



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Departamento de Física e Química

Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**“ESTUDO DE FILMES SUPERCONDUTORES
PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS
ELETRÔNICOS”**

Rudi Alexis Vargas Solano

Orientador: Prof. Dr. Cláudio L. Carvalho

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – SP, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Departamento de Física e Química, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Ilha Solteira – SP

Maio de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP - Ilha Solteira.

- V297e Vargas Solano, Rudi Alexis
Estudo de filmes supercondutores para aplicações em dispositivos eletrônicos / Rudi Alexis Vargas Solano. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2007
82 p. : il.
- Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2007
- Orientador: Cláudio Luiz Carvalho
Bibliografia: p. 75-77
1. Supercondutividade de alta temperatura. 2. Filmes finos. 3. Josephson, Junções.
4. Tunelamento (Física).



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de Ilha Solteira

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

**TÍTULO: ESTUDO DE FILMES SUPERCONDUTORES PARA APLICAÇÕES EM
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

AUTOR: RUDI ALEXIS VARGAS SOLANO

ORIENTADOR: PROF. DR. CLÁUDIO LUIZ CARVALHO

DATA DA REALIZAÇÃO: 28 DE MAIO DE 2007

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA
DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

Dr. Cláudio Luiz Carvalho - Orientador
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira

Dr. Hermes Adolfo de Aquino
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira

Dr. Edson Sardella
Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru

Aos meus pais Washington V. Contreras e M^a Zenaida M. S. Reinoso, meus irmãos Raúl, Clotilde, Lilia, meus tios Victor, Ciro e Eugenia, e a minha prima Natalia pelo amor, carinho e incentivo prestados durante o mestrado.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Cláudio L. Carvalho pela atenção, amizade e principalmente pela dedicação como orientador, que não mediu esforços em indicar quais caminhos seguir para que este trabalho pudesse ser concluído.

A todos os professores do Departamento de Física e Química; em especial aos professores Darcy Hiroe Fuji Kanda, Hermes Adolfo de Aquino, Eudes Borges Araújo, José Antônio Malmonge, Luiz Francisco Malmonge, Edinilton Moraes Cavalcanti, João Carlos Silos Moraes, Walter Katsumi Sakamoto, Keizo Yukimitu, Laércio Caetano, Newton Luis Dias Filho, Marcelo Ornaghi Orlandi, que de um modo ou outro contribuíram para a realização deste trabalho, estando sempre dispostos a ajudar.

Às secretárias do Departamento de Física e Química, Nancy de Fátima Villela Torres e Mario Pereira e à servidora Elza Colleti dos Santos pela gentileza e carinho.

Às secretarias da seção de Pós-Graduação, Adelaide Amaral dos Santos Passipieri, Maria de Fátima Sabino e Onilda de Oliveira Akasaki, pela atenção.

Aos Servidores administrativos da biblioteca, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Neide Aparecida Palombo da Silva e Terezinha Alves de Souza, pelo atendimento e atenção.

Aos técnicos de laboratório Gilberto Antônio de Brito, Mário Pinto Carneiro Júnior e Levi Jacinto Vieira Júnior, que não pouparam esforços para ajudar no desenvolvimento deste trabalho.

A meus amigos Bacus, Denise, Carolina, Élio, Fabio, Fabrícia, Geovana, João, Meire, Rafael Costas, Raphael Peruzzi, Roberto, Salmo, Reginaldo, Vabson, e William, com quem passei momentos inesquecíveis durante o mestrado, obrigado por sua amizade.

Aos colegas do Departamento de Física e Química: Aláison, Aline, Anderson Cabelos, Anderson Maurity, Antônio Rafael, Augusto Cícero, César, Cleber, Cristiano, Eliza, Elton, Érick, Eurípedes, Fabiane, Gilberto, Guilherme, Idalci, Joelson, Lea, Leonardo, Livia, Márcio, Michela, Nylcinéa, Rodolfo, Sibeli, Sílvia, Simone e Wilson. Muito obrigado pelo auxílio, carinho e momentos felizes compartilhados na convivência diária.

Aos meus avôs e avós, tios e tias, primos e primas, que sempre me apoiaram, incentivaram e me deram apóio para continuar estudando.

Aos demais familiares e amigos, que mesmo distantes contribuíram para meu sucesso.

E a todos que de maneira direta ou indireta me ajudaram a dar esse passo muito importante na minha vida.

RESUMO

Neste trabalho foram estudados os filmes supercondutores do sistema BPSCCO ($\text{Bi}_{(2-x)}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$), depositados em dois substratos diferentes (lâmina de prata e cristal de aluminato de lantânio). Estas deposições foram feitas pelo método de *Dip coating*, e foram feitas 3-5 deposições para cada substrato em seguida foi submetido a um tratamento térmico. Os resultados da medida elétrica do filme depositado nos substratos confirmaram o estado supercondutor a uma temperatura crítica (T_c) de 80K. Para determinar a temperatura crítica T_c foram efetuadas as medidas de resistência em função da temperatura. A Junção foi montada no Laboratório de Vidros e Cerâmica do Departamento de Física e Química da UNESP. As Junções Josephson usadas neste trabalho foram: Junções SIS (supercondutor – isolante – supercondutor) e SNS (supercondutor – metal normal – supercondutor), sobre as quais se mediu a corrente (I) em função da voltagem (V) obtendo-se as curvas característica da junção. As barreiras usadas nas junções foram de dois tipos: óxido de alumínio e a prata (metal). O alumínio foi depositado utilizando-se uma evaporadora em alto vácuo e posteriormente oxidado em um forno a uma temperatura de 400°C durante uma hora; e a prata, depositada com a técnica de *Sputtering*. O efeito túnel ou tunelamento é característico em Junções Josephson. No entanto, para que esse efeito ocorra é necessário que a espessura do isolante seja da ordem de 10 Å. Portanto, trabalhamos de tal forma que a deposição fosse feita para que obtivessemos isolantes com essa espessura. Os resultados obtidos com as medidas de corrente e voltagem mostraram que a curva característica de tunelamento apresentou a forma prevista pela teoria.

ABSTRACT

In this work, we have studied the superconducting thin films of the system BPSCCO ($\text{Bi}_{(2-x)}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) with critical temperature around 110 K. The films were deposited in two different substrates (thin foil of silver and lanthanum aluminate polished crystal). These depositions have been made by the method called Dip coating, and it has been made 3-5 depositions for each substrate after that they were submitted to a thermal treatment. Electrical measurements of the films have confirmed the superconducting state to a critical temperature (T_c) around 80K. Critical temperature has been determined by measures temperature dependence of the resistance. The Junction was mounted in the Laboratory of Glasses and Ceramics of the Department of Physics and Chemistry of the FEIS-UNESP. The proposal of this work was to study two types of Josephson Junctions: SIS (Superconducting - Isolating - Superconducting) and SNS (Superconducting - Normal metal - Superconducting). Josephson junctions Characteristic Curves were done measuring dc electrical current (I) as a function of the voltage (V). It was used two kinds of barriers: aluminum oxide and silver. Aluminum was deposited using a high vacuum evaporator after this it was oxidized by thermal process using an oven, it was applied a thermal treatment around 400°C during one hour. Silver was deposited using Sputtering technique. The tunnel effect or tunneling is characteristic property of the Josephson Junctions, although, this effect occurs just for barriers with thickness below tenth of nm. In this way, we have tried to get insolated barriers with the same order thickness as described above. Our results have shown that it is possible to observe the characteristic tunneling curve predicted by the theory.

SUMÁRIO

Capítulo I.....	8
1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	10
4. EVOLUÇÃO HISTÓRICA DAS DESCOBERTAS E TEORIAS DA SUPERCONDUTIVIDADE.	10
4.1. Resistência nula	13
4.3 Contribuições dos elétrons à capacidade calorífica.....	15
4.4. Efeito Isotópico.	16
4.5. Interação do Supercondutor com os Campos Magnéticos	17
4.5.1. Efeito Meissner – Ochsenfeld.....	17
4.5.2. Propriedades Magnéticas do supercondutor.	18
5. TEORIAS SOBRE A SUPERCONDUTIVIDADE.....	19
5.1. Teoria de F. London.	19
5.2. Teoria de Ginzburg – Landau.....	20
5.3.1. Atração entre os elétrons	24
5.3.3. Os Pares de Cooper.....	27
6. O GAP ENERGÉTICO.	29
Capítulo II.....	31
JUNÇÕES JOSEPHSON.....	31
1. EFEITO TÚNEL.	31
2. EFEITO JOSEPHSON	32
2.1. Tunelamento entre dois Supercondutores.	32
2.2. Efeito Josephson em um supercondutor	32
2.2.1. Efeito Josephson dc.	33
2.2.2. Efeito Josephson ac.	34
3. Junção SIS: Supercondutor – isolante – Supercondutor	36
3.3. Tipos comuns de Junções:	38
4. Curva característica I-V da junção Josephson.	40
5. Circuito elétrico equivalente à Junção Josephson.....	41
5.2. Equação Fundamental.....	41
Capítulo III.....	43

Preparação e técnicas de caracterização das amostras.....	43
3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1.1 Técnicas de preparação das amostras.	43
3.1.1.1. Preparação da solução precursora	43
3.1.1.3 Preparação e limpeza do substrato.....	47
3.1.1.4 Deposição do Filme no Substrato.....	48
3. 3. Preparação das Amostras para a caracterização.	51
3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	52
3.4.1 A MICROSCOPIA ÓPTICA	53
3.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	53
3.4.3. Medidas Elétricas (ME).....	54
Capítulo IV Resultados e Discussão.....	Erro! Indicador não definido.
4.1. Medidas de Microscopia óptica.....	58
4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	60
4.3. MEDIDAS ELÉTRICAS.	61
4.3.1. ESQUEMA GERAL DA JUNÇÃO CONSTRUIDA	61
4.3.2. Medida da Resistência das Amostras.	62
4.4. Calculo do gap energético Teórico.....	63
4.5. Resultado da Medida Elétrica da Junção SIS e SNS.....	64
4.5.1. Medida elétrica da Junção de Óxido de Alumínio e de prata em substrato de aluminato de lantânio.....	64
4.5.2. Medida elétrica da Junção de Óxido de Alumínio e prata em substrato prata.	67
Capítulo V	73
CONCLUSÕES.....	73
REFERENCIAS.	76
APÊNDICE	79

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

Tem-se abordado o fenômeno da supercondutividade a partir de sua evolução histórica e de suas propriedades fundamentais (resistividade nula, estrutura cristalina, contribuição dos elétrons na capacidade calorífica, o efeito isotópico, a interação de supercondutores com campos magnéticos e as propriedades magnéticas de supercondutores).

Para explicar o fenômeno temos as principais teorias acerca da supercondutividade, tais como, a teoria de F. London, teoria de Ginzburg-Landau, a teoria BCS e a atração entre os elétrons. Essas teorias ajudaram no entendimento do comportamento Físico e Químico do fenômeno da supercondutividade e na descoberta de novos materiais supercondutores.

Os primeiros materiais supercondutores descobertos foram os metais e tinham uma temperatura crítica muito baixa, da ordem de 4 K. Desde 1986, os materiais que vêm sendo descobertos são ligas metálicas ou materiais cerâmicos e possuem uma temperatura crítica mais alta, acima de 77 K. Desta forma, existe o interesse em trabalhar com materiais supercondutores de temperatura crítica mais alta, como o caso do material cerâmico de temperatura crítica de 80 K, entre os quais o sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Dispositivos eletrônicos ou de outros tipos (sensores) podem ser criados utilizando as propriedades destes supercondutores. Uma forma de viabilizar estas possíveis aplicações é através da produção de Junções Josephson, principalmente nos supercondutores óxidos de alta temperatura crítica na forma de filmes finos.

O principal objetivo deste trabalho está relacionado com a possibilidade de produzir experimentalmente as Junções Josephson. Sabemos que dependendo do tipo da polarização AC ou DC, a resposta da Junção Josephson pode ser diferenciada.

Neste trabalho a proposta é desenvolver dois tipos de junção: SIS (supercondutor – isolante – supercondutor) e SNS (supercondutor – metal normal – supercondutor). Essas junções apresentam uma curva característica da corrente em função da voltagem.

Por último, o fenômeno de suma importância nas Junções Josephson é o efeito tunelamento. Este fenômeno é responsável pelo controle da passagem de corrente pela Junção. No entanto, para que esse fenômeno ocorra, é necessário um cuidado muito grande com a espessura do isolante na Junção.

Em nosso laboratório contamos com um aparato experimental que permite a caracterização elétrica destas Junções. O método é conhecido como método das quatro pontas DC que é o que vamos utilizar neste trabalho. Neste trabalho não vamos considerar a aplicação de uma corrente AC.

No entanto, antes da caracterização elétrica da Junção, devemos considerar se o material preparado (filme) possui comportamento supercondutor. Para isto, realizamos a medida da Resistência em função da temperatura. Uma vez que o material apresenta o comportamento supercondutor, passamos à montagem da Junção para sua respectiva caracterização elétrica. Todos esses assuntos serão tratados ao longo deste trabalho.

2. OBJETIVOS

Neste trabalho temos os seguintes objetivos:

1. Preparação e caracterização de filmes finos supercondutores do sistema $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (BPSCCO) nos substratos de prata e do cristal de aluminato de lantânio.
2. Estudar as principais características elétricas e físicas.
3. Desenvolver uma técnica para fazer Junções Josephson dos tipos SIS e SNS.

4. EVOLUÇÃO HISTÓRICA DAS DESCOBERTAS E TEORIAS DA SUPERCONDUTIVIDADE.

Podemos destacar algumas datas em ordem cronológica que nos darão uma idéia da evolução da supercondutividade desde a sua descoberta até os dias atuais.

1911: Descoberto o fenômeno pelo Físico Holandês Heike Kamerlingh Onnes (o que foi possível com a liquefação do hélio em 1908). Pesquisando a resistividade elétrica do mercúrio, percebeu que este material perdia de forma completa e abrupta a sua resistividade ao ser resfriado abaixo de -269°C (4K). Ele denominou de “Supercondutividade” esse estado de resistividade zero.

Em 1929, a temperatura crítica (T_c) recorde estava com o Nióbio em 9.25 K; em 1941 com a liga de Nióbio-Nitrogênio em 16 K; já em 1953 com a liga de Vanádio-Silício em 17.5 K.

1934: O Físico Inglês F. London formula uma teoria sobre as propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores: as equações de London são condições que complementam as equações de Maxwell. O modelo proposto é de dois fluidos (elétrons normais e super-elétrons). A teoria descreve o fenômeno, mas não explica a ocorrência da supercondutividade.

1950: Os Físicos Soviéticos V. L. Ginzburg e L. D. Landau desenvolvem uma teoria fenomenológica para explicar as propriedades termodinâmicas da transição do estado normal para o supercondutor. Embora originalmente fenomenológica, a teoria provou ser exata e muito poderosa. Até hoje, a descrição de óxidos supercondutores de altas temperaturas críticas é possível com o uso deste formalismo.

1957: A teoria microscópica da supercondutividade é formulada por **Barden, Cooper e Schrieffer (teoria BCS)**. É uma teoria elegante que conseguiu explicar, a partir de primeiros princípios, o fenômeno da supercondutividade que ocorre principalmente no materiais que possuem temperatura crítica abaixo de 30K. A teoria BCS explica a origem da supercondutividade, dando fundamento às teorias de London. Ginzburg - Landau. Esta teoria conseguiu explicar os fatos observados na época. Atualmente, os supercondutores a altas temperaturas críticas ainda esperam por uma teoria que explique a natureza de sua origem microscópica.

1962: O Físico Inglês B.D. Josephson prediz, baseado na teoria BCS, que dois materiais supercondutores em contato (junção) devem apresentar propriedades específicas. Tal fenômeno, hoje conhecido como efeito Josephson, foi comprovado posteriormente em laboratório e permitiu mostrar conseqüências da física quântica em escala macroscópica. A tendência atual é pesquisar este fenômeno em novos materiais supercondutores, principalmente os de alta temperatura crítica.

Brian Josephson elaborou uma teoria propondo que dois supercondutores separados por uma película de isolante, formavam uma junção, hoje conhecida em todo o mundo como *junção Josephson*. De acordo com Josephson, nesta junção, os pares de Cooper podem passar por tunelamento de um supercondutor para outro. Esta corrente de tunelamento, que é observada mesmo na ausência de uma tensão aplicada como veremos mais adiante, é dada por: $I = I_{max} \sin(\delta_2 - \delta_1)$. Onde I_{max} é a corrente máxima que depende da espessura do isolante, e δ é a fase da função de onda dos pares de Cooper nos supercondutores.

1973: O Físico Norte-Americano B. Matthias descobre o composto Nb_3Ge , com uma temperatura crítica de 23 K.

1986: Os Físicos alemães Alex Müller e Georg Bednorz, descobriram o composto óxido $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ que se torna supercondutor a 30K. Essa descoberta foi de grande importância que mudou notadamente os rumos da pesquisa em supercondutividade.

1987: Os Físicos Americanos Paul Chu e Maw-Kuen Wu descobrem o sistema óxido composto por Y-Ba-Cu-O.

1993: C.W. Chu. Descobre a supercondutividade do composto Hg-Ba-Ca-Cu-O, com temperatura crítica $T_c = 135\text{K}$.

