Universidade de São Paulo
Instituto de Física

SUPERCONDUTIVIDADE EM LIGAS DE **$Ta_{1-x}Zr_x$**

Jonathan Venturim Zuccon

Orientador: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim (IFUSP)
Prof. Dr. Antônio Jefferson da Silva Machado (EELUSP)
Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo Moreira (UFSCar)

São Paulo
2016

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Zuccon, Jonathan Venturim

Supercondutividade em ligas de Ta(1-x)Zr(x). São Paulo, 2016.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física.
Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim.

Área de Concentração: Física.

Unitermos: 1. Física; 2. Física da matéria condensada; 3. Física do estado sólido; 4. Propriedades dos sólidos.

USP/IF/SBI-023/2016

University of São Paulo
Institute of Physics

SUPERCONDUCTIVITY IN $Ta_{1-x}Zr_x$ ALLOYS

Jonathan Venturim Zuccon

Advisor: Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim

Dissertation submitted in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Master Science of
Physics

Examining Committee:

Prof. Dr. Renato de Figueiredo Jardim (IFUSP)

Prof. Dr. Antônio Jefferson da Silva Machado (EELUSP)

Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo Moreira (UFSCar)

São Paulo
2016

RESUMO

No presente estudo, amostras policristalinas ricas em Ta e com estequiometrias $Ta_{1-x}Zr_x$; $x < 0.15$; foram preparadas através da mistura apropriada dos elementos metálicos, os quais foram fundidos em forno a arco elétrico sobre uma placa de cobre refrigerada a água e sob atmosfera de argônio de alta pureza. Os padrões de difração de raios-X das ligas, como fundidas (*as cast*) e tratadas termicamente a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h, revelaram a ocorrência de uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrada bcc, tipo W , e parâmetros de rede a que aumentam suavemente com o aumento do teor de Zr nas ligas. Medidas de susceptibilidade magnética dc $4\pi\chi(T)$, conduzidas nas condições de resfriamento da amostra em campo zero (ZFC) e do resfriamento com o campo magnético aplicado (FC), indicaram que supercondutividade volumétrica é observada abaixo de $\sim 5.8, 6.9, 7.0\text{ K}$ em amostras com $x = 0.05, 0.08, \text{ e } 0.10$, respectivamente. Essas temperaturas críticas supercondutoras T_c são bastante superiores àquela observada no Ta elementar $T_c \sim 4.45\text{ K}$. Medidas de resistividade elétrica $\rho(T, H)$ na presença de campos magnéticos aplicados de até 9 T confirmaram a temperatura crítica supercondutora das amostras estudadas. O campo crítico superior $H_{c2}(0)$ e o comprimento de coerência $\xi(0)$ foram estimados a partir dos dados de magnetorresistência $\rho(T, H)$. Os valores estimados de $H_{c2}(0)$ foram de $\sim 0.46, 1.78, 3.85 \text{ e } 3.97\text{ T}$, resultando em valores de $\xi(0) \sim 26.0, 13.6, 9.2 \text{ e } 9.1\text{ nm}$ para as ligas *as cast* com $x = 0.00, 0.05, 0.08 \text{ e } 0.10$, respectivamente. A partir dos dados experimentais do calor específico $C_p(T, H)$ das ligas, magnitudes estimadas do salto em $C_p(T, H)$ nas vizinhanças das transições supercondutoras indicaram valores maiores que o previsto pela teoria BCS. Utilizando as equações analíticas derivadas da teoria do acoplamento forte da supercondutividade foi então proposto que o aumento da temperatura de transição supercondutora nas ligas devido a substituição parcial do Ta por Zr está intimamente relacionado ao aumento do acoplamento elétron-fônon, visto que a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi foi estimada ser essencialmente constante através da série $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x \leq 0.10$.

Palavras-chave: Supercondutividade, Ligas de $Ta_{1-x}Zr_x$, Acoplamento elétron-fônon forte.

ABSTRACT

In the present study, polycrystalline samples of Ta -rich binary alloys with stoichiometry $Ta_{1-x}Zr_x$; $x < 0.15$; were prepared by mixing appropriate amounts of the metallic elements which were arc-melted on a water-cooled Cu hearth under high-purity argon atmosphere. The X-ray diffraction patterns of the as cast alloys and heat treated ones at $850\text{ }^{\circ}C$ by 24 h revealed the occurrence of the body-centered cubic crystal structure bcc, type W , and lattice parameters a that increase slightly with increasing Zr content. Magnetic susceptibility measurements $dc\ 4\pi\chi(T)$, performed in zero-field cooling ZFC and field cooling FC processes, indicated that bulk superconductivity is observed below $\sim 5.8, 6.9$, and 7.0 K , in samples with $x = 0.05, 0.08$, and 0.10 , respectively. These superconducting critical temperatures T_c are higher than that of $T_c \sim 4.45\text{ K}$ found in elemental Ta . Electrical resistivity $\rho(T, H)$ measurements under applied magnetic fields to 9 T corroborated the superconducting critical temperatures for the samples studied. The thermodynamic upper critical field $H_{c2}(0)$ and the coherence length $\xi(0)$ were estimated from the magnetoresistance data $\rho(T, H)$. The estimated values of $H_{c2}(0)$ were $\sim 0.46, 1.78, 3.85$, and 3.97 T , leading to $\xi(0) \sim 26.0, 13.6, 9.2$, and 9.1 nm for the as cast alloys with $x = 0.00, 0.05, 0.08$, and 0.10 , respectively. In addition to this, from the results of heat capacity $C_p(T, H)$ data, jumps in the vicinity of the superconducting transition were estimated and found to be larger than the one expected from the BCS theory. By using analytic equations derived from the strong coupling theory of superconductivity we argued that the enhancement of T_c in alloying Ta with Zr is due to the increase of the electron-phonon coupling, provided that the density of states in the Fermi level was found to be essentially constant in the series $Ta_{1-x}Zr_x$; $x \leq 0.10$.

Keywords: Superconductivity, $Ta_{1-x}Zr_x$ alloys, Strong electron-phonon coupling.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que diretamente ou indiretamente sustentaram essa nova caminhada na minha existência. Aqui não devo mencionar nomes, pois não posso ferir os corações amigos, os quais imprudentemente eu não cite nesse espaço. Portanto, apenas digo a todos: muito obrigado!

Esse projeto de investigação científica teve o apoio financeiro das agências de fomento Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Proc. No. 2013/07296-2 e 2014/19245-6, e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Proc. No. 304112/2010-0, 444712/2014-3 e 306006/2015-4.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
1.1 UM BREVE HISTÓRICO DA SUPERCONDUTIVIDADE	1
2 BASES TEÓRICAS.....	7
2.1 TERMODINÂMICA DA FASE SUPERCONDUTORA	7
2.2 A TEORIA DOS IRMÃOS LONDON	9
2.3 A TEORIA DE PIPPARD	12
2.4 A TEORIA DE GINZBURG-LANDAU	13
2.5 A TEORIA BCS	19
2.6 O PAREAMENTO NÃO CONVENCIONAL	25
2.7 A TEORIA DO ACOPLAMENTO FORTE	27
3 OBJETIVOS DO TRABALHO	30
3.1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVO	30
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	32
4.1 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	32
5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO	43
5.1 O SISTEMA Ta - Zr	43
5.2 METALOGRAFIA E ANÁLISE COMPOSICIONAL	46
5.3 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	54
5.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO	58
5.5 MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA	64
5.6 MEDIDAS DE CALOR ESPECÍFICO	77
5.6.1 CALOR ESPECÍFICO DAS LIGAS AS CAST: PARTE 1	77

5.6.2 CALOR ESPECÍFICO DAS LIGAS AS <i>CAST</i> : PARTE 2.....	89
5.6.3 CALOR ESPECÍFICO DAS LIGAS TRATADAS TERMICAMENTE	94
6 CONCLUSÃO.....	99
7 TRABALHOS FUTUROS.....	102
8 REFERÊNCIAS	107

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1.1.1. Resistência elétrica como função da temperatura para o mercúrio puro.....	1
Fig. 1.1.2. Amostra supercondutora esférica na presença do campo magnético externo, constante e fraco.....	2
Fig. 1.1.3. Magnetização do supercondutor como função do campo magnético aplicado.....	5
Fig. 1.1.4. Superfície crítica hipotética de um supercondutor.....	5
Fig. 2.1.1. Diagrama de fases da relação empírica entre o campo crítico termodinâmico e a temperatura.....	8
Fig. 2.2.1. Comprimento de penetração de London em função da temperatura.....	10
Fig. 2.4.1. Magnetização do supercondutor como função do campo magnético aplicado.....	17
Fig. 2.4.2. Diagrama de fases do campo magnético aplicado como função da temperatura para supercondutores.....	17
Fig. 2.5.1. Dependência do <i>gap</i> supercondutor com a temperatura.....	23
Fig. 2.5.2. Calor específico eletrônico como função da temperatura.....	24
Fig. 3.1.1. Razão entre a temperatura de transição da liga e do nióbio puro como função da concentração do soluto.....	31
Fig. 4.1.1. Fotografias: estrutura parcial do forno a arco elétrico.....	32
Fig. 4.1.2. Representação simplificada da estrutura do SEM acoplado com EDS.....	34
Fig. 4.1.3. Interação entre o feixe de elétrons do SEM e a amostra.....	35
Fig. 4.1.4. Estrutura do difratômetro de raios-X.....	36
Fig. 4.1.5. Processo de difração em uma família de planos cristalográficos espaçados de uma distância <i>d</i>	37
Fig. 4.1.6. Configuração esquemática do SQUID dc.....	37
Fig. 4.1.7. Estrutura parcial do magnetômetro SQUID dc.....	38
Fig. 4.1.8. (a) Método de quatro pontas. (b) Representação do porta amostras para medidas de resistividade elétrica no PPMS.....	39
Fig. 4.1.9. Estrutura do porta amostras para medidas calorimétricas do PPMS.....	41
Fig. 5.1.1. Diagrama de fases para o sistema <i>Ta – Zr</i>	43

Fig. 5.1.2. Sistema binário AB. (a) Estrutura cristalina ordenada (composto). (b) arranjo desordenado (liga).....	44
Fig. 5.1.3. Diagrama de fases do sistema $Ta - Zr$. As linhas vermelhas verticais indicam as composições das ligas estudadas. A linha vermelha horizontal mostra a temperatura de tratamento térmico.....	44
Fig. 5.2.1. Micrografias SEM para a liga com $x = 0.05$. (a) amostra <i>as cast</i> . (b) amostra tratada termicamente.....	46
Fig. 5.2.2. Micrografias SEM para a liga com $x = 0.08$. (a) amostra <i>as cast</i> . (b) amostra tratada termicamente.....	47
Fig. 5.2.3. Micrografias SEM para a liga com $x = 0.08$ <i>as cast</i>	48
Fig. 5.2.4. Micrografias SEM para a liga com $x = 0.08$ tratada termicamente.....	49
Fig. 5.2.5. Micrografias SEM para a liga com $x = 0.10$. (a) amostra <i>as cast</i> . (b) amostra tratada termicamente.....	50
Fig. 5.2.6. Micrografias SEM para a liga com $x = 0.10$. (a) amostra <i>as cast</i> . (b) amostra tratada termicamente.....	51
Fig. 5.2.7. Micrografias SEM das amostras <i>as cast</i> . (a) $x = 0.12$. (b) $x = 0.15$	52
Fig. 5.2.8. Micrografias SEM para a liga $x = 0.12$ <i>as cast</i>	52
Fig. 5.3.1. Padrão de difração de raios-X das amostras <i>as cast</i> $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x = 0.0, 0.05, 0.08, 0.10$	54
Fig. 5.3.2. Difração de raios-X associada ao plano cristalino (110) para as amostras <i>as cast</i> $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x = 0.0, 0.05, 0.08, 0.10$	55
Fig. 5.3.3. Parâmetro de rede bcc como função da concentração de Zr na liga metálica $Ta_{1-x}Zr_x$ <i>as cast</i>	56
Fig. 5.4.1. Susceptibilidade magnética como função da temperatura das amostras <i>as cast</i>	58
Fig. 5.4.2. Susceptibilidade magnética como função da temperatura das amostras tratadas termicamente.....	61
Fig. 5.4.3. Temperatura de transição supercondutora como função da concentração de Zr para as amostras <i>as cast</i> e tratada termicamente.....	63
Fig. 5.5.1. Resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras <i>as cast</i>	64

Fig. 5.5.2. Resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras tratadas termicamente.....	67
Fig. 5.5.3. Resistividade elétrica normalizada como função da temperatura e do campo magnético aplicado $\rho(T, H)/\rho(8 K, H)$ para a amostra com $x = 0.05$ as cast.....	70
Fig. 5.5.4. Resistividade elétrica normalizada como função da temperatura e do campo magnético aplicado $\rho(T, H)/\rho(8 K, H)$ para a amostra com $x = 0.05$ tratada termicamente.....	71
Fig. 5.5.5. Diagrama de fases do campo crítico superior H em função da temperatura reduzida T/T_c	73
Fig. 5.5.6. $H_{c2}(0)$ como função do conteúdo de Zr nas ligas <i>as cast</i> e tratadas termicamente.....	74
Fig. 5.5.7. Comprimento de coerência GL $\xi(0)$ como função da concentração de Zr para as amostras <i>as cast</i> e tratadas termicamente.....	75
Fig. 5.6.1. Calor específico C_p/T como função da temperatura T^2 para as amostras <i>as cast</i>	77
Fig. 5.6.2. Diferença normalizada $(C_e - \gamma T)/\gamma T$ como função da temperatura T	80
Fig. 5.6.3. Calor específico eletrônico C_e/T como função da temperatura T para as amostras <i>as cast</i> com $x = 0.08$ e 0.10	87
Fig. 5.6.4. Logaritmo do calor específico eletrônico $\ln(C_e/\gamma T_c)$ versus o inverso da temperatura reduzida T_c/T para as amostras <i>as cast</i>	88
Fig. 5.6.5. Calor específico C_p/T como função da temperatura T^2 para as amostras tratadas Termicamente com $x = 0, 0.05, 0.08$ e 0.10	94
Fig. 5.6.6. Calor específico C_p/T com função da temperatura T^2 e do campo magnético aplicado para as amostras <i>as cast</i> e tratada termicamente com $x = 0.05$	97
Fig. 7.1.1. Curvas de resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ tomadas em diferentes taxas de aquecimento da amostra tratada termicamente com $x = 0.05$	104
Fig. 7.1.2. Calor específico como função da temperatura C_p da amostra tratada termicamente com $x = 0.05$	105

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tab. 5.6.1. Resultados do ajuste do calor específico no estado normal para as amostras <i>as cast</i>	78
Tab. 5.6.2. T_c , T_c^* , $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$ e T_c/ω_{ln} para as amostras <i>as cast</i>	83
Tab. 5.6.3. $2\Delta(0)/k_B T_c$, $\gamma T_c^2/H_c^2(0)$, $\Delta(0)$, $H_c(0)$ e λ_{ep} para as amostras <i>as cast</i>	84
Tab. 5.6.4. Resultados do ajuste do calor específico no estado normal para as amostras tratadas termicamente.....	96

1 INTRODUÇÃO

1.1 UM BREVE HISTÓRICO DA SUPERCONDUTIVIDADE

O primeiro passo para a descoberta da supercondutividade foi dado por Heike Kamerlingh Onnes. No dia 10 de julho de 1908, Onnes conseguiu pela primeira vez liquefazer o hélio em temperaturas ao redor de 4 K. O interesse em alcançar temperaturas cada vez mais baixas era investigar o comportamento dos elétrons em metais no limite de baixas temperaturas. Uma das possibilidades levantadas, entre as três possíveis, era que os portadores de carga (elétrons) seriam congelados e consequentemente a resistência elétrica dos materiais deveria experimentar um aumento [1]. Entretanto, Gilles Holst, um colaborador de Onnes, ao medir a resistência elétrica de um capilar de mercúrio puro como função da temperatura observou que ao redor de 4.2 K a resistência elétrica do elemento diminuía abruptamente. Isso pode ser visto na Fig. 1.1.1.

Fig. 1.1.1. Resistência elétrica como função da temperatura para o mercúrio puro. Extraído da Ref. [2].

Com a ausência da resistência elétrica, a corrente elétrica poderia fluir sem perdas no mercúrio, culminando na descoberta da supercondutividade em 1911 [3]. Onnes, de certa maneira, detectou que abaixo de uma dada temperatura T_c (temperatura de transição supercondutora), característica do material, a resistência elétrica decresce abruptamente e atinge valores que podem ser considerados zero (10^{-21} ohm.cm). O material tornava-se então um *condutor perfeito*.

A princípio, a supercondutividade e a condutividade perfeita foram tratadas como tendo a mesma natureza. Posteriormente, em 1933, Meissner and Ochsenfeld [4] descobriram que o supercondutor não só impede a penetração do campo magnético externo no seu interior como também o expulsa da amostra, quando essa, no estado normal, é resfriada através de T_c . A Fig. 1.1.2 ilustra esse comportamento, denominado de efeito Meissner. Portanto, além do supercondutor ser um condutor perfeito ele é também um *diamagneto perfeito* (efeito Meissner).

Fig. 1.1.2. Amostra supercondutora esférica na presença do campo magnético externo constante e fraco. Para temperaturas acima da temperatura de transição supercondutora o campo magnético penetra no material, já para temperaturas abaixo da temperatura de transição supercondutora o campo magnético é expelido do interior da amostra.

Em 1935, os irmãos F. e H. London [5] propuseram a primeira teoria fenomenológica no sentido de descrever o fenômeno da supercondutividade. Eles derivaram as equações que regem o campo elétrico e magnético no interior do supercondutor, propondo na sua construção parâmetros fenomenológicos. Essa teoria possibilitou prever o comportamento da indução magnética e das correntes elétricas dentro do supercondutor mesmo na ausência de explicação microscópica do mecanismo da supercondutividade. Um resultado de interesse da teoria é que um campo magnético aplicado a um material no estado supercondutor decai exponencialmente no interior do material. Esse decaimento do campo magnético é caracterizado por um comprimento característico conhecido como profundidade ou comprimento de penetração de London λ_L .

Em seguida, Daunt e Mendelssohn em 1946 [6], observaram a ausência de efeitos termoelétricos no elemento químico e supercondutor vanádio (V). A partir desse resultado foi proposta a existência de um *gap* de energia da ordem de $k_B T_c$ entre o

estado fundamental e o estado excitado, onde k_B é a constante de Boltzmann. Outra grande contribuição ao entendimento do fenômeno da supercondutividade foi dada por Pippard em 1953 [7]. Pippard introduziu o conceito do comprimento de coerência ξ dos superelétrons enquanto propunha a generalização não local da densidade de corrente da teoria dos irmãos London.

O passo seguinte aos descritos acima foi apresentado à comunidade no ano de 1950 quando Ginzburg e Landau (GL) [8] introduziram uma teoria fenomenológica mais abrangente que aquela proposta pelos irmãos London. Ginzburg e Landau propuseram uma teoria de transição de fase na qual o parâmetro de ordem supercondutor é descrito por uma função de onda complexa ψ . Esse parâmetro de ordem refere-se aos elétrons supercondutores dentro da transição de fase de segunda ordem da teoria de Landau. A teoria foi suficiente para ter como sub produtos não só o comprimento de penetração λ_L de London mas também o comprimento de coerência ξ . A variação espacial da função $\psi(\mathbf{r})$ está relacionada com o comprimento de coerência ξ do material supercondutor.

A teoria Ginzburg-Landau, por apresentar caráter fenomenológico, não obteve a aceitação merecida pela comunidade pertinente. Por outro lado, em 1959, Gor'kov [9] demonstrou que a teoria GL era a assíntota da teoria microscópica BCS [10] próximo à temperatura de transição supercondutora. A teoria de GL foi revivida para os trabalhos científicos que tratavam o fenômeno como uma real transição de fase, ou seja, para tratamentos nas vizinhanças de T_c .

O grande triunfo na elucidação do fenômeno da supercondutividade convencional foi dado em 1957 quando Bardeen, Cooper e Schrieffer [10] propuseram uma teoria microscópica para descrever o fenômeno e que obteve muito sucesso. A teoria, denominada de BCS, baseia-se na formação de pares de elétrons com spins opostos e massa $2m_0$ (m_0 é a massa de um elétron) nos materiais supercondutores, sendo esses os portadores de corrente elétrica no estado supercondutor. A interação entre os elétrons é mediada pelos fônons da rede cristalina, devido a uma atração fraca entre os elétrons nas vizinhanças do nível de Fermi do material. Essa atração é responsável pela formação dos famosos pares de Cooper, responsáveis pelas supercorrentes e, portanto, pelo estado de resistência elétrica nula do supercondutor abaixo de T_c . É importante enfatizar que o conceito da interação atrativa entre elétrons, via fônons, foi introduzido pela primeira vez em 1950 por Frolich [11].

Um resultado importante da teoria BCS é a existência de um *gap* de energia Δ , no nível de Fermi, da ordem de $7/2 k_B T_c$ entre o estado fundamental e o estado excitado: no estado fundamental os pares de elétrons são constituídos de dois elétrons com spins e momentos com direção opostas.

A razão entre o comprimento de penetração λ_L e o comprimento de coerência ξ do material supercondutor introduz um novo parâmetro, denominado de kappa $\kappa = \lambda_L/\xi$, na classificação de supercondutores. O valor da variável κ distingue os materiais supercondutores em duas grandes classes: os supercondutores do tipo I e os supercondutores do tipo II. O supercondutor é dito ser do tipo I quando $\kappa < 1/\sqrt{2}$ e do tipo II se $\kappa > 1/\sqrt{2}$. Os supercondutores do tipo I, quando na presença de um campo magnético, exibem o efeito Meissner até que o campo magnético aplicado H alcance um valor máximo H_c , definido como campo crítico característico do material. A supercondutividade nesses materiais é suprimida de forma bastante abrupta quando H é ligeiramente superior a H_c .

Nos supercondutores do tipo II, por outro lado, a aplicação de um campo magnético não resulta na supressão da supercondutividade de forma abrupta como no caso dos supercondutores do tipo I. A penetração do fluxo magnético no interior de um supercondutor do tipo II, a partir de um dado campo aplicado específico de cada material como nos materiais do tipo I, ocorre de forma quase que contínua e em valores quantizados do fluxo, denominados de quantum de fluxo magnético $\Phi_0 = h/2e \sim 2 \times 10^{-15} T.m^2$, onde h é a constante de Plank e e a carga do elétron. O ente magnético que carrega os quanta de fluxo para o interior do material é chamado de vórtice. Ele tem formato geométrico de um longo cilindro em supercondutores isotrópicos e apresenta uma estrutura do tipo casca-carço (shell-core). A casca tem propriedades supercondutoras e carrega os superelétrons e o carço é constituído de uma região normal. A combinação dessas duas regiões indica que o material é composto de regiões supercondutoras e normais, estabelecendo o chamado estado misto. A penetração do fluxo magnético inicia-se no campo crítico H_{c1} , estabelecendo o fim do diamagnetismo perfeito (efeito Meissner) e o início do estado misto. A supercondutividade será destruída quando o campo magnético atingir o valor crítico H_{c2} , onde os vórtices são praticamente só constituídos de carço. A Fig. 1.1.3 mostra o comportamento da magnetização como função do campo magnético aplicado em supercondutores do tipo I e II. Os campos críticos H_{c1} e H_{c2} são característicos de cada material supercondutor.

Fig. 1.1.3. Magnetização do supercondutor como função do campo magnético aplicado. Nos supercondutores do tipo I, a supercondutividade é suprimida para campos magnéticos aplicados maiores que H_c . Nos supercondutores do tipo II, o efeito Meissner se mantém até o campo H_{c1} . Para campos maiores ocorre a penetração do fluxo magnético na forma de vórtices (estado misto) e a supressão da supercondutividade em H_{c2} . Extraído da Ref. [12].

Além da supressão da supercondutividade via aumento da temperatura e campo magnético, ambos parâmetros termodinâmicos, ela pode ser também suprimida quando o material supercondutor é submetido à passagem de correntes elétricas cima de um dado valor, denominado de densidade de corrente crítica supercondutora J_c , um valor dependente da temperatura, do campo magnético aplicado, etc. Portanto, a supercondutividade pode ser suprimida através da variação da temperatura, do campo magnético e da corrente elétrica impostos ao material. A Fig. 1.1.4 mostra um diagrama de fases hipotético para um supercondutor envolvendo essas três variáveis.

Fig. 1.1.4. Superfície crítica hipotética de um supercondutor como função da temperatura, campo magnético e corrente elétrica. Os pontos abaixo da superfície estão na região supercondutora, já os pontos acima da superfície estão na região normal. Adaptado da Ref. [13].

Outra grande contribuição à supercondutividade foi dada no ano de 1962 por Brian Josephson e é conhecida como efeito Josephson em sua homenagem [14]. Ele propôs que os pares de elétrons poderiam “tunelar” entre dois supercondutores justapostos e separados por uma camada muito fina de material isolante entre eles. O fenômeno denominado de efeito Josephson foi observado experimentalmente no ano de 1963 por P. W. Anderson e J. M. Rowell [15] e também por pesquisadores (Robert Jaklevic, John Lambe, James Mercereau, Arnold Silver, e James Zimmerman) do centro de pesquisa da companhia norte americana Ford (Ford Motor Company Scientific Laboratory) no mesmo ano. Na verdade, os pesquisadores da Ford não apenas confirmaram experimentalmente a ocorrência do efeito, mas também construíram o dispositivo chamado de SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), que apresenta alta sensibilidade, sendo considerado o dispositivo mais sensível na face da terra e vem sendo utilizado em diversas aplicações tecnológicas até os dias de hoje.

O fenômeno da supercondutividade, até a metade da década de 80 passada, era observado ocorrer em diversas classes de materiais, de polímeros a metais, mas com temperaturas críticas T_c nunca superiores a 25 K. No ano de 1986 a área ganhou novo ânimo após a descoberta de supercondutividade, ao redor de ~ 35 K, por Bednorz e Müller [16] em uma nova classe de materiais óxidos, a base de Cu, denominados de supercondutores de altas temperaturas críticas. Atualmente esses materiais apresentam propriedades supercondutoras abaixo de ~ 150 K e constituem um desafio para pesquisadores do mundo todo no sentido de explicar a ocorrência do fenômeno em altas temperaturas. Esses materiais óxidos seguem, em linhas gerais, bases ampliadas fenomenologicamente falando dos supercondutores clássicos e constituem um desafio ao entendimento do mecanismo responsável do pareamento eletrônico. Recentemente, em 2006, um novo e singular grupo de supercondutores contendo o elemento ferro (Fe) foi descoberto [17]. Esses supercondutores apresentam um caráter lamelar contendo camadas de ferro e alcançando uma temperatura de transição supercondutora tão alta quanto 55 K. Dessa maneira, esse novo tipo de supercondutor é baseado em camadas condutoras de ferro e um pnictídeo ou calcogênio. O grande interesse nesse novo tipo de composto é decorrente do fato que suas características são muito diferentes dos supercondutores a base de Cu e podem auxiliar na proposição de uma nova teoria da supercondutividade não BCS. Portanto, pode ser dito que a área de supercondutividade é uma área de pesquisa em aberto até a presente data.

2 BASES TEÓRICAS

2.1 TERMODINÂMICA DA FASE SUPERCONDUTORA

A princípio o estado supercondutor foi tratado através de uma teoria bastante simples e eficiente, denominada de teoria de dois fluídos. Nessa teoria, o material supercondutor é constituído por elétrons em dois estados diferentes e que coexistem: elétrons no estado normal e no estado supercondutor. Portanto, a variação da energia livre de um sistema assim constituído é dada pela diferença entre essas duas populações de elétrons, ou seja, por duas fases diferentes. Após a descoberta do efeito Meissner a definição da variação da energia livre nesse tipo de sistema tornou-se bastante mais precisa.

