja um efeito real. No caso do $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$, ΔT_c muda comparativamente pouco no intervalo de press\u00f5es considerado, mas \u00e9 tamb\u00e9m muito maior que nos outros materiais. Por outro lado, n\u00e3o acreditamos que as varia\u00e7\u00f5es em ΔT_c sejam consequ\u00eancia de n\u00e3o-uniformidade da press\u00e3o porque as larguras das transi\u00e7\u00f5es dos man\u00f4metros n\u00e3o apresentam o mesmo comportamento.

Num trabalho recente, Clemens et al.⁵⁹ observaram um comportamento n\u00e3o usual da largura da transi\u00e7\u00e3o supercondutora com o campo magn\u00e9tico aplicado numa amostra do vidro met\u00e1lico $(\text{Mo}_{0,6}\text{Ru}_{0,4})_{82}\text{B}_{18}$. Este material apresenta uma depend\u00eancia linear de $H_{c2}(T)$ at\u00e9 o limite inferior de temperaturas observado ($\sim 0,25 T_c$). A largura da transi\u00e7\u00e3o inicialmente diminui com o campo aplicado e, depois de atingir um m\u00ednimo, aumenta fortemen-

te. Numa amostra do mesmo material submetida a irradiação de nêutrons, a curva $H_{c2}(T)$ se aproxima mais da curva teórica, e as larguras de transição são independentes do campo, além de bem menores que na amostra não irradiada. Os autores atribuíram o comportamento de ΔT_c a inhomogeneidades do supercondutor amorfo. Supondo que o material é dividido em regiões, de dimensões maiores que a distância de coerência, com seus próprios parâmetros supercondutores, T_c e dH_{c2}/dT , e com algumas suposições, encontraram a distribuição estatística dessas regiões que explica o comportamento observado. A irradiação com nêutrons tem o efeito de homogeneizar o material, suprimindo a anomalia no comportamento de ΔT_c e aumentando a própria temperatura de transição. A natureza das inhomogeneidades não é determinada, mas pode ser devida a separações de fases de diferentes composições, a flutuações estatísticas na composição ou na própria topologia local.

Um argumento análogo pode explicar as variações de ΔT_c com a pressão observadas por nós e acreditamos que nossos resultados são consequência de inhomogeneidades nas amostras estudadas. Para verificar essa hipótese seria necessário, ao nosso ver, estudar os campos críticos e a dependência de T_c com a pressão na mesma amostra, antes e depois de irradiação com nêutrons.

C. ESTIMATIVA DAS COMPRESSIBILIDADES

Tendo determinado o comportamento de T_c com a pressão, queremos usar nossos resultados no sentido de entender melhor a supercondutividade desses materiais amorfos. Para utilizar o formalismo de Garland e Bennemann¹², o primeiro passo é expressar nossos resultados em termos de variações de volume e, para tanto, necessitamos das compressibilidades, as quais, ainda,

não foram medidas diretamente.

Para um material isotrópico a compressibilidade é dada por:

$$\chi_s = \frac{3(1 - 2\sigma)}{E} \quad (1)$$

com: $\sigma = \frac{2r - 1}{2(r - 1)}, \quad r = (V_t/V_\ell)^2$

$$E = \rho V_t^2 2(1 + \sigma).$$

σ é a razão de Poisson e E o módulo de Young; ρ é a densidade do material e V_ℓ e V_t são as velocidades do som longitudinal e transversal, respectivamente. Por outro lado, as velocidades do som podem ser relacionadas com a temperatura de Debye, θ_D , pela relação:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3N_o}{4\pi} \right]^{1/3} (\rho/\bar{A})^{1/3} V_m \quad (2)$$

Nessa expressão $\bar{A}$ é o número de massa médio dos átomos constituintes e V_m é uma média das velocidades do som definida por:

$$\frac{3}{V_m^3} = \frac{1}{V_\ell^3} + \frac{2}{V_t^3} \quad (3)$$

Fazendo uma simplificação e tratando o lantânio como isotrópico calculamos V_m através de (2) e ajustamos a relação V_ℓ/V_t para obter o valor experimental de sua compressibilidade. Nos materiais amorfos, supomos que a diminuição de V_m é devida ao amolecimento dos modos transversais, característico da fase amorfa⁶. Supondo que a variação, quando passamos de cristalino para amorfo, ocorre na constante elástica associada aos modos transversais, calculamos V_ℓ/V_t e podemos então, através de (1), estimar as compressibilidades necessárias. Os resultados dessas

estimativas, bem como os valores dos parâmetros utilizados se encontram na Tabela VII.