A descoberta dos supercondutores com alta temperatura crítica (T_c) levou a um esforço considerável na pesquisa da fabricação das Junções Josephson com aplicações potenciais operando a temperaturas próximas, ou acima de 77 K (temperatura de liquefação do Nitrogênio).

A seguir, mencionamos alguns supercondutores de alta temperatura crítica que foram sendo descobertos a partir da descoberta de Chu. Pertence à classe das cerâmicas baseadas em óxidos de cobre (cupretos). Apresentamos alguns destes compostos com sua respectiva temperatura crítica (T_c) em Kelvin. Os números que se encontram em parênteses são as temperaturas críticas de cada material supercondutor: $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$ (138K), $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ (123 K), $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (133 K), $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+}$ (94-98 K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (115K), $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ (110K), $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (101K), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+}$ (93K), $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{1.15}\text{CuO}_4$ (35K), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (125-127 K), $(\text{Tl}_{1.5}\text{Pb}_{0.5})\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ (120 K), $\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$ (112 K), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ (112 K), $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9+}$ (110 K), $\text{TlBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13}$ (107 K), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{14}$ (105 K), $\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{7+}$ (103 K), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (99 K), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$ (70 K), $(\text{Tl,Pb})(\text{CO}_3)\text{Sr}_4\text{Cu}_2\text{O}_7$ (70 K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (110 K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_9$ (110 K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (80 K), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2(\text{Gd,Ce})_2\text{Cu}_2\text{O}_{10}$ (34 K), $\text{Bi}_2\text{La}_2\text{CuO}_6$ (9K), $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$ (110 K), $\text{TmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (101) K²⁴.

1997: Não há aceitação pela comunidade científica de uma única teoria que explique o fenômeno da supercondutividade em altas temperaturas. Mas a busca da supercondutividade a temperaturas maiores ainda continua.

1997 – Atualidade: Além da pesquisa na procura de novos materiais de alta temperatura crítica, os avanços nas aplicações tecnológicas dos supercondutores têm evoluído sensivelmente.

Mencionaremos algumas aplicações do material supercondutor de alta temperatura. Hoje em dia, em muitas situações na área científica ou industrial, é necessária a produção de altos campos magnéticos. Para a obtenção de campos magnéticos, podem-se usar ímãs, mas estes produzem campos da ordem de apenas 2T. Para a obtenção de campos magnéticos mais fortes, usam-se bobinas transportando

correntes. Porém, uma quantidade significativa de energia deve ser fornecida à bobina para suprir a energia perdida sob a forma de calor a uma taxa constante de I^2R Watts. Utilizando supercondutor, obtêm-se $R = 0$, logo não há perdas por aquecimento e como sua fiação se aquece muito pouco, pode tornar-se muito mais compacta e gerar potência bem maior. Uma das aplicações mais conhecida é o trem Maglev (Levitação Magnética), em uso no Japão desde os anos 70. São bobinas supercondutoras que permitem o funcionamento do trem japonês, que flutua a uma altura de 10 cm do solo e é puxado por um "motor" eletromagnético tão silencioso e inofensivo quanto um ímã atraindo um pedaço de metal.

Na Biomedicina, geofísica, física de altas energias, imagens por ressonância magnética, reatores de fusão nuclear e usinas de armazenamento de energia, são algumas aplicações dos campos magnéticos criados pelos supercondutores.¹³

Em relação às Junções Josephson, uma das mais importantes aplicações é no dispositivo denominado dispositivos supercondutor de interferência quântica, SQUID (das iniciais em inglês *Superconducting Quantum Interference Device*). Este é formado por duas junções Josephson conectadas em paralelo, geralmente associada a um transformador de fluxo magnético.¹³

4. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS SUPERCONDUTORES.

Um supercondutor pode ser um metal, uma liga ou um material cerâmico, que conduza eletricidade sem nenhuma resistência a uma determinada temperatura. Muitos elementos metálicos, cerâmicos e ligas entre eles experimentam uma fase de transformação, quando a temperatura é reduzida perto do zero absoluto. Nos diferentes tipos de supercondutores, através dos experimentos realizados, tem-se estabelecido as propriedades seguintes.

4.1. Resistência nula

De um modo geral, um metal na temperatura ambiente tem resistividade elétrica pequena, mas não nula. Quando diminuimos a temperatura, observamos uma queda na resistividade elétrica, pois favorecemos uma diminuição na amplitude das deformações da rede. Mas o que acontece se a temperatura baixar tanto que se aproxime do limite da temperatura absoluta nula? Esta pergunta instigou muito os físicos no início do século

passado. Willian Thomson previu erroneamente que os próprios elétrons “congelariam” na temperatura nula propiciando assim uma resistividade infinita. Para Onnes, a resistividade elétrica deveria cair lentamente chegando a zero na temperatura nula, pois as vibrações dos íons do metal cessariam. Se considerarmos um metal puro e sem imperfeições deveremos ter o comportamento esperado por Onnes. Como não podemos fabricar uma amostra perfeita, teremos sempre uma resistência residual quando nos aproximamos da temperatura absoluta nula. Num supercondutor, contudo, vemos a resistividade indo a zero numa temperatura finita (acima do zero absoluto), chamada temperatura crítica T_c , como mostra a Fig. 1.

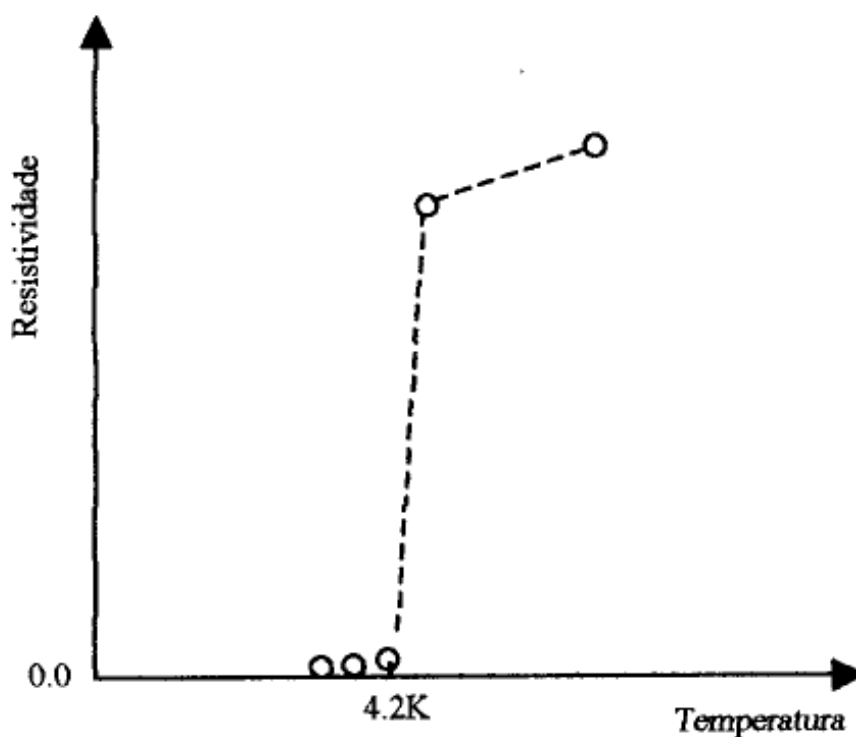


Figura 1: A resistividade do mercúrio cai abruptamente a zero em $T=4,2K^{15}$.

4. 2. Estrutura Cristalina

Pode-se esperar que a supercondutividade tenha relação com alguma mudança na estrutura cristalina. No entanto, o estudo da estrutura cristalina dos supercondutores pelo método dos raios-X mostrou que quando a temperatura do metal encontra-se abaixo de T_c não se produz mudança alguma na simetria da rede e também em seus parâmetros. Ou seja, as propriedades do sólido, dependentes das vibrações da rede cristalina também

permanecem invariáveis. Por exemplo, a contribuição da temperatura de Debye na rede à capacidade calorífica são as mesmas na fase normal e na da supercondutividade. Com isto se permitiu chegar à conclusão de que a supercondutividade não está relacionada com a variação da estrutura cristalina.^{7,8,9} Na Figura 2, mostramos as estruturas cristalinas dos materiais supercondutores de alta temperatura crítica, quando a temperatura diminui abaixo de sua T_c , a estrutura cristalina não sofre nenhuma alteração.

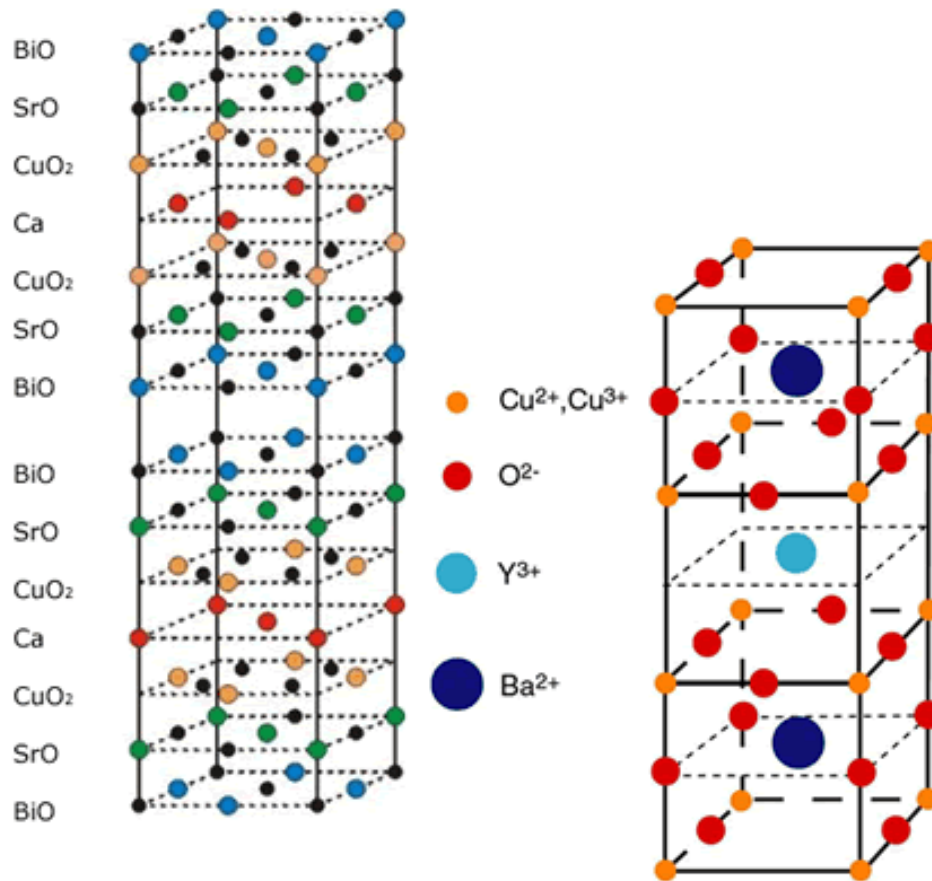


FIGURA 2: Estrutura cristalina de dois materiais supercondutores de alta temperatura crítica²⁵ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ e $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

4.3 Contribuições dos elétrons à capacidade calorífica

Sabe-se que a dependência da capacidade calorífica em função da temperatura de um metal normal (não supercondutor) na região das baixas temperaturas tem a forma:

$$c = A \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 + \gamma T. \quad (1)$$

O primeiro termo representa a capacidade calorífica da rede, onde A é uma constante, T a temperatura do material e θ é a temperatura de Debye; o segundo termo é a capacidade

calorífica do gás eletrônico, onde γ é uma constante que depende da energia de Fermi na temperatura zero [$E_F(0)$], e do número de elétrons por unidade de volume no cristal. O resfriamento de um supercondutor conduz a:

Primeiro, quando $T = T_c$, se produz um salto na capacidade calorífica (ver Figura 3) sem que apareça calor latente, significando que a transição para a supercondutividade é uma transição de fase de segunda ordem.

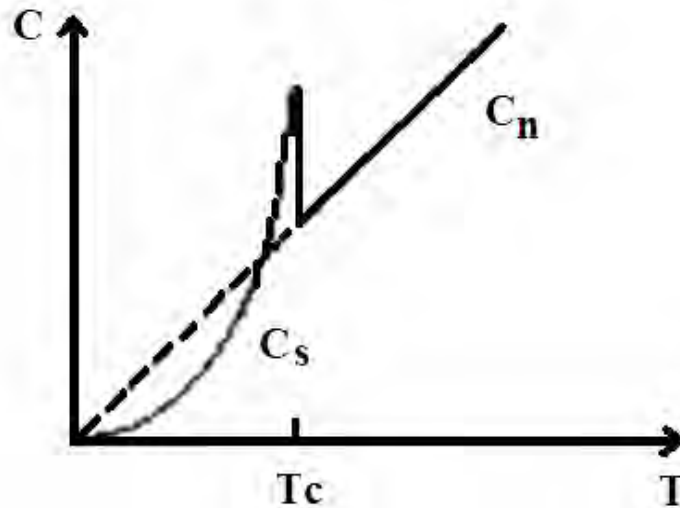


Figura 3: Determinação do calor específico em função do inverso da temperatura absoluta⁸.

Segundo, quando $T < T_c$ a dependência da capacidade calorífica com a temperatura se determina por uma expressão da forma:

$$c = A \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 + ae^{-b/(k_B T)}, \quad (2)$$

onde no segundo termo a e b são parâmetros característicos de cada material. A contribuição da rede à capacidade calorífica segue sendo a mesma que para o metal normal, mas a contribuição da capacidade calorífica do gás eletrônico varia exponencialmente. Daqui se segue que a supercondutividade está relacionada com algumas variações radicais do comportamento dos elétrons de condução.^{8,9}

4.4. Efeito Isotópico.

Pesquisadores estabeleceram que as amostras de semicondutores, feitas de diferentes isótopos, de um mesmo elemento, possuem temperaturas críticas distintas. Na maioria dos casos T_c é inversamente proporcional à raiz quadrada da massa A do isótopo tal como observamos na figura 4. O efeito isotópico mostra que a rede cristalina, apesar

de não variar durante a transição para o estado supercondutor, desempenha um papel importante na variação das propriedades do gás eletrônico. A dependência de T_c com relação à massa do isótopo mostra que para o fenômeno da supercondutividade tem muita importância na interação dos elétrons com as vibrações da rede.^{7,8,9}

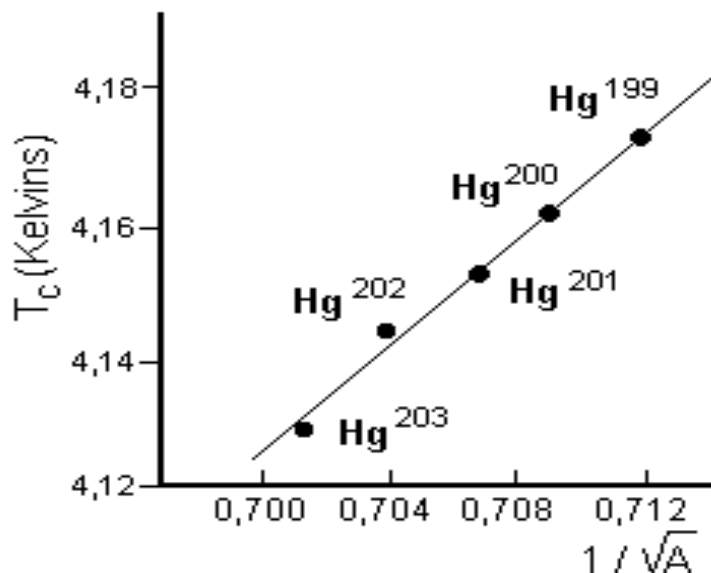


Figura 4: Determinação da massa isotópica: T_c em função do inverso da raiz quadrada da massa atômica¹².

4.5. Interação do Supercondutor com os Campos Magnéticos

4.5.1. Efeito Meissner – Ochsenfeld

Estudando o comportamento dos supercondutores em um campo magnético, W Meissner e R. Ochsenfeld mostraram que, se a amostra de um supercondutor se resfria em um campo magnético até uma temperatura inferior a T_c , o campo magnético é expulso da amostra (Fig.5). Em outras palavras, a indução magnética B no supercondutor é igual a zero, ou seja, o supercondutor é um *diamagnético perfeito*.^{2,7,8,9}. Este efeito tem que ser entendido no sentido de que não é simplesmente pelo desaparecimento da resistência, mas é como uma consequência de que o fluxo magnético na amostra não pode variar quando esta passa para o estado supercondutor.

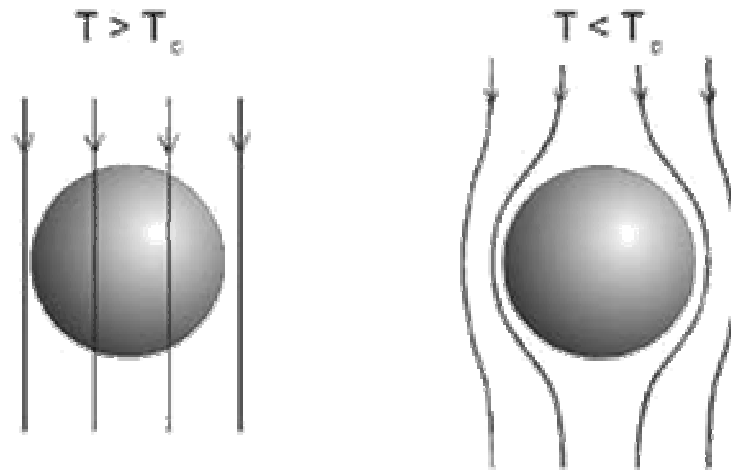


Figura 5: Comportamento magnético de um supercondutor¹.