O efeito Meissner é um processo termodinâmico reversível, sendo suprimido pela aplicação de um campo magnético maior que um valor crítico H_c (campo crítico termodinâmico) característico de cada material supercondutor. O campo crítico termodinâmico pode ser determinado a partir da magnetização μ do espécime. O estado supercondutor será energeticamente desfavorável em campos magnéticos maiores que H_c . Isso é decorrente do fato que a energia relacionada com a resposta diamagnética do estado supercondutor torna-se maior que a energia livre do sistema na ausência de campo magnético. O campo crítico H_c possui relação direta com a diferença entre a energia livre de Helmholtz da amostra no estado normal e no estado supercondutor. Essa diferença é a energia de condensação do supercondutor:

$$f_n(T, 0) - f_s(T, 0)|_{H=0} = -1/V \int_0^{H_c} \mu(H) dH = H_c^2(T)/8\pi \quad (2.1.1)$$

onde V é o volume do espécime. Note que o campo crítico termodinâmico é dependente da temperatura a qual o supercondutor encontra-se. Empiricamente $H_c(T)$ é dado pela expressão:

$$H_c(T) \cong H_c(0)\{1 - [T/T_c]^2\} \quad (2.1.2)$$

onde T_c é a temperatura crítica supercondutora a campo magnético nulo. A Fig. 2.1.1 ilustra a dependência do campo crítico termodinâmico como função da temperatura.

A energia livre de Helmholtz é adequada para a situação em que $\mathbf{B}$ é mantido constante e $\mathbf{H}$ é variado ($\mathbf{B} = \mathbf{H} + 4\pi\mu$). Aqui $\mathbf{B}$ é o campo magnético no interior do supercondutor e $\mathbf{H}$ é o campo magnético externo aplicado. Já para a situação inversa, ou

seja, $\mathbf{B}$ variando e $\mathbf{H}$ sendo mantido constante, a energia livre de Gibbs será mais apropriada. Nesse caso não haverá força eletromotriz *emf* induzida no material e, portanto, a não introdução de energia no supercondutor. Assim, na presença de campos magnéticos externos fixos utiliza-se a densidade de energia livre de Gibbs $g = f - B H / 4\pi$.

A diferença entre a energia livre de Gibbs da fase normal e da fase supercondutora na ausência de campo magnético interno será:

$$g_n(T, 0) - g_s(T, 0)|_{B=0} = (H_c^2(T) - H^2)/8\pi. \quad (2.1.3)$$

Fig. 2.1.1. Diagrama de fases $H \times T$ mostrando a relação empírica entre o campo crítico termodinâmico e a temperatura. Abaixo da curva a amostra encontra-se no estado supercondutor e acima da curva no estado normal. Extraído da Ref. [2].

Observa-se que na ausência de campos magnéticos aplicados as energias livres de Gibbs e de Helmholtz são equivalentes. A diferença da entropia $s = \partial g / \partial T$ entre os estados normal e supercondutor, com campo magnético externo zero, será dada por:

$$s_n(T, 0) - s_s(T, 0) = -\frac{1}{4\pi} H_c(T) \frac{\partial H_c(T)}{\partial T}. \quad (2.1.4)$$

Substituindo na Eq. 2.1.4 a expressão empírica do $H_c(T)$, Eq. 2.1.2, obtêm-se que:

$$s_n(T, 0) - s_s(T, 0) = \frac{1}{2\pi} H_c^2(0) \left\{ \frac{T}{T_c^2} - \frac{T^3}{T_c^4} \right\}. \quad (2.1.5)$$

Nota-se que a entropia do estado normal é maior do que a entropia do estado supercondutor, indicando que o estado supercondutor será o estado fundamental do sistema. Nesse caso, a transição para o estado supercondutor ocorre em T_c , ou seja, $s_n(T_c, 0) - s_s(T_c, 0) = 0$.

2.2 A TEORIA DOS IRMÃOS LONDON

O modelo clássico de Drude [18] para a dinâmica de um gás de elétrons livres indica que:

$$m \frac{d\langle \mathbf{v} \rangle}{dt} = -e\dot{\mathbf{A}}/c - m\langle \mathbf{v} \rangle/\tau \quad (2.2.1)$$

onde $\langle \mathbf{v} \rangle$ é a velocidade média dos elétrons, c a velocidade da luz no vácuo, τ é o tempo de relaxação fenomenológico que ordinariamente é tratado como sendo independente da velocidade média dos elétrons e $\mathbf{A}$ é o potencial vetor. Na presença de um potencial periódico, o estado fundamental do gás de elétrons terá momento resultante zero de acordo com o teorema de Bloch [18]. O momento canônico é definido como $\mathbf{p} = m\mathbf{v} + e\mathbf{A}/c$. Se, na presença de campo elétrico externo fraco (em que praticamente não há transferência de energia para os elétrons), o gás de elétrons em um potencial periódico mantiver o estado fundamental e a função de onda dos elétrons permanecer na forma anterior à aplicação do campo, a velocidade média dos elétrons será:

$$\langle \mathbf{v} \rangle = -e\mathbf{A}/mc. \quad (2.2.2)$$

Observa-se que nesse caso o tempo de relaxação passa a ser infinito. Consequentemente a densidade da corrente elétrica será:

$$\mathbf{J} = ne\langle \mathbf{v} \rangle = -ne^2\mathbf{A}/mc \quad (2.2.3)$$

onde n é a densidade dos elétrons. A Eq. 2.2.3 possui variância com relação ao calibre, portanto adota-se que $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ (calibre de London). A partir dessas simplificações, a eletrodinâmica torna-se local. A eletrodinâmica é não local quando a densidade de corrente $\mathbf{J}$ em um ponto é determinada pela média do campo elétrico no volume esférico em torno do mesmo. Nesse caso, o raio dessa esfera é dado pelo caminho livre médio l dos elétrons no meio.

Os irmãos London propuseram a primeira teoria fenomenológica para a supercondutividade aproximadamente 20 anos após a descoberta do fenômeno. A teoria baseia-se na segunda lei de Newton, ou seja, a eletrodinâmica é tratada localmente. Assim, as equações dos irmãos London [5] que descrevem os campos eletromagnéticos no interior do supercondutor são obtidas através da aplicação da derivada temporal e do rotacional na Eq. 2.2.3:

$$\mathbf{E} = \Lambda \mathbf{j}_s \quad (2.2.4)$$

$$\mathbf{H} = -c\Lambda\nabla \times \mathbf{J}_s \quad (2.2.5)$$

onde $\Lambda = m/n_s e^2 = 4\pi\lambda_L^2/c^2$ é o parâmetro fenomenológico, n_s é a densidade dos elétrons supercondutores que varia de aproximadamente zero em T_c para algum valor limite em $T \ll T_c$.

Nota-se que a Eq. 2.2.4 descreve o campo elétrico que acelera os elétrons ao invés de mantê-los com velocidade média constante (estado normal com resistência ôhmica). Portanto, a Eq. 2.2.4 indica a existência da condutividade elétrica perfeita. Através da equação de Maxwell $\nabla \times \mathbf{H} = 4\pi\mathbf{J}/c$ deriva-se da Eq. 2.2.5 que $\nabla^2 \mathbf{H} = \mathbf{H}/\lambda_L^2$. Note também que o campo elétrico possui expressão análoga a essa. Portanto, campos eletromagnéticos externos são cancelados exponencialmente no interior da amostra. Isso exhibe o caráter diamagnético perfeito de um supercondutor (efeito Meissner).

A profundidade ou comprimento de penetração λ_L dos campos no supercondutor é empiricamente definido por:

$$\lambda_L(T) \cong \lambda_L(0) \left\{ 1 - [T/T_c]^4 \right\}^{-1/2}. \quad (2.2.6)$$

A Fig. 2.2.1 ilustra a relação entre o comprimento de penetração e a temperatura do material supercondutor.

Fig. 2.2.1. Comprimento de penetração de London como função da temperatura. Observa-se que na temperatura crítica o comprimento diverge, indicando que um campo magnético aplicado penetra em todo o volume da amostra, suprimindo o efeito Meissner. Extraído da Ref. [2].

Experimentalmente, o valor de λ_L em muito baixas temperaturas ($T \ll T_c$) encontra-se entre 100 e 1000 Å para amostras puras de metais supercondutores

convencionais. Por outro lado, o limite inferior para λ_L em um supercondutor puro e com eletrodinâmica local é dado quando todos os elétrons normais tornam-se elétrons supercondutores $n_s = n$, ou seja:

$$\lambda_L(0) = \left[mc^2 / 4\pi n e^2 \right]^{1/2}. \quad (2.2.7)$$

A teoria dos irmãos London é uma ferramenta útil para descrever o comportamento eletrodinâmico do estado supercondutor. As Eqs. 2.2.4 e 2.2.5 oferecem uma descrição para os dois fenômenos macroscópicos e fundamentais da supercondutividade: o diamagnetismo perfeito e a resistividade elétrica nula abaixo de T_c . A teoria descreve a supercondutividade apenas no limite de campos magnéticos muito menores do que o campo crítico da amostra.

2.3 A TEORIA DE PIPPARD

Brian Pippard [7] propôs que a função de onda supercondutora deveria apresentar um comprimento característico, denominado de comprimento de coerência (ξ_0), similar ao livre caminho médio dos elétrons no gás de elétrons livres.

A teoria desenvolvida por Pippard assume que os elétrons responsáveis pela supercondutividade são aqueles que apresentam energia dentro da faixa de $\sim k_B T_c$ próxima do nível de Fermi de um material. O momento desses elétrons será da ordem de $\Delta p \cong k_B T_c / v_F$, onde v_F é a velocidade dos elétrons no nível de Fermi. A ordem (incerteza) na posição será $\Delta x \geq \hbar / \Delta p \cong \hbar v_F / k_B T_c$. Logo, Pippard definiu o comprimento característico ξ_0 como sendo:

$$\xi_0 = a \left(\hbar v_F / k_B T_c \right). \quad (2.3.1)$$

Obtida por Pippard através do ajuste dos dados experimentais, a constante numérica a possui o valor de ~ 0.15 . Portanto, ξ_0 representa o menor tamanho do pacote de ondas dos portadores de carga supercondutor. Através da teoria microscópica BCS a constante a da Eq. 2.3.1 foi obtida com valor aproximado de 0.18 [2], fornecendo:

$$\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta(0) \quad (2.3.2)$$

onde $\Delta(0)$ é o *gap* da energia do supercondutor na temperatura zero.

Pippard modificou a equação da densidade de corrente dada pela teoria dos irmãos London seguindo as ideias discutidas por Chamber*. Esse procedimento resultou na origem de uma nova variável ξ , denominada de comprimento de coerência supercondutor na presença de espalhamento, cujo valor é dado pela relação: $1/\xi = 1/\xi_0 + 1/l$. A eletrodinâmica torna-se local em supercondutores que possuem livre caminho médio pequenos. Consequentemente, esses compostos terão grandes valores do comprimento de penetração de London λ_L , pequenos comprimentos de coerência ξ e baixas densidades de n_s .

*Analisando a relação entre o campo elétrico aplicado e a densidade de corrente em metais, Chamber [19] solucionou a equação de Boltzmann para a situação em que os elétrons estariam sujeitos ao espalhamento caracterizado pelo livre caminho médio l . Portanto, Chamber generalizou a lei de Ohm para a situação em que a eletrodinâmica seria não local.

2.4 A TEORIA DE GINZBURG-LANDAU

A teoria local de Ginzburg-Landau (GL) [8] trata primariamente dos elétrons supercondutores ao invés das excitações elementares de um sólido, as quais são fundamentais para descrever o pareamento dos elétrons na teoria BCS [10].

Baseado no critério geral de uma teoria de transição de fase, a teoria de GL é concebida através da definição de um parâmetro de ordem que assume valor zero na fase não ordenada e um valor diferente de zero na fase ordenada. A fase ordenada é o estado supercondutor e a fase não ordenada o estado normal. Com o objetivo de considerar efeitos de origem quântica, a teoria propõe um parâmetro de ordem complexo $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|e^{i\varphi(\mathbf{r})}$. O parâmetro de ordem relaciona-se com a densidade local dos superelétrons através da igualdade: $n_s^* = n_s/2 = |\psi|^2$. Contrariando a teoria dos irmãos London, n_s não necessita ser uma função homogênea no espaço.

Ginzburg e Landau interpretaram o parâmetro de ordem ψ como sendo uma classe de “função de onda” para uma partícula de massa m^* com carga e^* . Rigorosamente, ψ não satisfaz à equação de Schrodinger da mecânica quântica. Portanto, ψ não pode ser classificada como uma função de onda genuína.

Utilizando a teoria da transição de fase de segunda ordem de Landau, a teoria de GL assume que próximo à transição de fase $\psi(\mathbf{r})$ torna-se pequena e com variações suaves no espaço. Isso permite que a energia livre de Helmholtz possa ser expandida em potências de $|\psi(\mathbf{r})|$ e do potencial vetor $\mathbf{A}$. Desse modo, a teoria foi capaz de abordar situações onde n_s varia no espaço e com respostas não lineares para campos fortes. Ginzburg e Landau generalizaram a teoria dos irmãos London, mas mantiveram a eletrodinâmica local. Em contrapartida, os postulados acima não são mais válidos quando a eletrodinâmica torna-se não local.

O primeiro passo da teoria foi expandir a densidade da energia livre de Helmholtz f_s em potências pares do parâmetro de ordem na ausência de campos e gradientes:

$$f_s = f_n + \alpha(T)|\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi(\mathbf{r})|^4 \quad (2.4.1)$$

onde α e β são os parâmetros fenomenológicos da teoria. Aqui β é esperado assumir valores positivos, senão a energia livre de Helmholtz só apresentaria mínimo quando $\psi(\mathbf{r}) = \infty$, ou seja, sem significado físico. Por outro lado, α pode assumir valores

negativos ou positivos. Se α for positivo, o único mínimo da energia livre ocorre em $\psi(\mathbf{r}) = 0$ (material no estado normal). Sendo negativo, o mínimo da energia livre ocorre em $|\psi(\mathbf{r})|^2 = -\alpha/\beta$. Portanto, a diferença da energia livre necessária para manter o fluxo magnético fora do supercondutor é dada por:

$$f_n - f_s = \alpha^2/2\beta . \quad (2.4.2)$$

Na ausência de campos magnéticos externos as energias livres de Helmholtz e Gibbs são iguais, e $\alpha^2/2\beta = H_c^2(T)/8\pi$. Sendo assim, é possível concluir que $\alpha = 0$ corresponde a $T = T_c$ e que a energia livre do estado supercondutor é menor do que a energia livre do estado normal para $T < T_c$.

A expansão da energia livre mostrada na Eq. 2.4.1 assume que o parâmetro de ordem ψ será uniforme através de todo o material. Havendo variação espacial de ψ através do material implica na necessidade da introdução de derivadas espaciais de ψ na expansão da energia livre.

Para um supercondutor isotrópico, a expansão da densidade da energia livre de Helmholtz proposta por Ginzburg e Landau como função de $|\psi(\mathbf{r})|$, do seu gradiente e do potencial vetor leva a forma:

$$f_s = f_n + \alpha|\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{H^2}{8\pi} . \quad (2.4.3)$$

Observa-se que o primeiro termo corresponde à energia do estado normal, os próximos dois termos correspondem à energia de condensação do estado supercondutor, o quarto termo é a energia cinética (dos pares de Cooper), relacionada com o momento quântico generalizado de uma partícula na presença de um campo magnético. O último termo corresponde ao aumento na energia necessário para manter o fluxo magnético fora do supercondutor, validando o efeito Meissner.

Portanto, quando na presença de campos, correntes e gradientes, a “função de onda” complexa dos superelétrons ajusta-se para minimizar a energia livre. Diante desse fato é tomada a derivada funcional da energia livre com o propósito de minimizá-la em relação a ψ e $\mathbf{A}$. Desta maneira:

$$\frac{\delta f_s}{\delta \psi} = 0 \rightarrow \alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = 0 \quad (2.4.4)$$

$$\frac{\delta f_s}{\delta \mathbf{A}} = 0 \rightarrow \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) + \frac{e^{*2}}{m^* c} |\psi|^2 \mathbf{A} + \nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = 0 . \quad (2.4.5)$$

Através da equação de Maxwell $\nabla \times \nabla \times \mathbf{A} = 4\pi\mathbf{J}/c$, a Eq. 2.4.5 pode ser reescrita na forma:

$$\mathbf{J}_s = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^*c}|\psi|^2\mathbf{A} . \quad (2.4.6)$$

Assim, da Eq. 2.4.4 obtêm-se o parâmetro de ordem ψ . A Eq. 2.4.6 permite calcular a distribuição de correntes na amostra. Substituindo o parâmetro de ordem na forma $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|e^{i\varphi(\mathbf{r})}$ na Eq. 2.4.6 deriva-se a expressão:

$$\mathbf{J}_s = \frac{e^*}{m^*}\left(\hbar\nabla\varphi - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\right)|\psi|^2 = e^*|\psi|^2\mathbf{v}_s , \quad \mathbf{v}_s = \frac{1}{m^*}\left(\hbar\nabla\varphi - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\right) \quad (2.4.7)$$

onde $\mathbf{v}_s$ representa a velocidade do superfluido. Quando as equações resultantes da teoria de GL são utilizadas em amostras finitas é necessário que se definam as condições de contorno. Por exemplo, a condição de contorno para a interface supercondutor/vácuo é descrita como:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A}\right)\psi \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0 . \quad (2.4.8)$$

Isso assegura que não haverá corrente fluindo através da superfície do supercondutor em direção ao vácuo.

No contexto da teoria de GL existem duas escalas de comprimentos fundamentais: (i) o comprimento de coerência $\xi(T)$; e (ii) o comprimento de penetração de London $\lambda_L(T)$. O comprimento de coerência $\xi(T)$ é obtido através da Eq. 2.4.4 na ausência de campos externos aplicados ao sistema, em que se define:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \approx \frac{\xi^2(0)}{1-t} \quad (2.4.9)$$

onde t é a temperatura reduzida $t = T/T_c$. O comprimento de coerência $\xi(T)$ pode ser interpretado como sendo a distância que ψ pode variar através do material sem sofrer apreciável aumento de energia, ou seja, indica a extensão de coerência do parâmetro de ordem.

Considerando campos magnéticos fracos e baixas temperaturas é possível assumir que o parâmetro de ordem permanece constante, assim o comprimento de penetração de London $\lambda_L(T)$ pode ser obtido através da Eq. 2.4.6 que resulta em:

$$\lambda_L^2(T) = \frac{m^*c^2\beta}{e^{*2}|\alpha|} \approx \frac{\lambda^2(0)}{1-t} . \quad (2.4.10)$$

Observa-se que $\lambda_L(T)$ possui a mesma dependência com a temperatura que $\xi(T)$. Isso torna possível introduzir um novo parâmetro específico de cada material, o chamado parâmetro de Ginzburg-Landau κ . O parâmetro κ independe da temperatura, sendo seu valor importante para classificar o tipo de supercondutor, como descrito na introdução. Logo, pela razão entre o comprimento de penetração $\lambda_L(T)$ e o comprimento de coerência GL $\xi(T)$ define-se o parâmetro de GL como sendo $\kappa = \lambda_L(T)/\xi(T)$. Adicionalmente, sabendo que $\alpha^2/2\beta = H_c^2(T)/8\pi$ e utilizando as Eqs. 2.4.9 e 2.4.10, o campo crítico termodinâmico pode ser expresso em termos dos comprimentos λ_L e ξ :

$$H_c(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\sqrt{2}\lambda_L(T)\xi(T)}, \quad \Phi_0 = hc/e^* . \quad (2.4.11)$$

Os supercondutores convencionais apresentam a transição supercondutora muito mais abrupta do que outras transições de fase de segunda ordem. Isso se deve ao comprimento de coerência ξ ser muito maior que a distância interatômica, o que ocasiona maior interação entre os elétrons. Logo, κ será pequeno e a região de separação (interfaces) entre o estado normal e o estado supercondutor apresentará energia de superfície positiva. Por outro lado, se a energia da interface, entre o estado normal e o estado supercondutor, fosse negativa poderia não haver equilíbrio estável dos volumes macroscópicos dos estados.

Abrikosov, no ano de 1957 [20], propôs um limite contrário ao descrito acima, ou seja, o limite da teoria de GL para altos valores de κ . Nesse caso particular, a energia de superfície seria negativa. Abrikosov então distinguiu os supercondutores em duas classes: tipo I para κ pequeno e tipo II para κ grande. O valor da separação entre as duas classes seria o valor de $\kappa = 1/\sqrt{2}$ e, para $\kappa \rightarrow \infty$, os resultados da teoria de London são recuperados.

Nos supercondutores do tipo II, a penetração do fluxo magnético no interior do material não ocorre de forma abrupta, suprimindo totalmente a supercondutividade como no caso dos supercondutores do tipo I. O fluxo magnético penetra na forma de vórtices, que formam uma rede hexagonal. Para os supercondutores do tipo I, o efeito Meissner é preservado até o campo crítico H_c e eles não apresentam o chamado estado misto. Quando o campo magnético aplicado é superior a H_c , a supercondutividade é totalmente suprimida. De forma similar ao dito anteriormente, a Fig. 2.4.1 ilustra o comportamento da magnetização dos supercondutores do tipo I e tipo II como função do campo magnético aplicado.

Fig. 2.4.1: Magnetização do supercondutor como função do campo magnético aplicado. (a) tipo I, a magnetização e consequentemente a supercondutividade é suprimida em campos maiores que H_c . (b) tipo II, o efeito Meissner é preservado até o campo H_{c1} , já para campos maiores ocorre a penetração do fluxo magnético e a supressão da supercondutividade em H_{c2} . Adaptado da Ref. [12].

Existe um terceiro campo crítico, denominado de H_{c3} , e que é observado frequentemente e experimentalmente nos supercondutores do tipo II. A observação de H_{c3} ocorre quando as amostras possuem dimensões finitas e, sendo assim, o material apresentará supercondutividade nas regiões superficiais (da ordem de $\xi(T)$) do espécime. Em amostras volumétricas, $H_{c3} \approx 1.695 H_{c2}$ [21]. A relação dos campos H_c , H_{c1} , H_{c2} e H_{c3} com a temperatura é mostrada na Fig. 2.4.2.

Fig. 2.4.2: Diagrama de fases do campo magnético aplicado como função da temperatura para supercondutores. (a) tipo I, a transição entre os estados normal e supercondutor ocorre na linha que define o campo crítico $H_c(T)$, assim para campos abaixo de H_c a uma dada temperatura o material encontra-se no estado supercondutor e acima no estado normal. (b) tipo II, a uma dada temperatura à medida que o campo aumenta a partir de zero o material passa do estado Meissner para o estado misto em $H_{c1}(T)$, depois do estado misto para a supercondutividade superficial em $H_2(T)$ e por fim para o estado normal em $H_{c3}(T)$.

Diante disso, a característica essencial do supercondutor passa ser a existência de uma função de onda do condensado de muitas partículas que mantêm coerência de

fase em distâncias macroscópicas. Próximo à transição supercondutora, a teoria de GL assume que a magnitude do parâmetro de ordem torna-se pequena, ou seja, $|\psi| \ll 1$. Consequentemente a Eq. 2.4.4 pode ser linearizada e resulta em:

$$\alpha\psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = 0 . \quad (2.4.12)$$

Nessa situação, o campo magnético interno se aproxima do valor do campo magnético externo, tornando possível a relação $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{H}$. Logo, a Eq. 2.4.12 obedece à equação de Schrodinger para uma partícula de carga e^* e massa m^* movendo-se em um campo magnético constante $\mathbf{H}$. Se a amostra permanecer em uma dada temperatura abaixo de T_c e o campo magnético aplicado $\mathbf{H} > \mathbf{H}_{c2}(T)$ for reduzido, a supercondutividade irá nuclear na amostra quando $\mathbf{H} = \mathbf{H}_{c2}(T)$. Nesse ponto $\nabla \times \mathbf{A} = \mathbf{H}_{c2}(T)$ e resolvendo a Eq. 2.4.12 para o menor valor da energia, obtêm-se que:

$$\alpha = -\frac{e^* \hbar}{m^* c} H_{c2}(T) . \quad (2.4.13)$$

Logo,

$$H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} = \sqrt{2}\kappa H_c(T) . \quad (2.4.14)$$

Utilizando funções de Green que permitem a incorporação de regimes espacialmente não homogêneos em temperaturas próximas de T_c e pequenas variações espaciais de ψ e $\mathbf{A}$, Gor'kov [9] mostrou que a teoria de GL é o limite da teoria microscópica BCS. Usando a teoria microscópica Gor'kov mostrou que $e^* = 2e$, assim relacionando os superelétrons aos tradicionais pares de Cooper.

2.5 A TEORIA BCS

A teoria BCS [10], desenvolvida no ano de 1957, é a primeira teoria microscópica que obteve sucesso na explicação do fenômeno da supercondutividade. Essa teoria foi rapidamente aceita pela maioria da comunidade em todos os seus aspectos essenciais devido ao fato de seus resultados serem suficientes para explicar um número razoável de fenômenos experimentais observados nos supercondutores existentes na época.

A teoria BCS derivou-se do trabalho pioneiro de Leon Cooper [22]. No ano de 1956, Cooper propôs que: adicionando dois elétrons ao mar de Fermi na temperatura zero, esses passariam a ter atração efetiva entre si e se relacionariam com os demais elétrons do mar de Fermi apenas através do princípio de Pauli. Isso originou os chamados pares de Cooper e serviu de alicerce para a construção da teoria BCS. Mas, o pioneirismo em afirmar que a supercondutividade se manifestaria através de um condensado de Bose formado por pares de elétrons foi dado por Schafroth, Butler e Blatt [23]. Essa teoria, ao contrário da teoria BCS, não foi ampla e versátil o suficiente de gerar previsões quantitativas sobre as propriedades experimentais observadas no estado supercondutor.

Indo além da proposição de Bloch [18], a qual afirma que o estado de menor energia eletrônica é aquele em que os elétrons apresentam momentos de iguais módulos com sentidos opostos, Cooper assumiu em sua primeira aproximação que o potencial de espalhamento dos elétrons será dado por uma constante U na faixa de energia $\hbar\omega_D$ (energia de Debye) nas vizinhanças da energia de Fermi e zero fora dessa região. Adotando o acoplamento elétron-fônon fraco, Cooper demonstrou que existem estados ligados com energia negativa em relação à superfície de Fermi para elétrons com vetor de onda $k > k_F$, sendo k_F o vetor de onda de Fermi. Isso é decorrente do fato de que a energia do potencial atrativo se sobrepõe ao excesso da energia cinética, não importando quão pequena seja a atração. Apesar da teoria BCS afirmar que a supercondutividade ocorre devido à atração mediada por fônons, importa-se notar que a essência dos pares de Cooper requer somente a existência da interação atrativa com energias próximas à energia de Fermi, independentemente do ente ou excitação mediadora. Portanto, os elétrons do par de Cooper teriam momentos maiores do que o da superfície de Fermi k_F . Os spins do par formariam um estado de singlete,

proporcionando que a parte espacial da função de onda do par seja simétrica e tendo peso não nulo na origem. Estando o sistema em baixas temperaturas, assume-se que o momento do centro de massa do par seja zero. Nessas circunstâncias, os elétrons constituintes do par apresentam momentos iguais mas com sentidos opostos. Assim a função de onda do par será dada por:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{|\mathbf{k}| > k_F} \varphi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (2.5.1)$$

onde $\mathbf{r}$ é a distância relativa entre os elétrons do par e $\varphi_{\mathbf{k}}$ uma função que caracteriza o par, podendo ser isotrópica (onda s) ou anisotrópica (ondas p, d, f, ...). Aplicando $\psi(\mathbf{r})$ na equação de Schrodinger independente do tempo e assumindo que o potencial atrativo U é constante no intervalo $E_F \leq \mathcal{E}(k) \leq E_F + \hbar\omega_D$, onde E_F é a energia de Fermi e $\mathcal{E}(k)$ é a energia cinética do elétron, e que o acoplamento é fraco $UN(E_F) \ll 1$, sendo $N(E_F)$ a densidade eletrônica por spin no nível de Fermi, obtêm-se a auto energia:

$$E = 2E_F - 2\hbar\omega_D e^{-2/UN(E_F)} . \quad (2.5.2)$$

Através do resultado expresso na Eq. 2.5.2 para a energia de $\psi(\mathbf{r})$, observa-se que existe um estado ligado abaixo da superfície de Fermi mesmo quando $k > k_F$. A atração entre os elétrons do par compensa o aumento da energia cinética do sistema. Sendo não perturbativo em $UN(E_F)$, haverá sempre um estado ligado, não importando quão fraca é a atração entre os elétrons do par. Apresentando spin inteiro, o par será considerado um bóson e poderá se condensar de forma macroscópica. O tamanho do par de Cooper para os supercondutores convencionais é maior do que as distâncias interpartículas, permitindo uma sobreposição grande das funções de onda dos pares.