TABELA VII

Parâmetros envolvidos na estimativa das compressibilidades dos supercondutores amorfos.

Supercondutor	La (crist.)	La ₈₀ Ga ₂₀	La ₈₀ Al ₂₀	La ₇₈ Au ₂₂
θ_D (K)	142 ^a	110 ^b	112 ^c	97,5 ^e
ρ (g/cm ³)	6,18	6,25	5,8 ^d	9,15 ^e
$\bar{A}$ (g/mol)	138,9	125,1	116,5	151,7
V_m (10 ⁵ cm/s)	1,59	1,19	1,21	0,99
V_L/V_t	1,81	2,45	2,50	2,43
ρV_m^2 (10 ¹⁰ dina/cm ²)	15,6	8,85	8,49	8,97
χ_s (10 ⁻³ /kbar)	4,03 ^f	3,10	3,07	3,12

a) Ref. 34 (valor determinado em uma amostra contendo as duas fases alotrópicas em proporção desconhecida); b) Ref. 41; c) Ref. 42; d) estimado a partir do La₈₀Ga₂₀; e) média de valores para La₈₀Au₂₀ e La₈₀Au₂₄, Refs. 41 e 43; f) Ref. 47.

Os parâmetros de entrada, θ_D e ρ , foram medidos em outras amostras e em alguns casos tivemos que estimá-los. Os valores obtidos para a relação V_L/V_t podem ser comparados com o valor medido experimentalmente num vidro metálico baseado em Pd-Si²⁶, que é 2,56. Esta relação deve ser uma característica da "estrutura" amorfa e, portanto, acreditamos que, apesar das aproximações envolvidas, nossas estimativas sejam razoáveis. Outro fato digno de nota é que a compressibilidade dos três materiais amorfos são praticamente as mesmas. Isto é consequência da igualdade dos produtos ρV_m^2 (dentro de $\sim 5\%$) para esses materiais,

que está relacionado diretamente com suas constantes elásticas. Observamos, assim, que esses três materiais, com composições percentuais aproximadamente iguais, são muito similares e que a natureza do segundo constituinte não é importante para a determinação de suas propriedades elásticas. Na ausência de dados pelos quais possamos estimar a compressibilidade do $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$, tomaremos também para essa amostra $\chi_s = 3,1 \times 10^{-3}/\text{kbar}$.

D. ANÁLISE DOS RESULTADOS

Para determinar a constante de acoplamento elétron-fônon de nossos supercondutores, vamos, seguindo o procedimento comum, inverter a equação de McMillan (Eq. III-1). Para estimar o pseudo-potencial coulombiano, μ^* , usamos a expressão de Benne-
mann e Garland³⁸, obtida estudando o comportamento desse parâmetro com a densidade de estados, $N(0)$:

$$\mu^* \approx 0,26 \frac{N(0)}{1 + N(0)},$$

tomando $N(0)$ (em unidades de estados/eV-átomo-spin) das referências 41, 42 e 43. Desde que esse valor é apenas representativo, vamos ignorar as pequenas diferenças entre as estimativas e tomar $\mu^* = 0,11$ para todos os materiais. Com essa informação, as temperaturas de Debye (Tabela V!!) e as temperaturas de transição medidas por nós (Tabela VI), invertemos a equação de McMillan e calculamos λ .

Segundo o formalismo de Garland e Bennemann¹², calculamos a quantidade $\Phi_{GM} = g(d \ln T_c / d \ln v)$, que se relaciona com os parâmetros teoricamente mais fundamentais por:

$$\Phi_{GM} = \frac{1}{1 + \lambda} (1 + \mu^*/g) (2\bar{\gamma}_G - \delta) - g \bar{\gamma}_G \quad (4)$$

Essa relação é resultado de uma manipulação simples da apresentada no capítulo IV (Eq. IV-13), onde tomamos $\mu_S = 0$.