4.5.2. Propriedades Magnéticas do supercondutor.

Nem todos os supercondutores se comportam igual no campo magnético. Por suas propriedades magnéticas os supercondutores se dividem em: do tipo I e tipo II. O efeito Meissner - Ochsenfeld se observa nos supercondutores do tipo I, aos quais pertencem todos os supercondutores elementares exceto o nióbio (Fig. 6a). Os supercondutores do tipo II (nióbio, ligas e óxidos cerâmicos) não manifestam tais efeitos. O campo magnético penetra neles, mas de uma forma muito particular (Fig. 6b).

A supercondutividade pode ser destruída por um campo magnético de intensidade superior à de certo campo crítico H_c . A magnitude de H_c depende da temperatura^{2,7,8,9}.

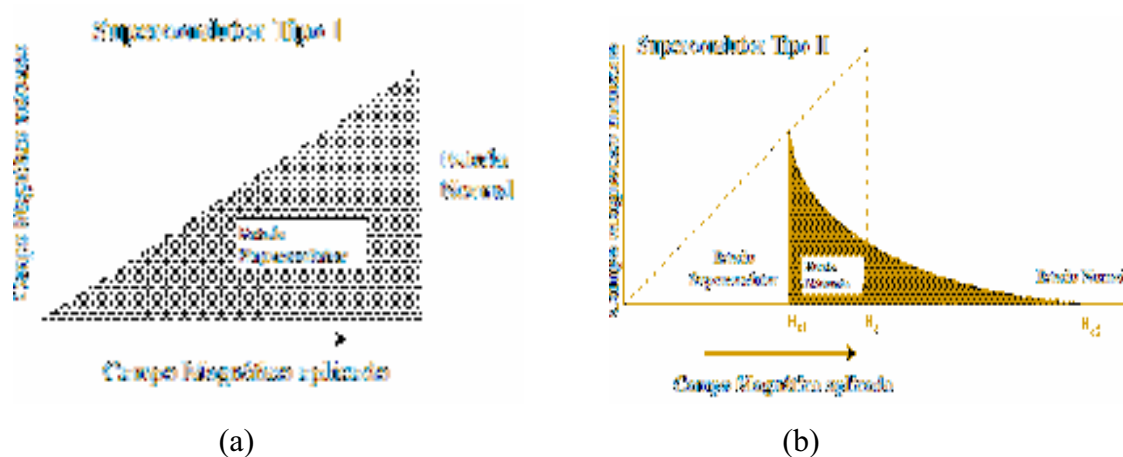


Figura 6: Magnitude do campo magnético aplicado em função do campo magnético induzido no material supercondutor de tipo I (a) e do tipo II (b).^{1,9}

5. TEORIAS SOBRE A SUPERCONDUTIVIDADE.

O estudo das propriedades físicas: resistência nula, estrutura cristalina, capacidade calorífica, propriedades magnéticas etc, serviram como base para um melhor entendimento do fenômeno. Após a descoberta do fenômeno por Onnes foram propostas teorias e estudos referentes à supercondutividade, por isso, neste trabalho faremos uma breve revisão das mais importantes: BCS, Ginzburg – Landau,

5.1. Teoria de F. London, proposta em 1935.

Foi a primeira teoria que descreveu com suficiente sucesso as propriedades dos supercondutores. Esta teoria é baseada no modelo supercondutor de dois fluidos. Considera-se que a $T < T_c$ no supercondutor têm elétrons “supercondutores”, cuja concentração é $n_s(T)$, e elétrons “normais”, a concentração dos quais é $n - n_s$ (sendo n a concentração total de elétrons de condução). A densidade dos elétrons supercondutores n_s diminui ao aumentar a temperatura e se anula quando $T = T_c$. Quando $T \rightarrow 0$ K, a corrente de elétrons supercondutores flui sem resistência da amostra. A variável λ_L mede a profundidade de penetração do campo no supercondutor, e é conhecida como *Profundidade de Penetração de London*,

$$\frac{1}{\lambda_L^2} = \frac{4\pi e^2 n_s}{m^* c^2}, \quad (3)$$

onde n é a concentração, m^* é a massa efetiva do elétron, c é a velocidade da luz e e é a carga do elétron.

Desenvolvendo esta idéia, London foi capaz de descrever a eletrodinâmica dos supercondutores a partir das Leis de Maxwell e com uma solução complementar que da conta de explicar o efeito Meissner. Assim, partiu do princípio de que teria de modificar as equações usuais da eletrodinâmica a fim de descrever o efeito Meissner (é claro que as equações de Maxwell sempre permanecem válidas).¹⁵

Como complementos das equações de Maxwell obtiveram as equações para o campo eletromagnético neste supercondutor, das quais se inferiam suas propriedades fundamentais: a ausência da resistência á corrente contínua e a do diamagnético perfeito. Como a teoria dos London era fenomenológica, não podia dar resposta á pergunta principal: o que são os elétrons “supercondutores”? Tinha, além disso, uma série de incógnitas que foram eliminadas por V. L. Ginzburg e L. D. Landau.¹⁵ Na Figura 7

observamos como acontece a penetração de London, as linhas de campo magnético B penetram no material supercondutor na profundidade de λ_L variando exponencialmente até anular-se.

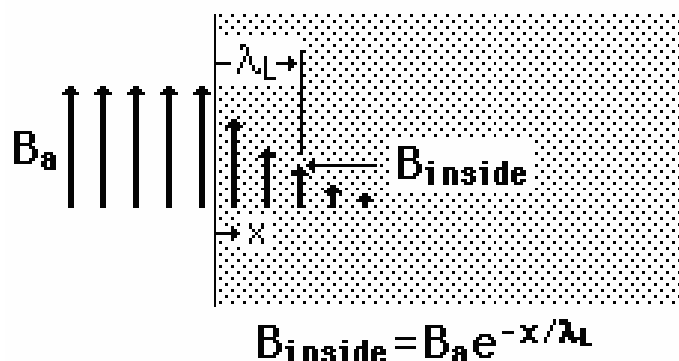


Figura 7. Como as linhas de campo B_a penetram no interior do Supercondutor em função de x (distância), λ_L é o comprimento de penetração²⁰.

5.2. Teoria de Ginzburg – Landau

Para descrever as propriedades dos supercondutores, se recorre à Mecânica Quântica. Nesta teoria, todo o conjunto dos elétrons se descreve por meio da função de onda ψ (r) em relação a uma coordenada espacial. Em geral, a função de onda de n elétrons em um sólido é uma função de n coordenadas ψ (r_1, r_2, \dots, r_n). Com a introdução da função $\psi(r)$ para os elétrons supercondutores se estabelece o seu comportamento coerente. Se todos os elétrons que participam na supercondução têm densidade n_s e tem um comportamento exatamente igual, ou semelhante, para descrever esta situação, basta apenas escrever uma função de onda de um elétron para definir o comportamento dos n_s elétrons, quer dizer, uma função de uma variável.

A primeira suposição da teoria de Ginzburg-Landau refere-se à idéia intuitiva de que um supercondutor contém uma densidade de superelétrons n_s e uma densidade de elétrons normais $n - n_s$, onde n é a densidade total de elétrons no metal. O comportamento dos superelétrons pode ser descrito por uma *função de onda efetiva* ψ que tem a seguinte interpretação física: $|\psi|^2 = n_s$. Além disso, $\psi \neq 0$ no estado supercondutor, mas é zero no estado normal. Assim, ψ é o *parâmetro de ordem* da transição, existindo abaixo da temperatura crítica T_c e indo a zero acima de T_c . Ou seja,

$$\begin{cases} \psi = 0 & \text{se } T > T_c \\ \psi \neq 0 & \text{se } T < T_c. \end{cases}$$

É, então, assumido que a descrição termodinâmica do sistema pode ser feita expandindo a energia livre do estado supercondutor em potências de ψ e que próximo a T_c é

suficiente reter somente os primeiros termos desta expansão (esta abordagem está inspirada na teoria geral de Landau de transição de fase de 2ª ordem). Esta expansão em campo nulo assume a seguinte forma:

$$(4) \quad f_s(|\psi|, T) = f_n(T) + \alpha(T)|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{4m} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - \vec{A} \right) \psi \right|^2$$

↓

Energia Livre
do estado supercondutor

↘

Energia livre do estado normal

Onde $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$, β é uma constante positiva independente de T , e $\gamma = \frac{\hbar^2}{4m}$.

O problema central da abordagem de Ginzburg – Landau é encontrar funções $\psi(x, y, z)$ e $\vec{A}(x, y, z)$ (\vec{A} é o vetor potencial) “O vetor potencial pode ser em geral expresso como produto do potencial escalar e da velocidade da carga que o cria, constituindo se como se fosse uma espécie de vento do potencial”¹², que fazem com que a energia livre total seja mínima (princípio físico de minimização de energia).

De acordo com esta teoria são definidos vários parâmetros físicos para descrever o comportamento supercondutor. Conseqüências das equações de Ginzburg – Landau:

1) Comprimento de Coerência (ξ).

Para o caso de uma onda eletromagnética o comprimento de coerência é a distância de propagação desde um ponto coerente até outro ponto onde a onda eletromagnética mantém um ângulo específico de coerência. Isto quer dizer que quando existe interferência, esta deve estar fortemente dentro de um comprimento de coerência da fonte, mas não fora desta. Este conceito é também usado em engenharia de telecomunicação. Em sistemas de transmissão de longa distância, o comprimento de coerência pode ser reduzido por fatores de propagação como a dispersão, difusão e difração.

Agora vamos descrever o comprimento de coerência na supercondutividade. No desenvolvimento da teoria de Ginzburg – Landau, é prevista a existência de uma outra grandeza fundamental relacionada á supercondutividade (juntamente com λ_L e H_c).

Chega-se a uma equação que é considerada unidimensionalmente, no qual leva à definição de comprimento de coerência:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m|\alpha|} \quad (5)$$

O comprimento de coerência ξ representa o comprimento ao longo do qual o parâmetro de ordem ψ varia na posição x, y, z (mede a escala de variação espacial de ψ); ξ também tende ao infinito quando $T \rightarrow T_c$.

2) Comprimento de penetração (λ_L)

A expressão de comprimento de penetração dentro da descrição de Ginzburg -Landau é obtida a partir da minimização da energia livre com relação ao potencial vetor e assumido que o parâmetro de ordem ψ não varia com a posição, ou seja, $\nabla\psi = 0$. A expressão obtida é a seguinte:

$$\lambda_L = \left(\frac{m^x}{|\psi|^2 \mu_0 e^{*2}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Observa-se que o comprimento de penetração formulado por London (equação 3) é igual à expressão de Ginzburg-Landau (equação 6), com a diferença que Ginzburg-Landau encontrou o parâmetro a partir da densidade de probabilidade $|\psi|^2 = n_s$; e London encontrou o parâmetro a partir da teoria eletromagnética.

Na Figura 8 podemos observar como é a penetração do campo magnético no supercondutor de forma semelhante às teorias dos London.

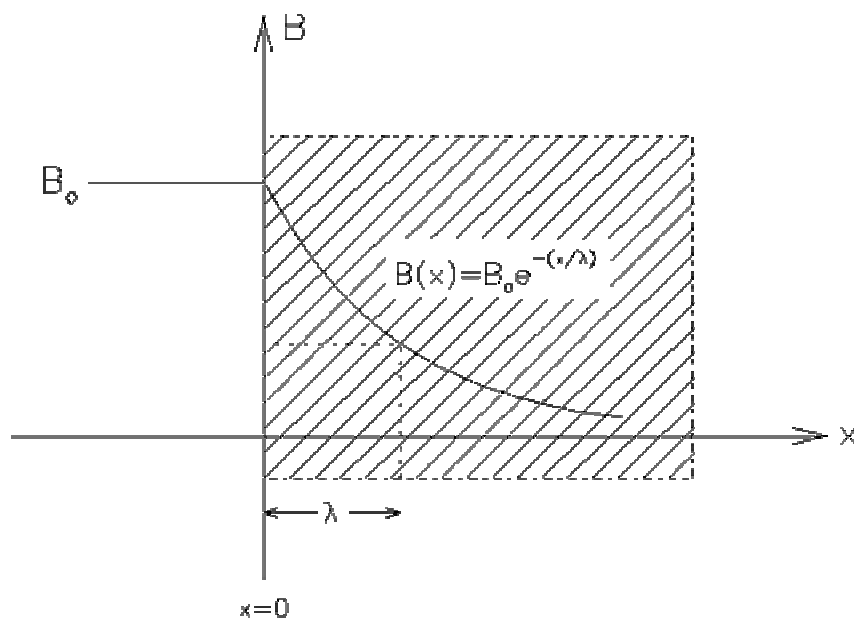


Figura 8: O campo magnético B_0 aplicado á superfície do supercondutor decai a B_0/e a uma distância $x = \lambda$ no interior do supercondutor (região sombreada).¹⁵

3) Campo magnético crítico (H_c).

A teoria prevê a existência de um campo crítico H_c que pode ser aplicado em função da temperatura, no qual acima do H_c o material passa do estado supercondutor para o estado normal. Este é um campo magnético capaz de destruir a supercondutividade.

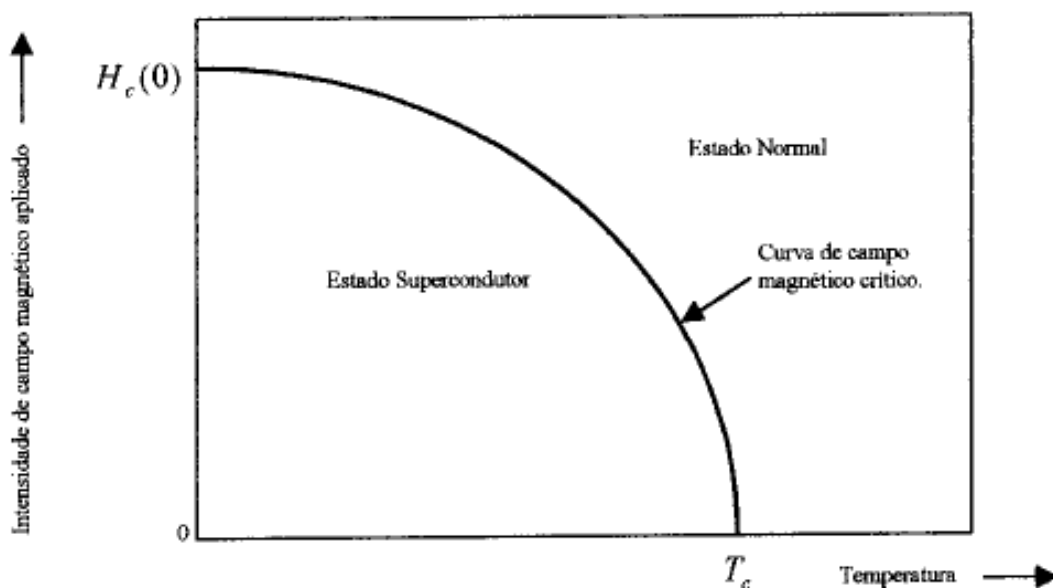


Figura 9: Aplicação do campo magnético em um material supercondutor.¹⁵

5.3. A Teoria BCS.

Somente em 1957, J. Bardeen, L. Cooper e J. Schrieffer, publicaram a teoria (teoria BCS) explicava o mecanismo microscópico da supercondutividade. Apresentaremos apenas as principais idéias físicas que servem de base para entendermos o fenômeno supercondutor.

Para começar a entender a Teoria BCS primeiramente explicaremos a interação entre os elétrons.

5.3.1. Atração entre os elétrons

Como já vimos anteriormente, as propriedades dos supercondutores estão relacionadas com certa variação do comportamento dos elétrons de condução. Ao mesmo tempo pelo que foi explicado através do efeito isotópico, a rede cristalina participa ativamente na criação do estado supercondutor.

A análise teórica mostrou que esta interação é a atração entre os elétrons, que se realiza por mediação das vibrações da rede. Como em um material condutor, temos grande quantidade de elétrons livres. Nos nodos da rede cristalina do metal se encontram os átomos, carregados positivamente. Quando um elétron, nesta rede, tende a atrair os íons positivos, na região que o rodeia se produz um agrupamento de cargas positivas. Isto significa que sob a ação da carga negativa do elétron, a rede *se polariza*. Outro elétron que está perto será atraído até a região polarizada que criou o primeiro elétron. De fato que entre os elétrons existe também a repulsão coulombiana. Como este processo é dinâmico, a atração resulta ser maior que a repulsão e a interação resultante será a de atração⁸.

No metal os elétrons possuem velocidades maiores, a polarização da rede é mais lenta. A polarização que se produz na rede ao se movimentar o elétron, depende da rapidez com que a rede pode responder à ação polarizadora do elétron. Para calcular a força de atração, a interação dos elétrons por intermédio da rede, o mais fácil é representá-la como o resultado da emissão de um fônon por um elétron e sua absorção por outro.

Podemos representar, esquematicamente, a interação de um elétron com outro elétron criando os fônons (Figura 10).