Assumindo que em um dado sistema eletrônico possa haver a coexistência de vários pares de Cooper, o estado fundamental de um sistema supercondutor será um estado coerente de pares de Cooper. A função de onda generalizada será dada por:

$$|\psi_{BCS}\rangle = \prod_{\mathbf{k}} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^{\dagger} c_{-\mathbf{k}\downarrow}^{\dagger}) |0\rangle \quad (2.5.3)$$

onde $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$, $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$ são parâmetros variacionais, $c_{\mathbf{k}\sigma}^{\dagger}$ é o operador de criação de uma partícula com momento $\mathbf{k}$ e spin σ e $|0\rangle$ o estado de vácuo.

A questão que emerge agora relaciona-se com a definição da hamiltoniana do sistema. A formação dos pares depende do potencial atrativo e o número total dos pares não é conservado. Assumindo simetria esférica da função de onda (tipo s), postula-se que a hamiltoniana será:

$$\mathcal{H} = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_{k\sigma} - \mu) c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} - \frac{U}{V} \sum_{kk'} c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger c_{-k'\downarrow} c_{k'\uparrow} \quad (2.5.4)$$

onde μ é o potencial químico. A atração entre os pares tem alcance muito grande, como esperado em uma teoria de campo médio. Isso permite que a solução de campo médio seja praticamente exata. Logo, a teoria BCS assume o caráter de teoria de campo médio. Define-se então o parâmetro Δ e a aproximação de campo médio como, respectivamente:

$$\Delta = -\frac{U}{V} \sum_k \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle \quad (2.5.5)$$

e

$$\sum_k c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} = \sum_k \langle c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} \rangle + \delta \sum_k c_{-k\downarrow} c_{k\uparrow} . \quad (2.5.6)$$

Aplicando as Eqs. 2.5.5 e 2.5.6 na hamiltoniana da Eq. 2.5.4, chega-se ao resultado:

$$\mathcal{H} = \sum_k (c_{k\uparrow}^\dagger \ c_{-k\downarrow}) \begin{pmatrix} (\varepsilon_k - \mu) & \Delta \\ \Delta^* & -(\varepsilon_k - \mu) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} + \sum_k (\varepsilon_k - \mu) + \frac{U}{V} |\Delta|^2 . \quad (2.5.7)$$

A hamiltoniana da Eq. 2.5.7 não apresenta-se na forma diagonal. Por outro lado, sua diagonalização pode ser obtida utilizando-se a transformação de Bogoliubov [24], ou seja:

$$\begin{pmatrix} c_{k\uparrow} \\ c_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} \gamma_{k\uparrow} \\ \gamma_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_k & -e^{i\phi_k} \sin \theta_k \\ e^{-i\phi_k} \sin \theta_k & \cos \theta_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \gamma_{k\uparrow} \\ \gamma_{-k\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (2.5.8)$$

onde $\gamma_{k\sigma}$ são operadores que obedecem a álgebra fermiônica e representam as chamadas quase-partículas, ou seja, elétrons provenientes da quebra ou dissolução do par de Cooper. Assim sendo, a forma final da hamiltoniana BCS será:

$$\mathcal{H}' = T^\dagger \mathcal{H} T = \sum_{k\sigma} E_k \gamma_{k\sigma}^\dagger \gamma_{k\sigma} + \sum_k ((\varepsilon_k - \mu) - E_k) + \frac{V}{U} |\Delta|^2 \quad (2.5.9)$$

onde $E_k^2 = (\varepsilon_k - \mu)^2 + |\Delta|^2$. Portanto, a dispersão das quase-partículas possui valor não nulo na superfície de Fermi. O valor mínimo Δ é chamado de *gap* supercondutor. O resultado da aplicação do operador $\gamma_{k\sigma}$ na função de onda BCS $|\psi_{BCS}\rangle$ será nulo, ou seja, não há quase-partículas no estado fundamental. Isso sugere que o estado fundamental BCS é o estado de vácuo para o operador de quase-partículas $\gamma_{k\sigma}$, confirmando que $|\psi_{BCS}\rangle$ é o estado fundamental de $\mathcal{H}'$.

A partir da transformação de Bogoliubov dada pela Eq. 2.5.8, obtêm-se que:

$$c_{k\sigma} = \gamma_{k\sigma} \cos \theta_k - \sigma \gamma_{-k-\sigma}^\dagger e^{i\phi_k} \sin \theta_k . \quad (2.5.10)$$

Substituindo os operadores de destruição da Eq. 2.5.10 na expressão 2.5.5, assumindo o *gap* real e que $\phi_k = 0$, chega-se à equação de autoconsistência do *gap* supercondutor:

$$1 = \frac{U}{V} \sum_k \frac{1}{2E_k} \tanh\left(\frac{E_k}{2k_B T}\right). \quad (2.5.11)$$

Transformando a somatória sobre os momentos em uma integração sobre a densidade de estados e assumindo que $N(E)$ varia muito pouco e de forma suave para energias próximas à energia de Fermi, a Eq. 2.5.11 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$1 = 2U \int d\mathcal{E} N(E_F) \frac{1}{2\sqrt{(\mathcal{E}-\mu)^2 + |\Delta|^2}} \tanh\left(\frac{\sqrt{(\mathcal{E}-\mu)^2 + |\Delta|^2}}{2k_B T}\right). \quad (2.5.12)$$

Como o fenômeno da supercondutividade convencional ocorre em temperaturas muito baixas, é bastante plausível assumir que o potencial químico do sistema será igual a sua energia de Fermi. Uma vez que $E_F \leq \mathcal{E} \leq E_F + \hbar\omega_D$ é possível obter o *gap* supercondutor na temperatura zero, ou seja:

$$\Delta(0) \approx 2\hbar\omega_D e^{-1/UN(E_F)}. \quad (2.5.13)$$

Através da igualdade entre a energia de condensação BCS e a diferença da energia livre de Helmholtz das fases normal e supercondutora emerge a relação entre o campo crítico termodinâmico e o *gap* supercondutor na temperatura zero:

$$H_c^2(0)/8\pi = 1/2 N(E_F) \Delta^2(0). \quad (2.5.14)$$

Nesse cenário, a temperatura crítica supercondutora T_c corresponde à situação em que o *gap* supercondutor é suprimido, ou seja, ocorre na interface entre os estados supercondutor e o normal. Assim, assumindo que o *gap* supercondutor seja zero na Eq. 2.5.12, obtém-se:

$$k_B T_c = 1.13\hbar\omega_D e^{-1/UN(E_F)}. \quad (2.5.15)$$

Para temperaturas próximas à temperatura de transição supercondutora T_c , o *gap* supercondutor apresenta dependência com a temperatura condizente com a teoria GL, ou seja:

$$\Delta(T) \approx \begin{cases} 1.74\Delta(0) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}, & T \approx T_c \\ \Delta(0), & T \ll T_c. \end{cases} \quad (2.5.16)$$

Observa-se que a dependência do parâmetro de ordem Δ com a raiz quadrada da temperatura reduzida T/T_c evidencia o caráter de campo médio da teoria BCS. A Fig. 2.5.1 ilustra esse comportamento universal do *gap* supercondutor como função da temperatura. O estado normal em $T = 0$ será equivalente ao estado BCS com $\Delta = 0$ e para $\Delta = 0$, o espectro de excitação torna-se o mesmo do estado normal.

Fig. 2.5.1. Dependência do *gap* supercondutor como função da temperatura. Extraído da Ref. [2].

A partir da entropia do gás de férmions [25] é possível derivar o calor específico eletrônico para o estado supercondutor, o qual, no limite de baixas temperaturas $T \rightarrow 0$ apresenta a seguinte expressão [26]:

$$C_{es} \approx \sqrt{8\pi} k_B N(E_F) \Delta(0) \left[\frac{\Delta(0)}{k_B T} \right]^{3/2} e^{-\Delta(0)/k_B T}. \quad (2.5.17)$$

Um resultado da teoria BCS é que, na temperatura de transição supercondutora T_c , o calor específico eletrônico apresenta um salto através da transição. O valor do tamanho ou magnitude desse salto é esperado ser de:

$$\left. \frac{C_{es} - C_{en}}{C_{en}} \right|_{T_c} = 1.43 \quad (2.5.18)$$

onde C_{en} denota o calor específico eletrônico da fase no estado normal. O valor dado pela Eq. 2.5.18 é o mesmo para todos os supercondutores descritos pela teoria BCS. A Fig. 2.5.2 ilustra o comportamento do salto do calor específico eletrônico através da transição normal-supercondutora em um material que obedece as bases da teoria BCS. Portanto, a supercondutividade apresenta descontinuidade no calor específico na temperatura de transição, indicando o caráter de segunda ordem da transição de fase normal-supercondutora.

Fig. 2.5.2. Calor específico eletrônico como função da temperatura. Acima da temperatura de transição o C_{en} possui comportamento essencialmente linear. Na transição ocorre a descontinuidade e para temperaturas bem abaixo do T_c o calor específico eletrônico decresce exponencialmente. Adaptado da Ref. [25].

2.6 O PAREAMENTO NÃO CONVENCIONAL

A formação dos pares de Cooper depende apenas da amplitude de espalhamento $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ entre os elétrons do par que possuem momentos opostos:

$$U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \int U(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} . \quad (2.6.1)$$

Sendo assim, $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ dependerá da direção de $(\mathbf{k} - \mathbf{k}')$ e desse modo possui grande variedade de simetrias. Consequentemente, o parâmetro de ordem Δ será uma função vetorial e terá simetria diretamente relacionada à simetria de $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$:

$$\Delta(\mathbf{k}) \propto \langle c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow} \rangle \propto - \sum_{\mathbf{k}'} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \langle c_{-\mathbf{k}'\downarrow} c_{\mathbf{k}'\uparrow} \rangle . \quad (2.6.2)$$

No desenvolvimento da teoria BCS, o sistema é assumido como sendo isotrópico, ou seja, possui simetria esférica (também conhecido como onda s). Nesse caso, a atração entre os elétrons do par $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ e o parâmetro de ordem $\Delta(\mathbf{k})$ tornam-se independentes da direção de $\mathbf{k}$. Com essa aproximação bastante simétrica foi possível derivar todas as relações presentes na teoria BCS.

Por outro lado, se um dado material apresentar alguma anisotropia estrutural ou de outra natureza, então será esperado que $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ e consequentemente $\Delta(\mathbf{k})$ não sejam mais isotrópicos. A dependência sobre $\mathbf{k}$ poderá ter a mesma simetria que aquela do material. Nessas circunstâncias, diz-se que o sistema tem um pareamento anisotrópico de onda s. Ainda, quando a simetria do parâmetro de ordem é menor do que a simetria do material, ocorre o chamado pareamento não convencional.

A incorporação da anisotropia na teoria BCS pode ser feita através da substituição do potencial de espalhamento constante U por [27]:

$$U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = U(1 + a(k))(1 + a(k')) \quad (2.6.3)$$

onde $a(k)$ é um termo que reflete a anisotropia do sistema e os momentos estão situados na superfície de Fermi. Como a simetria do *gap* supercondutor é diretamente relacionada com a simetria de $U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$, então:

$$\Delta(k) = \Delta_0(1 + a(k)) . \quad (2.6.4)$$

Nesse caso, a temperatura crítica de transição supercondutora T_c será dada por:

$$k_B T_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp \left[-1 / U N(E_F) (1 + a^2(k)) \right] . \quad (2.6.5)$$

O primeiro resultado de interesse da Eq. 2.6.5 é que a anisotropia tende a aumentar a temperatura de transição supercondutora. A adição de impurezas no material, ao contrário, tende a suprimir a anisotropia do *gap* supercondutor e, conseqüentemente, reduzir a temperatura de transição supercondutora.

2.7 A TEORIA DO ACOPLAMENTO FORTE

A teoria BCS prediz os mesmos valores de certas relações adimensionais para todos os supercondutores. Portanto, a teoria BCS é considerada uma teoria universal. Por exemplo, a razão entre o *gap* supercondutor e a temperatura crítica ($2\Delta(0)/k_B T_c = 3.528$) e o salto do calor específico em T_c dado pela Eq. 2.5.18 serão os mesmos para todos os supercondutores. Essa universalidade da teoria BCS decorre das várias simplificações adotadas no seu desenvolvimento. Dentre elas, é possível citar duas: a teoria é de campo médio, não local no espaço e adota o acoplamento elétron-fônon fraco, ou seja, a teoria BCS assume que a interação elétron-fônon é instantânea. Experimentalmente observam-se grandes desvios nos valores das relações adimensionais quando comparado com o que é previsto pela teoria BCS. Isso está relacionado, entre outros fatores, à natureza forte e não instantânea da interação elétron-fônon. Portanto, a teoria do acoplamento forte da supercondutividade considera o caráter local no espaço e o efeito não instantâneo da interação elétron-fônon.

As bases da teoria do acoplamento forte são sustentadas pelas chamadas equações de Eliashberg [28]. Existem três equações, mas apenas duas são necessárias para descrever suficientemente as propriedades do estado supercondutor no regime de acoplamento forte, as quais são não lineares, complexas e acopladas entre si. As soluções exatas só podem ser obtidas de forma numérica. Torna-se muito importante enfatizar que no limite de acoplamento forte o *gap* supercondutor passa a depender da frequência dos fônons e da temperatura em que o sistema encontra-se. Nesse caso, a supercondutividade dos pares de Cooper é ainda mediada por fônons, mas que possuem energia média dada por $k_B \omega_{ln}$, onde ω_{ln} é o momento logarítmico definido pela Eq. 2.7.4.

A teoria do acoplamento forte assume que a interação de Coulomb entre os elétrons é instantânea, pressuposto igualmente adotado na teoria BCS. Na ocasião em que a amplitude de espalhamento é assumida constante (isotropia de onda s), como na teoria BCS, expressões analíticas simples para as variáveis do supercondutor podem ser obtidas através de aproximações feitas nas equações de Eliashberg. Por exemplo, para a temperatura crítica [29]:

$$T_c = \frac{\theta_D}{1.45} \exp \left[-\frac{1.04(1+\lambda_{ep})}{\lambda_{ep} - \mu^*(1+0.62\lambda_{ep})} \right] \quad (2.7.1)$$

ou

$$k_B T_c = \frac{\hbar \omega_{ln}}{1.2} \exp \left[-\frac{1.04(1+\lambda_{ep})}{\lambda_{ep} - \mu^*(1+0.62\lambda_{ep})} \right] \quad (2.7.2)$$

onde μ^* é o pseudo-potencial de Coulomb que é frequentemente tratado como um parâmetro ajustável nas equações de Eliashberg, θ_D é a temperatura de Debye característica de cada composto e λ_{ep} é a constante do acoplamento elétron-fônon dada pela expressão:

$$\lambda_{ep} = 2 \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \quad (2.7.3)$$

em que $\alpha^2 F(\omega)$ é a densidade espectral dos fônons e ω_{ln} é o momento logarítmico definido por:

$$\omega_{ln} = \exp \left[\frac{2}{\lambda_{ep}} \int_0^\infty d\omega \frac{\alpha^2 F(\omega)}{\omega} \ln \omega \right]. \quad (2.7.4)$$

Através de medidas de tunelamento eletrônico deriva-se a densidade espectral dos fônons $\alpha^2 F(\omega)$, a qual é grandeza essencial para a solução numérica das equações de Eliashberg. Para a relação adimensional $2\Delta(0)/k_B T_c$, a fórmula aproximada derivada é [29]:

$$2\Delta(0)/k_B T_c = 3.53 \left[1 + 12.5 \left[\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right]^2 \ln \left[\frac{\omega_{ln}}{2T_c} \right] \right]. \quad (2.7.5)$$

No limite $T_c/\omega_{ln} \ll 1$, as expansões próximas da temperatura de transição fornecem que [29]:

$$\Delta C(T)/\gamma T_c = f + (1-t)g, \quad t = T/T_c \quad (2.7.6)$$

onde

$$f = \Delta C(T_c)/\gamma T_c = 1.43 \left[1 + 53 \left[\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right]^2 \ln \left[\frac{\omega_{ln}}{3T_c} \right] \right] \quad (2.7.7)$$

$$g = -3.77 \left[1 + 117 \left[\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right]^2 \left[\frac{\omega_{ln}}{2.9T_c} \right] \right] \quad (2.7.8)$$

e

$$\gamma T_c^2 / H_c^2(0) = 0.168 \left[1 - 12.2 \left[\frac{T_c}{\omega_{ln}} \right]^2 \ln \left[\frac{\omega_{ln}}{3T_c} \right] \right]. \quad (2.7.9)$$

Os valores numéricos presentes nas Eqs. 2.7.5-9 foram obtidos através do ajuste com relação aos dados experimentais de diversos materiais. O γ representa a inclinação

da curva do calor específico eletrônico com relação à temperatura na fase normal. As flutuações entre os valores obtidos através das equações analíticas e aos dados experimentais são decorrentes da razão T_c/ω_{ln} . A razão T_c/ω_{ln} não captura a forma da densidade espectral $\alpha^2F(\omega)$, função de importância fundamental na solução numérica das equações de Eliashberg. A razão T_c/ω_{ln} é um índice que indica a força do acoplamento: quanto maior o seu valor maior será o acoplamento elétron-fônon. A região de predominância do acoplamento forte convencional estende-se até o valor máximo de $T_c/\omega_{ln} \approx 0.25$. É importante notar a grande diferença entre a teoria BCS e o formalismo de Eliashberg: enquanto na teoria BCS as razões adimensionais dadas pelas Eqs. 2.7.5, 2.7.7 e 2.7.9 são universais, na teoria do acoplamento forte essas são específicas para cada material supercondutor, como pode ser avaliado na Ref. [29].

3 OBJETIVOS DO TRABALHO

3.1 JUSTIFICATIVA E OBJETIVO

A ciência é construída através de descobertas sucessivas e do aprimoramento do que já é conhecido. Essas sucessões e aprimoramentos ocasionam, em certas situações, o esquecimento de alguns tópicos específicos. O foco dos estudos passa a ser o que há de novo, resultando em lacunas na explicação e aprimoramento do conhecimento de certos fenômenos. Uma grande parcela de estudos objetivando um melhor entendimento dos supercondutores ditos convencionais foi preterida com a descoberta dos supercondutores óxidos a base de *Cu* e com altas temperaturas críticas. Por exemplo, vários estudos foram feitos nas ligas de $Nb_{1-x}Zr_x$. Entre eles, podem-se destacar as medidas de espalhamento inelástico de nêutrons [30] e a espectroscopia de tunelamento eletrônico [31], entre muitos outros. A razão para esses trabalhos está relacionada, entre outros fatores, ao observado aumento da temperatura de transição supercondutora T_c das ligas em relação aquela do nióbio elementar. O T_c nessas ligas aumenta da ordem de 17.5 % para a composição com $x = 0.25$ [32]. Esse comportamento é discrepante quando comparado com outras ligas de nióbio e outros metais de transição, como mostrado, por exemplo, na Fig. 3.1.1.

A explicação para esse aumento da temperatura de transição supercondutora está relacionada ao acréscimo do acoplamento elétron-fônon originada pela substituição parcial do *Nb* por *Zr* nessas séries. Portanto, o aumento da temperatura crítica supercondutora observada na série, e em particular na liga $Nb_{0.75}Zr_{0.25}$, pode ser compreendido com base no aumento do acoplamento elétron-fônon, ou seja, com base nas predições da teoria do acoplamento forte.

Por outro lado, o sistema $Ta_{1-x}Zr_x$ possui, com relação à temperatura de transição supercondutora T_c , o mesmo comportamento apresentado nas ligas de $Nb_{1-x}Zr_x$, mas com uma grande diferença: o sistema $Ta_{1-x}Zr_x$ foi alvo de muito poucas investigações. A surpresa provocada pela falta de estudos mais detalhados sobre o sistema $Ta_{1-x}Zr_x$ provém do fato de que, para a composição $Ta_{0.90}Zr_{0.10}$, a temperatura de transição supercondutora obtida através das medidas de magnetização experimenta um aumento da ordem de ~ 60 % com relação ao tântalo elementar. Esse valor é destacadamente muito superior a todos os aumentos de T_c observados no sistema

$Nb - Zr$ (máximo de 17.5%), porém não há na literatura uma explicação apresentada para esses resultados.

Fig. 3.1.1. Razão entre a temperatura de transição da liga e do nióbio elemental como função da concentração do soluto. Observa-se que na maior parte das ligas ocorre uma redução em T_c com o aumento da concentração do soluto. Contrariamente, no sistema $Nb - Zr$ observa-se um crescimento apreciável de T_c com o aumento do conteúdo de Zr . Extraído da Ref. [33].

A substituição parcial do tântalo pelo zircônio em ligas do tipo $Ta_{1-x}Zr_x$ pode alterar as propriedades do Ta elemental, entre outros fatores, na densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, na força ou magnitude do acoplamento elétron-fônon e na amplitude de espalhamento $U_{kk'}$ entre os elétrons dos pares de Cooper. Qualquer alteração nessas propriedades específicas pode ser responsável em modificar o comportamento da temperatura de transição supercondutora. Diante desse cenário, o objetivo principal desse trabalho é a produção, preparação e caracterização, via diversas técnicas experimentais, de ligas metálicas com estequiometrias $Ta_{1-x}Zr_x$; $x = 0.0, 0.05, 0.08, 0.1, 0.12$ e 0.15 . O objetivo secundário é o desenvolvimento de uma estratégia na análise dos resultados provenientes das diversas caracterizações, tendo como resultado final a proposição de um mecanismo que seja consistente e responsável pelo aumento da temperatura de transição supercondutora T_c nessas ligas.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 TÉCNICAS DE PRODUÇÃO, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO

Na síntese das ligas metálicas de $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x = 0.0, 0.05, 0.08, 0.1, 0.12, 0.15$, utilizou-se quantidades apropriadas do tântalo e do zircônio. As massas totais das amostras preparadas foram de $\sim 790.6, 826.6, 759.3, 1050.8$ e 889.1 mg para $x = 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$ e 0.15 , respectivamente. O tântalo usado possuía a forma de bastão com 99.95% de pureza e o zircônio a forma de barras e também com 99.95% de pureza. A fusão em alta temperatura dos elementos foi realizada em forno a arco elétrico (ou voltaico) sob atmosfera controlada de argônio de alta pureza 99,5%. A Fig. 4.1.1 mostra a estrutura parcial do forno a arco elétrico utilizado na fusão das ligas.

Fig. 4.1.1. Fotografia maior à esquerda: estrutura parcial do forno a arco elétrico. Os principais componentes do forno são: câmara da amostra, eletrodos (ponta e base), bomba de vácuo, fonte da atmosfera inerte (Ar) e sistema de refrigeração sob a base de Cu . Fotografias menores à direita: base de Cu onde são postos os elementos (fotografia superior à esquerda); processo de fusão dos elementos sob arco elétrico (fotografia superior à direita e inferior à esquerda); amostra resultante da fusão dos elementos (fotografia inferior à direita).

Acerca da fusão das amostras, alguns passos foram seguidos, os quais são descritos a seguir. Sobre a base de Cu da câmara são colocados juntos os elementos da liga, em outra região da base é posto um pedaço de Ti . A função do Ti é absorver,

durante sua fusão, possíveis impurezas gasosas (N e O) remanecentes na atmosfera da câmara. A câmara é então fechada. A seguir é feito vácuo até a pressão de $\sim 60 \times 10^{-2} \text{ Torr}$. Introduce-se atmosfera de Ar em seguida até a pressão ser elevada próxima a atmosférica. Esse processo é repetido no mínimo por mais 3 vezes no sentido de diminuir a pressão parcial de gases indesejados (N e O) que possam reagir com os elementos Ta e Zr no momento da fusão. Após esse procedimento a fusão tem início. A corrente da fonte é aumentada e abre-se o arco voltaico. Com ele aberto, segue-se para a primeira fusão do Ti elementar. Uma vez terminada a fusão do Ti , o arco é fechado. Não havendo contaminação da atmosfera da câmara, segue-se para a fusão da liga com o arco voltaico sendo estabelecido uma vez mais. A amostra, após ser fundida e solidificada, é virada e fundida uma vez mais. Esse processo é repetido por, no mínimo, mais 5 vezes no sentido de assegurar uma boa homogeneidade química da liga. Após a fusão as amostras foram novamente pesadas. A perda de massa das ligas depois da fusão foi observada ser desprezível ($\leq 0.5\%$ em peso) em todas as composições estudadas. As amostras resultantes da fusão (*as cast*) são cortadas em serras com discos adiantados e em geometrias apropriadas para as futuras caracterizações. O tântalo $x = 0.0$ proveniente do bastão é considerado uma amostra *as cast*. Os cortes são feitos com lâminas contendo pó de diamante em serras de baixa velocidade.

Aproximadamente metade da massa das amostras com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 foi submetida a um tratamento térmico na temperatura de 850°C por 24 horas com o objetivo de homogeneizar quimicamente as ligas e aliviar tensões mecânicas internas. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de $\sim 1 \text{ K/min}$. Para o tratamento térmico, as amostras são envoltas separadamente em folhas de tântalo e introduzidas em um tubo de quartzo, no qual é feito vácuo e posteriormente inserida atmosfera de argônio Ar de alta pureza $99,5\%$. Esse processo (vácuo/ Ar) se repete por no mínimo mais 3 vezes com o objetivo de diminuir a pressão parcial de gases que possam reagir com as amostras durante o tratamento térmico. O tubo de quartzo contendo as amostras em atmosfera de argônio é então selado com maçarico e está pronto para experimentar o tratamento térmico, realizado em forno resistivo do tipo mufla.

As amostras *as cast* e aquelas provenientes do tratamento térmico foram caracterizadas por diversas técnicas, incluindo metalografia (SEM), análise composicional (EDS), difração de raios-X (DRX), resistência elétrica $R(T, H)$, magnetização dc $M(T, H)$ e calor específico $C_p(T, H)$.

Para os estudos microestruturais, as amostras foram embutidas a quente em resina acrílica. Posteriormente foram lixadas com lixas de papel com rugosidade variando de 400 a 2200 e na sequência polidas com suspensão de sílica coloidal (OP-S) com granulometria de $0.04\ \mu\text{m}$. Para verificar a evolução das amostras com diferentes composições, a microestrutura foi analisada no microscópio eletrônico de varredura (SEM) Hitachi TM 3000. A voltagem de aceleração foi de $15\ \text{kV}$, com ampliação máxima de 30,000 vezes e $30\ \text{nm}$ de resolução. O SEM é acoplado a um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Oxford. A Fig. 4.1.2 mostra um desenho esquemático do microscópio eletrônico de varredura utilizado nessas caracterizações.

Fig. 4.1.2. Representação simplificada da estrutura do SEM acoplado com EDS. Os principais componentes do microscópio são: canhão de elétrons, lentes magnéticas, suporte da amostra, detectores de elétrons, detectores de raios-X, sistema eletrônico e sistema de visualização das imagens. Extraído da Ref. [34].

O feixe de elétrons do SEM atua na amostra formando um campo de interação na forma de gota. A Fig. 4.1.3 mostra a interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Os elétrons retroespalhados são utilizados na formação da micrografia e os raios-X característicos na microanálise.

As composições das fases presentes nas microestruturas foram medidas por microanálise eletrônica utilizando o detector de energia dispersiva de raios-X (EDS). A

capacidade de identificar os elementos é devida ao princípio de que cada átomo possui uma estrutura atômica única. Desse modo, os raios-X emitidos pela amostra em resposta à incidência dos elétrons são característicos dos elementos que constituem a sua estrutura. Isso permite a identificação dos elementos presentes em determinada região da micrografia.

Fig. 4.1.3. Interação entre o feixe de elétrons do SEM e a amostra. A região em forma de gota ilustra o alcance da interação dos elétrons do feixe no interior do material. A amostra responde à interação emitindo, principalmente, elétrons e raios-X. Cada região da amostra possui um padrão característico de emissão. Extraído da Ref. [34].

As micrografias de SEM foram obtidas usando o detector de elétrons retroespalhados. O modo retroespalhado é utilizado para diferenciar as fases presentes. Desse modo, quanto maior for o número atômico médio de uma região maior será a reflexão eletrônica. Isso proporciona maior brilho e a região terá tonalidade clara. Regiões que possuem átomos mais leves tendem a ter tonalidades variando do cinza ao preto.