TABELA VIII

Propriedades dos Supercondutores amorfos estudados

Supercondutor	La ₈₀ Ga ₂₀	La ₈₀ Al ₂₀	La ₇₅ Al ₁₅ In ₁₀	La ₇₈ Au ₂₂	La (fcc)
λ ($\mu^* = 0,11$)	0,81	0,79	—	0,80	0,86 ($\mu^*=0,08$)
$d \ln T_c / d \ln v$	-3,2	-3,6	-3,7	-3,7	-4,6
g	0,34	0,33	—	0,33	0,38
Φ_{GM}	-1,1	-1,2	—	-1,2	-1,7
δ ($\bar{\gamma}_G = -0,2$)	1,1	1,3	—	1,3	2,2

Os valores de λ , $d \ln T_c / d \ln v$, g e Φ_{GM} , assim determinados se encontram na Tabela VIII.

O comportamento de T_c com a pressão é resultado dos efeitos de variações volumétricas sobre a estrutura de bandas eletrônicas, expressos por δ , e sobre o espectro de fônons, dados por $\bar{\gamma}_G$. Nós observamos no capítulo IV que os cálculos teóricos de δ , no lantânio fcc, implicam, segundo este formalismo, em valores negativos para $\bar{\gamma}_G$. Este resultado é corroborado pelas experiências de tunelamento de Wühl et al.³⁶, de cujos dados estimamos $\bar{\gamma}_G = -0,2$. Sendo essa anomalia no comportamento do espectro de fônons sob pressão, nas baixas temperaturas, uma característica do lantânio e em face das observações feitas na seção anterior, tomamos para nossos materiais a mesma constante de Grüneisen efetiva, ou seja: $\bar{\gamma}_G = -0,2$. Substituindo esse valor na expressão (4), calculamos δ (Tabela VIII). Certamente, esses valores são apenas representativos, mas mostram que o com-

portamento de T_c com a pressão nesses supercondutores amorfos é dominado pelos efeitos sobre a estrutura de bandas, como acontece no lantânio cristalino. Se considerarmos um valor positivo para $\bar{\gamma}_G$, o formalismo considerado exige um valor maior de δ para explicar o aumento de T_c com a pressão, o que faz com que a similaridade com o lantânio cristalino se acentue ainda mais.

Pelo que pudemos observar, as propriedades dos supercondutores amorfos estudados são praticamente independentes da natureza do segundo constituinte e são determinadas principalmente pela presença do lantânio. Os outros elementos, Ga, Al, Au e In, servem apenas para estabilizar a fase amorfa. As similaridades encontradas entre esses supercondutores e o próprio lantânio cristalino indicam que a estrutura não é um fator importante e que a supercondutividade é determinada pelas interações, de caráter localizado, entre átomos vizinhos de lantânio.

- VII -

C O N C L U S ã O

Como conclusão, queremos ressaltar os aspectos importantes do trabalho apresentado e os resultados obtidos.

Primeiramente, construímos um sistema para medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura que permite a determinação de temperaturas de transições supercondutoras acima de 4,14 K com boa precisão. Desenvolvemos uma nova célula de pressão capaz de produzir pressões hidrostáticas de até 16 kbar, e acreditamos que com pistões mais perfeitos esse limite possa ser ampliado.

Com esses instrumentos e as facilidades disponíveis no Laboratório, estudamos a dependência de T_c com a pressão em três supercondutores amorfos baseados no lantânio. Este trabalho envolveu, além de conhecimentos sobre a supercondutividade, um estudo das propriedades características dos supercondutores amorfos, que constituem um campo recente e em crescente desenvolvimento.

Além de nossas medidas no $\text{La}_{80}\text{Ga}_{20}$, $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$ e $\text{La}_{75}\text{Al}_{15}\text{In}_{10}$, analisamos os dados de Fasol et al.¹⁰ para o $\text{La}_{78}\text{Au}_{22}$ amorfo. Como se pode notar pela Tabela VIII (Cap. VI), $d \ln T_c / d \ln v$ é negativo e praticamente constante para os quatro supercondutores amorfos estudados. Segundo o formalismo utilizado, essa dependência positiva de T_c com a pressão resulta, principalmente, de efeitos eletrônicos, a exemplo do que ocorre no lantânio cristalino. Isso indica que, ao menos no que se refere à dependência de T_c com a pressão, as propriedades desses materiais são determinadas pela presença do lantânio. Os outros constituintes servem apenas para estabilizar a fase amorfa. A im

portância das interação La - La foi apontada por Smith e Luo⁹ (Cap. III) que observaram uma correlação entre T_c e a distância entre átomos vizinhos de lantânio em seus compostos cristalinos supercondutores. Pelos nossos resultados podemos concluir que também nos supercondutores amorfos estudados o importante são as interações La - La e que a estrutura ou as interações dos átomos de La com os outros vizinhos não desempenham um papel preponderante. Isto foi sugerido anteriormente por Fasol et al.¹⁰ e nosso estudo, em diferentes materiais, constitui uma demonstração mais conclusiva dessa idéia.