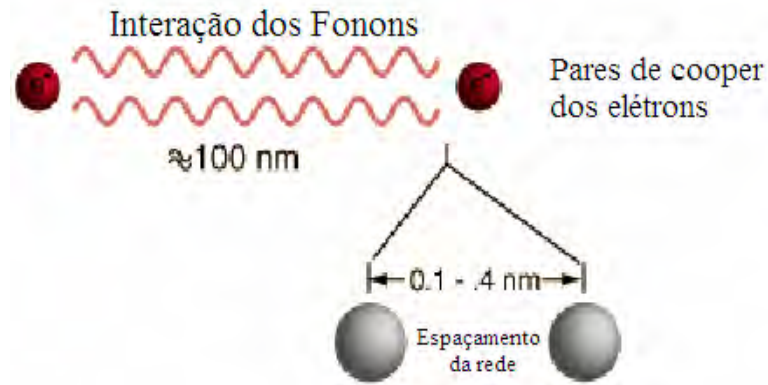


Figura 10: Interação de dois elétrons para a formação dos pares de Cooper⁷.

Nesta representação, consideremos um metal a $T = 0$ K. Entendemos que a interação dos elétrons ocorre por meio dos fônons da seguinte forma: vamos supor que no cristal um elétron possui um momento linear P_1 (chamado também de *quase impulso*) P_1' (com vetor de onda k_1), se move pelo cristal. Em um instante qualquer este elétron excita as vibrações na rede (quer dizer, a rede emite um fônon de momento linear q ou chamado impulso q) e ao mesmo tempo o elétron passa a outro estado cujo momento linear é P_1' (com vetor de onda k_1'). No processo de emissão do fônon se conserva o momento linear:

$$P_1 = P_1' + q \quad (7)$$

Após ser criado o fônon, este é absorvido quase instantaneamente por outro elétron, que antes da interação tinha o *quase impulso* P_2 . Como resultado da absorção, o segundo elétron passa ao estado P_2' . Onde:

$$P_2 + q = P_2' \quad (8)$$

Como resultado da troca do fônon representado esquematicamente na figura 11, os elétrons passaram dos estados P_1 e P_2 (k_1 e k_2) aos estados P_1' e P_2' (k_1' e k_2'). Portanto, produziu-se uma dispersão dos elétrons entre si. Neste caso:

$$P_1 + P_2 = P_1' + P_2' \quad \text{ou} \quad k_1 + k_2 = k_1' + k_2' \quad (9)$$

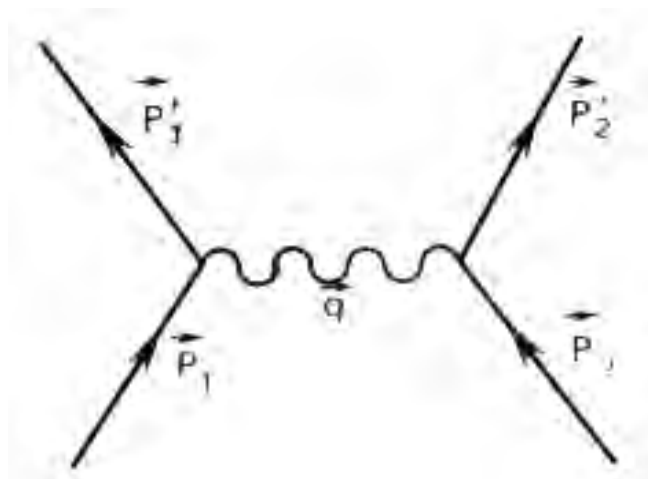


Figura 11: Interação dos elétrons por meio de um fônon, onde os P 's representam o momento linear do elétron⁸.

O fônon trocado pelos elétrons se chama fônon virtual. Este conceito vem de que um fônon real se encontra ligado com a polarização da rede e se propaga independente dos elétrons; mas o fônon virtual pode existir unicamente durante a transição de um elétron para outro. Em oposto aos fônons reais, os virtuais não se podem propagar na rede independentemente dos elétrons.

Desta forma o efeito Isotópico indica que os fônons participam na aparição da supercondutividade. Quanto mais intensa a interação elétron fônon no metal normal, tanto menor será sua condutibilidade⁸. Por exemplo, em um metal pesado a condução é menor devido á interação elétron-fônon quando se encontra no estado normal. Mas se este possui propriedade supercondutora, pode apresentar uma temperatura crítica maior devido à forte interação fônon, tal é o caso do chumbo. Outros metais de mais alta condutividade possuem a interação elétron-fônon mais fraca. Devido a isto não passa para o estado supercondutor⁸.

5.3.2. Esfera de Fermi:

Agora vamos explicar se todos os elétrons no estado supercondutor têm atração entre si e, para explicar isto, voltamos à análise anterior. Durante o processo de emissão do fônon, o primeiro elétron passa do estado k_1 ao estado k'_1 . Fica claro que o elétron no estado k'_1 deverá estar livre. Para um metal condutor, em virtude do princípio de Exclusão de Pauli, este estado é possível somente nas proximidades da superfície de Fermi, que é uma esfera de raio k_F no espaço k . Nos metais normais a $T = 0$ K a energia menor são os estados que estão no espaço k , todos os elétrons ocupam estados dentro da

esfera de Fermi. Todos os estados fora de aquela esfera se encontram livres. Neste caso, os elétrons não interagem entre si, quer dizer, a energia potencial é nula.

Isto significa que os elétrons supercondutores, mediante os fônons, só podem participar na interação com aqueles que se encontram numa casca esférica $2\Delta k$ bastante estreita, perto da superfície do Fermi (ver Figura 12).

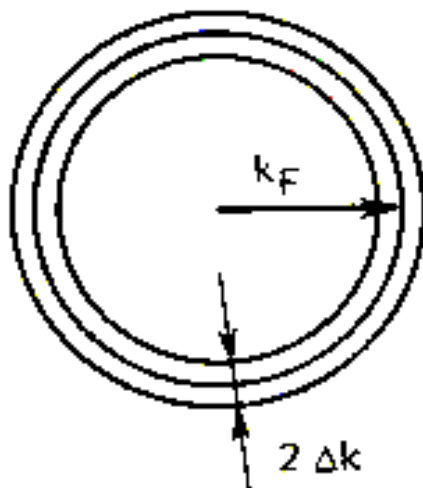


Figura 12: Por meio dos fônons só interagem os elétrons que se encontram numa casca de espessura $2\Delta k$ junto à superfície de Fermi⁸.

Os demais elétrons fora desta camada não interagem. Para os elétrons cujas energias se encontram fora deste intervalo, a rede se movimenta lentamente e não tem tempo de responder à ação polarizante do elétron em movimento⁸.

A espessura desta casca $2\Delta k$ é determinada pela energia de Debye, $\hbar\omega_D$.

$$\frac{\Delta k}{k_F} \approx \frac{\hbar\omega_D}{E_F} \quad (10)$$

onde $E_F = \hbar^2 k_F^2 (2m)$.

5.3.3. Os Pares de Cooper

A troca do fônon virtual pelos elétrons, como já vimos, ocasiona a atração entre eles. Assim se dá a probabilidade de que se formem os pares de elétrons ligados. A energia de atração destes elétrons trás uma contribuição negativa à energia total do sistema, quer dizer, faz com que esta diminua. Esta situação se cria quando temos a possibilidade de que os elétrons se dispersem dos estados (k_1, k_2) aos estados (k'_1, k'_2) .

Esta dispersão só é possível se os estados (k_1, k_2) encontram-se ocupados no início e os (k'_1, k'_2) encontram-se desocupados. Por isso, quando $T = 0$ K, a energia mínima não é mais aquela que corresponde a uma esfera de Fermi totalmente ocupada, mas será uma energia de Fermi opaca entendida no sentido de que no espaço k existe uma série de estados situados sobre a superfície de Fermi que estão ocupados e alguns estados abaixo de aquela superfície encontram-se vazios.

A redução máxima da energia que se alcança é quando os pares de elétron ligados possuem quantidade de momento linear (impulso) iguais, de sinal oposto, e também com spins antiparalelos, quer dizer, quando se formam os pares $\{+k \uparrow -k \downarrow\}$, chamados Pares de Cooper (Fig. 13).

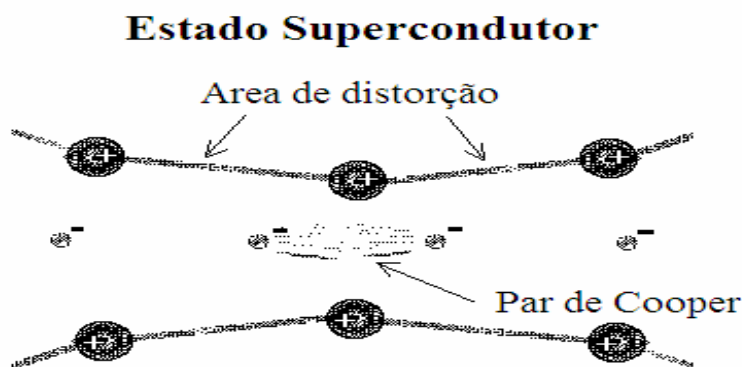


Figura 13: Os elétrons chamados pares de Cooper²¹.

De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, os elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico. Isto acontece com os elétrons normais. Mas, no estado supercondutor, quando são formados os Pares de Cooper como explicado acima, estes podem ser considerados como se fossem novas partículas.

Este comportamento obedece a estatística de Bose-Einstein^{1,8}. Esta estatística possui uma propriedade extraordinária: *quando se tem um grande número destas partículas por maior que seja, estas podem ocupar um mesmo estado, com a particularidade que quanto mais partículas (elétrons que formam os pares de Cooper) estejam nesse estado, mais difícil lhe será sair desse estado*. As partículas que estejam nessa situação formam o chamado condensado de partículas. Este nome é devido a que se uma delas quer sair ou dispersarem-se num defeito da rede cristalina, as outras as impedem.

Sabe-se que todas as partículas que se encontram no estado condensado têm características físicas iguais. O comportamento das partículas pode ser descrito por uma

função de onda de uma variável espacial tal como já foi previsto pela teoria de Ginzburg-Landau.

Então, em geral, o estado supercondutor pode ser denotado como superfluidez dos pares de Cooper com uma carga elétrica de $2e$. Sabe-se que a interação dos elétrons que forma os pares de Cooper são totalmente fracas. A dimensão daqueles pares que é chamado de comprimento de coerência ξ , e este é da ordem de 10^2 nm; este valor de ξ (T) depende da temperatura, por isso, dentro da região que é ocupada por um par de elétrons (quaisquer) podem se encontrar milhões de pares. Esta análise mencionada anteriormente faz com que os pares de Cooper não possam apresentar-se em forma de partículas independentes. É por isso que a formação dos pares de Cooper é um efeito coletivo.

6. O GAP ENERGÉTICO.

Todos os pares de Cooper formados a $T = 0$ K estão condensados em um nível que caracteriza o estado fundamental do supercondutor. Ao se formar os pares de Cooper, a energia do sistema diminui, por causa da energia de ligação dos elétrons no par⁸, que é designado pelo valor de $2\Delta_0$. Um elétron não emparelhado representa a excitação elementar no supercondutor, que não pode estar neste nível e tem que ocupar o primeiro nível livre do espectro das excitações elementares. Quando os pares se quebram, ambos elétrons tem que se elevar ao nível das excitações elementares e por isso devem gastar uma energia maior que $2\Delta_0$. Em outras palavras, o espectro das excitações elementares (elétrons normais) está separado do nível energético correspondente ao estado fundamental do supercondutor por um Gap energético igual a $2\Delta_0$. Os cálculos, segundo a teoria BCS, mostram que para a largura do Gap energético a $T = 0$ K,

$$2\Delta_0 = 3,52 k_B T_c. \quad (11)$$

A largura do Gap energético diminui ao aumentar a temperatura. Efetivamente, para quebrar um par de Cooper e criar duas excitações elementares tem que se gastar uma energia igual a 2Δ (a notação Δ_0 se refere ao caso $T = 0$ K). Se a temperatura do supercondutor é diferente de zero ($T \neq 0$) e $k_B T \sim 2\Delta$, muitos pares de Cooper se quebrarão sob a influência da ação térmica. Nestas condições, no espaço k terão muitos estados ocupados por elétrons isolados (ou excitações elementares). Esses estados

ocupados não participam na criação de pares e, por conseguinte, não ocasionam diminuição da energia do sistema.

A Teoria BCS prevê que nas proximidades da temperatura crítica, o gap energético diminui ao aumentar T segundo a lei:

$$\Delta T = 1,74\Delta_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Capítulo II

JUNÇÕES JOSEPHSON

1. EFEITO TÚNEL.

Tunelamento é um processo pelo o qual os elétrons podem deslocar-se de um supercondutor até outro supercondutor separado por uma barreira de potencial isolada fina. Este é um fenômeno mecânico quântico. Classicamente, uma barreira é impossível de se atravessar se a energia disponível é insuficiente. Uma esfera não rolará ao outro lado de uma montanha a menos que tenha energia cinética suficiente, caso contrário rolará para trás. A Mecânica Quântica permite que se a montanha for suficientemente fina, a esfera pode ir para o outro lado como se tivesse um túnel através da montanha. Ou seja, o que fundamenta a discussão de muitos dos fenômenos de tunelamento, que são importantes em aplicações eletrônicas de supercondutores, é que dentro do mundo quântico, um elétron pode atravessar uma barreira de potencial¹⁰. Na figura 14, tem-se uma representação do efeito túnel em supercondutores separados por uma camada de óxido.

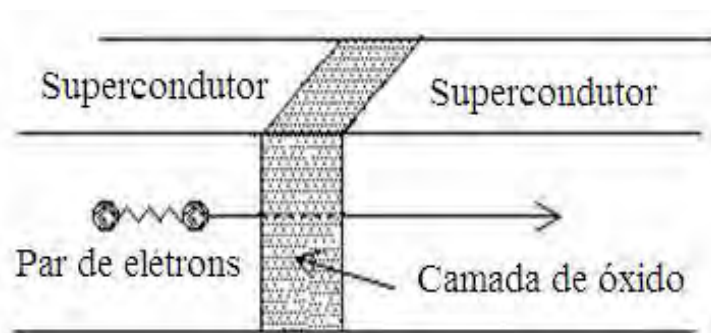


Figura 14. Efeito túnel para uma única partícula com uma espessura de $1\mu\text{m}$ de camada de óxido²⁵.

2. EFEITO JOSEPHSON

2.1. Tunelamento entre dois Supercondutores.

Consideremos dois supercondutores separados por uma camada isolante de espessura muito fina (barreira), por exemplo, dois supercondutores, separados por um filme fino de Óxido (Figura 15). Se a camada do isolante for suficientemente grossa ($> 20 \text{ \AA}$) a condução de elétrons não ocorre através da barreira. Porém, se esta for suficientemente fina (~ 10 a 20 \AA)¹ existe uma probabilidade significativa de que um elétron atravesse a barreira. Este é o efeito quântico chamado tunelamento.

Obviamente, para temperaturas finitas a excitação térmica dos elétrons permite a passagem de uma corrente muito pequena através da barreira ainda a baixas voltagens.

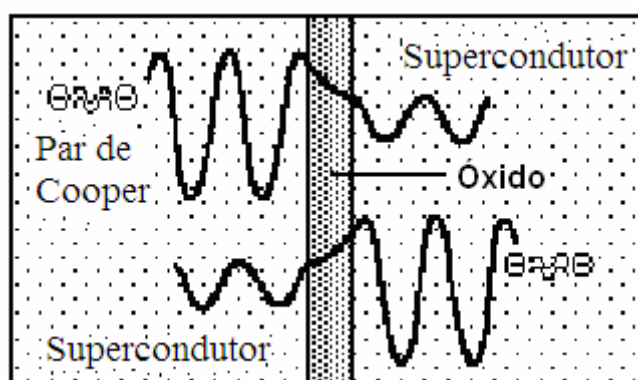


Figura 15: Representação gráfica de um efeito Josephson²⁵.

2.2. Efeito Josephson em um supercondutor

Existem dois tipos de efeitos Josephson: o DC e o AC.

2. 2.1. Efeito Josephson DC

Josephson mostrou que a supercorrente a qual flui entre dois supercondutores separados por uma barreira está relacionada com a diferença de fase dos parâmetros de ordem nos dois supercondutores. A relação de Josephson é:

$$I = I_o \text{sen} \gamma, \quad (13)$$

onde $\gamma = \varphi_2 - \varphi_1$ é a diferença de fase. φ_i denota a fase do parâmetro de ordem correspondente a $\psi_i = |\psi_i|e^{i\varphi_i}$ no supercondutor i ; com $i = 1$ ou 2 . Isto quer dizer que se uma corrente I flui através da junção, a fase dos respectivos parâmetros de ordem se ajusta de tal forma a satisfazer a equação Josephson (Eq. 13) (ver Apêndice). Quando não há tensão aplicada, uma corrente DC flui através da Junção como mostra a Figura 16, com valores de I_0 e $-I_0$ de acordo com o valor da diferença de fase $\theta_2 - \theta_1$. Este é o efeito Josephson DC.