As caracterizações cristalográficas para o acompanhamento das estruturas presentes nos materiais foram feitas utilizando a técnica com a geometria de Bragg-Brentano. A Fig. 4.1.4 mostra um desenho esquemático da técnica de Bragg-Brentano. A difração do feixe de raios-X incidente em uma amostra obedece a lei de Bragg. Isso ocorre uma vez que o espaçamento entre os diferentes planos cristalográficos do material é da mesma ordem do comprimento de onda λ da radiação incidente. Pela técnica de Bragg-Brentano, o detector de raios-X é posicionado no ângulo de 2θ na direção do feixe difratado. O ângulo θ é o ângulo entre o feixe de raios-X e a superfície da amostra. A Fig. 4.1.5 ilustra o processo de difração.

Fig. 4.1.4. Estrutura do difratômetro de raios-X. Os principais componentes são: tubo emissor de raios-X (representado pela letra F), componentes óticos (fendas, monocromador, círculos focais, etc), suporte da amostra (representado pela letra O) e o detector do feixe difratado (detector contador representado pela letra D). Adaptado da Ref. [35].

As medidas de difratometria foram realizadas em um difratômetro modelo D8 - Discovery, da companhia Bruker. Opera-se o aparelho com corrente $I = 30 \text{ mA}$ e tensão $V = 40 \text{ kV}$. A radiação a ser utilizada é a de $\text{Cu } K_{\alpha}$, cujo comprimento de onda é $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Os intervalos angulares utilizados foram na faixa de $25^{\circ} \leq 2\theta \leq 130^{\circ}$ e as medidas tomadas utilizando-se um passo angular de 0.05° . O tempo característico de tomada de dados para cada passo angular é de 3 s . Durante a tomada dos dados as amostras são giradas horizontalmente com a taxa de 30 rotações por minuto. Visto que a série $\text{Ta}_{1-x}\text{Zr}_x$ são ligas metálicas, as amostras foram cortadas em serras de baixa velocidade resultando em lâminas com dimensões superficiais de $\sim 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$. A lâmina metálica de cada amostra foi afixada com graxa de vácuo sobre uma lâmina de vidro. A lâmina de vidro é acoplada ao porta amostras padrão do difratômetro.

As demais caracterizações dos materiais são realizadas em dois equipamentos pertencentes ao grupo de Transições de Fase e Supercondutividade do Departamento de Física dos Materiais e Mecânica: (i) magnetômetro SQUID; (ii) plataforma PPMS Dynacool. No magnetômetro SQUID, medidas de magnetização dc $M(T, H)$ podem ser

efetuadas na faixa de temperatura compreendida entre 1.8 a 400 K e sob campos magnéticos de $-7T \leq H \leq 7T$.

Fig. 4.1.5. Processo de difração em uma família de planos cristalográficos espaçados de uma distância d . O θ é o ângulo de incidência dos raios-X. Os raios-X terão superposição construtiva no detector se $2d \sin \theta$ for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda λ da radiação incidente. Adaptado da Ref. [35].

O SQUID combina os fenômenos físicos da quantização do fluxo magnético e do tunelamento Josephson. O SQUID dc consiste de duas junções Josephson (geralmente constituídas de materiais isolantes tendo pequena espessura) conectadas em paralelo em um anel supercondutor. A Fig. 4.1.6 ilustra simplificada o SQUID dc.

Fig. 4.1.6. Configuração esquemática de um dispositivo SQUID dc. As regiões estreitas em preto simbolizam as junções Josephson. O campo magnético B atravessa o interior do anel supercondutor. A corrente aplicada I juntamente com a corrente induzida J percorrem o material supercondutor e obtêm-se a voltagem V entre os “polos” do anel. Adaptado da Ref. [36].

A alteração do fluxo magnético B no interior do anel induz uma corrente nos materiais supercondutores do circuito. Devido à geometria escolhida, as correntes

induzidas J atravessam as junções em sentidos contrários. Essas correntes se superpõem à corrente I aplicada. Isso induz uma “resistência” periódica no circuito. Dessa maneira é observado o surgimento de uma diferença de potencial V entre “polos” do anel. O sinal da voltagem é então associado com a variação dos quanta de fluxo magnético sentida pelo anel.

As medidas de magnetização como função da temperatura $M(T)$ são obtidas quando um campo magnético externo H é aplicado e a amostra é deslocada através de um sistema composto de bobinas supercondutoras. As bobinas encontram-se acopladas a um indutor que produzirá o campo B no dispositivo SQUID. O SQUID funciona como um fluxímetro contando o sinal. O SQUID é envolto em material supercondutor para evitar qualquer tipo de interferência do campo magnético externo H . Isso é devido a sua alta sensibilidade. A Fig. 4.1.7 mostra uma estrutura parcial do magnetômetro SQUID.

Fig. 4.1.7. Estrutura parcial do magnetômetro SQUID dc. O campo magnético externo fixo é aplicado na região das bobinas. A amostra A desloca-se verticalmente no interior das bobinas. O indutor L é acoplado ao SQUID S via indutância mútua. A caixa pontilhada indica o material supercondutor blindando o SQUID contra campos externos. Adaptado da Ref. [36].

Para as caracterizações magnéticas efetuadas no SQUID, partes dos materiais ($\sim 100\text{ mg}$) a serem avaliados são acondicionados em uma cápsula de gelatina de $\sim 5\text{ mm}$ de diâmetro, cujo espaço restante é preenchido com algodão. Essa cápsula é acomodada no interior de um canudo plástico que serve de porta amostra do SQUID. A cápsula, o algodão e o canudo plástico possuem sinais magnéticos desprezíveis quando comparados aos sinais obtidos nas ligas estudadas.

Nas medidas de $M(T)$ as amostras são resfriadas sob campo magnético nulo até a temperatura de $\sim 1.9\text{ K}$. Um campo magnético de 5 Oe é aplicado e medidas de $M(T)$

são tomadas até $\sim 15\text{ K}$, temperatura essa bem superior a temperatura crítica supercondutora dos materiais. Essas curvas são denominadas de Zero-Field Cooling (ZFC). Em seguida, a amostra é resfriada desde 15 K na presença do mesmo campo magnético aplicado e os dados de $M(T)$ são tomados até a temperatura de $\sim 1.9\text{ K}$, caracterizando a chamada curva Field Cooling (FC).

Na plataforma PPMS Dynacool, medidas de $R(T, H)$, $M(T, H)$ e $C_p(T, H)$ podem ser feitas em uma ampla faixa de temperatura $1.8 \leq T \leq 400\text{ K}$ e sob campos magnéticos aplicados de $-9 \leq H \leq 9\text{ T}$. As medidas de dependência da resistividade elétrica como função da temperatura e do campo magnético aplicado de $\rho(T, H)$ foram tomadas em pequenos pedaços do material, na forma de paralelepípedos regulares ($\sim 5\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$). Nessa caracterização foi utilizado o método de quatro pontas. O método de quatro pontas é superior ao de duas pontas, pois os erros provenientes dos contatos e dos fios condutores são menores.

Nessa técnica, quatro fios metálicos são afixados à amostra. A outra extremidade dos fios é soldada no porta amostra do PPMS. Essa solda é feita com uma liga de estanho-chumbo. Uma corrente elétrica de excitação ac é estabelecida através dos fios externos. Essa corrente elétrica flui através da amostra e a resposta a esse estímulo é medida através da diferença de potencial criada entre os dois fios centrais. A Fig. 4.1.8 mostra a montagem dos fios e a estrutura do porta amostras do PPMS.

Fig. 4.1.8. (a) Método das quatro pontas. Os contatos elétricos são representados pelos retângulos pequenos e claros (1, 2, 3 e 4). A amostra é dada pelo retângulo maior e escuro. Os fios externos (1 e 4) conduzem a corrente elétrica de excitação. A resposta da amostra é medida através da diferença de potencial entre fios internos (2 e 3). (b) Representação do porta amostras para medidas de resistividade elétrica no PPMS. As amostras são representadas pelos retângulos escuros no centro da figura. A extremidade livre dos contatos é soldada nos *pads* do porta amostra, como pode ser visto no canal 2. O canal 1 mostra a técnica de duas pontas. Extraído do manual do PPMS Dynacool.

Os contatos foram feitos utilizando-se fios finos de Cu (42 AWG). Os fios foram afixados na superfície das amostras utilizando-se uma tinta epoxy a base de nanopartículas de prata e um solvente orgânico. As amostras foram introduzidas no forno resistivo do tipo mufla para a realização da cura da tinta epoxy (evaporação do solvente). Esse tratamento térmico foi feito na temperatura de $\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por ~ 45 minutos. A outra extremidade dos fios é soldada nos *pads* do porta amostra do PPMS após a cura da tinta, como mostrado na Fig. 4.1.8 (b). Curvas ôhmicas características de corrente versus voltagem são obtidas na temperatura ambiente para avaliar a qualidade dos contatos. Medidas típicas de resistividade elétrica $\rho(T, H)$ foram tomadas nesse tipo de caracterização após a introdução do porta amostra no interior da câmara do PPMS. As medidas de $\rho(T, H)$ foram conduzidas na faixa de temperatura compreendida entre 1.9 e 300 K, sob campos magnéticos aplicados de até 9 T e utilizando uma corrente de excitação *ac* de 1 mA.

A análise das propriedades termodinâmicas das amostras foi conduzida através das medidas de calor específico a pressão constante como função da temperatura e do campo magnético externo aplicado $C_p(T, H)$. As propriedades térmicas dos materiais foram obtidas utilizando uma plataforma específica do PPMS Dynacool. Esse instrumento opera basicamente monitorando a variação de calor que um material absorve. Um pulso de calor determinado previamente é fornecido à amostra por um breve intervalo de tempo. A amostra absorve o calor e esse calor é dissipado (ou relaxado) para o meio durante um certo intervalo de tempo. Essa dissipação é descrita, em primeira aproximação, por uma equação de difusão com um tempo de relaxação característico. A plataforma PPMS é responsável pelo monitoramento de todo o processo, incluindo a determinação da constante de tempo de relaxação, que determina o calor específico do material em uma dada temperatura.

O calor é introduzido na amostra através de uma resistência elétrica (*heater*). A quantidade de calor inserida na amostra é controlada através da potência e do tempo de operação do aquecedor. Sob a plataforma onde a amostra é apoiada encontra-se o termômetro que monitora a temperatura dessa base. A temperatura do banho térmico é mantida fixa a cada ciclo de medida (aquecimento e subsequente resfriamento da amostra). O banho térmico refere-se à temperatura do meio onde se encontra a amostra, sendo possível varrê-la entre 1.8 e 400 K. As medidas podem ser feitas na presença de campo magnético externo de até 9 T. A amostra é afixada sobre a plataforma do porta

amostra com o uso de uma fina camada de graxa do tipo *Apiezon*. Essa graxa é comumente chamada de adenda. A adenda exerce a função de otimizar o contato térmico entre a amostra e plataforma. A Fig. 4.1.9 mostra os principais componentes do porta amostra do PPMS.

O modelo da difusão térmica é utilizado para retirar informações quantitativas das medidas calorimétricas. Nesse modelo existe um tempo de relaxação característico. Essa variável está associada ao tempo necessário para que o sistema relaxe para sua temperatura inicial após ser aquecido previamente. A técnica de relaxação utilizada nas medidas de calor específico no PPMS é conhecida como método “2- τ ”. Nesse método são utilizadas duas constantes de tempo de relaxação. A primeira constante de tempo τ_1 está associada com o tempo necessário para que o porta amostra e a amostra entrem em equilíbrio térmico com o banho térmico, após a fonte de calor ser desligada. A segunda constante de tempo τ_2 está relacionada com o tempo decorrido para que a amostra entre em equilíbrio térmico com o porta amostra.

Fig. 4.1.9. A primeira ilustração à esquerda mostra a estrutura externa do porta amostra para medidas calorimétricas. A figura seguinte (central) mostra uma visão exploratória da estrutura do porta amostra. A última figura à direita mostra o esquema dos componentes centrais utilizados nas medidas de calor específico. Nessa ilustração é possível ver a amostra que é fixada na plataforma com o auxílio da adenda. Abaixo da plataforma, unidos à mesma, observam-se o termômetro e o resistor. Os fios metálicos conectam a plataforma ao banho térmico. O termômetro é devidamente calibrado. Extraído e adaptado do manual do PPMS Dynacool.

O método “2- τ ” é utilizado quando o acoplamento entre a amostra e a plataforma é “pobre”. Nesse caso surge a segunda constante de tempo τ_2 . Usa-se o método simples “1- τ ” com apenas o tempo τ_1 nas medidas de calor específico da adenda e de amostras que apresentem ótimo acoplamento com a plataforma. A partir da determinação dessas constantes de tempo e de informações do material é possível obter

o valor do calor específico da amostra na temperatura T e submetida a um campo magnético externo. Nessas medidas, amostras com massa de $\sim 30 \text{ mg}$ e com a geometria na forma de um paralelepípedo regular ($\sim 2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$) são utilizadas. Primeiramente, medidas de C_p do porta amostra com a graxa sem a amostra são então conduzidas na faixa de temperatura desejada do estudo. A seguir adiciona-se a amostra sobre a graxa e efetua-se novamente a medida na mesma faixa de temperatura. O calor específico da amostra é obtido via subtração dos dados ((adenda + amostra) – adenda). Essas caracterizações foram efetuadas na faixa de temperatura compreendida entre 1.9 a 20 K e sob campos magnéticos aplicados de até 9 T . A pressão no interior do PPMS é mantida em torno de $\sim 1 \text{ mTorr}$ em todas as medidas. O calor fornecido pela resistência elétrica para a ocorrência da relaxação térmica foi ajustado para que a temperatura da plataforma aumente da ordem de 2% em relação à temperatura de equilíbrio com o banho térmico.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

5.1 O SISTEMA Ta - Zr

A Fig. 5.1.1 mostra o diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $Ta - Zr$ em porcentagem atômica dos elementos.

Fig. 5.1.1. Diagrama de fases do sistema $Ta - Zr$. Obtido da Ref. [37].

As regiões claras no diagrama, Fig. 5.1.1, indicam a coexistência de duas fases nos materiais. Essas fases possuem concentrações diferentes em relação aos elementos constituintes. A determinação das fases e de suas respectivas composições segue a aplicação da regra da alavanca [38]. Nas regiões de coloração azul há apenas uma única fase. A letra L indica a região de fase líquida.

O diagrama de fases do sistema $Ta - Zr$ indica a inexistência de compostos intermetálicos, ou seja, não há o surgimento de cela unitária com a posição dos elementos químicos bem definida e que se repetem por todo o material, como mostrado na Fig. 5.1.2 (a). Ao contrário, o diagrama sugere que há apenas o surgimento de ligas metálicas com grande extensão de solubilidade dos elementos. Nesse caso, os átomos dos elementos irão ocupar posições cristalinas aleatórias de modo que não haverá uma cela unitária propriamente dita, como indicado na Fig. 5.1.2 (b).

Fig. 5.1.2. Sistema binário AB, os círculos claros e escuros indicam os átomos A e B, respectivamente. (a) Estrutura cristalina ordenada (composto). (b) arranjo desordenado (liga).

Durante a realização desse estudo e em particular na fusão das ligas a perda de massa foi muito pequena ($\leq 0.5\%$) e portanto considerada desprezível. Isso se deve à baixa pressão de vapor dos elementos constituintes. O tratamento térmico foi realizado na temperatura de 850 °C, nessa temperatura a amostra com $x = 0.05$ encontra-se na interface entre as regiões de fase única e de duas fases no diagrama de fases do sistema $Ta - Zr$, como pode ser visto na Fig. 5.1.3, mostrando-se isso ser um fato interessante para esse estudo. As linhas verticais em vermelho na Fig. 5.1.3 indicam as composições estudadas, ou seja, ligas com $x = 0, 0.05, 0.08, 0.10, 0.12$ e 0.15 .

Fig. 5.1.3. Diagrama de fases do sistema $Ta - Zr$ obtido da Ref. [37]. As linhas vermelhas verticais indicam as composições das ligas estudadas. A linha vermelha horizontal mostra a temperatura de tratamento térmico.

A linha horizontal em vermelho na Fig. 5.1.3 indica a temperatura de tratamento térmico, observa-se que as amostras nesse estudo com $x \geq 0.08$ encontram-se inteiramente na região de duas fases na temperatura de tratamento térmico. O tratamento térmico foi realizado pelo período de 24 horas, tendo como objetivo o alívio das tensões mecânicas provenientes do rápido resfriamento das amostras como fundidas (*as cast*).

5.2 METALOGRAFIA E ANÁLISE COMPOSICIONAL

As Figs. 5.2.1 (a) e (b) mostram as micrografias obtidas via SEM das amostras *as cast* e tratada termicamente para a composição $x = 0.05$, respectivamente.

Fig. 5.2.1. Micrografias SEM da liga com $x = 0.05$. (a) amostra *as cast*. (b) amostra tratada termicamente. As micrografias da esquerda possuem ampliação de 1000 vezes, as da direita possuem ampliação de 3000 vezes.

Observa-se que a microestrutura da amostra *as cast* com $x = 0.05$ é uniforme e compreende um material que pode ser considerado como sendo de única fase. De fato, a análise composicional qualitativa EDS revela que a composição nominal $x \sim 0.05$ é preservada através da área investigada da amostra. A análise composicional indicou aproximadamente o mesmo valor $x \sim 0.05$ quando as medidas são tomadas sobre áreas distintas ou sobre diversos pontos específicos da amostra. Isso demonstra que a amostra pode ser considerada como sendo homogênea e que o limite de solubilidade do zircônio

no tântalo não foi atingido. A amostra tratada termicamente apresenta aproximadamente as mesmas características microestruturais e composicionais da amostra *as cast*.

O diagrama de fases da Fig. 5.1.1 mostra que na temperatura de 850 °C o material com composição nominal $x = 0.05$ situa-se na região de fase única. Portanto, o tratamento térmico em 850 °C na amostra com $x = 0.05$ não foi suficiente para provocar o aparecimento de uma segunda fase no material.

A Fig. 5.2.2 ilustra a micrografia SEM das amostras *as cast* (a) e tratada termicamente (b) para a composição $x = 0.08$.

Fig. 5.2.2. Micrografias SEM da liga com $x = 0.08$. (a) amostra *as cast*. (b) amostra tratada termicamente. As micrografias da esquerda possuem ampliação de 1000 vezes, as da direita possuem ampliação de 3000 vezes.

Observa-se que a microestrutura da amostra *as cast* não pode ser considerada como uniforme e apresenta pequenas regiões com coloração cinza. A análise

composicional EDS revela que a composição nominal $x \sim 0.08$ é preservada quando analisada em grandes áreas do material. Contudo, a amostra revela variações na composição química quando a análise por EDS é realizada em pontos específicos do material. Por exemplo, a análise composicional EDS dos pontos indicados na Fig. 5.2.3 (a) e (b) revela a composição nominal de $x \sim 0.07$ e $x \sim 0.25$, respectivamente.

Fig. 5.2.3. Micrografias SEM da liga *as cast* com $x = 0.08$. A análise composicional EDS do ponto indicado pela seta em (a) revela a composição $x \sim 0.07$, para o ponto indicado na micrografia (b) a composição é $x \sim 0.25$. As micrografias possuem $39.4 \mu\text{m}$ de largura.

As micrografias SEM da amostra tratada termicamente com $x = 0.08$, Fig. 5.2.2 (b), indicam a não uniformidade da superfície do material. O aparecimento da estrutura com aspecto cinza é ainda mais destacado do que na amostra *as cast*. Observa-se o aumento da área das regiões cinza quando comparada com a micrografia da amostra *as cast*, Fig. 5.2.2 (a). A análise composicional EDS realizada em pontos específicos da amostra tratada termicamente revela variações na composição química ainda mais acentuadas do que as variações composicionais presentes na amostra *as cast*. A análise composicional EDS dos pontos indicados na Fig. 5.2.4 (a) e (b) indicam a composição nominal de $x \sim 0.054$ e $x \sim 0.32$, respectivamente.

Fig. 5.2.4. Micrografias SEM da liga tratada termicamente com $x = 0.08$. A análise composicional EDS do ponto indicado pela seta em (a) revela a composição $x \sim 0.054$, para o ponto indicado na micrografia (b) a composição é $x \sim 0.32$. As micrografias possuem $39.4 \mu m$ de largura.

A Fig. 5.2.5 mostra a micrografia SEM das amostras *as cast* (a) e tratada termicamente (b) para a composição $x = 0.10$.

Fig. 5.2.5. Micrografias SEM da liga com $x = 0.10$. (a) amostra *as cast*. (b) amostra tratada termicamente. As micrografias da esquerda possuem ampliação de 1000 vezes, as da direita possuem ampliação de 3000 vezes.

A microestrutura da amostra *as cast* com $x = 0.10$ também não pode ser considerada como uniforme e apresenta as regiões de aspecto cinza mais destacadas quando comparada com a amostra *as cast* com $x = 0.08$. A análise composicional EDS quando feita em grandes áreas da amostra revela que a composição nominal $x \sim 0.10$ é preservada. Nota-se, entretanto, como mostrado na Fig. 5.2.5 (b), que o tratamento térmico tende a privilegiar o crescimento das regiões de coloração cinza, as quais estão mais estendidas na Fig. 5.2.5 (a). A prova dessa afirmativa é obtida através da análise composicional qualitativa EDS dos pontos indicados na Fig. 5.2.6 (a) e (b). Para a amostra *as cast*, Fig. 5.2.6 (a), a análise composicional do ponto indicado mostrou a

composição química $x \sim 0.66$. Na amostra tratada termicamente, Fig. 5.2.6 (b), a análise EDS indicou a composição $x \sim 0.74$.

Fig. 5.2.6. Micrografias SEM da liga com $x = 0.10$. (a) amostra *as cast*. (b) amostra tratada termicamente. A análise composicional qualitativa EDS do ponto indicado pela seta em (a) revela a composição $x \sim 0.66$, para o ponto indicado na micrografia (b) a composição é $x \sim 0.74$. As micrografias possuem $39.4 \mu m$ de largura.

As imagens das microestruturas referentes às amostras *as cast* com $x = 0.08$ e 0.10 indicam a ausência de uniformidade na superfície dos materiais. Isso indica que a solubilidade do zircônio no tântalo não é total nessas concentrações. Há o surgimento de pequenas regiões onde a concentração de zircônio torna-se robusta. Com base nisso, pode-se afirmar que uma parcela do material apresenta concentração de zircônio menor do que a esperada se a solubilidade fosse total. As Figs. 5.2.7-8 reforçam a ideia da solubilidade parcial do zircônio no tântalo.

A Fig. 5.2.7 (a) e (b) mostram as micrografias SEM para as amostras *as cast* com $x = 0.12$ e 0.15 , respectivamente. Nota-se o aumento das áreas em cinza com o aumento da proporção de zircônio nas ligas.

Fig. 5.2.7. Micrografias SEM das amostras *as cast*. (a) com $x = 0.12$. (b) com $x = 0.15$. As micrografias possuem ampliação de 2000 vezes.

Para a amostra *as cast* com $x = 0.12$, a Fig. 5.2.8 mostra a análise composicional EDS de dois pontos em regiões diferentes da amostra. Na Fig. 5.2.8 (a) a análise EDS indicou a concentração $x \sim 0.088$, na Fig. 5.2.8 (b) a análise EDS indicou $x \sim 0.82$.

Fig. 5.2.8. Micrografias SEM da liga *as cast* com $x = 0.12$. A análise composicional qualitativa EDS do ponto indicado pela seta em (a) revela a composição $x \sim 0.088$, para o ponto indicado na micrografia (b) a composição é $x \sim 0.82$. As micrografias possuem $39.4 \mu\text{m}$ de largura.

Uma inspeção cuidadosa do diagrama de fases da figura Fig. 5.1.1 indica que na temperatura de 850°C os materiais com composições nominais $x = 0.08$ e 0.10 situam-se na região de duas fases e estão próximos à fronteira da região de fase única. Portanto,

o tratamento térmico em 850 °C nessas composições foi responsável pelo aparecimento de regiões no material de uma fase rica em Zr , de acordo com a regra da alavanca. Isso resulta na redução da composição nominal x da fase dominante, ou seja, o tratamento térmico tende a aumentar a concentração de zircônio nas regiões que já possuem altas taxas de zircônio nas amostras *as cast*. Uma comprovação desse comportamento pode ser visualizada na comparação das microestruturas observadas na Fig. 5.2.6.

O tratamento térmico e as medidas de difração de raios-X (DRX), resistência elétrica $R(T, H)$, magnetização dc $M(T, H)$ e calor específico $C_p(T, H)$ tem como foco as amostras com composição $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 . Isso é decorrente de alguns pontos de interesse para o processo de investigação: (i) as amostras *as cast* com $x = 0.12$ e 0.15 apresentam significativa presença de regiões ricas em Zr , implicando em uma homogeneidade química pobre das ligas; (ii) as medidas de magnetização dc indicam a saturação da temperatura de transição supercondutora para as ligas com composições na faixa de x compreendida entre 0.08 e 0.15 ; (iii) evitar erros grosseiros e decorrentes do uso de equações que possuem o pseudo-potencial de Coulomb μ^* . Como o pseudo-potencial é característico de cada material, o valor assumido nas ligas será o mesmo apresentado pelo tântalo elementar, o que certamente não apresentará validade para essas composições em particular.

5.3 MEDIDAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Todos os materiais produzidos e tratados termicamente foram caracterizados por difração de raios-X. Nesse contexto, a Fig. 5.3.1 mostra a sequência do padrão de difração das amostras *as cast* $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 .

Fig. 5.3.1. Padrão de difração de raios-X das amostras *as cast* $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 .

Todas as reflexões podem ser indexadas com a estrutura cristalina cúbica de corpo centrada (bcc), tipo W , com grupo espacial $Im(-3)m$, número 229. As curvas de intensidade apresentadas na Fig. 5.3.1 foram normalizadas com relação aos seus respectivos valores mais intensos. Uma análise primária dos resultados da Fig. 5.3.1 revela um deslocamento sistemático das reflexões de Bragg no sentido de ângulos 2θ menores com o aumento do conteúdo de Zr nas ligas. Por exemplo, esse tipo de comportamento é claramente visto para o plano cristalino indexado como sendo (110) na Fig. 5.3.2, indicando que o volume da cela unitária experimenta um aumento sistemático com o aumento da concentração de Zr .

Com a indexação com sucesso das reflexões de Bragg nos diagramas, foi possível determinar o valor do parâmetro de rede a para cada liga. O refinamento dos

dados foi realizado através do software *PowderCell* [39]. Com relação ao *Ta*, o valor do parâmetro de rede obtido através do ajuste $a = 3.295 \text{ \AA}$ está em boa concordância com o valor de $a = 3.294 \text{ \AA}$ listado na Ref. [40]. Os difratogramas da Fig. 5.3.1 indicam que a substituição do *Ta* por *Zr* apenas aumenta a cela unitária e não altera a simetria bcc da rede presente no *Ta* elementar. Os parâmetros de rede a foram observados a assumirem os valores de 3.295, 3.318, 3.323 e 3.326 $\text{\AA}$ para as amostras com $x = 0.0$, 0.05, 0.08 e 0.10, respectivamente.

O parâmetro de rede como função do conteúdo de *Zr* revela uma variação consistente, indicando que as dimensões da cela unitária aumentam sistematicamente com a progressiva substituição do *Ta* por *Zr*, como mostrado na Fig. 5.3.3. Esse resultado é esperado levando-se em consideração o raio metálico do *Zr* relativo ao do *Ta* [41]. Uma análise cuidadosa apenas do comportamento do parâmetro de rede sugere que o limite de solubilidade do *Zr* no *Ta* deve estar acima, mas próximo, de $x = 0.10$ para as amostras *as cast*.

Fig. 5.3.2. Difração de raios-X associada ao plano cristalino (110) para as amostras *as cast* $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 . A linha pontilhada é uma referência para a observação de que à medida que a proporção de *Zr* na liga aumenta a curva desloca-se no sentido de ângulos menores.

O padrão de difração das amostras tratadas termicamente revela a mesma estrutura cristalina presente nas amostras *as cast*: cúbica de corpo centrada (bcc), tipo *W*, com grupo espacial $Im(-3)m$, número 229.