A P Ê N D I C E

$$\Delta T_c = T_c(0) - T_c(P) \quad \text{para o estanho}$$

PRESSÃO (kbar)

ΔT_c (K)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,000	0,0	0,02	0,04	0,06	0,09	0,11	0,13	0,15	0,17	0,19
0,010	0,21	0,24	0,26	0,28	0,30	0,32	0,34	0,36	0,39	0,41
0,020	0,43	0,45	0,47	0,49	0,52	0,54	0,56	0,58	0,60	0,62
0,030	0,64	0,67	0,69	0,71	0,73	0,75	0,77	0,80	0,82	0,84
0,040	0,86	0,88	0,90	0,93	0,95	0,97	0,99	1,01	1,03	1,06
0,050	1,08	1,10	1,12	1,14	1,16	1,19	1,21	1,23	1,25	1,27
0,060	1,29	1,32	1,34	1,36	1,38	1,41	1,43	1,45	1,47	1,49
0,070	1,51	1,53	1,56	1,58	1,60	1,62	1,64	1,67	1,69	1,71
0,080	1,73	1,75	1,77	1,80	1,82	1,84	1,86	1,88	1,91	1,93
0,090	1,95	1,97	1,99	2,02	2,04	2,06	2,08	2,11	2,13	2,15
0,100	2,17	2,19	2,21	2,24	2,26	2,28	2,30	2,32	2,35	2,37
0,110	2,39	2,41	2,43	2,46	2,48	2,50	2,52	2,54	2,57	2,59
0,120	2,61	2,63	2,65	2,68	2,70	2,72	2,74	2,76	2,79	2,81
0,130	2,83	2,85	2,87	2,90	2,92	2,94	2,96	2,99	3,01	3,03
0,140	3,05	3,07	3,10	3,12	3,14	3,16	3,19	3,21	3,23	3,25
0,150	3,27	3,30	3,32	3,34	3,36	3,39	3,41	3,43	3,45	3,48
0,160	3,50	3,52	3,54	3,56	3,59	3,61	3,63	3,65	3,68	3,70
0,170	3,72	3,74	3,77	3,79	3,81	3,83	3,86	3,88	3,90	3,92
0,180	3,94	3,97	3,99	4,01	4,03	4,06	4,08	4,10	4,12	4,15
0,190	4,17	4,19	4,21	4,24	4,26	4,28	4,30	4,33	4,35	4,37
0,200	4,39	4,42	4,44	4,46	4,48	4,51	4,53	4,55	4,57	4,60
0,210	4,62	4,64	4,67	4,69	4,71	4,73	4,76	4,78	4,80	4,82
0,220	4,85	4,87	4,89	4,91	4,94	4,96	4,98	5,00	5,03	5,05
0,230	5,07	5,10	5,12	5,14	5,16	5,19	5,21	5,23	5,25	5,28
0,240	5,30	5,32	5,35	5,37	5,39	5,41	5,44	5,46	5,48	5,51

PRESSÃO (kbar)