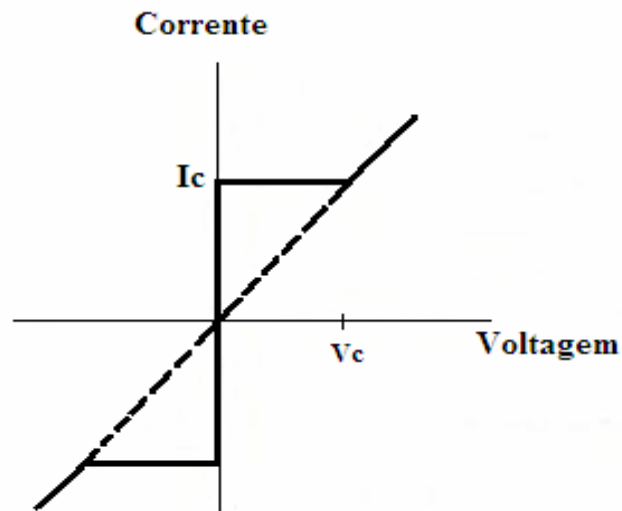


Figura 16: Curva característica de corrente (I), em função da tensão (V), de uma junção Josephson. Uma corrente contínua flui sob tensão aplicada até atingir o valor crítico I_c ; este é o efeito Josephson dc¹.

I_0 é a Corrente máxima a qual podem fluir os elétrons através da Junção, e esta varia em função da temperatura. Esta temperatura pode ser escrita em função do gap energético, $\Delta(T)$ como:

$$I_o = \frac{\pi \Delta(T)}{2eR_n} \tanh \frac{2\Delta(T)}{2k_B T}, \quad (14)$$

ou quando $T = 0$

$$I_o = \frac{\pi \Delta(0)}{2eR_n}. \quad (15)$$

2.2.2. Efeito Josephson AC

Se os dois elementos supercondutores de uma junção estão a uma diferença de potencial elétrico, a transferência de um par de elétrons de um lado para o outro, envolve uma mudança de energia de $2eV$. Se verdadeiramente a superfluidez é um processo de dissipação livre, esta energia deve aparecer em outra parte como uma unidade (de modo que o processo pudesse ser, em princípio, microscopicamente reversível). O aparecimento da corrente AC Josephson aparece como consequência da troca de energia entre os dois supercondutores separados pela barreira.

Já mencionamos que quando uma voltagem dc é aplicada através da barreira, a supercorrente dos pares de Cooper entre os dois supercondutores oscila com uma frequência característica, onde se tem a seguinte equação:

$$\gamma = \varphi_2 - \varphi_1 - \frac{2\pi}{\Phi_0} \int A_z dz. \quad (16)$$

Derivando-se esta expressão com relação ao tempo, temos:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int \frac{\partial A_z}{\partial t} dz. \quad (17)$$

Assim, da equação de Maxwell $E = -\frac{\partial A_z}{\partial t}$, temos:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{2\pi}{\Phi_0} \int E_z dz = \frac{2\pi}{\Phi_0} V, \quad (18)$$

pois $\Phi = \frac{hc}{2l}$.

ou ainda:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} V, \quad (19)$$

Para uma voltagem $V = V_0$, constante, o aparecimento da corrente Josephson AC é devido ao fato que a diferença de fase γ é uma função linear do tempo e a corrente Josephson é:

$$J = J_0 \text{sen } \omega_0 t \quad , \quad (20)$$

com

$$\omega_0 = \frac{2e}{\hbar} V_0 \quad . \quad (21)$$

A frequência ω_0 está diretamente relacionada à voltagem via as constantes e e \hbar . Para $1 \mu\text{V}$ a frequência é 484 MHz e o comprimento de onda correspondente é $620 \mu\text{m}^1$. Este é para um caso específico de um material supercondutor. Na Figura 16, observamos um gráfico no qual ao aplicar uma corrente DC até atingir o valor de $2\Delta/e$, aparecem os *steps* de Shapiro. Esses *steps* representam a densidade de corrente do campo da microonda que aparece em forma de escada.

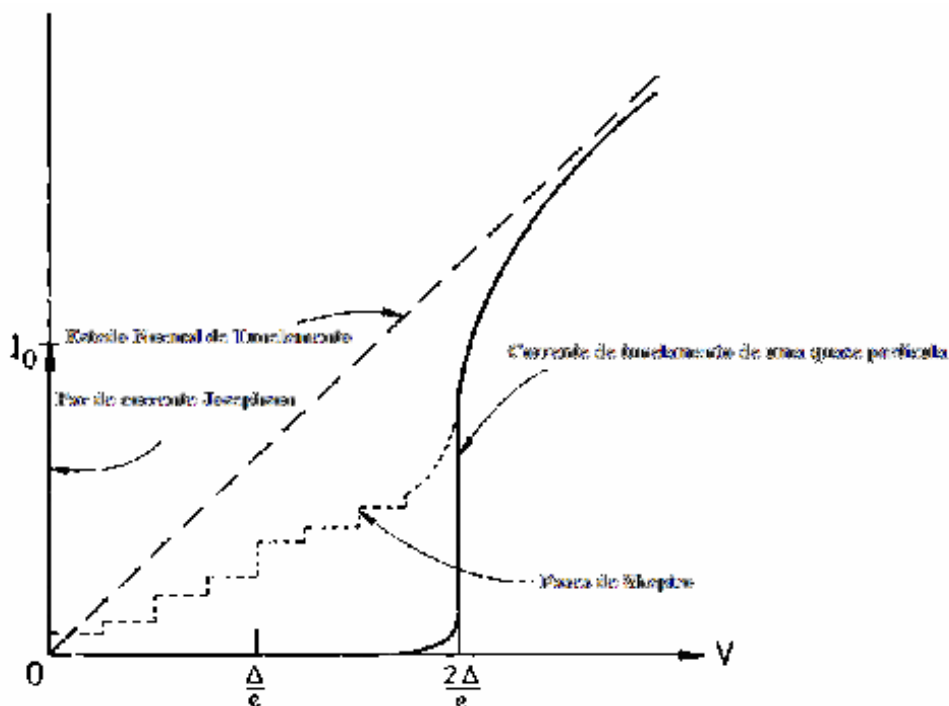


Figura 17: Efeito de um campo de microonda na curva característica de corrente em função da tensão⁷.

3. Junção SIS: Supercondutor – Isolante – Supercondutor

Inicialmente, a corrente Josephson foi observada em uma junção feita de dois supercondutores separados por uma camada fina isolante, aproximadamente 10 \AA . Esta junção foi feita em metal – isolante – metal (Alumínio, óxido de alumínio-estanho). A resistência típica de uma barreira deve ser de aproximadamente 1Ω e a secção de contato de aproximadamente 1 mm^2 . No entanto, o efeito Josephson pode ser observado através de alguma localização chamada “ligação fraca” dentro de um circuito supercondutor apropriado⁶.

3.1. Junção Simétrica.

Considerando o tunelamento entre dois supercondutores, no caso que estes dois supercondutores são iguais, podemos perceber facilmente que não há geração de corrente de tunelamento até que aumentamos a voltagem para $2\Delta/e$ (Fig. 18). A figura (a) representa um diagrama esquemático de uma Junção SIS conectada a uma fonte de tensão V . A figura (b) representa a não geração de corrente de tunelamento devido a que os estados supercondutores de largura 2Δ se encontram no mesmo nível de energia e as energias de Fermi são iguais para ambos supercondutores.

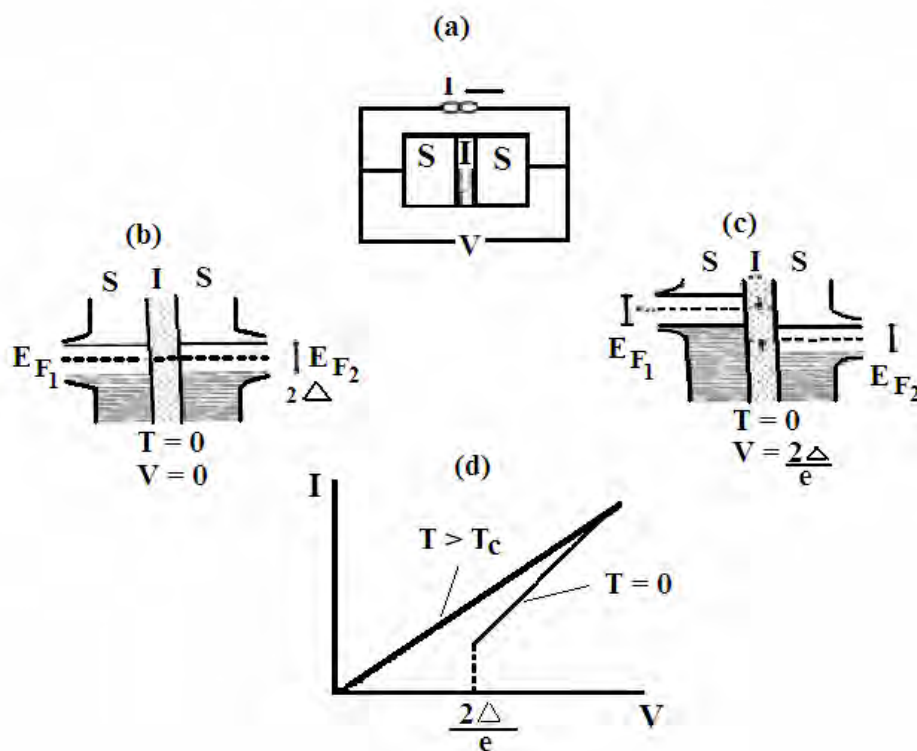


Figura 18: A Junção SIS: a) Diagrama esquemático⁷; b) Densidade dos estados em função da energia a $T = 0$ no equilíbrio térmico; c) A junção com uma aplicação de voltagem de polarização $V > 2\Delta/e$; d) Curva característica de uma junção SIS para $T = 0$ e $T > T_c$ ⁷.

A Figura (c) representa o tunelamento dos elétrons de um supercondutor para o outro, devido à aplicação de uma diferença de potencial no valor $2\Delta/e$. A energia de Fermi de um supercondutor é maior com relação ao outro, supercondutor. Isto indica que existe um maior potencial em um supercondutor com relação ao outro, possibilitando a condução. Finalmente, a figura (d) representa uma curva característica da corrente em função da tensão da junção. Observamos que para $T > T_c$, a linha reta pertence a um condutor normal, e para $T = 0$ observamos um salto descontínuo; isto indica que pertence ao material supercondutor. Em outras palavras, a partir da voltagem $2\Delta/e$, obtemos um salto descontínuo, desde uma corrente zero até uma corrente de tunelamento I causada pela divergência no valor das densidades de estados.

3.2. Junção Assimétrica.

Para este caso temos dois diferentes supercondutores S_1 e S_2 , separados por um isolante, Figura 19(a), com estados de energias diferentes, adaptados a uma fonte de corrente.

(a)

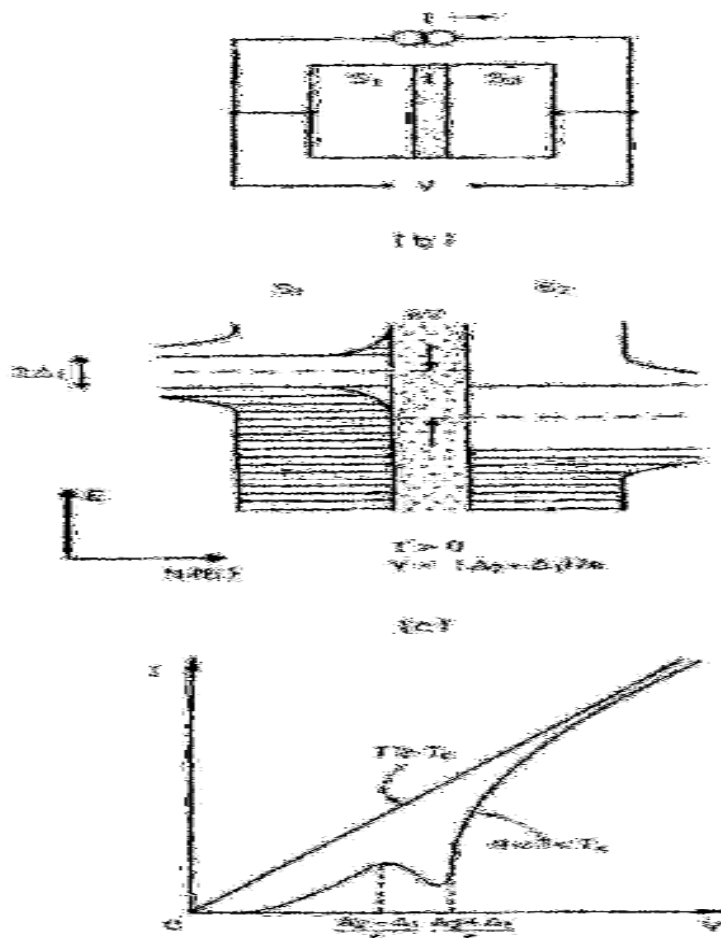


Figura 19: A Junção SIS a temperaturas limitadas⁷: a) Diagrama esquemático; b) Densidade dos estados em função da energia com voltagem de polarização; c) Curva característica⁷.

Na figura (b), observamos para uma temperatura maior que zero ($T > 0$) e para $V = (\Delta_2 - \Delta_1)/e$, existe uma diferença de energia. No supercondutor S_1 tem-se maior energia com respeito ao supercondutor S_2 , e por tanto, isto indica que existe uma corrente de tunelamento.

Para uma junção assimétrica, a uma temperatura entre $0 < T < T_c$, encontra-se um pico de corrente para voltagens correspondentes a $|\Delta_2 - \Delta_1|/e$ e um mínimo, no valor de $|\Delta_2 + \Delta_1|/e$ como é ilustrado na figura 19 (c).

3.3. Tipos comuns de Junções:

1. **Junção SIS:** Este tipo de junção é uma das mais usadas para dispositivos eletrônicos. Sua preparação pode ser controlada pela técnica de fabricação de

filmes finos. Neste tipo de Junção, tem-se dois filmes supercondutores separados por um óxido com uma largura entre $10 - 20 \text{ \AA}$ (Figura 20 a).

2. **Junção SNS:** Camada fina de um metal, na faixa de $10^2 - 10^4 \text{ \AA}$, evaporado entre dois filmes supercondutores. Esta camada de metal é um isolante (quando compara a resistência dos supercondutores) que separa dois supercondutores. (Figura 20 b).
3. **Junção Ponto de contato:** São junções entre dois supercondutores de grande volume. O que representa este tipo de Junção são os fios supercondutores unidos por um ponto com outro supercondutor (Figura 20 c).
4. **Junção micro ponte de um filme fino:** Essa estrutura é constituída de um único filme supercondutor com um grande estreitamento, tipicamente menor que o comprimento de coerência supercondutor ξ , tal que o parâmetro de ordem é suprimido nessa região. O isolante encontra-se sanduichado entre os materiais supercondutores; este isolante de película fina pode ser um metal normal que deve ter uma largura de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ (Figura 20 d).

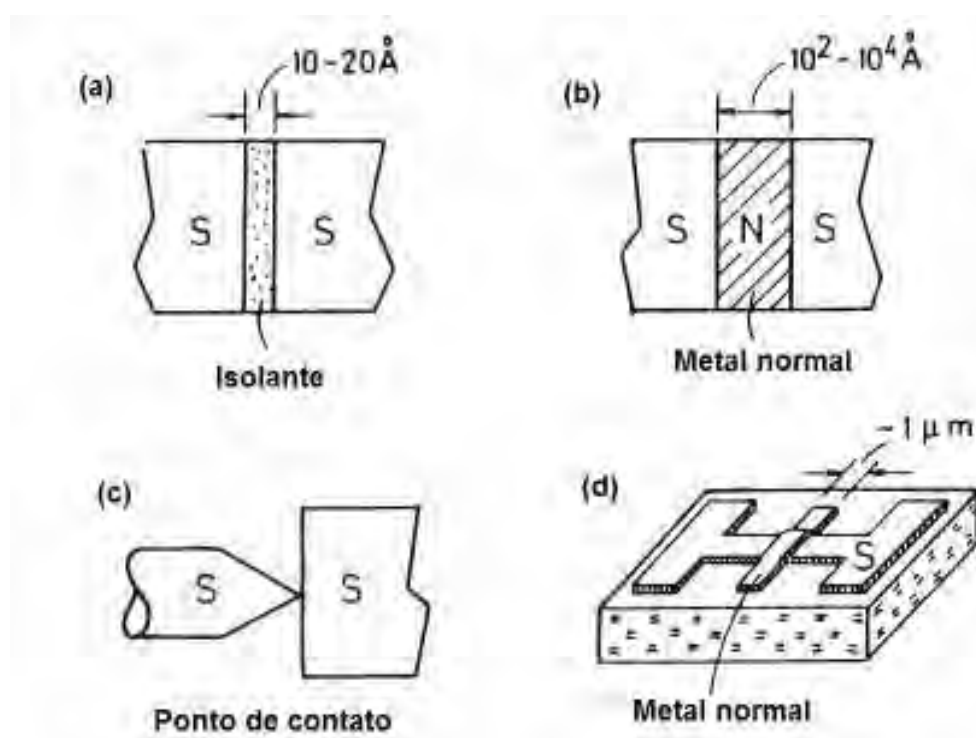


Figura 20: Diferentes tipos de configurações existentes para montar às Junções Josephson (a) tipo SIS, (b) tipo SNS, (c) Ponto de contato e (d) tipo microponte⁷.

4. Curva característica I-V da junção Josephson.

A figura 21 ilustra uma curva característica $I-V$, que representa uma junção do tipo S-I-S. Podemos observar o comportamento característico de $I-V$ do tunelamento deste tipo de junção Josephson. Quando se constroem as junções deste tipo um capacitor é formado entre esses dois supercondutores.