Fig. 5.3.3. Parâmetro de rede a da estrutura bcc como função da concentração de Zr nas ligas metálicas $Ta_{1-x}Zr_x$ *as cast* e tratadas termicamente. Nota-se que a variação do parâmetro de rede a assume valores maiores na faixa de concentrações $x = 0.0$ e 0.05 quando comparados na região entre $x = 0.05$ e 0.10 . Nas amostras *as cast*, para $x = 0.05$ o parâmetro de rede a experimentou aumento tímido de $\sim 0.7\%$ quando comparado com o valor do Ta . Para a liga com $x = 0.10$, o aumento foi de $\sim 0.2\%$ em relação à amostra com $x = 0.05$. Isso evidencia um possível limite de solubilidade do Zr no Ta para amostras *as cast*. O tratamento térmico atua no sentido de decrescer o parâmetro de rede a nas amostras com $x = 0.08$ e 0.10 , como descrito no texto. Esse comportamento, de certa maneira, corrobora o processo de segregação do Zr provocado pelo tratamento térmico. As linhas verticais acima e abaixo dos pontos no gráfico indicam o erro observado no refinamento.

Os diagramas de raios-X das amostras tratadas termicamente com $x = 0.05$, 0.08 e 0.10 mostram-se também deslocados no sentido de ângulos 2θ maiores quando comparados com os diagramas das respectivas amostras *as cast*. O deslocamento é mais acentuado para as amostras com $x = 0.08$ e 0.10 . Para a liga com $x = 0.05$, o diagrama é muito similar ao observado no material *as cast* com a mesma estequiometria nominal. Os parâmetros de rede das amostras tratadas termicamente com $x = 0.05$, 0.08 e 0.10

foram observados a assumirem valores de ~ 3.316 , 3.313 e 3.312 Å, respectivamente. É possível afirmar que o parâmetro de rede da liga com $x = 0.05$ não foi essencialmente alterado, enquanto as amostras com $x = 0.08$ e 0.10 apresentam uma pequena redução nos valores do parâmetro de rede a e tendem a se aproximar do valor presente na amostra com $x = 0.05$. A amostra de tântalo elementar tratada termicamente não apresentou alteração significativa no parâmetro de rede $a = 3.302$ Å quando comparado com sua correspondente *as cast*.

A redução no parâmetro de rede a das amostras com $x = 0.08$ e 0.10 tratadas termicamente, quando comparadas com suas correspondentes *as cast*, corrobora o comportamento observado nas micrografias mostradas acima e na análise composicional feita por EDS, ou seja, que o tratamento térmico a 850 °C tende a favorecer a segregação de Zr nas ligas. Essa segregação atua no sentido de diminuir o parâmetro de rede a , devido ao fato de que há acumulação de Zr nas ligas em regiões isoladas, diminuindo assim a homogeneidade química do material. Contudo, o padrão de difração de raios-X não indica a presença, por exemplo, da ocorrência de fases adicionais nos materiais avaliados, fato associado ao caráter de solução sólida das ligas e o baixo volume dessas regiões com alta concentração de Zr nas ligas (menor que $\sim 3\%$ em volume que é a resolução da técnica). Como dito anteriormente, o tratamento térmico em 850 °C nessas duas composições provoca o surgimento de segregação de Zr em regiões isoladas nas ligas. De certa maneira, os materiais podem ser visualizados como sendo compostos de uma fase majoritária, contendo concentração de Zr menor que a usada nominalmente x e a outra fase minoritária apresentando concentração de Zr mais altas. Isso é o resultado da regra da alavanca quando aplicada nos dados mostrados na Fig. 5.1.1. Pela proximidade com a região de fase única, a quantidade de Zr segregado não é suficiente para formar grandes domínios ricos em Zr , domínios esses capazes de serem detectados pelas medidas de raios-X. Na verdade, é muito provável que, devido ao breve intervalo de tempo do tratamento térmico e da baixa temperatura empregada, essas regiões ricas em Zr apresentam diferentes concentrações de Zr mas sempre maiores que a nominal.

5.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO

A susceptibilidade magnética, discutida aqui na forma de $4\pi\chi$, como função da temperatura é mostrada na Fig. 5.4.1 para as amostras *as cast*. As medidas foram conduzidas utilizando os processos conhecidos como Zero-Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC). O campo magnético externo aplicado nessas caracterizações foi de 5 Oe.

Fig. 5.4.1. Susceptibilidade magnética como função da temperatura para as amostras de $Ta_{1-x}Zr_x$ *as cast*. O tipo de medida (ZFC ou FC) está indicado no início das curvas. A susceptibilidade magnética $4\pi\chi$ é proporcional ao volume de material supercondutor das ligas [21]. Para amostras que possuem todo o volume supercondutor a susceptibilidade será igual a $4\pi\chi = -1$, esse valor não é alcançado aqui devido ao campo remanente presente no instrumento de medida. A temperatura de transição supercondutora das amostras está indicada com as setas.

A susceptibilidade magnética é obtida a partir da Eq. 5.4.1 [42]

$$4\pi\chi(T) = \mu(T) \cdot d / H \cdot m \quad (5.4.1)$$

onde $\mu(T)$ é a magnetização dependente da temperatura da amostra medida pelo magnetômetro SQUID, H é o campo magnético externo aplicado, m é a massa da amostra e d é a sua respectiva densidade. As densidades das amostras foram estimadas

utilizando os parâmetros de rede obtidos através das medidas de difratometria de raios-X. Para o tântalo, o valor da densidade obtido foi de $\sim 16.79 \text{ g/cm}^3$. Esse valor está de acordo com o valor de $\sim 16.68 \text{ g/cm}^3$ reportado na Ref. [43]. As densidades estimadas para as ligas com $x = 0.05, 0.08$ e 0.10 possuem os valores de $\sim 16.04, 15.73$ e 15.54 g/cm^3 , respectivamente. A temperatura de transição supercondutora T_c foi definida aqui quando ocorre o desvio do caráter paramagnético-diamagnético nas medidas de magnetização ZFC.

As curvas de magnetização de todas as amostras exibem claramente a transição para o estado supercondutor em toda a série estudada. Para temperaturas acima da temperatura de transição T_c , as amostras apresentam comportamento fracamente paramagnético. O valor da susceptibilidade magnética no estado normal permanece aproximadamente constante para as medidas ZFC e FC, comportamento esse esperado em ligas metálicas constituídas de metais de transição não magnéticos.

Nas medidas ZFC em temperaturas abaixo de T_c observa-se o comportamento fortemente diamagnético de todas as amostras. Nota-se também que a magnetização dos sistemas apresenta saturação em baixas temperaturas. Os resultados indicam que a fração supercondutora estimada do sinal magnético nas ligas é apreciável, sugerindo que o fenômeno da supercondutividade é robusto através da série e ocorre no volume das ligas. Na faixa de temperatura compreendida entre T_c e $\sim 2 \text{ K}$, as magnitudes das susceptibilidades magnéticas das ligas $x = 0.05, 0.08$ e 0.10 são maiores do que a exibida pelo tântalo elementar. Visto que o campo magnético aplicado (5 Oe) é suficientemente baixo, os resultados de susceptibilidade magnética indicam que o volume supercondutor (efeito Meissner) é maior nas ligas do que no tântalo elementar.

A ocorrência de um pequeno “ombro” ou descontinuidade na curva ZFC ao redor de $\sim 6.5 \text{ K}$, logo abaixo de T_c , na liga com $x = 0.10$, é sugestivo de que sua homogeneidade química seja menor que as observadas em outras amostras, característica confirmada através das micrografias SEM e da análise composicional via EDS. Esse resultado sugere que a solubilidade do Zr nessa composição não é homogênea. Adicionalmente, uma observação cuidadosa da curva ZFC ao redor de $\sim 5.8 \text{ K}$ na liga com $x = 0.08$ indica também a existência dessa descontinuidade. As micrografias dessa liga também sugeriram regiões ricas em Zr mas em proporções bem menores do que as presentes naquela com $x = 0.10$, ou seja, comportamento magnético

similar ao da amostra com $x = 0.10$ ocorre aqui mas com características menos pronunciadas.

As curvas obtidas no processo FC das amostras com $x = 0.08$ e 0.10 , na faixa de temperatura abaixo de T_c , mostram um comportamento essencialmente paramagnético nas duas composições. A liga com $x = 0.05$ possui o caráter fracamente diamagnético, enquanto o tântalo possui ainda forte diamagnetismo. A medida que a proporção nominal de Zr nas ligas cresce, as curvas FC em temperaturas abaixo de T_c indicam que as ligas tornam-se menos diamagnéticas. Isso sugere que o Zr comporta-se como centro de aprisionamento do fluxo magnético no interior do material, comportamento também observado em supercondutores elementares com impurezas químicas [44].

O comportamento da substituição parcial do Ta por Zr , visto como uma impureza química, pode ser confirmado através dos dados referentes à amostra com $x = 0.05$. Nas micrografias SEM e na análise composicional EDS não foram detectadas regiões ricas em Zr nessa composição, confirmando a alta homogeneidade da liga. Contudo, as magnitudes da susceptibilidade magnética dadas pelas curvas ZFC e FC da amostra com $x = 0.05$ comportam-se notoriamente diferentes daquelas correspondentes do tântalo elementar. Essa diferença indica que a substituição parcial do Ta por Zr , resultando em uma liga, atua no sentido do material aprisionar mais o fluxo magnético, característica refletida na redução apreciável da magnitude da susceptibilidade magnética FC.

A susceptibilidade magnética como função da temperatura das amostras tratadas termicamente é mostrada na Fig. 5.4.2. As medidas foram tomadas utilizando o mesmo procedimento das ligas *as cast* e o campo magnético externo aplicado foi o mesmo de 5 Oe .

As curvas de todas as amostras tratadas termicamente, mostradas na Fig. 5.4.2, exibem claramente a transição para o estado supercondutor. Para temperaturas acima da temperatura de transição T_c as amostras apresentam comportamento fracamente paramagnético. O valor da susceptibilidade magnética no estado normal permanece aproximadamente constante para as medidas ZFC e FC. Observa-se que a magnitude da susceptibilidade magnética ZFC de todas as composições tratadas termicamente possui aproximadamente o dobro do valor da susceptibilidade magnética apresentada pelas suas respectivas amostras *as cast*. O aumento da magnitude da susceptibilidade magnética após as amostras serem submetidas ao tratamento térmico pode estar

associado à redução das tensões mecânicas, as quais, possivelmente, estavam presentes nas amostras *as cast* provenientes da rápida solidificação. Os valores de T_c dessas ligas tratadas termicamente são $\sim 4.35, 5.50, 5.85$ e 6.10 K para as composições com $x = 0.00, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente, valores esses menores que os determinados nas ligas *as cast* cujos valores de T_c foram $\sim 4.46, 5.73, 6.90$ e 7.01 K . Portanto, nesses materiais, o tratamento térmico tende a reduzir o valor de T_c .

Fig. 5.4.2. Susceptibilidade magnética como função da temperatura das amostras tratadas termicamente. O tipo de medida (ZFC ou FC) está indicado no início das curvas. É notória a diminuição da temperatura de transição das amostras com $x = 0.08$ e 0.10 quando comparadas com a Fig. 5.4.1.

Nas medidas ZFC, no intervalo de temperatura compreendido entre $\sim 2\text{ K}$ e T_c , observa-se um comportamento fortemente diamagnético de todas as amostras. Nessa faixa de temperatura, como dito acima, as magnitudes da susceptibilidade magnética apresentam valores que são significativamente maiores quando comparados com os valores apresentados pelas amostras *as cast* (veja Fig. 5.4.1).

A curva ZFC entre as temperaturas de ~ 4.8 a 6.0 K para a liga com $x = 0.10$ tratada termicamente apresenta uma forma convexa, característica que a distingue do padrão apresentado pelas demais curvas. Essa curva sugere que o estado supercondutor é atingido de forma menos drástica, aguda nesse material. Para a liga com $x = 0.08$, a

curva ZFC, ao redor de $\sim 4.7\text{ K}$, indica que a descontinuidade na transição torna-se mais acentuada quando comparada com a respectiva amostra *as cast* (ver Fig. 5.4.1).

As susceptibilidades magnéticas dadas pelas curvas FC para todas as amostras em temperaturas abaixo do T_c possuem caráter fracamente diamagnético. O tratamento térmico altera as magnitudes da susceptibilidade magnética FC das amostras com $x = 0.08$ e 0.10 no sentido de aproximá-los do valor apresentado pela amostra com $x = 0.05$. Esse resultado indica que há segregação de Zr em regiões isoladas nessas ligas. As micrografias SEM e as análises composicionais EDS discutidas acima sustentam essa afirmação. Ligas com $x = 0.80$ apresentam temperatura de transição T_c de $\sim 5.5\text{ K}$ [45]. Desse modo, regiões ricas em Zr apresentam T_c semelhantes à amostra com $x = 0.05$ que apresenta T_c de 5.73 e 5.50 K para as ligas *as cast* e tratada termicamente, respectivamente.

A Fig. 5.4.3 mostra o comportamento da temperatura de transição supercondutora T_c como função do conteúdo de Zr para as amostras *as cast* e tratadas termicamente, segundo a definição de T_c descrita acima. A figura inclui o T_c das amostras com $x = 0.12$ e 0.15 *as cast*. Observa-se que o T_c das amostras *as cast* aumenta com o aumento da concentração de Zr e satura para a temperatura de transição ao redor de 7 K para $x \geq 0.08$. Acerca desse ponto é importante mencionar que uma temperatura de transição de 6.5 K foi atribuída para ligas tratadas termicamente em 1400°C por 16 horas de $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x = 0.19$ e 0.29 na Ref. [46]. É possível afirmar também, com base nesses dados e naqueles de difração mostrados acima, que o parâmetro de rede e a temperatura de transição são diretamente proporcionais à concentração de Zr nas ligas *as cast*, pelo menos no intervalo de $x \leq 0.10$.

Para as amostras *as cast* a razão $T_c(x = 0.10)/T_c(x = 0)$ possui o valor de ~ 1.6 , enquanto no sistema $Nb_{1-x}Zr_x$ a razão $T_c(x = s)/T_c(x = 0)$ apresenta o valor máximo de apenas 1.2 , ocorrendo quando $s = 0.25$ [33].

Com base nos dados de susceptibilidade magnética é possível afirmar que o tratamento térmico conduzido a 850°C por 24 horas provoca a redução da temperatura de transição supercondutora das ligas. A diminuição de T_c é mais acentuada para as amostras com $x = 0.08$ e 0.10 . A redução de T_c é de $\sim 17\%$ para a liga com $x = 0.10$, enquanto para a liga com $x = 0.05$ é de apenas $\sim 5\%$. A formação de pequenas regiões onde o Zr apresenta segregação parece ser responsável por essa redução em T_c nas

amostras tratadas termicamente. Isso indica que as distorções causadas na rede cristalina pela substituição parcial do Ta por Zr estão diretamente relacionadas com a magnitude da temperatura de transição supercondutora nessas séries.

Fig. 5.4.3. Temperatura de transição supercondutora como função da concentração de Zr para as amostras *as cast* e tratadas termicamente das ligas de $Ta_{1-x}Zr_x$. O tratamento térmico provoca uma redução marcante na temperatura de transição supercondutora das amostras com $x = 0.08$ e 0.10 .

A distorção da rede bcc provocada pela substituição parcial do Ta por Zr pode influenciar, entre outros fatores, a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, a magnitude do acoplamento elétron-fônon e a amplitude de espalhamento $U_{kk'}$ entre os elétrons do par de Cooper. A alteração desses fatores nas ligas com composições diferentes pode ser responsável por modificações no comportamento e magnitude de T_c nessas séries.

5.5 MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA

As ligas metálicas da série $Ta_{1-x}Zr_x$; $x = 0.00, 0.05, 0.08$ e 0.10 ; apresentaram caráter ôhmico nas medidas de resistência elétrica efetuadas na temperatura ambiente. Esse fato permitiu a obtenção da resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ a partir da lei de Ohm, visto que as amostras são preparadas dimensionalmente de forma apropriada.

A Fig. 5.5.1 mostra as curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura e na ausência de campo magnético externo para as amostras *as cast* com $x = 0.00, 0.05, 0.08$ e 0.10 .

Fig. 5.5.1. Resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras *as cast*. A resistividade elétrica aumenta com o aumento do conteúdo de Zr nas ligas. *Inset*: Resistividade elétrica normalizada $\rho(T)/\rho(8 K)$. Abaixo de $\sim 10 K$ todas as amostras apresentaram a resistividade elétrica aproximadamente constante (resistividade elétrica residual) até a temperatura em que ocorre a transição supercondutora. A resistividade elétrica normalizada permite uma melhor comparação das características das transições supercondutoras entre as diferentes amostras. Adota-se que a temperatura de transição supercondutora ocorrerá quando $\rho(T)/\rho(8 K) \approx 0.5$, como indicado pelas setas na figura.

Em materiais não supercondutores que apresentam o comportamento resistivo dos metais, a dependência da resistividade elétrica com a temperatura é causada,

principalmente, pelo espalhamento dos elétrons devido aos fônons e é descrita pela relação de Grüneisen [47]:

$$\begin{aligned}\rho(T) &= \rho_0 + \varphi T^5, & T \ll \theta_D \\ \rho(T) &= \eta T, & T \gg \theta_D\end{aligned}\tag{5.5.1}$$

onde ρ_0 é a resistividade elétrica residual. Para os materiais supercondutores ρ_0 é dada por $\rho(T \gtrsim T_c)$. Entre outros fatores, a resistividade elétrica residual é dependente dos defeitos na rede cristalina e das impurezas presentes no material. O coeficiente linear η está relacionado com a interação elétron-fônon. Assim, de forma bastante simplificada, quanto maior for o valor de η maior será a magnitude do acoplamento elétron-fônon.

As curvas de $\rho(T)$ mostradas na Fig. 5.5.1 apresentam comportamento dito metálico, onde a resistividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura, como esperado na maioria dos metais e suas ligas. Adicionalmente, observa-se que todas as ligas experimentam claramente a transição para o estado supercondutor. Observa-se também um aumento acentuado na resistividade elétrica residual $\rho(T_c < T < 10K)$ a medida que a substituição parcial do *Ta* por *Zr* é aumentada na série. A resistividade elétrica aumenta de forma linear na faixa de temperatura acima de ~ 75 K para todas as amostras e, no intervalo de temperatura $150 \leq T \leq 275$ K, o coeficiente linear η possui valores monotonicamente decrescentes de $\sim 98, 75, 66$ e $60 \times 10^{-4} \Omega.cm/K$ para as amostras com $x = 0.0, 0.05, 0.08, 0.10$, respectivamente. Esses valores sugerem que o acoplamento elétron-fônon é enfraquecido com o aumento da concentração de *Zr* nas ligas. Essa sugestão pode ser falha devido ao grande aumento da resistividade elétrica residual que, no intervalo de temperatura estudado, é responsável pela redução da inclinação das curvas de $\rho(T)$. O aumento de ρ_0 está provavelmente associado à desordem na distribuição aleatória dos átomos de *Ta/Zr* entre os sítios da rede, sugerindo que os íons de *Zr* comportam-se como impurezas químicas.

O *inset* na Fig. 5.5.1 permite uma melhor visualização da transição supercondutora dessas ligas. O tântalo apresenta a transição supercondutora de forma abrupta, a qual é característica dos elementos de alta pureza, com poucos defeitos químicos e imperfeições mecânicas. Na amostra com $x = 0.05$, o estado de resistividade elétrica zero é alcançado de modo bastante suave, com uma transição ocorrendo em uma ampla faixa de temperatura, em que a diferença da temperatura do início da transição e da temperatura do início da resistividade elétrica zero ΔT possui o valor de ~ 0.92 K,

indicando que o estado supercondutor, de resistência elétrica nula, é alcançado de forma mais suave e contínua, diferente quando comparado com o observado no tântalo elementar. Nas amostras com $x = 0.08$ e 0.10 , a transição supercondutora, ao contrário da amostra com $x = 0.05$, é mais abrupta. A forma das transições supercondutoras obtidas através de $\rho(T)$ está aproximadamente de acordo com os resultados de magnetização das amostras com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , mostrados na Fig. 5.4.1. A singularidade presente na curva de magnetização ZFC da amostra com $x = 0.10$, discutida anteriormente, não apresenta contrapartida na transição supercondutora resistiva. Isso pode estar associado à percolação das correntes elétricas na região superficial da amostra.

O valor da temperatura de transição supercondutora T_c obtido através das medidas de resistividade elétrica é convencionado aqui como sendo a temperatura na qual $\rho(T)/\rho(8\text{ K}) \approx 0.5$, como mostrado no *inset* da Fig. 5.5.1. Desse modo, T_c é obtido quando o valor da resistividade elétrica atinge metade do valor da resistividade elétrica residual. A temperatura de transição supercondutora convencionada dessa forma é muito próxima do valor obtido através da magnetização ZFC: nesse caso os valores de T_c também foram $\sim 4.46, 5.73, 6.90$ e 7.01 K para as ligas *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. A Fig. 5.4.3 mostra o comportamento de T_c que pode ser obtido tanto através das medidas de magnetização quanto por meio da resistividade elétrica para as amostras *as cast*. Portanto, as medidas de resistividade elétrica confirmam o comportamento de T_c com relação ao conteúdo de *Zr* apresentado nas medidas de magnetização ZFC. Com relação à diferença da temperatura do início da transição supercondutora e da temperatura do início da resistividade elétrica zero ΔT , os valores apresentados pelas ligas foram de $\sim 0.09, 0.92, 0.43$ e 0.64 K para as ligas *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. Observa-se que o valor do ΔT da liga com $x = 0.05$ é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que o valor apresentado pelo tântalo elementar.

A Fig. 5.5.2 mostra as curvas de resistividade elétrica $\rho(T)$ como função da temperatura e na ausência de campo magnético externo para as amostras tratadas termicamente $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 .

Fig. 5.5.2. Resistividade elétrica como função da temperatura para as amostras tratadas termicamente. Observa-se a redução da resistividade elétrica nas amostras com $x = 0.08$ e 0.10 quando comparadas com as suas respectivas amostras *as cast* (veja Fig. 5.5.1). As curvas das amostras com $x = 0.08$ e 0.10 tendem a se aproximar da curva apresentada pela amostra com $x = 0.05$. *Inset:* Resistividade elétrica normalizada. Abaixo de ~ 10 K todas as amostras apresentaram a resistividade elétrica aproximadamente constante (resistividade elétrica residual) até a temperatura que ocorre a transição supercondutora. Nota-se uma aparente segunda transição supercondutora na curva da amostra com $x = 0.05$ ao redor de $\rho(T)/\rho(8\text{ K}) \approx 0.1$.

As curvas mostradas na Fig. 5.5.2 apresentam comportamento similar aos observados nas curvas das amostras *as cast* correspondentes. Todas as amostras exibem claramente a transição supercondutora. Observa-se também uma redução na magnitude da resistividade elétrica residual $\rho(T_c < T < 10\text{ K})$ das amostras com $x = 0.08$ e 0.10 quando comparadas com as amostras *as cast* respectivas. Para as ligas tratadas termicamente com $x = 0.05$, 0.08 e 0.10 , a magnitude de ρ_0 apresentou os valores de ~ 0.78 , 0.85 e $0.74 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, enquanto nas suas respectivas amostras *as cast* a magnitude de ρ_0 foi de ~ 0.87 , 1.12 e $1.26 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. Nota-se que os valores da resistividade elétrica residual das amostras tratadas termicamente com $x = 0.08$ e 0.10 aproximam-se do valor apresentado pela amostra tratada termicamente com $x = 0.05$. A resistividade elétrica aumenta aproximadamente de forma linear na faixa de temperatura

$T \gtrsim 75 \text{ K}$ para todas as amostras. A amostra com $x = 0.05$ apresenta desvio desse comportamento linear em temperaturas acima de $\sim 225 \text{ K}$. Esse desvio da linearidade de $\rho(T)$ pode estar relacionado à ocorrência de uma transição tipo martensítica, observada em diversas ligas estudadas, nas vizinhanças de 300 K .

Com base nesses dados e os obtidos anteriormente, é possível sugerir que o tratamento térmico atua essencialmente em duas variáveis importantes dessas ligas: (i) ele atua no sentido de “relaxar” a rede cristalina, eliminando muito das tensões mecânicas presentes no material *as cast*; (ii) segundo os resultados de microscopia (SEM e EDS), ele atua no sentido de contribuir para uma segregação parcial do Zr em regiões isoladas da liga. Assim, a atuação conjunta dos fatores (i) e (ii) proporciona uma menor resistividade elétrica das ligas tratadas termicamente quando comparadas com as suas respectivas ligas *as cast*. De fato, a resistividade elétrica residual ρ_0 sofreu uma forte redução nas amostras com $x = 0.08$ e 0.10 após o tratamento térmico. Por outro lado, a magnitude de $\rho(T)$ da liga com $x = 0.05$ tratada termicamente apresentou suave decréscimo quando comparado com a sua correspondente liga *as cast*. Esses resultados das propriedades de transporte são esperados dentro do cenário descrito acima.

O *inset* na Fig. 5.5.2 mostra as curvas de $\rho(T)$ na região próxima da transição supercondutora das amostras tratadas termicamente. A temperatura de transição supercondutora T_c é também muito próxima do valor obtido através da magnetização ZFC: os valores de T_c foram de $\sim 4.35, 5.50, 5.85$ e 6.10 K para as ligas tratadas termicamente com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. Para as amostras com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 tratadas termicamente, o estado de resistividade zero é alcançado em um menor intervalo de temperatura ($\Delta T \sim 0.04, 0.42, 0.30$ e 0.50 K , respectivamente) quando comparado com as ligas *as cast* correspondentes. Esses resultados indicam que o tratamento térmico tem papel fundamental na redução das tensões mecânicas provenientes do rápido resfriamento das amostras *as cast*. A forma convexa presente na curva de magnetização da amostra com $x = 0.10$, tratada termicamente e discutida anteriormente, não apresenta reflexos na transição supercondutora resistiva. Isso pode estar associado à percolação das correntes elétricas na região superficial da amostra.

O valor da temperatura de transição supercondutora T_c obtido através das medidas de resistividade elétrica é muito próximo do valor inferido através das medidas de magnetização no modo ZFC. Os dados da Fig. 5.4.3 indicam que o comportamento

de T_c pode ser obtido tanto através das medidas de magnetização como por meio da resistividade elétrica para as amostras tratadas termicamente. Portanto, as medidas de resistividade elétrica confirmam o comportamento de T_c como função do conteúdo de Zr apresentado nas medidas de magnetização ZFC para as amostras tratadas termicamente.

A aplicação de campos magnéticos externos crescentes provoca um deslocamento sistemático da temperatura de transição supercondutora para temperaturas menores nas medidas de resistividade elétrica. Esse comportamento é acompanhado de outra característica dessas curvas: a medida que a intensidade do campo aumenta a transição supercondutora para o estado de resistência elétrica zero torna-se mais suave, ou seja, menos abrupta. Por exemplo, para o tântalo elementar *as cast*, a largura de transição $\Delta T \sim 0.09 \text{ K}$ para a curva de $H = 0 \text{ Oe}$ é muito menor que $\Delta T \sim 0.65 \text{ K}$ observada na curva de $H = 2000 \text{ Oe}$. Esse comportamento de $\rho(T, H)$ foi observado em todas as amostras da série $Ta_{1-x}Zr_x$. Na faixa de temperatura $8 \leq T \leq 300 \text{ K}$, todas as amostras apresentam magnetorresistência que podem ser consideradas desprezíveis. A aplicação progressiva do campo magnético foi observada não causar diferença significativa no comportamento das curvas de $\rho(T, H)$ em temperaturas $T \leq 300 \text{ K}$. Para evitar a excessiva exposição de gráficos que exibem os mesmos comportamentos de $\rho(T, H)$, são mostradas aqui apenas as curvas de $\rho(T, H)$ para as amostras com $x = 0.05$ *as cast* e tratada termicamente. Isso é decorrente do surgimento de uma singularidade presente na transição resistiva supercondutora da amostra *as cast*. Na amostra tratada termicamente, a singularidade torna-se ainda mais evidente.

A Fig. 5.5.3 mostra curvas de resistividade elétrica normalizada como função da temperatura e do campo magnético aplicado da amostra *as cast* com $x = 0.05$. Observa-se que para todas as curvas o estado de resistividade elétrica zero é alcançado de forma suave e não abrupta. A temperatura de transição supercondutora foi observada diminuir com o aumento do campo magnético aplicado, como esperado. Uma análise cuidadosa do comportamento das curvas indica que a transição supercondutora ocorre de forma suave e contínua mas com a presença de “estágios” ou “degraus” na magnitude de $\rho(T)$ na direção de $\rho(T) = 0$.