ΔT_c (K)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,250	5,53	5,55	5,57	5,60	5,62	5,64	5,67	5,69	5,71	5,73
0,260	5,76	5,78	5,80	5,83	5,85	5,87	5,89	5,92	5,94	5,96
0,270	5,99	6,01	6,03	6,05	6,08	6,10	6,12	6,15	6,17	6,19
0,280	6,22	6,24	6,26	6,28	6,31	6,33	6,35	6,38	6,40	6,42
0,290	6,45	6,47	6,49	6,52	6,54	6,56	6,58	6,61	6,63	6,65
0,300	6,68	6,70	6,72	6,75	6,77	6,79	6,82	6,84	6,86	6,89
0,310	6,91	6,93	6,95	6,98	7,00	7,02	7,05	7,07	7,09	7,12
0,320	7,14	7,16	7,18	7,21	7,23	7,26	7,28	7,30	7,33	7,35
0,330	7,37	7,40	7,42	7,44	7,47	7,49	7,51	7,54	7,56	7,58
0,340	7,61	7,63	7,65	7,68	7,70	7,72	7,75	7,77	7,79	7,82
0,350	7,84	7,86	7,89	7,91	7,93	7,96	7,98	8,00	8,03	8,05
0,360	8,07	8,10	8,12	8,15	8,17	8,19	8,22	8,24	8,26	8,29
0,370	8,31	8,33	8,36	8,38	8,40	8,43	8,45	8,47	8,50	8,52
0,380	8,55	8,57	8,59	8,62	8,64	8,66	8,69	8,71	8,73	8,76
0,390	8,78	8,81	8,83	8,85	8,88	8,90	8,92	8,95	8,97	8,99
0,400	9,02	9,04	9,07	9,09	9,11	9,14	9,16	9,18	9,21	9,23
0,410	9,25	9,28	9,31	9,33	9,35	9,37	9,40	9,42	9,45	9,47
0,420	9,49	9,52	9,54	9,57	9,59	9,61	9,64	9,66	9,68	9,71
0,430	9,73	9,76	9,78	9,80	9,83	9,85	9,88	9,90	9,92	9,95
0,440	9,97	10,00	10,02	10,04	10,07	10,09	10,12	10,14	10,16	10,19
0,450	10,21	10,24	10,26	10,28	10,31	10,33	10,36	10,38	10,40	10,43
0,460	10,45	10,48	10,50	10,52	10,55	10,57	10,60	10,62	10,65	10,67
0,470	10,69	10,72	10,74	10,77	10,79	10,81	10,84	10,84	10,86	10,91
0,480	10,94	10,96	10,98	11,01	11,03	11,06	11,08	11,10	11,13	11,15
0,490	11,18	11,20	11,23	11,25	11,27	11,30	11,32	11,35	11,37	11,40

REFERÊNCIAS

- [1] J.L. Olsen, E. Bucher, M. Levy, J. Muller, E. Corenzwit e T. Geballe, Rev. Mod. Phys. 36, 168 (1964)
- [2] N.B. Brandt e N.I. Ginzburg, Contemp. Phys. 10 (4), 355 (1969)
- [3] L.R. Testardi, Rev. Mod. Phys. 47 (3), 637 (1975)
- [4] S. Moehlecke, D.E. Cox e A.R. Sweedler, Solid State Commun. 23, 703 (1977)
- [5] T.F. Smith, J. Low Temp. Phys. 6, 171 (1971)
- [6] G. Bergmann, Phys. Rep. 27C (4), 159 (1976)
- [7] W.L. Johnson, J. Appl. Phys. 50 (3), 1557 (1979)
- [8] T.F. Smith e W.E. Gardner, Phys. Rev. 146, 291 (1966)
- [9] T.F. Smith e H.L. Luo, J. Phys. Chem. Solids 28, 569 (1967)
- [10] G. Fasol, J.S. Schilling, C.C. Tsuei e F. Zimmer, J. Phys. F 8 (11), L257 (1978)
- [11] W.L. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968)
- [12] J.W. Garland e K.H. Bennemann, AIP Conf. Proc. 4, ed. D.H. Douglas (AIP, New York, 1972), p. 255
- [13] W. Buckel e R. Hilsch, Z. Physik 138, 109 (1954)
- [14] M.M. Collver e R.H. Hammond, Phys. Rev. Lett. 30 (3), 92 (1973)
- [15] John J. Gilman, Physics Today 05/1975, p. 46
- [16] W.L. Johnson, S.J. Poon e P. Duwez, Phys. Rev. B 11 (1), 150 (1975)
- [17] W.L. Johnson, J. Physique 41, C8 - 731 (1980)
- [18] G.S. Cargill III, Sci. State Phys. 30, 227 (1975)
- [19] W.L. Johnson e A.R. Williams, Phys. Rev. B 20 (4), 1640 (1979)