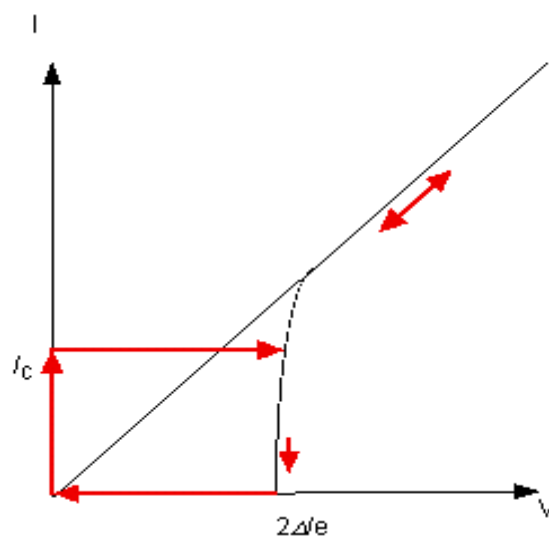


Figura 21. Diagrama esquemático do tunelamento numa junção Josephson do tipo SIS²².

Para este tipo de junção Josephson, pode-se esquematizar dois casos e ver a diferença na curva $I-V$ da seguinte forma: tem-se duas voltagens, $0V$ e $2\Delta/e$, onde Δ é a energia do gap energético de cada supercondutor. A curva $I-V$ é caracterizada pela:

- (i) Corrente máxima I_c de tunelamento dos pares de Cooper a $V=0$,
- (ii) Corrente de tunelamento das quase partículas para $(V>2\Delta/e)$.

Segundo Josephson, os pares de Cooper tunela quando $V=0$; de aí está relacionado com o efeito Josephson DC. Esta situação está representada esquematicamente pela seta I_c na figura 21. Neste valor de I_c , se mantém constante até atingir o valor de $V=2\Delta/e$; e a partir desse valor de $V=2\Delta/e$, é onde cai para zero. Este é o efeito de histerese do diagrama esquemático. Ao aumentar a voltagem para certo valor acima de $2\Delta/e$, haverá uma supercorrente devido ao tunelamento das chamadas quase partículas, e pela previsão do modelo de Josephson acima, neste valor deverá existir uma componente da supercorrente com frequência equivalente a $\omega=eV/h$ (que é o efeito Josephson AC).

5. Circuito elétrico equivalente à Junção Josephson.

5.1. Modelo RSJ. (Resistively shunted junction)²²: Junção com desvio Resistivo.

Pode-se discutir a curva característica I-V do tunelamento da junção Josephson utilizando um circuito equivalente mostrado na Figura 22. Devido a que na junção é construída a configuração supercondutor–isolante–supercondutor, e este circuito deve apresentar certa resistência R devido a efeitos de vários processos dissipáveis como nos contatos elétricos e na interface supercondutor–isolante, etc. E uma capacitância C que aparece entre os dois supercondutores separado pelo isolante. Assim, pode-se considerar um circuito equivalente para este tipo de junção Josephson como o mostrado na Figura 22.

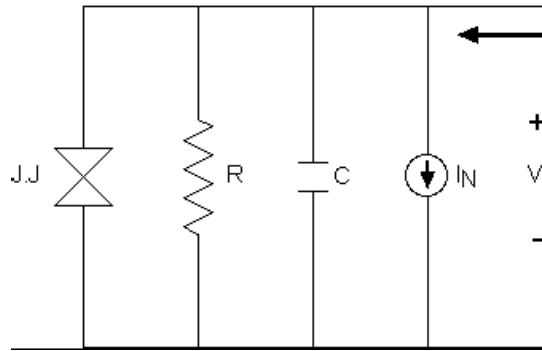


Figura 22. Circuito equivalente de uma junção Josephson real com uma corrente de ruído²².

5.2. Equação Fundamental.

O circuito da figura 22 pode ser descrito pela equação:

$$I_c \text{sen} \gamma + \frac{V}{R} + C\dot{V} + I_N(t) = I \quad (22)$$

onde, I_c é a corrente crítica, γ a diferença de fase, V a tensão, R a resistência, e \dot{V} é a derivada da voltagem. O primeiro termo é a corrente Josephson que está relacionada com a diferença de fase e a corrente crítica; o segundo termo é uma corrente Ôhmica baseada na Lei de Ohm, relacionada com a resistência (R) e a voltagem (V); o terceiro termo é a corrente de deslocamento. Esta corrente está relacionada com a capacitância (C) e com a derivada da voltagem, e $I_N(t)$ é a corrente de ruído da fonte que é uma função do tempo.

Sendo γ a diferença de fase que está relacionada com a frequência angular (ω), esta pode ser escrita de forma semelhante à equação 21:

$$\gamma = \frac{2e}{\hbar} V. \quad (23)$$

Das equações (22) e (23) acima, temos uma equação diferencial de segunda ordem para a fase γ :

$$\frac{\hbar C}{2e} \ddot{\gamma} + \frac{\hbar}{2eR} \dot{\gamma} = I - I_c \text{sen} \gamma - I_N(t) = -\frac{2e}{\hbar} \frac{\partial U(\gamma)}{\partial \gamma} - I_N(t), \quad (24)$$

Na equação (24) aparece $U(\gamma)$, que é um potencial equivalente e é definido por:

$$U(\gamma) = -\frac{\Phi_0}{2\pi c} (I\gamma + I_c \cos \gamma) = -\frac{\Phi_0}{2\pi c} I_c \left(\frac{I}{I_c} \gamma + \cos \gamma \right) = -E_J (\kappa \gamma + \cos \gamma) \quad (25)$$

Onde $\kappa = I/I_c$, $\Phi_0 = 2\pi \hbar c / 2e = 2.06783372 \times 10^{-7}$ Gauss.cm² é o fluxo magnético quântico e $E_J = \Phi_0 I_c / (2\pi c)$ é a constante de acoplamento Josephson. Se γ é considerada como uma coordenada x , a equação acima corresponde à equação de movimento de uma massa $(\hbar / 2e)^2 C$, na presença de um potencial $U(\gamma)$. O segundo termo do lado esquerdo é o atrito, que é proporcional à velocidade. Quando $I_N(t) = 0$ e o segundo termo é desprezível a equação acima pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\hbar}{2e} \right)^2 C \dot{\gamma}^2 + U(\gamma) = E = \text{constante}, \quad (26)$$

onde E é a energia total e é constante. Para $\kappa > 1$ (ou $I > I_c$), $U(\gamma)$ que diminui monotonicamente com o aumento de γ : com $d\gamma/dt \neq 0$ (estado de voltagem finito). Para $\kappa < 1$ (ou $I < I_c$), $U(\gamma)$ tem um mínimo local. Temos duas soluções: $d\gamma/dt = 0$ (voltagem zero) ou $d\gamma/dt \neq 0$ (estado de voltagem finito) para um valor de C grande. Neste caso, as características I - V têm uma histerese (ver Figura 21).

Como visto acima, o modelo de circuito equivalente leva à formulação de um conjunto de equações diferenciais que deve levar a um melhor entendimento de como variam os parâmetros físicos envolvidos nas Junções Josephson.

Capítulo III

Preparação e técnicas de caracterização das amostras

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS.

3.1.1 Técnicas de preparação das amostras.

A preparação das amostras foi dividida em 4 fases:

1. Preparação da solução precursora;
2. Preparação e limpeza do substrato;
3. Deposição do filme no substrato
4. Tratamento térmico, desenvolvimento das estruturas supercondutoras.
5. Preparação das amostras para a caracterização.

3.1.1.1. Preparação da solução precursora

Calculo da Estequiometria.

O material cerâmico supercondutor estudado tem a seguinte composição química: $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (em forma de óxidos). Para se determinar as quantidades necessárias de cada componente foi realizado o cálculo estequiométrico.

Esta composição ($\text{Bi}_{(2-x)}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) é conhecida como a fase 2223, que tem uma temperatura crítica de 110K. Estes coeficientes são usados para determinar a composição química, de onde obtemos as massas de cada componente (Tabela 2) que está presentes na fórmula química.

Na tabela 1 apresentamos todos os reagentes que foram usados na preparação do filme. Para se determinar a quantidade final do material supercondutor primeiramente separamos os íons que estão presentes em cada reagente. Nosso caso, trabalhamos em todo o processo com uma quantidade de 2,0g do composto BPSCCO.

Tabela 1 – Dados obtidos do rótulo dos reagentes.

Reagentes	Equação Química	Peso Molar
Carbonato de Bismuto	$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$	509,966 g/mol
Carbonato de Chumbo	$[\text{2PbCO}_3.\text{Pb}(\text{OH})_2]$	775,604 g/mol
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	147,628 g/mol
Carbonato de Cálcio	CaCO_3	100,089 g/mol
Carbonato de Cobre	$\text{CuCO}_3.\text{Cu}(\text{OH})_2$	221,116 g/mol

Para que haja uma melhor reação do bismuto, é necessário dopar o material com certa quantidade de chumbo. Em nosso caso foi usada uma combinação de 20% de chumbo para cada 80% de bismuto. Para usar esta combinação devemos usar o índice de $x=0,4$. Com isto, procedemos com o cálculo da massa necessária para formar um mol de material supercondutor. Ao realizar este cálculo obtemos a fração molar de cada elemento para obter 2,0g do composto BPSCCO ($\text{Bi}_{(2-x)}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$). A continuação é apresentada na tabela 2.

Sabendo-se que a fração molar corresponde à fração em massa da quantidade de cada elemento dentro da composição final, e que estamos trabalhando com uma quantidade de 2,0g, o que fazemos é multiplicar a fração molar por este valor para obtermos a quantidade necessária de cada elemento.

Tabela 2.- Valores calculados da fração molar para cada elemento, para obter 2,0 g de BPSCCO.

Elemento	Massa Atômica (g/mol)	Massa Total (g)	Fração molar	Massa Necessária (g)
Bi _{1,6}	208,98	334,368	0,387	0,775
Pb _{0,4}	207,19	82,876	0,096	0,191
Sr ₂	87,620	175,240	0,203	0,406
Ca ₂	40,080	80,160	0,093	0,186
Cu ₃	63,550	190,650	0,221	0,442
Total		863,294	1,000	2,000

Determinada a fração molar e a massa necessária, seguidamente calculamos a massa real ou massa corrigida, para isto tomamos um exemplo: o cobre encontra-se na forma de carbonato de cobre básico [CuCO₃.Cu(OH)₂]. Para o qual, determinamos a fração em massa do cobre com relação à massa molar do reagente. Logo, multiplicamos pelo valor da massa necessária de cobre, tal como apresentamos na Tabela 2. Este cálculo é apresentado na Tabela 3 para todos os componentes utilizados, e assim tem-se o valor corrigido das massas que são utilizadas na preparação da solução.

Tabela 3.- Valores dos componentes na preparação da solução precursora.

Elemento	Massa no Composto (g)	Peso Molar (g/mol)	Massa Necessária (g)	Massa Corrigida (g)
Bismuto (Bi)	417,96	509,966	0,775	0,945
Chumbo (Pb)	621,57	775,604	0,192	0,240
Estrôncio (Sr)	87,620	147,628	0,406	0,684
Cálcio (Ca)	40,080	100,089	0,186	0,464
Cobre (Cu)	127,090	221,116	0,442	0,768

Tabela 4.- Valores para a determinação das massas de ácido cítrico e etileno glicol.

Elemento	Massa Atômica (g/mol)	Massa Necessária (±0,0001) g	Nº de mols (molx10⁻³)
Bismuto (Bi)	208,98	0,7750	3,707E-03
Chumbo (Pb)	207,19	0,1920	0,927E-03
Estrôncio (Sr)	87,62	0,4060	4,633E-03
Cálcio (Ca)	40,08	0,1860	4,633E-03
Cobre (Cu)	63,55	0,4420	6,950E-03
Total do número de mol de cátions			20,85E-03

Seguindo o procedimento de cálculo, passamos a dissolução dos reagentes, baseados no método de Pechini. Este método consiste na formação de quelatos entre os cátions metálicos (dissolvidos em solução aquosa) com ácidos carboxílicos (ácido cítrico) e posterior polimerização através de uma reação de poliesterificação com poliácidos (etilenoglicol), visando uma distribuição melhor dos cátions (de forma aleatória) em nível atômico na estrutura polimérica^[2].

Para obter o número de moles de cada cátion no componente, utilizamos o valor da massa necessária para cada cátion sem a correção, logo dividimos pela massa atômica de cada um dos componentes, e assim, obtemos as quantidades de moles dos cátions de cada elemento. A seguir, realizamos a soma de cada um dos componentes para obter a quantidade total de moles dos cátions que foram usados na solução, para multiplicarmos este resultado por 3 e obtermos a quantidade exata de moles de ácido cítrico que foi usado na preparação da solução. Sabendo-se a massa molar do ácido cítrico, passamos a determinar a massa necessária do mesmo usando regra de três simples. Os valores obtidos estão apresentados na tabela 4.

O valor total de mols de cátions deve ser multiplicado por três, que resulta em $62,55 \times 10^{-3}$ mols de ácido cítrico e que corresponde a $(12,0177 \pm 0,0001)$ g. Com este valor podemos determinar a quantidade de etilenoglicol que será utilizado, uma vez que este é determinado a partir da massa de ácido cítrico. Portanto, foi usado $(18,0266 \pm 0,0001)$ g de etilenoglicol, e conhecendo-se a densidade podemos calcular o volume correspondente, que é $(16,2 \pm 0,5)$ ml.

3.1.1.2. Preparação da Solução.

Uma vez calculado as massas dos óxidos, seguimos o seguinte procedimento descrito.

Diluir o ácido cítrico em 20,0 ml de água destilada em um béquer. Logo depois, deixamos em um agitador magnético por aproximadamente 5 minutos. A esta mistura o chamamos de **Solução I**. Em seguida, adicionamos o carbonato de estrôncio e, da mesma forma, deixamos em um agitador magnético por 30 minutos para que o carbonato se dissolvesse. A essa mistura demos o nome de **Solução II**.

Separadamente diluir o carbonato de bismuto em 2,5ml de água destilada e 2,5ml de ácido cítrico, deixar em um agitador magnético por 15 minutos a uma temperatura de 45°C. Observa-se uma coloração azul, no qual tem uma acidez de 1,2.

Voltando a **Solução II**, adicionamos o carbonato de cálcio e a deixamos em agitação por 20 minutos a uma temperatura de 40°C, passando a chamá-la de **Solução III**. Assim que não se observava a presença de sólidos no béquer, adicionamos carbonato de cobre, e, novamente, deixamos em agitação por uns 20 minutos a uma temperatura de 35°C. A esta mistura denominamos **Solução IV**. Esta mistura foi deixada em repouso por uma hora. Como a acidez estava muito alta, adicionamos uma base, (10g de etileno diamina $C_2H_8N_2$) para que a acidez chegasse a valores entre 7 e 8. A adição da base deve ser feita lentamente, para que não se tenha uma reação forte e a amostra não seja perdida. Assim que a base foi adicionada, a mistura foi deixada em um agitador magnético a uma temperatura de 70°C. Este procedimento é realizado para que o volume seja aumentado até 53,7ml. Depois deste procedimento, deixamos em repouso durante 5 horas, até estabilizar a solução na forma básica. Durante a estabilização, não deve-se formar sólido na solução. Caso houvesse a formação de sólido, adicionava-se uma quantidade de água destilada e levava-se ao agitador a mesma temperatura e novamente deixava-se em repouso durante 5 horas.

3.1.1.3 Preparação e limpeza do substrato.

Em nosso trabalho, nos propusemos à obtenção de filmes finos supercondutores para a aplicação em circuitos eletrônicos (Junção Josephson). Utilizamos basicamente dois tipos de substratos para obtenção destes filmes: Prata (Ag) e Aluminato de Lantânio ($LaAlO_3$), sendo o primeiro um material condutor e o segundo caso um material isolante em forma de cristal.

Depositamos sobre estes substratos uma solução polimérica precursora através da técnica do *Dip coating* que é bastante empregada nestes tipos de deposição para a obtenção de filmes finos. O sistema supercondutor que estudamos é o BPSCCO, mais precisamente a fase 2223, que possui uma temperatura crítica em torno de 110K, e tem a fórmula química $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Para depositar o filme supercondutor nos substratos (prata e aluminato) primeiramente, são cortados em tamanhos padrões de 10x10mm. Cortados, passamos à limpeza dos substratos da seguinte forma: as lâminas de prata foram polidas em uma politriz. Este polimento foi realizado com lixas de diversos números, iniciando com uma mais grossa, 400. Logo depois, passamos a 600 e terminamos com 1000, obtendo-se uma superfície bem polida e uniforme (como um espelho). Em seguida, estes substratos foram lavados com água e sabão líquido.

Trabalhou-se também com o substrato de prata sem a necessidade de polimento. Estes substratos foram levados a um tratamento térmico de 800°C no forno durante duas horas; logo após o resfriamento levou-se à deposição da solução precursora.

Os substratos de aluminato que são cristais têm outro procedimento de limpeza. O procedimento consiste em submergir em água com sabão líquido e deixar em aquecimento aproximadamente uma hora; em seguida passar com jato de água e depois levar à estufa para que o aluminato fique seco.

3.1.1.4 Deposição do Filme no Substrato.

3.1.1.4.1 Técnica de *Dip coating*.

Com os substratos devidamente limpos, iniciamos a deposição conforme descrito na preparação e limpeza dos substratos, depois, o substrato foi preso à garra do aparelho de *dip coating*, posicionamos o béquer com a solução precursora e iniciamos o processo de deposição, fixando uma tensão de 2,5 volts para a descida e subida do substrato.