A Fig. 5.5.4 mostra curvas de resistividade elétrica normalizada como função da temperatura e do campo magnético aplicado da amostra tratada termicamente com $x = 0.05$. Observa-se que o tratamento térmico torna a transição supercondutora mais

abrupta, ou seja, o estado de resistividade elétrica zero é alcançado em um menor intervalo de temperatura ΔT . Por exemplo, em campo magnético zero o valor de $\Delta T \sim 0.42 \text{ K}$ é observado na liga tratada termicamente em comparação com o valor de $\Delta T \sim 0.92 \text{ K}$ presente na liga *as cast*. Novamente, a temperatura de transição supercondutora diminui com o aumento do campo magnético aplicado. O tratamento térmico torna a amostra mais sensível ao campo magnético, ou seja, nota-se que o campo crítico superior $H_{c2}(T)$ diminui quando comparado com a amostra *as cast* respectiva.

Fig. 5.5.3. Resistividade elétrica normalizada como função da temperatura e do campo magnético aplicado $\rho(T, H)/\rho(8 \text{ K}, H)$ para a amostra *as cast* com $x = 0.05$. A transição supercondutora ocorre de modo suave para todas as curvas. O sentido da seta é uma referência que indica o aumento do campo magnético aplicado. O campo magnético varia de zero (para a primeira transição supercondutora da direita) até 15000 Oe em passo de 1000 Oe. A temperatura de transição supercondutora diminui com o aumento do campo magnético aplicado. Observam-se ondulações na transição supercondutora à medida que o campo magnético aumenta.

As curvas na Fig. 5.5.4 não possuem os “estágios” ou “degraus” presentes nas transições supercondutoras da amostra *as cast*. Contudo, ao redor do valor $\rho(T, H)/\rho(8 \text{ K}, H) \sim 0.1$, as curvas sugerem a existência de uma segunda transição supercondutora. O platô da possível segunda transição supercondutora torna-se mais

pronunciado com o aumento do campo magnético. Como visto anteriormente, as micrografias SEM e a análise composicional EDS não indicam o surgimento de outra fase após o tratamento térmico da amostra com $x = 0.05$. Assim sendo, essa possível segunda transição resistiva supercondutora não parece ser associada à existência de uma segunda fase supercondutora no material. Portanto, a amostra tratada termicamente com $x = 0.05$ apresenta uma possível transição supercondutora em dois estágios.

Fig. 5.5.4. Resistividade elétrica normalizada como função da temperatura e do campo magnético aplicado $\rho(T, H)/\rho(8 K, H)$ para a amostra tratada termicamente com $x = 0.05$. A transição supercondutora ocorre de forma mais abrupta quando comparada com a transição supercondutora da amostra *as cast*. O sentido da seta é uma referência que indica o aumento do campo magnético aplicado. O campo magnético varia de zero (para a primeira transição supercondutora da direita) até 8000 Oe em passo de 500 Oe. A temperatura de transição supercondutora diminui com o aumento do campo magnético aplicado. Observa-se ao redor de $\rho(T, H)/\rho(8 K, H) \sim 0.1$ o aparecimento de uma possível segunda transição supercondutora no material.

Transições supercondutoras resistivas em dois estágios são frequentemente observadas em materiais supercondutores ditos granulares [48]. Supercondutores granulares são constituídos de grãos supercondutores, separados espacialmente, mas que podem ser conectados em temperaturas abaixo de T_c pelo tunelamento de pares via efeito Josephson ou por efeito de proximidade. Nesses materiais, em uma dada

temperatura T_1 ocorre uma primeira queda na resistência elétrica do material, refletindo o decréscimo em $\rho(T)$ devido a transição supercondutora nos grãos. Essa transição é chamada de supercondutividade local uma vez que há o desenvolvimento parcial do parâmetro de ordem, ou seja, nessa temperatura há o desenvolvimento apenas da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor, mas suas fases ainda são aleatórias e não há coerência de longo alcance dos pares de Cooper. Com o decréscimo da temperatura, em uma dada temperatura $T_2 < T_1$, as fases do parâmetro de ordem adquirem coerência de longo alcance e uma segunda queda em $\rho(T)$ é observada, eventualmente levando o sistema ao estado de resistividade elétrica nula. Essa transição é geralmente denominada de supercondutividade global, pois grandes regiões do material são conectadas via, em geral, acoplamento Josephson.

A transição supercondutora em dois estágios é observada em diversas famílias de materiais e é muito bem documentada na literatura. Por exemplo, em ligas de $Cu - V - Si$ [49], a porcentagem atômica de Cu varia de ~ 84 a 90% . O padrão de difração de raios-X das ligas indica a ocorrência do composto V_3Si . A temperatura em que ocorre a primeira queda da resistência elétrica nessa liga $T_1 \sim 17\text{ K}$ corresponde aproximadamente a temperatura de transição supercondutora do composto V_3Si . Portanto, em T_1 , a supercondutividade nos grãos de V_3Si dispersos na matriz de Cu se desenvolve, com uma queda parcial em $\rho(T)$. Com o decréscimo da temperatura, em $T_2 < T_1$, as fases do parâmetro de ordem supercondutor adquirem coerência de longo alcance, grandes regiões do material são acopladas e o estado de resistência zero é observado, resultando em supercondutividade global. O tratamento térmico nas ligas de $Cu - V - Si$ foi observado deteriorar as propriedades supercondutoras das ligas, devido ao aumento do tamanho médio dos grãos de V_3Si , que é visto através de micrografias. O aumento no tamanho dos grãos de V_3Si ocorre provavelmente devido à coalescência dos mesmos. Desse modo, aumenta-se a distância entre os grãos (intergranular) de V_3Si e enfraquece-se o efeito de proximidade, dificultando com isso a coerência de longo alcance do parâmetro de ordem supercondutor. Nas ligas de $Ta_{1-x}Zr_x$ discutidas aqui o tratamento térmico atua no sentido de suprimir a temperatura crítica supercondutora e, de certa maneira, uma leve deterioração das propriedades supercondutoras foram observadas. Nesse intrincado cenário, a origem da transição resistiva em dois estágios nessas ligas merece um estudo mais específico, o que não será discutido profundamente aqui.

A partir das curvas de resistividade elétrica $\rho(T, H)$ das amostras *as cast* e tratadas termicamente com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 foi possível obter o diagrama de fases $H \times T$ desses materiais, incluindo estimativas do campo crítico superior $H_{c2}(T)$ para cada uma das amostras. Isso é feito através do registro de pares (T_c, H) , onde T_c é a temperatura crítica de transição supercondutora para cada campo magnético H aplicado. A Fig. 5.5.5 mostra o diagrama de fases como função da temperatura reduzida T/T_c para as amostras *as cast* e tratadas termicamente.

Fig. 5.5.5. Diagrama de fases $H \times T$ indicando o campo crítico superior $H_{c2}(T)$ como função da temperatura reduzida T/T_c . O campo crítico superior $H_{c2}(T)$ aumenta com o aumento da concentração de Zr nas ligas *as cast*. *Inset:* Diagrama de fases $H \times T$ para as amostras tratadas termicamente. O tratamento térmico provoca uma forte redução do $H_{c2}(T)$ nas amostras com $x = 0.08$ e 0.10 . As linhas contínuas são os ajustes baseados na expressão fenomenológica do campo crítico termodinâmico.

As curvas no diagrama de fases $H \times T$ assemelham-se ao que é mostrado na Fig. 2.1.1. Portanto, o ajuste dos pontos experimentais foi realizado utilizando uma expressão fenomenológica semelhante àquela obtida para o campo crítico termodinâmico: $H_{c2}(T) \cong H_{c2}(0)\{1 - [T/T_c]^v\}$, onde T_c é o valor da temperatura crítica supercondutora em campo magnético externo nulo e v é um parâmetro ajustável. Os valores de v foram $\sim 1.4, 1.2, 1.2$ e 1.2 para as ligas *as cast* e $\sim 1.4, 1.3, 1.3$ e 1.4

para as tratadas termicamente, ambas com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. A Fig. 5.5.6 mostra o valor do campo magnético crítico superior $H_{c2}(0)$ na temperatura do zero absoluto obtido através do ajuste para as amostras *as cast* e tratadas termicamente.

Como visto na Fig. 5.5.6, o aumento na concentração de *Zr* das ligas resulta em um aumento monotônico em $H_{c2}(0)$. Esse aumento é muito mais pronunciado nas ligas *as cast*, onde o valor do campo crítico $H_{c2}(0)$ da liga com $x = 0.10$ é cerca de oito (08) vezes maior que o do *Ta* elementar, ou seja, $H_{c2}(0)$ foi observado variar de $\sim 0.5 \times 10^4$ até $\sim 4 \times 10^4$ Oe. O tratamento térmico praticado nas amostras, por outro lado, teve papel de destaque no comportamento de $H_{c2}(0)$. Primeiramente, ele foi responsável pelo decréscimo de $H_{c2}(0)$ em todas as ligas, um resultado antecipado pelas medidas de $\rho(T, H)$ mostradas acima. Ainda, observa-se claramente que o tratamento térmico também foi responsável por uma variação em $H_{c2}(0)$ bastante suave como função da concentração de *Zr*, comportamento esse não observado nas ligas *as cast*, onde $H_{c2}(0)$ apresenta um aumento abrupto para as amostras com $x = 0.08$ e 0.10 , ou seja, a redução no valor do campo crítico $H_{c2}(0)$ é muito mais pronunciada nas ligas com $x = 0.08$ e 0.10 . Isso pode estar associado ao aumento das regiões ricas em *Zr* nas ligas tratadas termicamente com $x = 0.08$ e 0.10 .

Fig. 5.5.6. $H_{c2}(0)$ como função do conteúdo de *Zr* nas ligas *as cast* e tratadas termicamente. O tratamento térmico causa acentuada redução no valor do $H_{c2}(0)$ nas ligas com $x = 0.08$ e 0.10 .

Torna-se importante mencionar que o valor de $\sim 1.6 \times 10^4 \text{ Oe}$ para $H_{c2}(0)$ pode ser inferido dos dados experimentais das ligas tratadas termicamente em 1400°C por 16 horas de $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x = 0.19$ e 0.29 na Ref. [46], valor muito próximo ao observado ($\sim 1.5 \times 10^4 \text{ Oe}$) para as ligas tratadas termicamente com $x = 0.08$ e 0.10 .

A liga com $x = 0.05$, tratada termicamente, também apresenta redução no valor do campo crítico. As micrografias SEM e a análise composicional EDS não indicam a existência de regiões com elevadas concentrações de Zr na amostra após o tratamento térmico. O tratamento térmico ao reduzir as tensões mecânicas presentes na amostra *as cast* torna a amostra mais susceptível ao campo magnético. Para o tântalo, o tratamento térmico não causa alteração significativa no valor do campo crítico superior.

Através da relação dada na Eq. 2.4.14 é possível estimar o comprimento de coerência de Ginzburg-Landau $\xi(0)$. A Fig. 5.5.7 mostra os valores do comprimento de coerência GL $\xi(0)$ como função da concentração de Zr para as amostras *as cast* e tratadas termicamente.

Fig. 5.5.7. Comprimento de coerência GL $\xi(0)$ como função da concentração de Zr para as amostras *as cast* e tratadas termicamente. Observa-se a redução no valor de $\xi(0)$ com o aumento da concentração de Zr nas ligas. O tratamento térmico tende a aumentar o comprimento de coerência GL $\xi(0)$.

Nota-se que a substituição parcial do Ta por Zr atua no sentido de reduzir apreciavelmente o comprimento de coerência nas amostras *as cast*. O tântalo tratado termicamente apresenta $\xi(0)$ ligeiramente maior quando comparado com a sua amostra *as cast*. Isso sugere que o tratamento térmico reduz as tensões mecânicas da rede cristalina. As amostras tratadas termicamente com $x = 0.05, 0.08$ e 0.10 possuem o valor de $\xi(0)$ maior quando comparadas com as amostras *as cast* respectivas.

O aumento do valor de $\xi(0)$ após o tratamento térmico é mais acentuado nas amostras com $x = 0.08$ e 0.10 . Contudo, as regiões ricas em Zr nessas amostras são maiores quando comparadas com as amostras *as cast* respectivas. Visto que o tratamento térmico reduz o parâmetro de rede, sugere-se que o comprimento de coerência é mais dependente da estrutura cristalina do que das regiões ricas em Zr . Essa hipótese é confirmada pela amostra com $x = 0.05$. Nessa concentração, o tratamento térmico não induziu a segregação do Zr , portanto o aumento do valor de $\xi(0)$ para a amostra com $x = 0.05$ após o tratamento térmico deve estar relacionado com a redução nos defeitos e tensões mecânicas da rede cristalina.

O aumento da razão $\rho(200\text{ K})/\rho(8\text{ K})$ nas ligas após o tratamento térmico indica que o caminho livre médio dos elétrons é mais sensível à desordem na distribuição dos átomos de Ta/Zr entre os sítios da rede e às tensões mecânicas do que com relação às regiões ricas em Zr . Isso sugere que a introdução de Zr atua no sentido de criar centros de espalhamentos eletrônicos nas amostras *as cast*, diminuindo tanto o comprimento de coerência quanto o caminho livre médio dos elétrons.

5.6 MEDIDAS DE CALOR ESPECÍFICO

5.6.1 CALOR ESPECÍFICO DAS LIGAS AS CAST: PARTE 1

Uma maneira de confirmar a presença de supercondutividade volumétrica nas amostras policristalinas de $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 é através de medidas de calor específico C_p . Sendo assim, a Fig. 5.6.1 mostra o comportamento das curvas do calor específico C_p/T como função do quadrado da temperatura T^2 para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 . Essas caracterizações foram realizadas na ausência de campo magnético externo.

Fig. 5.6.1. Calor específico C_p/T como função do quadrado da temperatura T^2 para as amostras *as cast*. Observa-se a descontinuidade (salto) nas curvas de todas as amostras *as cast*. A linha contínua é o ajuste baseado na contribuição do estado normal extrapolado para temperaturas inferiores a T_c .

A ocorrência de uma anomalia ou salto em medidas de C_p vs T nas vizinhanças da transição de fase normal-supercondutora é claramente observada aqui nas curvas de C_p/T vs T^2 . Isso indica a ocorrência de uma transição do tipo normal-supercondutora em todas as amostras. Observa-se também que o salto torna-se menos descontínuo e mais alargado com o aumento da concentração de Zr nas ligas, além de ocorrer em

temperaturas progressivamente mais altas. Esses resultados são consistentes com as medidas de $4\pi\chi$ vs T e ρ vs T mostradas e discutidas acima.

As curvas de calor específico no estado normal podem ser ajustadas através da Eq. 5.6.1:

$$C_p = \gamma T + \sum_k a_k T^{2k+1} = \gamma T + \beta T^3 + \alpha T^5 . \quad (5.6.1)$$

O coeficiente γ , denominado de constante de Sommerfeld, está relacionado com a contribuição eletrônica para o calor específico $C_p(T)$ do material. A partir da determinação da constante de Sommerfeld é possível obter a densidade de estados no nível de Fermi, de acordo com a Eq. 5.6.2 [50]:

$$\gamma = 1/3 \pi^2 k_B^2 N(E_F) (\lambda_{ep} + 1) . \quad (5.6.2)$$

Os coeficientes β e α são relacionados à contribuição dos fônons para o calor específico. A temperatura de Debye θ_D é dada pela Eq. 5.6.3:

$$\theta_D^3 = 12\pi^4 R / 5\beta \quad (5.6.3)$$

onde R é a constante universal dos gases. A Tab. 5.6.1 mostra os valores obtidos dos ajustes do calor específico no estado normal para as amostras *as cast*.

Tab. 5.6.1. Resultados do ajuste do calor específico no estado normal para as amostras *as cast*. Nota-se o aumento nos valores dos coeficientes com o aumento de Zr nas ligas. De forma contrária, a temperatura de Debye diminui com o aumento do β .

x	γ $mJ/mol.K^2$	β $mJ/mol.K^4$	α $mJ/mol.K^6$	θ_D K
0	5.518	0.129	1.31×10^{-4}	246.99
0.05	5.772	0.144	1.59×10^{-4}	238.10
0.08	5.965	0.154	1.85×10^{-4}	232.83
0.10	6.083	0.161	1.95×10^{-4}	229.41

Uma observação dos dados listados na Tab. 5.6.1 indica que o valor do γ é $\sim 10\%$ maior para a amostra com $x = 0.10$ quando comparado com o valor apresentado

pelo tântalo elementar, ou seja, a amostra com $x = 0$. De maneira análoga, a liga $Nb_{0.75}Zr_{0.25}$ quando comparada com o nióbio elementar apresenta aumento de $\sim 15\%$ no valor do γ quando comparado com o do elemento Nb [32]. Nessa situação, a densidade de estados no nível de Fermi foi assumida ser a mesma tanto para a liga $Nb_{0.75}Zr_{0.25}$ quanto para o Nb elementar. Portanto, é razoável assumir, a priori, que a densidade de estados no nível de Fermi nas ligas de $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x \leq 0.1$ sejam assumidas ser similares àquela observada no tântalo elementar. O tântalo possui o valor de $\sim 1.31 \text{ eV}^{-1}$ para a densidade de estados eletrônicos por spin no nível de Fermi $N(E_F)$ [51], um resultado em excelente concordância com o da Ref. [52] que indicou o valor de $\sim 1.35 \text{ eV}^{-1}$.

Visto que $\gamma = p_F m^* k_B^2 V_m / 3 \hbar^3$ [53], onde p_F é o momento de Fermi $p_F = (3\pi)^{1/3} \hbar / a$ e V_m é o volume molar, é possível obter a massa efetiva dos elétrons m^* . Nesse caso, a representa o parâmetro de rede obtido via refinamento dos dados de difração de raios-X e listados na Fig. 5.3.3. Sendo assim, as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 apresentam volume molar de $\sim 10.8, 11.0, 11.05$ e $11.06 \text{ cm}^3/\text{mol}$, respectivamente. Finalizando, a massa efetiva dos elétrons m^* , assim estimada, será $\sim 1.53, 1.58, 1.63$ e $1.66 m_0$ para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente, sendo m_0 a massa de repouso do elétron. Valores dessa magnitude de massa efetiva dos portadores de carga são comumente encontrados em ligas supercondutoras de metais de transição. A massa efetiva dos elétrons no tântalo elementar, por exemplo, dada na Ref. [54], assume o valor de $\sim 1.43 m_0$. Portanto, a substituição parcial do Ta pelo Zr , dentro das limitações de cálculo descritas acima, resulta em um pequeno aumento, muito suave, na massa efetiva dos portadores de carga. Isso indica que a correlação eletrônica é suavemente acrescida com a substituição parcial do Ta pelo Zr nessas ligas. Por outro lado, é importante salientar que esse aumento tímido da massa efetiva de um elétron livre m_0 observado aqui é muito menor do que os aumentos observados de 10 a 1000 vezes em ligas e compostos intermetálicos com metais de transição contendo elétrons f, ou seja, nos chamados compostos de férmions pesados [55].

Outra observação dos dados mostrados na Fig. 5.6.1 e consequente ajustes da Eq. 5.6.1 indicam que a contribuição fonônica para o calor específico aumenta com o aumento da concentração de Zr . Isso pode ser confirmado através da observação de que existe uma clara variação na inclinação das curvas mostradas na Fig. 5.6.1. O valor do β

obtido pelo ajuste e mostrado na Tab. 5.6.1 foi observado aumentar $\sim 25\%$ para a amostra com $x = 0.10$ quando comparado com o valor apresentado pelo tântalo elementar. Isso indica que, segundo os resultados de C_p , as alterações estruturais provocadas pela substituição parcial do Zr na rede cristalina do Ta parecem ser bem mais relevantes do que as modificações eletrônicas originadas pela mesma substituição na série.

A subtração da contribuição dos fônons nos dados de C_p permite separar a contribuição genuinamente eletrônica C_e do calor específico presente nos dados experimentais. A Fig. 5.6.2 mostra a forma do salto do calor específico eletrônico normalizado $(C_e - \gamma T)/\gamma T$ como função da temperatura T para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 .

Fig. 5.6.2. Diferença normalizada $(C_e - \gamma T)/\gamma T$ como função da temperatura T . C_e indica o calor específico eletrônico experimental e γT é dado pelo ajuste, o qual é extrapolado para a região supercondutora. *Inset:* O tamanho do salto nas medidas de calor específico na transição supercondutora e a temperatura de transição são obtidos a partir do ponto médio da transição supercondutora como mostrado pela linha tracejada.

As curvas da Fig. 5.6.2 indicam que as amostras apresentam supercondutividade volumétrica, ou seja, que as regiões supercondutoras devem ocorrer em volumes

suficientemente grandes nessas ligas. Observa-se também que, além do aumento de T_c com o aumento da concentração de Zr e essencialmente a mesma amplitude em $(C_e - \gamma T)/\gamma T$, o salto de C_p na transição supercondutora torna-se claramente mais alargado e arredondado. Essa é uma manifestação clara do efeito da desordem introduzida no sistema devido à substituição parcial do Ta por Zr nas ligas. É importante salientar que o alargamento do pico de C_p indica a existência de flutuações térmicas no sistema e que as regiões de coerência de fase do parâmetro de ordem supercondutor devem estar sendo reduzidas com a substituição parcial do Ta por Zr nessas ligas [56] [57]. Esse comportamento, de certa forma, também indica uma distribuição relativamente grande de temperaturas críticas supercondutoras nas ligas, fato que implica na formação de pares de Cooper em uma ampla faixa de temperatura inclusive acima de T_c . No estado normal, o ajuste do calor específico coincide muito bem com os dados experimentais e, portanto, $(C_e - \gamma T)/\gamma T = 0$. Isso indica a boa qualidade do ajuste de C_p na fase normal.

A temperatura de transição supercondutora T_c é definida mais precisamente exigindo que a entropia adicionada abaixo de T_c seja igual à entropia removida acima de T_c [32]. Dessa forma, a temperatura de transição supercondutora T_c é determinada como sendo a temperatura correspondente ao ponto médio do salto em $(C_e - \gamma T)/\gamma T$ [58], como mostra o *inset* da Fig. 5.6.2. As curvas nessa figura são ajustadas linearmente antes/depois do início/fim do salto na transição supercondutora. Assim, para se obter a verdadeira magnitude do salto na transição supercondutora, dada por $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$, os ajustes lineares são extrapolados para a região da transição. Desse modo, a magnitude do salto na transição é obtida na temperatura T_c . O *inset* da Fig. 5.6.2 mostra como a magnitude do salto é determinada. Seguindo esse procedimento, o valor do tamanho do salto do calor específico eletrônico é obtido com relativa precisão.

A magnitude do salto na transição supercondutora da amostra com $x = 0.05$ foi observada ser ~ 1.91 , valor este maior do que o do tântalo elementar de ~ 1.68 . As ligas com $x = 0.08$ e 0.10 apresentaram os valores de ~ 1.98 e 2.03 , respectivamente. A Eq. 2.5.18 indica que a magnitude do salto supercondutor $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$, prevista pela teoria BCS, é de 1.43. O valor do salto na transição supercondutora é obtido, nas bases da teoria BCS, através da diferença normalizada entre o calor específico eletrônico dado pelos pontos experimentais e o fornecido pela extrapolação do ajuste do calor específico

eletrônico na temperatura de transição, aproximadamente como mostrado em vermelho no *inset* da Fig. 5.6.2.

A temperatura em que ocorre o início do salto em C_p na transição mostrada na Fig. 5.6.2 é semelhante à temperatura de transição supercondutora obtida através das medidas de magnetização e resistividade elétrica. A transição de fase supercondutora mostrada através do calor específico eletrônico, ilustrada na Fig. 2.5.3, ocorre de forma descontínua na teoria BCS. Contudo, as transições supercondutoras das ligas mostradas na Fig. 5.6.2 ocorrem de forma mais suave à medida que a concentração de Zr aumenta nas ligas. Portanto, a determinação da temperatura crítica supercondutora definida no *inset* da Fig. 5.6.2 foi usada para a determinação de T_c .

A temperatura de transição supercondutora T_c assim definida foi observada assumir os valores de $\sim 4.36, 5.20, 5.86$ e 6.20 K para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. O tamanho do salto em $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$ apresenta os valores de $\sim 1.68, 1.91, 1.98$ e 2.03 para as amostras com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 respectivamente. Esses valores de $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$, como mencionado anteriormente, são maiores que o valor de ~ 1.43 previsto pela teoria BCS. Essa discrepância em relação ao valor esperado de $\Delta C(T_c)/\gamma T_c \sim 1.43$, resultado da teoria BCS e acoplamento elétron-fônon fraco, nos remete a uma descrição mais completa e ampla da natureza desse acoplamento, ou seja, a teoria do acoplamento forte da supercondutividade. As expressões analíticas derivadas das equações de Eliashberg [29] foram então empregadas para a obtenção dos parâmetros supercondutores das ligas estudadas, como descrito abaixo.

Utilizando a Eq. 2.7.7 obtêm-se o valor de T_c/ω_{ln} . A razão T_c/ω_{ln} é uma grandeza que indica a robustez do acoplamento elétron-fônon: quanto maior o valor da razão T_c/ω_{ln} , mais forte será o acoplamento. A temperatura de transição supercondutora, a magnitude do salto na transição supercondutora e a razão T_c/ω_{ln} para as ligas *as cast* são mostradas na Tab. 5.6.2.

Observa-se dos dados da Tab. 5.6.2 que o valor da razão T_c/ω_{ln} aumenta consideravelmente mesmo para uma pequena adição de Zr no Ta elementar: ela varia de ~ 0.039 , no Ta elementar, para ~ 0.061 na liga com $x = 0.05$. As amostras com $x = 0.08$ e 0.10 apresentam a razão T_c/ω_{ln} ligeiramente superiores (~ 0.067 e 0.072 , respectivamente) ao observado na liga com $x = 0.05$. Isso sugere que o acoplamento

elétron-fônon experimenta um aumento apreciável à medida que a substituição do Ta por Zr cresce nessas ligas. A Tab. 5.6.2 inclui alguns dados do tântalo e do chumbo obtidos da Ref. [29] para comparação.

Tab. 5.6.2. T_c , T_c^* , $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$ e T_c/ω_{ln} para as amostras *as cast.* Note a diferença entre os valores das temperaturas de transição supercondutoras T_c e T_c^* . T_c^* aqui é a temperatura de transição supercondutora obtida através das medidas de magnetização e/ou resistividade elétrica.

x	T_c K	T_c^* K	$\Delta C(T_c)/\gamma T_c$	T_c/ω_{ln}
0	4.36	4.46	1.68	0.039
0.05	5.20	5.73	1.91	0.061
0.08	5.86	6.90	1.98	0.067
0.10	6.20	7.01	2.03	0.072
Ta*	-	-	1.63	0.035
Pb*	-	-	2.77	0.128

* Ref. [29]. As temperaturas de transição supercondutora do tântalo Ta e do chumbo Pb , dadas na Ref. [29], são 4.47 e 7.19 K, respectivamente.

Inserindo o valor da razão T_c/ω_{ln} nas Eqs. 2.7.5 e 2.7.9 obtêm-se o *gap* supercondutor $\Delta(0)$ e o campo termodinâmico crítico $H_c(0)$, respectivamente. A Eq. 2.7.2 fornece uma opção para a obtenção da constante do acoplamento elétron-fônon λ_{ep} . Nesse caso, o pseudo-potencial de Coulomb μ^* representa uma limitação na determinação da constante do acoplamento elétron-fônon λ_{ep} . Nos materiais estudados aqui, o valor do pseudo-potencial de Coulomb do tântalo $\mu^* = 0.11$ foi utilizado [29]. Esse procedimento tem suporte no fato de que o pseudo-potencial é observado variar muito pouco em soluções sólidas, como é o caso da liga $Nb_{0.75}Zr_{0.25}$ que apresenta um aumento de apenas 0.78% em μ^* quando comparado com o valor do nióbio

elementar [32]. A Tab. 5.6.3 mostra os valores calculados de $2\Delta(0)/k_B T_c$, $\gamma T_c^2/H_c^2(0)$, $\Delta(0)$, $H_c(0)$ e λ_{ep} dentro da aproximação discutida acima.