- [20] P.W. Anderson, Phys. Chem. Solids 11, 26 (1959)
- [21] G. Bergmann e D. Rainer, Z. Physik 263, 59 (1973)
- [22] C.C. Tsuei, W.L. Johnson, R.B. Laibowitz e J.M. Viggiano, Solid State Commun. 24, 615 (1977)
- [23] Douglas J. Scalapino, Superconductivity ed. R.D. Parks (Marcel Dekker, Inc., New York, 1969) cap. 10
- [24] R. Koepke e G. Bergmann, Solid State Commun. 19, 435 (1976)
- [25] D. Weaire, M.F. Ashby, J. Logan e M.J. Weins, Acta Met. 19, 779 (1971)
- [26] Brage Golding, B.G. Bagley e F.S.L. Hsu, Phys. Rev. Lett. 29 (1), 68 (1971)
- [27] G. Bergmann, Phys. Rev. B 3, 3797 (1971)
- [28] O. Bethoux, O. Laborde, J.C. Lasjaunias e A. Ravex, J. Physique 41, C8 - 754 (1980)
- [29] D. Korn, H. Pfeifle e G. Zibold, Z. Physik 270, 195 (1974)
- [30] P.M. Nast, K. Samwer e G.v.Minnigerode, Z. Physik B 38, 89 [1980]
- [31] Eller R. Domb e W.L. Johnson, J. Low Temp. Phys. 33 (1/2), 29 (1978)
- [32] J. Witting, Comm. Solid State Phys. 5, 13 (1974)
- [33] K. Andres, Phys. Rev. 168 (3), 708 (1968)
- [34] A. Berman, M.W. Zemansky e H.A. Boorse, Phys. Rev. 109, 70 (1958)
- [35] H. Balster e J. Witting, J. Low Temp. Phys. 21 (3/4), 377 (1975)
- [36] H. Wühl, A. Eichler e J. Witting, Phys. Rev. Lett. 31 (23), 1393 (1973)
- [37] T.F. Smith, AIP Conf. Proc. 4, ed. D.H. Douglas (AIP, New York, 1972), p. 293

- [38] K.H. Bennemann e J.W. Garland, AIP Conf. Proc. 4, ed. D.H. Douglas (AIP, New York, 1972), p. 103
- [39] C.F. Ratto, B. Coqblin e E.G. d'Agliano, Adv. Phys. 18, 489 (1969)
- [40] D. Glötzl e L. Fritsche, Phys. Stat. Sol. (b), 79, 85 (1977)
- [41] W.H. Shull e D.G. Naugle, Phys. Rev. B 18 (7), 3263 (1978)
- [42] K. Agyeman, R. Müller e C.C. Tsuei, Phys. Rev. B 19 (1), 193 (1979)
- [43] W.H. Shull e D.G. Naugle, Phys. Rev. Lett. 39 (24), 1580 (1977)
- [44] P.F. Chester e G.O. Jones, Phil. Mag. 44, 1281 (1953)
- [45] G. Gladstone, M.A. Jensen e J.R. Schrieffer, Superconductivity, ed. R.D. Parks (Marcel Dekker, Inc., New York, 1969) Cap. 13
- [46] R. Glocker e L. Fritsche, Phys. Stat. Sol. (b) 88, 639 (1978)
- [47] K. Syassen e W.B. Holzapfel, Solid State Commun. 16 (5), 533 (1975)
- [48] W.H. - G. Müller, Z. Physik B 38, 49 (1980)
- [49] H.R. Ott e R.S. Sorbello, J. Low Temp. Phys. 14 (1/2), 73 (1974)
- [50] D. Wohlleben e M.B. Maple, Rev. Sci. Instrum. 42 (11), 1573 (1971)
- [51] R.P. Guertin e S. Foner, Rev. Sci. Instrum. 45 (6), 863 (1974)
- [52] Kaweck i Berylco Corporation, Reading, Penn. 19603 - USA
- [53] Brassinter S/A Ind. e Com. - Av. Nações Unidas, 21344 - São Paulo (SP)
- [54] T.F. Smith, C.W. Chu e M.B. Maple, Cryogenics 02/1969, p. 53

- [55] L.D. Jennings e C.A. Swenson, Phys. Rev. 112 (1), 31 (1958)
- [56] I.V. Berman, N.B. Brandt e N.I. Ginzburg, Sov. Phys. JETP 26 (1), 86 (1968)
- [57] N.F. Oliveira Jr., Tese de Livre-Docência, IFUSP (1968)
- [58] R.J. Soulen Jr., J.F. Schooley e G.A. Evans Jr., Rev. Sci. Instrum. 44 (10), 1537 (1973)
- [59] B.M. Clemens, M. Tenhover e W.L. Johnson, a ser apresentado na LT 16, Califórnia - USA (1981)