A qualidade do filme está relacionada com o movimento de inserção e retirada do substrato da solução. Isto deve ser realizado de forma lenta. É necessário também controlar a velocidade de imersão, e o tempo em que o substrato permanece submergido na solução (para o nosso caso o tempo de imersão foi de 15 segundos). O motor de passo é controlado por uma fonte de corrente na qual se regula a tensão. Se incrementamos a tensão à velocidade do motor também é aumentada, e vice-versa; a velocidade com que desce o substrato é de 0,26mm/s, e a velocidade de puxamento é de 0,18mm/s. Estes

valores são para uma tensão de 2,5V. Na Figura 23 apresentamos um esquema do equipamento adotado.

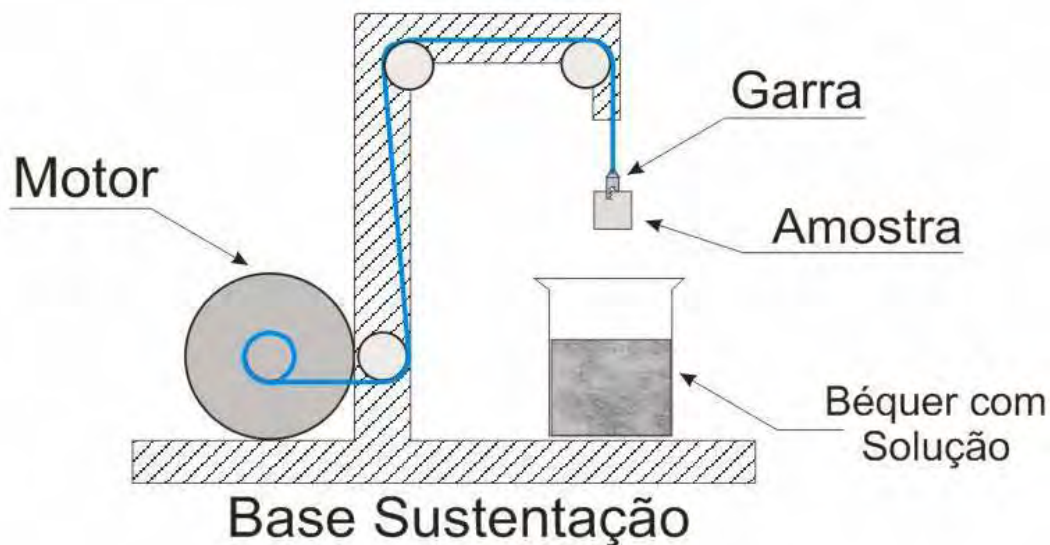


Figura 23: Esquema de montagem do *Dip Coating*⁹.

Os fatores que influenciam na espessura do filme são: a viscosidade, a tensão superficial, força da gravidade, a taxa de evaporação e a velocidade de retirada do substrato da solução. A grande vantagem deste método de deposição é que não se necessita de aparatos sofisticados.

3. 2. Tratamento Térmico

Uma vez realizada a deposição do filme nos substratos (prata e aluminato), as amostras são colocadas na posição horizontal dentro de uma estufa a uma temperatura de 100°C, onde permanece por 20 minutos. Após permanecer na estufa, as amostras são levadas ao forno para o tratamento térmico a 400°C durante uma hora, para que ocorra o processo de calcinação do filme depositado. Observando a Figura 24, vemos a curva característica do tratamento térmico, com o início a 100°C e o aumento até a temperatura de 400°C. Chegando-se a esta temperatura, tem-se o período de tratamento no qual as amostras permanecem por uma hora e depois o resfriamento até a temperatura ambiente. Uma vez que o tratamento é finalizado, as amostras são retiradas do forno e passam novamente pela deposição no *Dip Coating* (Figura 23), e também pela calcinação. Este ciclo é repetido quantas vezes se fizer necessário. Depois de fazer as camadas necessárias, a amostra calcinada é levada a um tratamento térmico final, conforme descrito adiante.

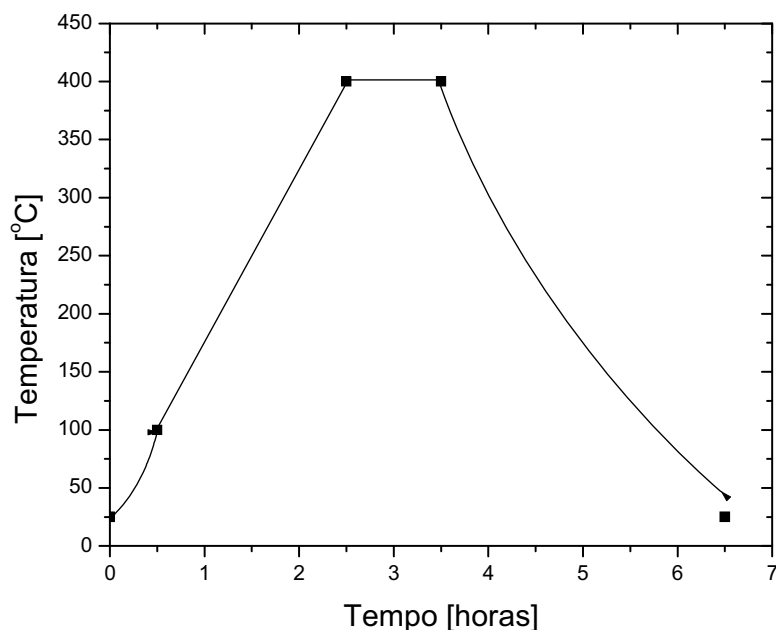


Figura 24: Gráfico da variação da temperatura em função do tempo do tratamento térmico aplicado nos filmes durante a etapa de calcinação.

Para todos os tratamentos, o que mudou foi apenas a temperatura do patamar mais alto. Podemos ver na Figura 25, que a temperatura sobe até certo valor e nele permanece constante por uma hora. O que diferencia um tratamento do outro é a temperatura deste patamar. Os testes foram realizados nas seguintes temperaturas: 100, 400, 830, 820, 600, 400°C e finalmente volta à temperatura ambiente. Para todos os tratamentos, o tempo em que a temperatura se manteve no patamar foi de uma hora, meia hora, e as taxas de aquecimento e resfriamento do forno foram de 2°C/minuto, e de acordo com a própria inércia do forno, respectivamente.

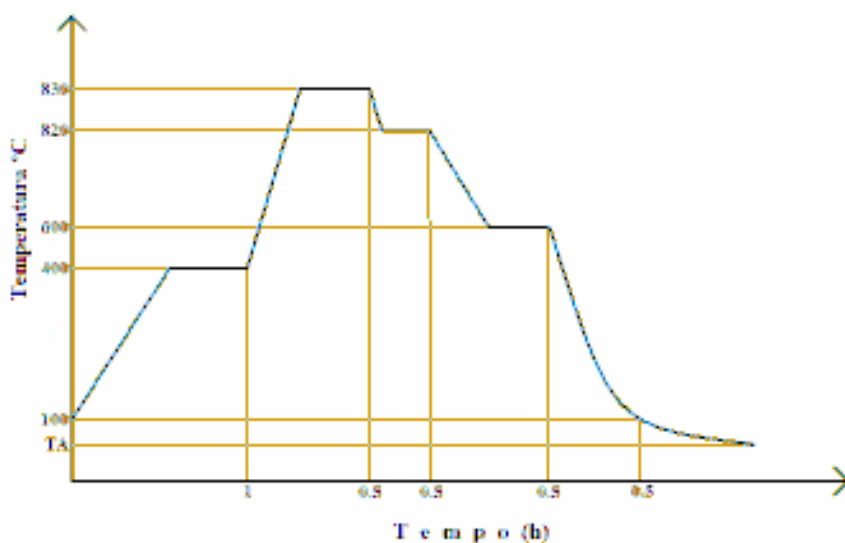


Figura 25: Gráfico da temperatura em função do tempo para o tratamento térmico.

3.3. Preparação das Amostras para a caracterização.

Esta fase parece a mais simples de todas, porém é onde devemos ter maior cautela, pois se ocorrer algum erro, comprometerá todas as medidas. Seguimos o seguinte procedimento.

3.3.1. Montagens dos filmes para as medidas elétricas.

3.3.1.1. Método das quatro pontas DC.

Logo após medida a espessura das amostras e realizado a microscopia óptica, passamos para a parte das medidas elétricas. Para isto as amostras foram colocadas em um porta - amostra que tem quatro terminais de ligação (de estanho). Nestes terminais são realizadas conexões elétricas entre a amostra e o sistema de medição, o qual proporciona uma proteção mecânica para a amostra contra acidentes que possam ocorrer.

O porta-amostra é feito com placas de circuito impresso (fibra de vidro). Estes são cortados, em dimensões de 25x10mm, um dos lados é recoberto de cobre, onde são realizados os contatos elétricos. A Figura 26 ilustra como a amostra é fixada no porta-amostra⁹.

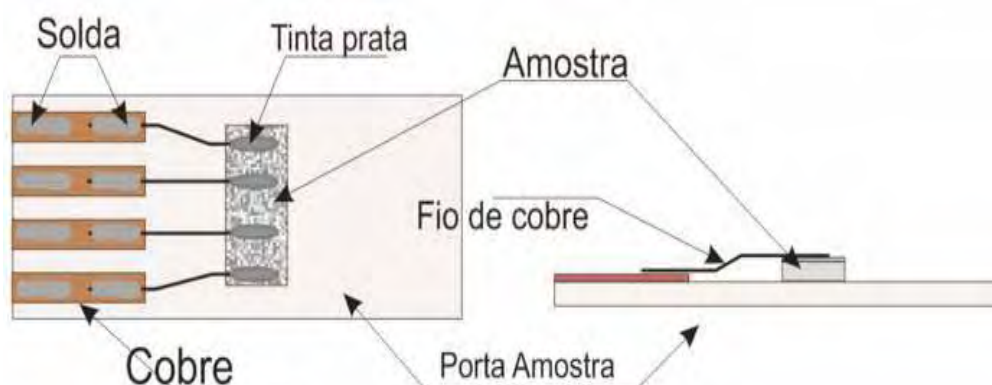


Figura 26: Esquema de montagem da amostra sobre a porta amostra⁹.

No extremo esquerdo da porta-amostra, tem-se quatro trilhas feitas com a mesma placa do porta amostra, as quais são responsáveis pela ligação da amostra com o circuito de medição. Nesta posição é que soldamos com estanho os fios de ligação do circuito com os fios originários da amostra.

Estes fios são de cobre esmaltado de uma espessura de 19AWG. São usados para unir as amostras com os terminais da interface. Antes de unir os fios de cobre, primeiramente devemos limpar para que se possa ter um bom contato elétrico e conseqüentemente a solda. Observamos na Figura 26, o fio de cobre que faz contato com

a amostra é colado com tinta de prata. Ao secar, esta tinta torna-se rígida o suficiente para garantir a resistência mecânica e ao mesmo tempo manter contato elétrico entre a placa e a amostra.

O maior cuidado que se deve ter nesta parte é que depois que a tinta de prata estiver seca, deve-se evitar contatos mecânicos com a amostra. A tinta de prata pode trincar e fazer com que todo processo de medição seja prejudicado. Quando este erro acontece não é possível fazer a medição, e, portanto, torna-se necessário preparar novamente a amostra. Este erro pode ser observado mais facilmente quando a amostra estiver a baixa temperatura, pois é onde pode ocorrer variações devido à dilatação ou contração do material, podendo fazer com que a região colada se desprenda da amostra.

Com o devido cuidado, e com a amostra pronta, iniciam-se as medidas elétricas colocando-se a porta-amostra dentro do aparato de caracterização. Estas medidas são realizadas com a ajuda de uma estação de medida. Conforme descrito na seção (3.1.3). Iremos discutir agora como é colocado o porta-amostra em um sistema de dedo frio, que é colocado dentro de um *dewar* contendo nitrogênio líquido. É onde a amostra é resfriada até tornar-se supercondutora, à temperatura de 80K. Este sistema de dedo frio é controlado por um motor de passo que controla a subida e descida da amostra dentro do *dewar*. A descida do sistema pode ser controlada com uma velocidade constante e lenta para que a diminuição da temperatura não seja muito rápida.

Para se determinar se a amostra é supercondutora, fizemos a medição da resistência em função da temperatura, aplicando-se uma corrente constante e medindo-se a tensão na amostra. A medida que o sistema de dedo frio submerge a amostra no *dewar*, a temperatura da amostra diminui. Isto pode ser observado no computador mediante o programa que determina a resistência em função da temperatura. Esta caracterização permite observar a temperatura crítica do material, revelando assim se o material é supercondutor.

3.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização das amostras foram realizadas as seguintes medidas:

- Microscopia Óptica (MO).
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Medidas Elétricas (ME).

As medidas elétricas e a microscopia óptica foram realizadas no laboratório do Departamento de Física e Química da UNESP Campus de Ilha Solteira e as medidas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na USP de São Carlos.

3.4.1 A MICROSCOPIA ÓPTICA

Em nosso trabalho usamos um microscópio do tipo composto da marca Carl Zeiss Jena, modelo Jenaval, e a câmera de captura são da Creative, modelo Nx Pro com resolução de 300K pixel, e 480M pixel interpolados, que correspondem a uma imagem de 640x480 pixels respectivamente, conforme mostra a figura 27.



Figura 27: Microscópio utilizado para realizar as medidas de microscopia ótica.

A amostra a ser estudada é colocada em uma lâmina de vidro, a qual colocamos na platina do microscópio. A amostra é posta em posição sob a objetiva, manualmente ou usando a platina mecânica. Focaliza-se o objeto levantando ou abaixando a platina e o tubo do microscópio, aos quais estão ligados à ocular e às objetivas. Os raios luminosos são defletidos e convergem para o objeto, passam através das lentes da câmera onde é capturada a imagem observada na tela do computador. A posição das lentes do microscópio em relação ao objeto pode ser mudada ajustando-se o foco fino e grosso. A focalização grossa produz movimentos amplos, enquanto que a fina é um mecanismo delicado que se faz com pequenos movimentos (pequenos e grandes aumentos).

3.4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma

diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 KV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

O MEV pode ter seu potencial ainda mais desenvolvido com a adaptação na câmara da amostra de detectores de raios-X permitindo a realização de análise química na amostra em observação. Através da captação pelos detectores e da análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos elétrons primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas e quantitativas da composição da amostra na região submicrométrica de incidência do feixe de elétrons. Este procedimento facilita a identificação de precipitados e mesmo de variações de composição química dentro de um grão. Atualmente, quase todos os MEVs são equipados com detectores de raios-X, sendo que, devido à confiabilidade e principalmente devido à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDX).

3.4.3. Medidas Elétricas (ME).

As medidas elétricas permitem caracterizar o material quanto à sua natureza supercondutora, independentemente de sua espessura e dos defeitos que possam ter ocorrido durante a preparação e o tratamento térmico. Uma vez que esta medida confirma a transição supercondutora, teremos certeza que, por mais defeitos (em quanto à deposição) que tenha a amostra, existirá pelo menos uma maior parte que é supercondutora.

As medidas elétricas estão baseadas no método das quatro pontas DC, que consiste em se aplicar uma corrente elétrica dc através dos terminais externos da amostra e dos terminais internos. Uma vez conectada a estes terminais, faz-se a medida da diferença de potencial com a ajuda de um equipamento de precisão, conforme a resistência da amostra diminui. Por tanto a diferença de potencial também diminui, e o fluxo de corrente ainda continua atravessando a amostra com a mesma intensidade. A partir disso, a resistência pode ser calculada pela Lei de Ohm. Na Figura 28 observamos a representação gráfica do método das quatro pontas.

Se dividirmos a tensão pela corrente que atravessa o material (Equação 27) observamos que U é a diferença de potencial medido em V (volts), e I é a corrente que percorre a amostra medida em A (amper) e assim obteremos a resistência R em ohm.

$$R = \frac{U}{I} \quad (27)$$

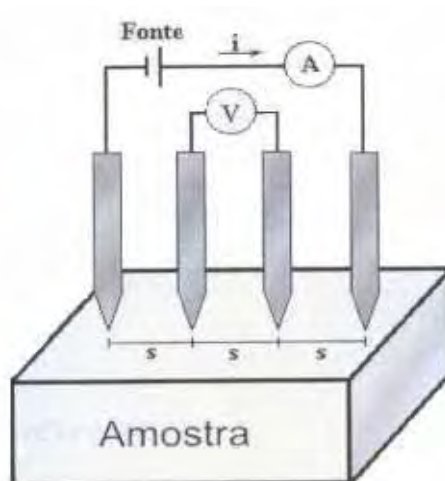


Figura 28: Esquema do método de quatro pontas; maneira como a corrente e a tensão são medidos⁹.

Para poder realizar as medidas elétricas, devemos contar com a ajuda de um equipamento composto, basicamente, por uma fonte de corrente, nanovoltímetro e um medidor de temperatura. Precisamos ainda de um “motor de passo” que controla a subida e descida da amostra dentro do *dewar* (recipiente contendo nitrogênio líquido). Todos os equipamentos mencionados acima estão conectados a um computador via placa GPIB e software de aquisição que controla a quantidade de corrente aplicada na amostra, à velocidade do “motor de passo”, e ainda, realiza a captura dos dados no nanovoltímetro. Finalmente, as informações de corrente, tensão e temperatura são mostradas no monitor do computador, e o gráfico característico de um supercondutor (resistência em função da temperatura) pode ser construído.