Tab. 5.6.3. $2\Delta(0)/k_B T_c$, $\gamma T_c^2/H_c^2(0)$, $\Delta(0)$, $H_c(0)$ e λ_{ep} para as amostras *as cast.* Note que o *gap* supercondutor $\Delta(0)$ cresce monotonicamente com o aumento da concentração de Zr na série.

x	$2\Delta(0)/k_B T_c$	$\gamma T_c^2/H_c^2(0)$	$\Delta(0)$ <i>meV</i>	$H_c(0)$ <i>Oe</i>	λ_{ep}
0	3.703	0.161	0.70	851	0.72
0.05	3.876	0.155	0.87	1048	0.89
0.08	3.932	0.153	0.99	1205	0.94
0.10	3.972	0.152	1.06	1293	0.97
Ta*	3.673	0.162	0.71	-	0.69
Pb*	4.497	0.132	1.40	-	1.55

* Ref. [29].

Observa-se então na Tab. 5.6.3 que o valor do *gap* supercondutor estimado para o tântalo é muito próximo ao listado na Ref. [29]. O campo crítico termodinâmico $H_c(0)$ do tântalo é de 831 *Oe* de acordo com a Ref. [59], valor esse apenas 2.4% menor do que o mostrado na Tab. 5.6.3. Isso indica a boa acurácia na determinação dos parâmetros supercondutores calculados utilizando-se das aproximações descritas acima.

Sendo assim, a variação nos valores da constante do acoplamento elétron-fônon λ_{ep} mostrados na Tab. 5.6.3 indica que o acoplamento elétron-fônon aumenta com o aumento da concentração de Zr, refletindo a variação crescente da razão T_c/ω_{ln} . O tântalo apresenta o valor de 0.73 para λ_{ep} através de medidas de tunelamento eletrônico [60], valor muito próximo de 0.72 obtido aqui. Esse resultado indica também uma boa precisão na determinação da magnitude do salto na transição normal-supercondutora.

λ_{ep} foi observado ser $\sim 0.89, 0.94$ e 0.97 para as ligas com $x = 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. O aumento em λ_{ep} de $\sim 35\%$ em relação ao Ta elementar na liga com $x = 0.10$ definitivamente sustenta que a substituição parcial do Ta por Zr tem papel importante em alterar o acoplamento elétron-fônon nessa série.

Os resultados mostrados na Tab. 5.6.3 também indicam que o gap supercondutor $\Delta(0)$ cresce com o aumento da concentração de Zr nas ligas. Esse comportamento é similar ao apresentado na razão T_c/ω_{ln} . Contudo, a variação da magnitude do gap supercondutor $\Delta(0)$ deve ser analisada cuidadosamente. Utilizando-se de resultados da teoria BCS para o acoplamento fraco, $\Delta(0) = 1.76k_B T_c$, e a temperatura de transição T_c dada na Tab. 5.6.2, estimativas do gap resultam nos valores de $\sim 0.66, 0.79, 0.89$ e 0.94 meV para as amostras $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente, valores esses ligeiramente inferiores aos listados na Tab. 5.6.3. Observa-se também que à medida que o conteúdo de Zr nas ligas aumenta, maior é a diferença entre o valor do gap supercondutor dado pela expressão da teoria BCS ($\Delta(0) = 1.76k_B T_c$) e o mostrado na Tab. 5.6.3. O gap supercondutor do tântalo obtido através do tunelamento eletrônico, Ref. [61], possui o mesmo valor dado na Tab. 5.6.3.

Utilizando na Eq. 2.5.14 os valores do gap supercondutor e do campo crítico termodinâmico, listados na Tab. 5.6.3, é possível estimar o valor da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi $N(E_F)$. Os valores obtidos nessa aproximação são $\sim 1.29, 1.26, 1.27$ e 1.28 eV^{-1} para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. Esses valores são compatíveis com a suposição feita anteriormente de que a densidade de estados eletrônicos foi assumida ser constante através da série. Nota-se também que o tântalo elementar apresenta aproximadamente a mesma densidade de estados quando comparado com o valor de ~ 1.31 eV^{-1} apresentado na Ref. [51].

A densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ também pode ser obtida através da utilização da Eq. 5.6.2. Nesse caso, são usadas a constante de Sommerfeld, dada na Tab. 5.6.1, e a constante do acoplamento elétron-fônon λ_{ep} , listada na Tab. 5.6.3. Os valores assim obtidos foram $\sim 1.35, 1.29, 1.30$ e 1.31 eV^{-1} para as amostras com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. Uma vez mais os valores de $N(E_F)$ obtidos são fracamente dependentes da concentração de Zr nas ligas e muito similares aos obtidos via Eq. 2.5.14, sugerindo auto consistência e credibilidade às determinações e procedimentos feitos.

Após as estimativas feitas acima, uma questão que emerge dos resultados experimentais obtidos em diversas caracterizações feitas nessa série está relacionada ao parâmetro que governaria o aumento de T_c observado com o aumento da concentração de Zr nas ligas. Nesse contexto, dois parâmetros de interesse devem ser considerados: o acoplamento elétron-fônon λ_{ep} e a densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$. Em ambos os casos, alterações nesses parâmetros, devido a substituição parcial do Ta por Zr, poderiam levar a um aumento da temperatura crítica das ligas. Sendo assim e com base nas estimativas feitas e discutidas acima dos diversos parâmetros que governam as propriedades supercondutoras das ligas estudadas, utilizando diversos resultados experimentais, é possível inferir que o aumento da temperatura de transição supercondutora parece estar associado ao aumento do acoplamento elétron-fônon e não à variação da densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi.

Dando continuidade à avaliação dos dados de calor específico eletrônico C_e/T como função da temperatura, a Fig. 5.6.3 mostra as curvas de C_e/T x T , na ausência de campo magnético externo para as amostras com $x = 0.08$ e 0.10 . Como descrito anteriormente, a linha contínua na Fig. 5.6.3 é o resultado do ajuste dos dados em baixas temperaturas utilizando a Eq. 2.5.17:

$$C_{es} \approx \sqrt{8\pi} k_B N(E_F) \Delta(0) \left[\frac{\Delta(0)}{k_B T} \right]^{3/2} e^{-\Delta(0)/k_B T}.$$

Nesse caso, a densidade de estados e o *gap* supercondutor são parâmetros livres do ajuste. O melhor resultado para o ajuste forneceu os valores de ~ 1.03 e 1.08 meV para o *gap* supercondutor, ~ 1.28 e 1.29 eV⁻¹ para a densidade de estados no nível de Fermi $N(E_F)$ para as amostras com $x = 0.08$ e 0.10 , respectivamente. É importante notar aqui a boa concordância desses valores com aqueles de ~ 0.99 e 1.06 meV para o *gap* supercondutor mostrados na Tab. 5.6.3 e ~ 1.27 e 1.28 eV⁻¹ para a densidade de estados no nível de Fermi obtidos através da Eq. 2.5.14 para as ligas *as cast* com $x = 0.08$ e 0.10 , respectivamente. O *inset* da Fig. 5.6.3 compara os pontos experimentais com o comportamento esperado dos resultados da Eq. 2.5.17, em que foram utilizados o *gap* supercondutor e a densidade de estados no nível de Fermi listados na Tab. 5.6.3 e obtidos via utilização da Eq. 2.5.14, respectivamente. Observa-se novamente uma boa concordância entre as curvas e pontos experimentais, sugerindo que as aproximações e estimativas feitas refletem as propriedades calorimétricas e genuínas das ligas.

Portanto, através do ajuste do calor específico eletrônico na faixa de temperatura compreendida entre 1.9 e 2.5 K é possível verificar a boa concordância entre o *gap* supercondutor obtido através do ajuste dos pontos experimentais de $C_p \times T$ e o calculado utilizando as equações analíticas da teoria do acoplamento forte. Outro fator relevante aqui é a pequena discrepância entre os valores da densidade de estados no nível de Fermi obtidos através das Eqs. 2.5.14, 5.6.2 e 2.5.17. Isso fornece credibilidade para os valores estimados de $N(E_F)$ e suporte à afirmativa de que o aumento da temperatura de transição supercondutora T_c deve estar associado ao aumento do acoplamento elétron-fônon nas ligas.

Fig. 5.6.3. Calor específico eletrônico C_e/T como função da temperatura T para as amostras *as cast* com $x = 0.08$ e 0.10 . A linha contínua é o resultado do ajuste baseado na Eq. 2.5.17, aqui o *gap* supercondutor e a densidade de estados são parâmetros livres a serem determinados. *Inset*: Comparação entre os dados experimentais com o comportamento da Eq. 2.5.17 em que se usa o *gap* supercondutor mostrado na Tab. 5.6.3 e a densidade de estados obtida através da Eq. 2.5.14. Note a boa concordância entre as curvas obtidas através de duas aproximações diferentes.

Os resultados de $C_p \times T$ dessas ligas podem ser ainda explorados. Acerca dessa afirmativa, é importante lembrar que a teoria microscópica da supercondutividade prediz que o calor específico eletrônico possui comportamento exponencial no limite de baixas temperaturas, como descrito pela Eq. 2.5.17. Dessa forma, a Fig. 5.6.4 mostra o

logaritmo do calor específico eletrônico $\ln(C_e/\gamma T_c)$ como função do inverso da temperatura reduzida T_c/T para as amostras *as cast*.

É possível observar nos resultados mostrados na Fig. 5.6.4 que o comportamento linear de $\ln(C_e/\gamma T_c)$ vs. T_c/T no limite de baixas temperaturas e previsto pela teoria BCS (acoplamento elétron-fônon fraco) é obedecido em uma ampla faixa de temperatura tanto na *Ta* com nas outras três ligas *as cast*. Isso indica que, até a temperatura de 1.9 K, todas as amostras apresentam pares de Cooper com função de onda com simetria do tipo s e, conseqüentemente, constituem um estado singlete. Portanto, até a temperatura de 1.9 K, não há evidência experimental, com base nos dados de $C_p \times T$, de qualquer anisotropia no *gap* supercondutor. Medidas de calor específico em temperaturas mais baixas poderiam confirmar ou não essa afirmação acerca da natureza do *gap* supercondutor nessas séries. Tal anisotropia, se presente, poderia estar associada a uma função de onda do tipo s estendida, visto que a simetria da rede cristalina bcc inviabilizaria uma simetria de onda do tipo d. Assim, os resultados

Fig. 5.6.4. Logaritmo do calor específico eletrônico $\ln(C_e/\gamma T_c)$ versus o inverso da temperatura reduzida T_c/T para as amostras *as cast*. Os pontos representam os dados experimentais e a linha reta em cor vermelha indica o comportamento esperado para os supercondutores convencionais que obedecem a teoria BCS. Note a boa concordância entre resultados experimentais obtidos em baixas temperaturas e o comportamento previsto pela teoria BCS.

de $C_p \times T$ mostrados na Fig. 5.6.4 sugerem que tanto o Ta elementar como as ligas *as cast* podem ser classificados como supercondutores convencionais, onde os pares de Cooper apresentam simetria de onda s, mas com acoplamento elétron-fônon forte. Isso reforça a afirmação de que o aumento da temperatura de transição supercondutora ao se substituir o Ta pelo Zr está relacionado com o aumento do acoplamento elétron-fônon através da série.

5.6.2 CALOR ESPECÍFICO DAS LIGAS *AS CAST*: PARTE 2

Utilizando na Eq. 2.4.14 o campo crítico superior $H_{c2}(0)$ estimado dos dados mostrados na Fig. 5.5.5 e o campo crítico termodinâmico $H_c(0)$ listado na Tab. 5.6.3, é possível obter o parâmetro de Ginzburg-Landau (GL), $\kappa = \lambda_L(0)/\xi(0)$. Os valores obtidos para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 foram $\sim 5.4/\sqrt{2}$, $16.9/\sqrt{2}$, $31.9/\sqrt{2}$ e $30.8/\sqrt{2}$, respectivamente. Observa-se que mesmo o tântalo elementar apresenta $\kappa > 1/\sqrt{2}$, ou seja, sendo então classificado como um supercondutor do tipo II. Isso ocorre aqui provavelmente devido à presença de impurezas e principalmente defeitos mecânicos no material, transformando o Ta elementar em um supercondutor do tipo II, como observado frequentemente na literatura (veja, por exemplo, Ref. [62]). Por outro lado, as ligas *as cast* com $x = 0.05, 0.08$ e 0.10 manifestam claramente características de supercondutores do tipo II, como pode ser inferido das caracterizações descritas acima. A partir do comprimento de coerência de Ginzburg-Landau (GL) $\xi(0)$, mostrado na Fig. 5.5.6, e do parâmetro κ , é possível estimar o comprimento de penetração de London a temperatura zero $\lambda_L(0)$ nessa série. Dessa forma, os valores de $\lambda_L(0)$ para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 foram $\sim 986, 1816, 2593$ e $2485 \text{ \AA}$, respectivamente. Esse aumento no valor de $\lambda_L(0)$ com o aumento da concentração de Zr nas ligas é semelhante ao que foi observado no sistema $Pb_{1-y}In_y$. Nessas ligas de chumbo-índio o comprimento de penetração de London $\lambda_L(0)$ apresenta os valores de ~ 525 e $1490 \text{ \AA}$ para $y = 0$ e ~ 0.087 , respectivamente [63]. Portanto, o aumento da concentração do soluto (Zr/In) no solvente (Ta/Pb) resulta em um aumento do comprimento de penetração de London $\lambda_L(0)$, resultado de uma provável e maior desordem causada pelo processo de substituição do solvente pelo soluto.

O campo crítico inferior $H_{c1}(0)$ pode ser também obtido a partir do parâmetro de GL, κ , e do campo crítico termodinâmico $H_c(0)$ utilizando a relação [64]:

$$H_{c1}(0) = H_c(0) \ln \kappa / \kappa \sqrt{2} . \quad (5.6.3)$$

O campo crítico termodinâmico $H_c(0)$ das amostras aqui estudadas é listado na Tab. 5.6.3. Sendo assim, utilizando a Eq. 5.6.3, os valores obtidos de $H_{c1}(0)$ são $\sim 211, 154, 120$ e 130 *Oe* para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. Esse comportamento dos valores de $H_{c1}(0)$ também pode ser observado em outros supercondutores elementares substituídos parcialmente, ou seja, a diminuição no valor de $H_{c1}(0)$ com o aumento da concentração de *Zr* nas ligas é semelhante, por exemplo, ao que foi observado no sistema $Pb_{1-y}Bi_y$ [65]. Nessas ligas de chumbo-bismuto, o campo crítico inferior $H_{c1}(0)$ apresenta valores de ~ 750 e 400 *Oe* para $y = 0$ e 0.10 , respectivamente. Portanto, o aumento da concentração de *Zr* nas ligas resulta em um aumento do campo crítico superior $H_{c2}(0)$ (veja Figs. 5.5.5 e 5.5.6) e uma diminuição do campo crítico inferior $H_{c1}(0)$, culminando em uma ampliação da região do estado misto no diagrama de fases $H \times T$ (veja Fig. 2.4.2.b).

A Eq. 2.2.7 (veja pag. 11) fornece uma estimativa da relação (n/m) na temperatura zero. Essa relação representa o inverso do tensor de massa efetiva, um escalar $(n/m)_{\alpha\beta} = (n/m)\delta_{\alpha\beta}$ para um sistema com simetria cúbica. Utilizando a amplitude de penetração do campo $\lambda_L(0)$, os valores obtidos para a relação $(n/m)|_{T=0\text{ K}}$ foram então estimados e assumiram os valores de $\sim 31.7, 9.4, 4.6$ e $5.0 \times 10^{47} e/g \cdot cm^3$ para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. A forte redução dos valores do tensor de massa efetiva com o aumento da concentração de *Zr* indica que a concentração de portadores de carga n nas ligas diminui com a substituição parcial do *Ta* por *Zr*, visto que a massa efetiva dos elétrons foi observada experimentar um aumento tímido. Esse resultado é consistente com o aumento da magnitude da resistividade elétrica dos materiais com o aumento de *Zr*, ou seja, menos portadores de carga elétrica indica uma maior magnitude de ρ a uma dada temperatura. Veja Fig. 5.5.1.

Através da relação de Bloch-Grüneisen [50] para a resistividade elétrica obtém-se que:

$$\tau(T) = \hbar / 2\pi k_B T \lambda_{ep} \quad (5.6.4)$$

onde $\tau(T)$ é o tempo de relaxação entre dois espalhamentos eletrônicos consecutivos. Sendo assim, $\tau(T)$ pode ser obtido utilizando os valores de λ_{ep} listados na Tab. 5.6.3. Assume-se que os valores da constante de acoplamento elétron-fônon derivados das medidas de calor específico são aproximadamente idênticos aos obtidos através da resistividade elétrica. Na temperatura de 8 K os valores obtidos para o tempo de espalhamento $\tau(8\text{ K})$ são $\sim 2.11, 1.71, 1.62, 1.57 \times 10^{-13}\text{ s}$ para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. Essa diminuição monotônica observada em $\tau(T)$ através da série é consistente com uma possível ruptura da periodicidade do potencial da rede cristalina, resultando em uma frequência maior no espalhamento dos elétrons de condução. Tal aumento estaria associado à desordem provocada pela distribuição aleatória dos átomos de *Ta/Zr* nos sítios da rede, indicando que os íons de *Zr* comportam-se como impurezas em uma rede perfeita e com coerência de longo alcance. A diminuição dos tempos de relaxação é consistente com o deslocamento das curvas de $\rho(T)$ para valores maiores, resultado observado com o aumento da concentração de *Zr* (veja Fig. 5.5.1). Adicionalmente, a inclinação das curvas de $\rho(T)$, mostradas na Fig. 5.5.1, também indicam que a dependência de $\rho(T)$ é dominada pela contribuição T^5 no tântalo elementar, mas com a progressiva substituição do *Ta* por *Zr*, essa variação é gradualmente alterada para uma dependência semelhante a T^3 . Isso pode significar que o espalhamento dos elétrons de condução, que ocorre predominantemente dentro da banda s-s no tântalo elementar, é alterado para um espalhamento inter-banda (s-d) motivado pela substituição parcial do *Ta* por *Zr*, evidenciando uma vez mais o comportamento do tipo impureza do *Zr* na rede [66]. Um fato interessante a ser observado é que, de maneira geral, o espalhamento inter-bandas mediado por impurezas resulta na diminuição da temperatura de transição supercondutora T_c [67], comportamento esse oposto ao observado nas ligas aqui estudadas em que o aumento da substituição parcial do *Ta* por *Zr* resulta em um aumento progressivo de T_c . Essa contradição pode ser compreendida se o comportamento da constante de acoplamento elétron-fônon λ_{ep} é invocado: ela experimenta um aumento sistemático e monotônico com o aumento da substituição do *Ta* por *Zr*, indicando que o espalhamento inter-bandas s-d deve ser assistido prioritariamente por fônons e, possivelmente, pouco influenciado pela supressão da periodicidade do potencial da rede cristalina provocado pela introdução do *Zr* [66].

O inverso do tensor de massa efetiva pode ser obtido através da maneira convencional:

$$1/\rho(T) = (n/m)e^2\tau(T) . \quad (5.6.5)$$

Utilizando a resistividade elétrica mostrada na Fig. 5.5.1, os valores de $(n/m)|_{T=8\text{ K}}$ são $\sim 11.7, 2.6, 2.2$ e $2.0 \times 10^{48} e/g \cdot cm^3$ para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. Novamente nota-se a diminuição dos valores do inverso do tensor de massa efetiva à medida que a concentração de *Zr* aumenta nas ligas. Nota-se também que esses valores são aproximadamente uma ordem de grandeza maior quando comparados com $(n/m)|_{T=0\text{ K}}$. Desse modo, utilizando a massa efetiva dos elétrons obtida acima, a concentração eletrônica n na temperatura de 8 K para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 apresentou os valores de $\sim 1.63, 0.37, 0.33$ e $0.29 \times 10^{22} e/cm^3$, respectivamente.

A velocidade de Fermi dos portadores de carga pode ser obtida através da expressão [54]:

$$\langle v_F \rangle^2 = 3.17514 \times 10^{16} (1 + \lambda_{ep})^2 T_c^2 / \left. -\frac{dH_{c2}}{dT} \right|_{T_c} \quad (5.6.6)$$

que é derivada da teoria do acoplamento forte. A variação do campo crítico superior dH_{c2}/dT é obtida através do ajuste do diagrama de fases $H \times T$. Os valores para $-dH_{c2}/dT|_{T_c}$ são $\sim 1000, 3390, 6059$ e 6250 Oe/K para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. A temperatura de transição supercondutora e a constante do acoplamento elétron-fônon são listadas na Tab. 5.6.2-3. Os valores obtidos para v_F dessa forma são $\sim 0.42, 0.30, 0.26$ e $0.27 \times 10^8 cm/s$ para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. O tântalo possui o valor de $\sim 0.25 \times 10^8 cm/s$ para a velocidade de Fermi quando utiliza-se a expressão derivada da teoria do acoplamento fraco dada na Ref. [54]. O valor estimado de $\sim 0.25 \times 10^8 cm/s$ para a velocidade de Fermi é igual ao listado na Ref. [68].

Utilizando a v_F e o $\tau(8\text{ K})$ obtém-se o caminho livre médio $l = v_F \cdot \tau$ para os elétrons na temperatura de 8 K , ou seja, $l \sim 8862, 5130, 4212$ e 4239 nm para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. Observa-se que $l \gg \xi(0)$ e, portanto que as amostras estão claramente no chamado limite “limpo”. Amostras de tântalo elementar de alta pureza apresentam o caminho livre médio l da

ordem de 20000 nm [69]. Essa diferença entre l obtido, de ~ 9000 nm na nossa amostra de Ta e de ~ 20000 nm em Ta de alta pureza, sustenta a evidência de que a amostra de tântalo elementar usada aqui possui impurezas e/ou defeitos mecânicos na rede cristalina que a torna um material supercondutor do tipo II. A diminuição do caminho livre médio l através da série sustenta também a afirmação anteriormente feita de que a substituição do Ta por Zr parece ser responsável pela criação de centros de espalhamento eletrônico nas amostras *as cast*. O comprimento de coerência BCS ξ_0 dado pela Eq. 2.3.2 (veja pg. 12) possui o valor de $\sim 125.7, 72.3, 55.0$ e 53.4 nm para as amostras *as cast* com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente, evidenciando que, de fato, $\xi(0) < \xi_0 \ll l$.

5.6.3 CALOR ESPECÍFICO DAS LIGAS TRATADAS TERMICAMENTE

A Fig. 5.6.5 mostra o comportamento das curvas do calor específico C_p/T como função do quadrado da temperatura T^2 para as amostras tratadas termicamente com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 . As medidas foram realizadas na ausência de campo magnético externo.

Fig. 5.6.5 Calor específico C_p/T como função do quadrado da temperatura T^2 para as amostras tratadas termicamente com $x = 0.0, 0.05, 0.08$ e 0.10 . Observa-se a descontinuidade (salto) nas curvas de todas as amostras. A linha contínua representa a contribuição linear devido a contribuição do estado normal. *Inset*: Salto do calor específico eletrônico $(C_e - \gamma T)/\gamma T$ como função da temperatura. C_e indica o calor específico eletrônico experimental e γT é a extrapolação do ajuste na região supercondutora. Note a existência de dois picos na transição supercondutora das amostras $x = 0.08$ e 0.10 .

Analogamente ao que ocorreu nas medidas de C_p vs T das amostras *as cast*, mostradas acima, o salto em C_p é claramente observado nas medidas de C_p/T vs T^2 na região da transição supercondutora das amostras tratadas termicamente. Isso indica a ocorrência de supercondutividade volumétrica em todas as amostras estudadas após o tratamento térmico, como já observado em outras caracterizações descritas acima. Os

dados também indicam que, com o aumento da concentração de *Zr* nas ligas, o salto em C_p torna-se menos abrupto e ocorre em uma faixa maior de temperatura. O início da descontinuidade em C_p ocorre em temperaturas mais altas à medida que o conteúdo de *Zr* aumenta, um resultado consistente com aqueles observados nas medidas de $4\pi\chi$ vs T e ρ vs T .

Os dados mostrados na Fig. 5.6.5 indicam que as curvas do calor específico C_p/T do tântalo e da amostra com $x = 0.05$ tratadas termicamente são similares às curvas das amostras *as cast* correspondentes (veja Fig. 5.6.1, pag.76). Isso também é válido para o salto do calor específico eletrônico $(C_e - \gamma T)/\gamma T$, mostrado no *inset* da Fig. 5.6.5. Esses resultados indicam, assim como outros já discutidos, que o tratamento térmico parece não ser efetivo em alterar as propriedades térmicas das amostras de *Ta* e *Ta_{0.95}Zr_{0.05}*. Por outro lado, a transição supercondutora em dois estágios, observada nas medidas de resistividade elétrica da liga com $x = 0.05$ na Fig. 5.5.4 (pag. 70), não apresenta sua contrapartida na curva do calor específico C_p/T .

As curvas de C_p/T vs T^2 mostradas na Fig. 5.6.5 indicam também que a transição supercondutora das amostras com $x = 0.08$ e 0.10 ocorre em dois estágios, ou seja, elas possuem dois picos na região do salto do calor específico C_p/T . Essa observação sugere que o tratamento térmico a que as amostras foram submetidas é o responsável pelo aparecimento de regiões na amostra com temperaturas de transição supercondutora diferentes, uma vez que as amostras análogas (não tratadas) não revelaram tal característica. A discussão do aparecimento dessa dupla transição em curvas de C_p vs T indica, uma vez mais, que o tratamento térmico feito nas amostras a 850 °C por 24 horas foi responsável pela segregação de *Zr* em regiões isoladas das ligas, como observado nas micrografias SEM e na análise EDS. A aplicação da regra da alavanca no diagrama de fases exibido na Fig. 5.1.1 (pag. 43) mostra que as regiões ricas em *Zr* são maiores na amostra com $x = 0.10$ do que na amostra com $x = 0.08$ após o tratamento térmico. Isso poderia explicar a diferença relativa entre as magnitudes dos picos na amostra com $x = 0.10$ quando comparado com a liga com $x = 0.08$.

O comportamento do calor específico no estado normal pode ser ajustado através da Eq. 5.6.1. e a Tab. 5.6.4 mostra os valores obtidos desse ajuste de C_p nas amostras tratadas termicamente.

Tab. 5.6.4. Resultados do ajuste do calor específico no estado normal para as amostras tratadas termicamente. Nota-se uma pequena redução nos valores da constante de Sommerfeld γ das amostras $x = 0.08$ e 0.10 quando comparadas com as suas amostras *as cast* respectivas.

x	γ mJ/mol.K^2	β mJ/mol.K^4	α mJ/mol.K^6	θ_D K
0	5.506	0.129	1.26×10^{-4}	246.99
0.05	5.629	0.147	1.33×10^{-4}	236.47
0.08	5.640	0.143	1.45×10^{-4}	238.65
0.10	5.662	0.140	1.48×10^{-4}	240.35

Os valores dos coeficientes do tântalo elementar e da liga com $x = 0.05$ mostrados na Tab. 5.6.4 são muito próximos aos valores listados na Tab. 5.6.1 (veja pag. 77) para as amostras *as cast* respectivas. Contrariamente, as ligas com $x = 0.08$ e 0.10 apresentam redução nos valores dos coeficientes do ajuste quando comparadas com suas amostras *as cast* respectivas. No estado normal, os dados mostrados na Fig. 5.6.5 claramente indicam a aproximação das curvas do calor específico das ligas com $x = 0.05$, 0.08 e 0.10 . Na verdade, a contribuição dos fônons para o calor específico diminui nas amostras com $x = 0.08$ e 0.10 e tornam-se menores em relação à amostra $x = 0.05$. Isso é confirmado através da inclinação das curvas de $C_p \times T$ mostradas na Fig. 5.6.5.

A pequena diferença entre os valores das constantes de Sommerfeld listadas na Tab. 5.6.4 indica que a variação da densidade de estados eletrônicos não deve ser apreciável nas ligas com $x = 0.05$, 0.08 e 0.10 quando comparadas com o valor apresentado pelo tântalo. Isso sugere que nas amostras substituídas e tratadas termicamente o aumento da temperatura de transição supercondutora T_c em relação ao tântalo elementar não deve estar relacionado a variações na densidade de estados no nível de Fermi, mas sim ao aumento da força do acoplamento elétron-fônon nas ligas.

A aplicação de campos magnéticos externos nas amostras *as cast* ou nas amostras tratadas termicamente atua no sentido de diminuir a temperatura de transição

supercondutora e o tamanho do salto supercondutor nas medidas de calor específico C_p/T . A Fig. 5.6.6 mostra o comportamento das curvas do calor específico C_p/T como função do quadrado da temperatura T^2 na presença de alguns campos magnéticos para a amostra com $x = 0.05$.

Fig. 5.6.6 Calor específico C_p/T como função do quadrado da temperatura T^2 e do campo magnético aplicado para a amostra *as cast* e tratada termicamente com $x = 0.05$.

Observa-se que o tratamento térmico torna o salto supercondutor mais descontínuo, ou seja, as transições são mais abruptas e ocorrem em intervalos de temperaturas menores. O aumento da descontinuidade do salto em C_p na transição supercondutora pode ser visto mais claramente na curva feita a campo magnético zero. Isso está relacionado ao aumento do comprimento de coerência GL $\xi(0)$ que é mostrado na Fig. 5.5.6. Nota-se que a temperatura de transição supercondutora da liga com $x = 0.05$ apresenta uma pequena diferença entre a liga tratada termicamente em relação à liga *as cast*. A alteração da curva do calor específico no estado normal é desprezível após a amostra com $x = 0.05$ ser submetida ao tratamento térmico. Portanto, o tratamento térmico tende a aliviar as tensões mecânicas e homogeniza o material. Isso atua no sentido de diminuir as flutuações do parâmetro de ordem tanto na sua amplitude como na sua fase. A diminuição das flutuações da amplitude do parâmetro de ordem

provoca uma diminuição na distribuição de T_c na amostra, que é mais homogênea e, portanto, não induz o surgimento de pares de Cooper, por exemplo, em T_c bem acima de um T_c médio. A redução das flutuações da fase cria regiões maiores com coerência de fase, em que a fase do parâmetro de ordem pode obter maior longo alcance, tornando assim a transição de fase normal-supercondutor mais abrupta.

6 CONCLUSÃO

Um estudo sistemático das propriedades estruturais, magnéticas, eletrônicas e térmicas de amostras supercondutoras do sistema $Ta_{1-x}Zr_x$; $x \leq 0.15$; foi possível de ser realizado devido à boa qualidade das ligas fundidas em forno a arco voltaico e do tratamento térmico em forno resistivo em baixa pressão e atmosfera inerte e a temperatura de 850 °C por 24 h. Caracterização das ligas via microscópio eletrônico de varredura (SEM) e via espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) indicou a presença de superfícies com distribuições uniformes de Zr na liga com $x = 0.05$, resultado distinto dos encontrados naquelas com $x = 0.08, 0.10, 0.12$ e 0.15 que mostraram superfícies inhomogêneas, constituídas de regiões diminutas contendo Zr acima da concentração nominal x . O tratamento térmico atuou no sentido de promover a segregação de Zr nas ligas com $x = 0.08$ e 0.10 , resultando no aumento da concentração de Zr acima do valor nominal de x nessas regiões. O aparecimento dessas regiões foi associado a um possível limite de solubilidade do Zr no Ta em valores de x próximos de 0.08 na temperatura de tratamento térmico, segundo o diagrama de fases $Ta - Zr$ descrito na literatura.

Os resultados de difração de raios-X das ligas com $x \leq 0.10$ revelaram materiais de fase única, com base na indexação de todas as reflexões e índices de Miller correspondentes à solução sólida desejada. As reflexões observadas nas ligas *as cast* assim como naquelas tratadas termicamente foram indexadas segundo uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrada, tipo W , grupo espacial $Im(-3)m$, número 229. A partir dos padrões de difração de raios-X os parâmetros de rede a foram obtidos e observados a experimentar um aumento monotônico com o aumento da concentração de Zr nas ligas *as cast*. Por outro lado, o tratamento térmico conduziu indicou uma redução no parâmetro de rede a das ligas com $x = 0.08$ e 0.10 , fato esse relacionado à segregação do Zr em regiões diminutas do material.

Medidas de susceptibilidade magnética $4\pi\chi(T)$ nas ligas *as cast* assim como naquelas tratadas termicamente revelaram transições de fase normal-supercondutor, acompanhadas de uma forte componente diamagnética em temperaturas abaixo de T_c . Nas amostras *as cast*, a magnitude de $4\pi\chi(T)$ no processo Field Cooling (FC) foi observada diminuir com o aumento da concentração de Zr nas ligas, indicando que o Zr pode estar se comportando como um centro de aprisionamento de fluxo magnético no

interior do material. Duas características distinguíram as curvas do processo Zero Field Cooling (ZFC) das ligas *as cast* e das ligas tratadas termicamente: (i) a magnitude de $4\pi\chi(T)$ abaixo de T_c nas ligas tratadas termicamente foi aproximadamente o dobro da magnitude de $4\pi\chi(T)$ nas ligas *as cast* correspondentes, característica atribuída primariamente ao aumento da homogeneidade dos materiais e à redução das tensões mecânicas das ligas *as cast* provocada pelo tratamento térmico; e (ii) o tratamento térmico favoreceu a diminuição dos valores de T_c das ligas em relação aos seus correspondente naquelas *as cast*, ou seja, a segregação de *Zr* parece ser responsável pela redução de T_c nas amostras tratadas termicamente. Portanto, as distorções causadas na rede cristalina pela substituição parcial do *Ta* por *Zr* estão diretamente relacionadas com a magnitude de T_c nessa série.

Nas medidas de resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ todas as ligas (*as cast* e tratadas termicamente) apresentaram comportamento metálico no estado normal e experimentaram claramente a transição para o estado supercondutor, corroborando as medidas volumétricas de $4\pi\chi(T)$. As ligas *as cast* apresentaram um aumento acentuado na resistividade elétrica residual com o aumento da substituição parcial do *Ta* por *Zr*, fato esse provavelmente associado à desordem devido a distribuição aleatória dos átomos de *Ta/Zr* nos sítios da rede cristalina, indicando que os íons de *Zr* comportam-se como impurezas químicas. Os valores de T_c obtidos através das medidas de $\rho(T)$ foram muito próximos daqueles inferidos via medidas de $4\pi\chi(T)$ no modo ZFC. Essa propriedade foi observada ser válida tanto para as ligas *as cast* como para as tratadas termicamente. O campo crítico superior $H_{c2}(0)$ e o comprimento de coerência $\xi(0)$ foram estimados a partir dos dados de magnetorresistência $\rho(T, H)$. Os valores estimados de $H_{c2}(0)$ foram $\sim 0.46, 1.78, 3.85$ e 3.97 T, conduzindo o $\xi(0)$ a valores de $\sim 26.0, 13.6, 9.2$ e 9.1 nm para as ligas *as cast* e, $H_{c2}(0) \sim 0.43, 1.01, 1.48$ e 1.53 T com $\xi(0) \sim 27.6, 18.0, 14.9$ e 14.6 nm nas ligas tratadas termicamente, ambas para $x = 0.00, 0.05, 0.08$ e 0.10 , respectivamente. A partir desses valores é observado que a redução acentuada de $H_{c2}(0)$, decorrente do tratamento térmico nas ligas com $x = 0.08$ e 0.10 , evidencia que a segregação de *Zr* em regiões diminutas do material provoca expressivas alterações nas propriedades supercondutoras das ligas. Um resultado importante obtido nas medidas de $\rho(T)$ foi a observação de uma transição resistiva supercondutora em dois estágios na amostra com $x = 0.05$ tratada termicamente, cuja origem merece um estudo mais sistemático.

A ocorrência do salto em medidas de calor específico C_p como função da temperatura nas vizinhanças da transição de fase normal-supercondutora é claramente observada em todas as ligas estudadas, indicando supercondutividade volumétrica nesses materiais. As contribuições eletrônica, γ , e fonônica para C_p foram obtidas a partir do ajuste dos dados de calor específico no estado normal. Os coeficientes γ das ligas *as cast* e das ligas tratadas termicamente apresentaram uma pequena variação nos valores quando comparados com o valor de γ obtido no tântalo elementar, indicando que a substituição parcial do *Ta* por *Zr* nas ligas com $x \leq 0.10$ tem pouco efeito na alteração da densidade de estados no nível de Fermi. A partir do coeficiente γ foi possível obter a massa efetiva dos portadores de carga, que apresentou um pequeno aumento com o aumento da substituição parcial do *Ta* por *Zr* nas amostras *as cast*, sugerindo que a correlação eletrônica é acrescida de forma bastante tímida com o aumento da concentração de *Zr* nas ligas.

A subtração da contribuição dos fônons para C_p permitiu identificar a contribuição eletrônica C_e do calor específico presente nos dados experimentais. Utilizando a construção da conservação da entropia nas curvas de C_e obteve-se T_c e a magnitude do salto do calor específico eletrônico na transição supercondutora $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$. A partir dos valores de $\Delta C(T_c)/\gamma T_c$ e das expressões analíticas derivadas das equações de Eliashberg vários parâmetros característicos das ligas foram obtidos dentre os quais a constante de acoplamento elétron-fônon λ_{ep} merece destaque, uma vez que experimentou um crescimento progressivo com o aumento da substituição parcial do *Ta* por *Zr* nas ligas *as cast*.

A partir da determinação do parâmetro de Ginzburg-Landau κ , todas as ligas *as cast* (inclusive o tântalo elementar) foram classificadas como supercondutores do tipo II. Adicionalmente, da comparação do valor do caminho livre médio dos portadores de carga l com o valor do comprimento de coerência de Ginzburg-Landau $\xi(0)$ para cada liga, verificou-se que todas as ligas *as cast* podem ser classificadas como materiais pertencentes ao chamado limite “limpo”. Portanto, utilizando os diversos resultados experimentais obtidos, é possível inferir que o aumento de T_c através da substituição parcial do *Ta* por *Zr* nas ligas é devido ao *softening* dos fônons da rede cristalina, ou seja, o aumento de T_c deve estar associado ao aumento do acoplamento elétron-fônon e não a uma possível variação na densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, que foi estimada ser praticamente constante através da série $Ta_{1-x}Zr_x$ com $x \leq 0.10$.

7 TRABALHOS FUTUROS

É bastante reconhecido e aceito que a grande maioria dos trabalhos de investigação fornece a possibilidade de projetos futuros a serem desenvolvidos no sentido de preencher lacunas e/ou de gerar investigações pontuais, oriundas de conclusões/observações não discutidas suficientemente nos manuscritos finais. O manuscrito apresentado aqui não foge a essa regra e, sendo assim, é possível visualizar alguns desses projetos futuros com base no material apresentado ou não no texto.

Acerca das amostras de $Ta_{1-x}Zr_x$, é possível identificar que amostras outras podem ser sintetizadas, no sentido de ampliar as conclusões tecidas aqui. Uma alternativa seria a preparação de amostras com valores de x intermediários aos estudados, proporcionando um ajuste mais fino das grandezas aqui estimadas e cobrindo uma faixa maior de características que eventualmente apresentaram lacunas importantes. Outra possibilidade seria a de submeter às amostras sintetizadas a diferentes temperaturas de tratamento térmico, acima de 850 °C, e por intervalos de tempo maiores que 24 h. Esses novos materiais seriam então submetidos às mesmas caracterizações dos investigados para uma melhor comparação e eventual ampliação da discussão feita.

Pelo menos dois resultados de interesse que não foram amplamente abordados no manuscrito podem merecer atenção específica. O primeiro deles é a ocorrência de transições resistivas supercondutoras em dois estágios. Esse tipo de comportamento, frequentemente observado em supercondutores ditos granulares é de interesse científico e tecnológico e certamente poderia ser objeto de estudos futuros e sistemáticos.

O outro ponto, não abordado através do manuscrito, é a ocorrência de uma transição do tipo martensítica observada em alguns dos materiais estudados, a qual é observada com maior destaque na amostra tratada termicamente com composição $x = 0.05$. A transição de fase martensítica é, geralmente, associada à ocorrência de distorções estruturais na rede cristalina. É uma transição de fase de primeira ordem que ocorre normalmente em fases com estrutura cristalina cúbica de corpo centrada bcc. A transição martensítica ocorre no sentido de alterar a simetria da rede cristalina através de movimentos coletivos de átomos (*shear transformation*), tratando-se, portanto de uma transição de fase estrutural. No caso de materiais com estrutura bcc, essas distorções estruturais tendem a alterar a simetria para uma estrutura cristalina que

apresente maior empacotamento e menor simetria como, por exemplo, para uma rede cristalina cúbica de face centrada fcc ou hexagonal hcp. A ocorrência de distorções estruturais em fases que possuem simetria cúbica pode ser acompanhada por uma diminuição nas frequências dos modos de vibração dos fônons [70].

A primeira indicação da ocorrência desse fenômeno nesse estudo pode ser vista nas curvas de resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ da amostra tratada termicamente com $x = 0.05$, ilustradas na Fig. 5.5.2 (Veja pág. 66), em que é observado um desvio claro do caráter linear de $\rho(T)$ para temperaturas maiores que $\sim 225\text{ K}$. De modo semelhante, uma análise cuidadosa das curvas de $\rho(T)$ das amostras tratadas termicamente com $x = 0.08$ e 0.10 também revela a presença desse comportamento, mas de forma bem menos pronunciada se comparada com aquela da amostra com $x = 0.05$.

Uma observação mais detalhada da transição do tipo martensítica presente na amostra tratada termicamente com $x = 0.05$ foi realizada primeiramente através de medidas de $\rho(T)$ em uma faixa específica de temperatura. Na tomada dos dados de $\rho(T)$ foi utilizado o recurso de aplicar diferentes taxas de aquecimento dT/dt na amostra, sendo que para uma particular taxa de aquecimento os dados de $\rho(T)$ foram tomados na faixa de temperatura $200 \leq T \leq 350\text{ K}$. Isso permitiu observar, nas medidas de $\rho(T)$, o efeito da taxa de aquecimento no comportamento da transição do tipo martensítica. As variações de dT/dt utilizadas foram $\sim 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0$ e 7.0 K/min . O comportamento de $\rho(T)$ em diferentes taxas de aquecimento é mostrado na Fig. 6.1.1.

O comportamento da resistividade elétrica $\rho(T)$, ilustrado na Fig. 7.1.1, sugere a ocorrência da transição do tipo martensítica, a qual é caracterizada por uma anomalia, na forma de pico, nas curvas de $\rho(T)$. É observado, na faixa de temperatura $\sim 225 \leq T \leq 330\text{ K}$, um aumento na magnitude de $\rho(T)$, divergindo do comportamento linear esperado. Nota-se que a posição de ocorrência, a forma e a magnitude do pico em $\rho(T)$ são fortemente dependentes da taxa de aquecimento aplicada na amostra. O comportamento de $\rho(T)$ é ainda mais interessante quando taxas de aquecimento menores são usadas: para as taxas $dT/dt \sim 0.5$ e 1.0 K/min há o surgimento de dois picos em $\rho(T)$, um de magnitude maior, ao redor de $\sim 290\text{ K}$, e outro, menos pronunciado, ao redor de $\sim 260\text{ K}$, como pode ser visto no *inset* (a) da Fig. 7.1.1. A magnitude do pico que ocorre ao redor de $\sim 290\text{ K}$ apresentou forte redução quando a amostra é submetida à taxa $dT/dt \sim 2.0\text{ K/min}$ e sendo suprimida em taxas de

aquecimento maiores. Isso pode ser visualizado ao se comparar os dados na Fig. 7.1.1, por exemplo, das curvas com as taxas $dT/dt \sim 0.5, 1.0$ e 2.0 K/min (*inset a*) com aquelas de $dT/dt \sim 3.0, 4.0, 5.0, 6.0$ e 7.0 K/min (*inset b*). A dependência das características do pico em $\rho(T)$ com relação à taxa dT/dt sugere que o rápido aquecimento inibe a nucleação da fase de alta temperatura ou induz o surgimento de pequenos domínios desordenados dessa fase [70]. Nas temperaturas menores que $\sim 225 \text{ K}$ e maiores que $\sim 330 \text{ K}$, a resistividade elétrica $\rho(T)$ é observada ser independente da taxa de aquecimento e assume novamente o comportamento linear com relação à temperatura. Portanto, a faixa de temperatura $\sim 225 \leq T \leq 330 \text{ K}$ compreende a região de ocorrência da transição do tipo martensítica observada nas medidas de $\rho(T)$.

Fig. 7.1.1. Curvas de resistividade elétrica como função da temperatura $\rho(T)$ tomadas em diferentes taxas de aquecimento da amostra tratada termicamente com $x = 0.05$. A resistividade elétrica $\rho(T)$ é observada ser independente da taxa de aquecimento para temperaturas menores que $\sim 225 \text{ K}$ e maiores que $\sim 330 \text{ K}$. Na faixa de temperatura $\sim 225 \leq T \leq 330 \text{ K}$, $\rho(T)$ apresenta clara dependência com a taxa de aquecimento. Esse comportamento evidencia a existência de uma transição do tipo martensítica. A seta simboliza que as medidas de $\rho(T)$ foram tomadas durante o aquecimento da amostra. *Inset:* (a) comportamento de $\rho(T)$ para $dT/dt \sim 0.5, 1$ e 2 K/min ; e (b) comportamento de $\rho(T)$ para $dT/dt \sim 3, 4, 5, 6$ e 7 K/min .

A transição do tipo martensítica pode também ser observada através do comportamento das curvas de calor específico como função da temperatura C_p . Desse modo, medidas de C_p da amostra tratada termicamente com $x = 0.05$ foram realizadas na faixa de temperatura $200 \leq T \leq 350 \text{ K}$. Os valores de C_p foram obtidos nos dois sentidos: (i) resfriando a amostra de 350 até 200 K; e (ii) aquecendo de 200 até 350 K. A Fig. 7.1.2 mostra o comportamento de C_p da amostra nos dois sentidos de tomada de dados (resfriamento/aquecimento).

Fig. 7.1.2. Calor específico como função da temperatura C_p da amostra tratada termicamente com $x = 0.05$. Os dados foram tomados nos dois sentidos: (i) resfriando a amostra a partir de 350 K e; (ii) aquecendo a partir de 200 K. As setas indicam o sentido do resfriamento/aquecimento da amostra. É observada a presença de ondulações nas curvas de C_p .

Na Fig. 7.1.2 é possível observar a presença de ondulações nas curvas de C_p . Essas ondulações representam as possíveis transformações nas curvas de C_p decorrentes da transição do tipo martensítica. Portanto, a partir das curvas de C_p , é possível inferir que a transição do tipo martensítica deve ocorrer em vários estágios e em uma ampla faixa de temperatura nesse material, diferente do que ocorre nas medidas de $\rho(T)$ em que há a presença de um ou dois picos dependendo da taxa dT/dt . As curvas de C_p não apresentam histerese, ou seja, o sentido de tomada dos dados

(resfriamento/aquecimento) não altera significativamente os valores de C_p , indicando que a transição do tipo martensítica não obedece às características genuínas de uma transformação de fase de primeira ordem, ou seja, a ocorrência de histerese térmica através da transição. Desse modo, as medidas de C_p da amostra tratada termicamente com $x = 0.05$ revelaram um comportamento não esperado. Isso pode estar relacionado a presença de um grande número de transições de fase, de primeira ordem mas fracas, no intervalo de temperatura estudado.

Transições de fase do tipo martensítica, e similares às mostradas acima, foram também observadas no tântalo elementar de alta pureza utilizando medidas de expansão térmica [70]. Um fato de notória importância aqui, ressaltado pelos autores, é o papel importante exercido por impurezas químicas no elemento, ou seja, a transição do tipo martensítica é observada ocorrer nos elementos e compostos que apresentam alta pureza química. Nesse sentido, a presença de impurezas químicas tenderia suprimir de forma drástica a transição. Nas ligas aqui estudadas comportamento contrário, e de forma surpreendente, foi observado, ou seja, a substituição parcial do Ta por Zr e o tratamento térmico favoreceram a ocorrência do fenômeno. Esse fato vai de encontro ao que é reportado na literatura para materiais não magnéticos. A razão para a ocorrência da transição do tipo martensítica nas ligas de $Ta - Zr$ não foi ainda reportada na literatura, sendo possível sugerir que o pequeno aumento do parâmetro de rede a , devido a substituição parcial do Ta por Zr e a tendência natural do Zr de ordenar-se na estrutura cristalina hexagonal de corpo centrada hcp, poderiam favorecer a ocorrência das distorções estruturais. Portanto, um estudo mais aprofundado das propriedades supercondutoras e estruturais do intrincado sistema $Ta - Zr$ poderiam ser ampliadas através de uma investigação precisa desse comportamento.

8 REFERÊNCIAS

1. R. B. Ouboter, Scientific American. **276**, 98 (1997).
2. R. Casalbuoni, "Lecture Notes on Superconductivity: Condensed Matter and QCD", (Lectures at the University of Barcelona, Spain, September-October 2003).
3. H. K. Onnes, Communic. Phys. Lab. Univ. Leiden. **122B**, (1911).
4. W. Meissner and R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften. **21**, 787 (1933).
5. F. London and H. London, Proc. R. Soc. Lond. A. **149**, 71 (1935).
6. J. G. Daunt and K. Mendelssohn, Proc. R. Soc. Lond. A. **185**, 225 (1946).
7. A. B. Pippard, Proc. R. Soc. Lond. A. **216**, 547 (1953).
8. V. L. Ginzburg and L. D. Landau, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. **20**, 1064 (1950).
9. L. P. Gor'kov, Sov. Phys. - JETP. **36**, 1364 (1959).
10. J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108**, 1175 (1957).
11. H. Frolich, Phys. Rev. **79**, 845 (1950).
12. J. F. Annett, "Superconductivity, Superfluids and Condensates", (Oxford University Press, Oxford, 2004).
13. C. P. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick and R. Prozorov, "Superconductivity", 2nd ed., (Elsevier, The Netherlands, 2007).
14. B. D. Josephson, Phys. Lett. **1**, 251 (1962).
15. P. W. Anderson and J. M. Rowell, Phys. Rev. Lett. **10**, 230 (1963).
16. J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Physik B. **64**, 189 (1986).
17. Y. Kamihara et al., J. Am. Chem. Soc.. **128**, 10012-10013 (2006).
18. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, "Solid State Physics", (Harcourt Inc., New York, 1976).
19. J. M. Ziman, "Principles of the Theory of Solids", 2nd ed., (Cambridge University Press, Cambridge, 1972).
20. A. A. Abrikosov, Sov. Phys. - JETP. **5**, 1174 (1957).

21. T. Matsushita, "Flux pinning in superconductors", (Springer, Berlin, 2 ed., 2014).
22. L. N. Cooper, Phys. Rev. **104**, 1189 (1956).
23. M. R. Schafroth, S. T. Butler and J. M. Blatt, Helv. Phys. Acta. **30**, 93 (1957).
24. N. Bogoliubov, J. Phys. (USSR). **11**, 23 (1947).
25. M. Tinkham, "Introduction to Superconductivity", 2d ed., (McGraw-Hill Inc., New York, 1996).
26. J. B. Ketterson and S. N. Song, "Superconductivity", (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1999).
27. P. Aynajian, "Electron–Phonon Interaction in Conventional and Unconventional Superconductors", (Springer-Verlag, Berlin, 2010).
28. G. M. Eliashberg, J. Exptl.Theoret. Phys. **38**, 696 (1960).
29. J. P. Carbotte, Rev. Mod. Phys. **62**, 1027 (1990).
30. F. Gompf, W. Richter, B. Scheerer and W. Weber, Physica B. **108**, 1337 (1981).
31. E. L. Wolf and R. J. Noer, Solid State Commun. **30**, 391 (1979).
32. A. Junod, J. L. Jorda and J. Muller, J. Low Temp. Phys. **62**, 301 (1986).
33. W. DeSorbo, Phys. Rev. **130**, 2177 (1963).
34. L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy", 2 nd, (Springer, Berlin, 1998).
35. Y. Waseda, E. Matsubara and K. Shinoda, "X-Ray Diffraction Crystallography", (Springer, Berlin, 2011).
36. J. Clarke and A. I. Braginski, "The SQUID Handbook Vol. I", (Wiley, Berlin, 2004).
37. H. Okamoto, J. Phase Equil. **17**, 555 (1996).
38. W. D. Callister JR. and D. G. Rethwisch, "Materials Science and Engineering: An Introduction", 9th ed., (John Wiley & Sons Inc, USA, 2014).
39. DISPONÍVEL EM: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/powdcell/a_v/v_1/powder/e_cell.html.
40. D. A. Papaconstantopoulos, "Handbook of the Band Structure of Elemental Solids From Z = 1 To Z = 112", (Springer, New York, 2015).

41. R. D. Shannon, *Acta Crys.* **A32**, 751 (1976).
42. A. Conceição, C. H. Cohenca and R. F. Jardim, *Physica C.* **333**, 170 (2000).
43. I. L. Shabalin, "Ultra-High Temperature Materials I Carbon", (Springer, New York, 2014).
44. S. Ami and K. Maki, *Prog. Theor. Phys.* **53**, 1 (1975).
45. S. L. Narasimhan, R. Taggart and D. H. Polonis, *J. Nuclear Mater.* **38**, 83 (1971).
46. W. A. Ortiz and F. P. Missell, *Phys. Stat. Sol. (a).* **35**, K135 (1976).
47. V.F. Gantmakher, "Electrons and Disorder in Solids", (Oxford University Press, New York, 2005).
48. R. F. Jardim, L. Ben-Dor, D. Stroud and M. B. Maple, *Phys. Rev. B.* **50**, 10080 (1994).
49. R. G. Sharma, M. M. Krishna and A. V. Narlikar, *J. Phys. C: Solid St. Phys.* **13**, L21 (1980).
50. P. B. Allen, "The electron-phonon coupling constant", (Lectures at the Department of Physics and Astronomy, State University of New York, Stony Brook, NY, March, 2000).
51. N. O. Nnolim and T. A. Tyson, cond-mat/0207590 (unpublished).
52. S. Y. Savrasov and D. Y. Savrasov, *Phys. Rev. B.* **54**, 16487 (1996).
53. V. A. Kuznetsova, "Physical Properties of Unconventional Superconductors", (The University of Tennessee, Knoxville, 2007, thesis).
54. L. F. Mattheiss, *Phys. Rev. B.* **1**, 373 (1970).
55. P. Aynajian, E. H. da Silva Neto, B. B. Zhou, S. Misra, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 061008 (2014).
56. B. Muhlschlegel, D. J. Scalapino and B. Denton, *Phys. Rev. B.* **6**, 1767 (1972).
57. R. Denton, B. Mühlschlegel, and D. J. Scalapino, *Phys. Rev. B.* **7**, 3589 (1973).
58. G. T. Liu, J. L. Luo, Z. Li, Y. Q. Guo, N. L. Wang and D. Jin, *Phys. Rev. B.* **74**, 012504 (2006).
59. B. W. Roberts, *J. of Phys. and Chem. Ref. Data.* **5**, 581 (1976).

60. E. L. Wolf, D. M. Burnell, Z. G. Khim and R. J. Noer, J. Low Temp. Phys. **44**, 89 (1981).
61. P. Townsend and J. Sutton, Phys. Rev. **128**, 591 (1962).
62. E. S. Vlahov, K.A. Gesheva and V.T. Kovachev, Mat. Lett. **6**, 58 (1987).
63. C. Egloff, A. K. Raychaudhuri and L. Rinderer, J. Low Temp. Phys. **52**, 163 (1983).
64. T. P. Orlando, E. J. McNiff Jr., S. Foner and M. R. Beasley, Phys. Rev. B. **19**, 4545 (1979).
65. C. Sulkowski, Phys. Stat. Sol. (a). **58**, K189 (1980).
66. S. Sundar, L. S. Sharath Chandra, M. K. Chattopadhyay, et al., New J. Phys. **17**, 053003 (2015).
67. M. Zehetmayer, Supercond. Sci. Technol. **26**, 043001 (2013).
68. L. Y. L. Shen, Phys. Rev. Letters. **24**, 1104 (1970).
69. J. G. C. Milne, Phys. Rev. **122**, 387 (1961).
70. R. K. Bollinger, B. D. White, J. J. Neumeier, H. R. Z. Sandim, Y. Suzuki, C. A. M. dos Santos, R. Avci, A. Migliori and J. B. Betts, Phys. Rev. Lett. **107**, 075503 (2011).