3.5. TÉCNICA DE PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DA JUNCÃO.

A caracterização elétrica da Junção foi realizada conforme descrição a seguir: Sabendo-se que a amostra preparada resultou em um supercondutor (confirmação dada pela medida elétrica), foi construído no meio das amostras (como observamos na Figura 29) um canal muito fino com ajuda de ferramentas apropriadas. O canal aberto no meio

do supercondutor tem a função de receber ou um isolante ou um metal, tornando-se uma barreira e, posteriormente formar as Junções SIS e SNS, respectivamente.



FIGURA 29: Imagem de como foi montada a junção. Percebemos no meio o canal fino (aproximadamente 0.2 mm de largura) realizado para a deposição do isolante - óxido ou do metal-prata.

Desta maneira, o material depositado forma uma espécie de barreira entre os supercondutores. É importante ressaltar que o material depositado não deve ser muito grosso (deve estar entre 240nm e 300nm para o nosso caso, como veremos mais a frente), pois se for maior que estes valores mencionados, o efeito de tunelamento não ocorre na Junção.

A medida elétrica para obtenção da curva característica $I \times V$, consiste em se aplicar uma determinada corrente (preferencialmente baixa, para que a supercondutividade não seja destruída), até se observar uma determinada tensão ou obter uma curva semelhante a descrita na teoria. A medida elétrica é feita a uma temperatura constante inferior à temperatura crítica (T_c) do supercondutor. Fixamos a temperatura em 79K. Porém, o ideal seria uma temperatura, pelo menos, 30% menor do que a crítica⁷.

3.5.1. Montagens da Junção para a respectiva medida elétrica

Nos substratos de prata e aluminato de lantânio, procedemos à montagem da Junção da seguinte maneira: uma vez construído o canal de aproximadamente 0.2 mm de largura, se realiza então a deposição de alumínio e/ou a prata.

No caso de construir a junção com o óxido de alumínio nos filmes supercondutores, o procedimento consistiu, em primeiro depositar o alumínio metálico usando-se um equipamento de metalização em alto vácuo. Em seguida, o alumínio foi tratado termicamente em um forno a 400°C durante uma hora. O óxido de alumínio se

obtem durante este tratamento térmico. Em seguida, fizemos novas conexões dos fios de cobre com a amostra, estas conexões são as mesmas realizadas para a medida elétrica do filme supercondutor, tal como observamos na figura 30. A espessura da camada de óxido de alumínio obtida por este método foi de 240nm.



FIGURA 30: Montagem da Junção no substrato de prata e Aluminato, onde se deposita o óxido de alumínio como isolante. Com 0.2 mm de largura e 240nm de espessura.

No caso da construção de uma junção utilizando um metal foi adotada a prata. A deposição de prata é feita no canal construído no filme supercondutor semelhante ao caso anterior. A deposição foi feita pela técnica de *Sputtering*, usando o equipamento como mostra a Figura 31. O tempo de deposição com este método é rápido de tal que uma vez feita a deposição, procedemos com a medição elétrica da Junção. A espessura obtida nesta deposição foi de 300nm.



FIGURA 31: Imagem do equipamento de deposição por *Sputtering*, usado para a deposição da prata nas amostras.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO.

4.1. Das medidas de Microscopia óptica.

Para realizar a captura das imagens nas amostras, primeiramente posicionamos as amostras no microscópio, com a ajuda de um software. A imagem é transferida para o computador onde esta imagem é melhorada. Também pode-se melhorar tanto o contraste como o brilho. Isto serve para se identificar as possíveis falhas que possam ter ocorrido durante a deposição ou no tratamento térmico. Na continuação serão mostradas as imagens obtidas no microscópio, onde podemos observar a deposição do filme supercondutor no substrato de prata.

Na figura 32, pode-se observar as imagens do filme depositado, 4 camadas, no substrato de prata, e também observamos a cobertura total do substrato com o filme.

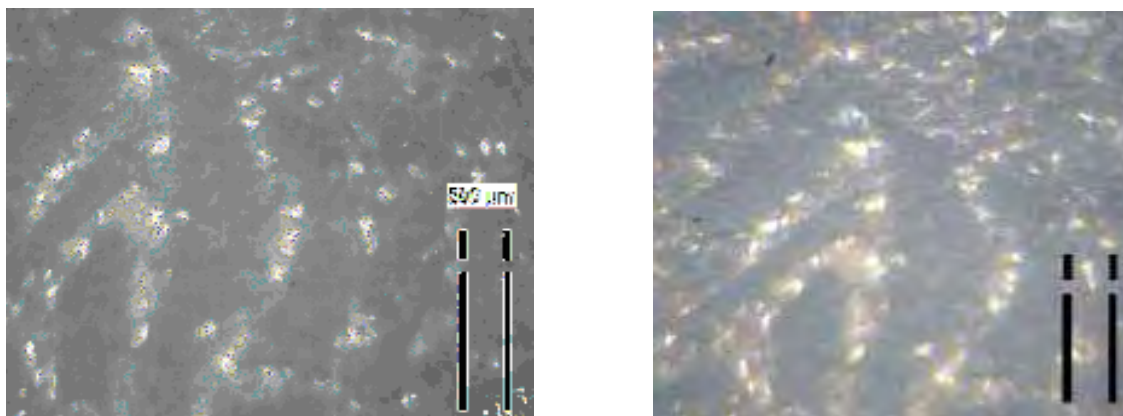
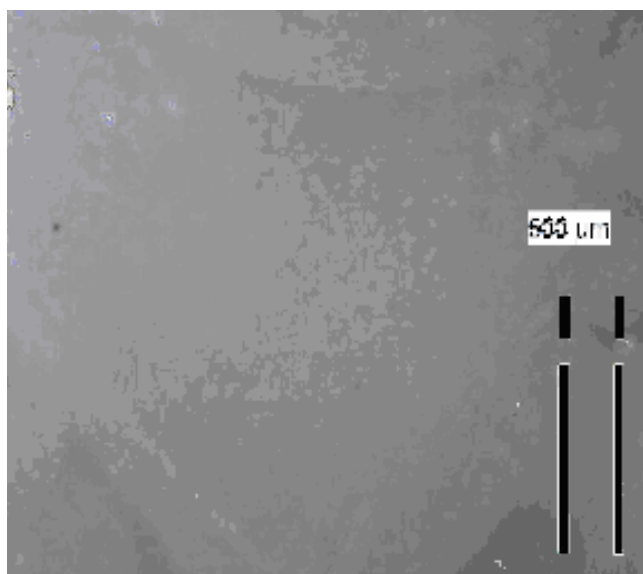


Figura 32: Imagem obtida pelo microscópio Óptico de uma amostra supercondutora depositado no substrato de prata (3 camadas) com escala de 500 μ m.

Na Figura 33 observamos as imagens da deposição do filme em cada substrato. Na Figura 33 (a), tem-se a deposição do filme no substrato de Aluminato de Lantânio. Neste substrato realizamos 4 deposições pelo método de *Dip Coating*. Observando o filme, verificamos que há partes onde a deposição não chega a ocorrer totalmente no substrato. Na figura 33 (b) observamos uma imagem de uma deposição realizada em substrato de prata, onde se observa que a deposição também não chega a ocorrer totalmente no substrato. A parte branca brilhante é o substrato de prata. Neste substrato, efetuou-se 4 deposições iguais às de aluminato de lantânio.

(a)



(b)

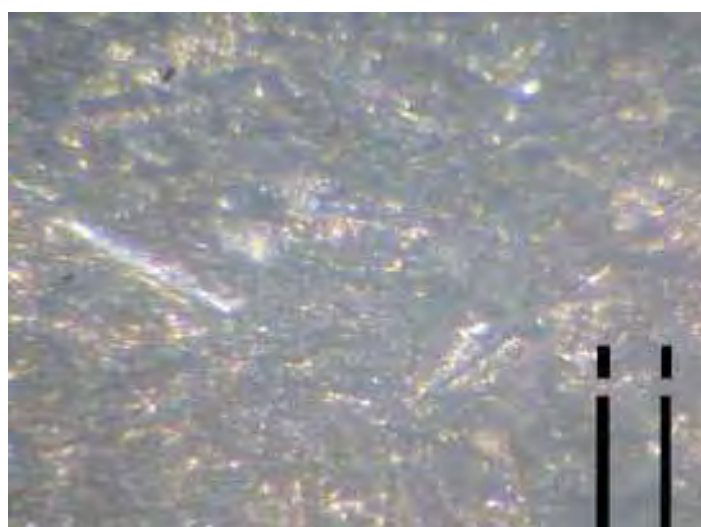


Figura 33: (a) Imagem obtida pelo microscópio Óptico de uma amostra supercondutora depositado no substrato de aluminato de lantânio (4 camadas). (b) Imagem obtida pelo microscópio Óptico de uma amostra supercondutora depositado no substrato de prata (4 camadas) com escala de 500 μm .

4.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).

A Figura 34 mostra imagens das superfícies dos filmes obtidas a partir do MEV. Para a imagem (a) e (b) foi usada uma escala de 200 μm e para as imagens (c) e (d) a escala usada foi de 20 μm . O aumento da escala usada para observar a imagem (a) e (b) foi de 100x, e para as imagens (c) e (d) foi de 1000X, respectivamente.

A imagem (a) e (b) correspondem aos filmes depositados no substrato de prata e tratados a 830 $^{\circ}\text{C}$ durante o tempo de 18 horas para desenvolver as fases supercondutoras. Estas imagens mostram uma estrutura que não corresponde a um material supercondutor. Uma possível causa é que foram realizadas, para o caso da imagem (a) somente uma deposição e para a imagem (b) somente 2 deposições.

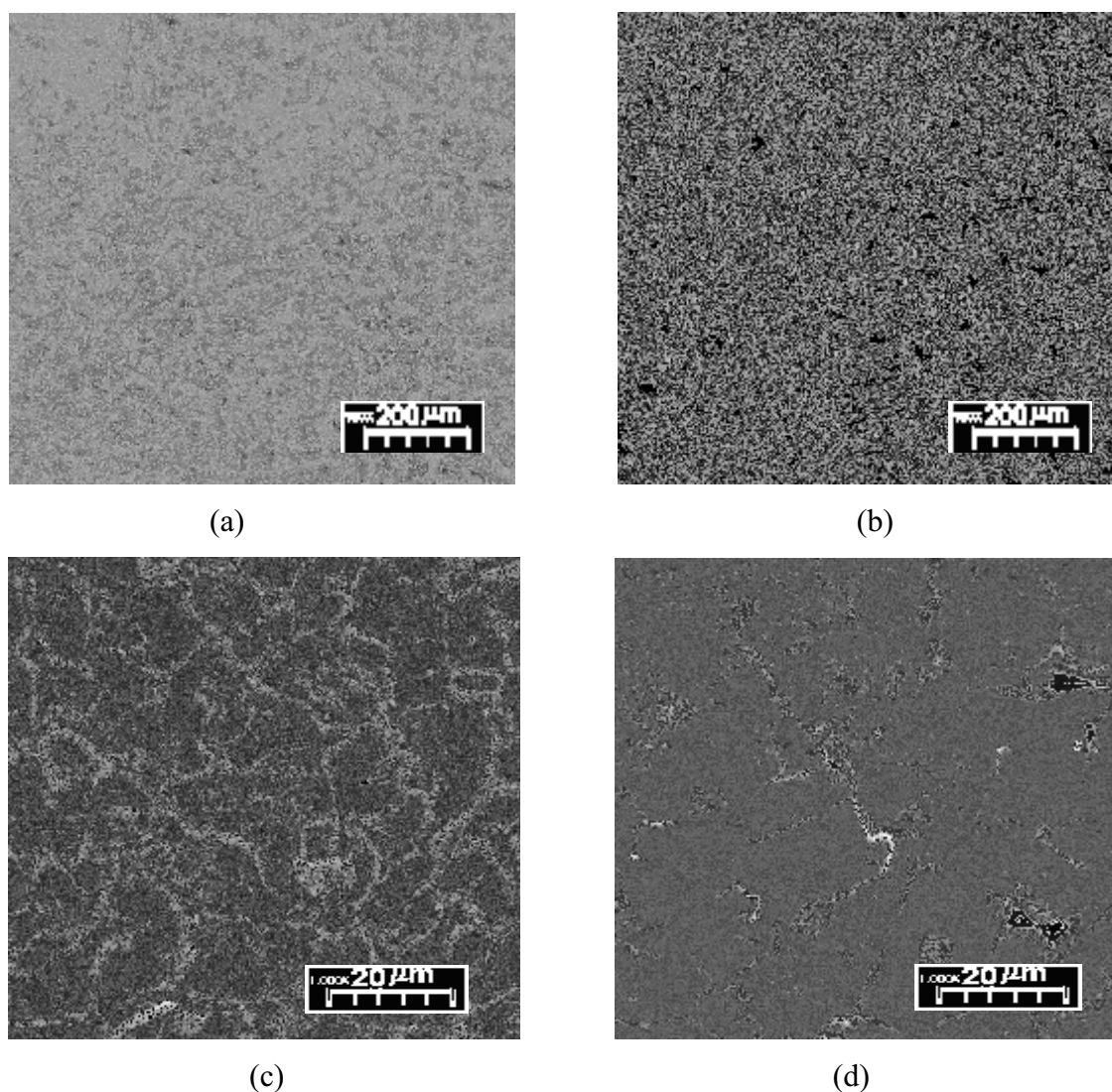


FIGURA 34: Imagens da técnica do MEV, as imagens mostram o filme depositado no substrato de prata.

As imagens (c) e (d) da Figura 34 mostram a estrutura das amostras preparadas com mais camadas e tratadas termicamente por 18 horas em 830°C em substrato de prata. Na figura é possível identificar estruturas que correspondem as fases características do material cerâmico supercondutor. A imagem é obtida para uma deposição do filme de 3 e 4 camadas respectivamente; isto é para obter uma estrutura supercondutora devemos fazer a deposição acima de 3 camadas e realizar um tratamento térmico adequado.

4.3. MEDIDAS ELÉTRICAS.

4.3.1. ESQUEMA GERAL DA JUNÇÃO CONSTRUIDA

A figura 35 ilustra um esquema geral da Junção Josephson que pode ser do tipo SIS ou SNS. Baseando-se nesta configuração, fez-se a deposição e tratamento térmico dos filmes e contatos elétricos. No esquema, o filme supercondutor tem cor cinza escuro, se encontra depositado no substrato que pode ser de aluminato de lantânio ou prata. Já o substrato possui cor cinza clara; o isolante de camada fina é aproximadamente da ordem de 300 nm de espessura para o caso de óxido de alumínio e de 240 nm para o caso da prata. O isolante observado na Figura 43 encontra-se na forma de um canal. Ele é construído exatamente no meio da amostra (cor azul). Na figura, o canal aparece super dimensionado – não está em escala. Os contatos são conectados a uma fonte de corrente DC estável e a um voltímetro de precisão para aplicar corrente e medir a tensão, respectivamente.

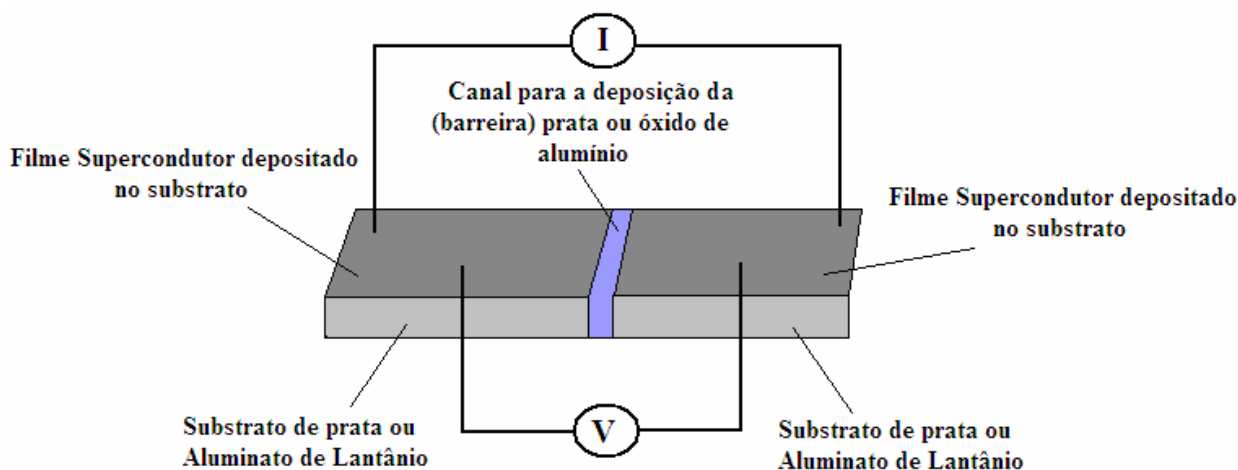


Figura 35: Esquema geral de uma Junção Josephson tipo SIS ou SNS.

4.3.2. Medida da Resistência das Amostras.

A primeira medida obtida foi para o supercondutor depositado no substrato de Aluminato de Lantânio. Foram depositadas cinco camadas da solução precursora.

Podemos observar na figura 35 o gráfico R vs. T, resistência em função da temperatura do material supercondutor. A queda da resistência indica a característica do material supercondutor.

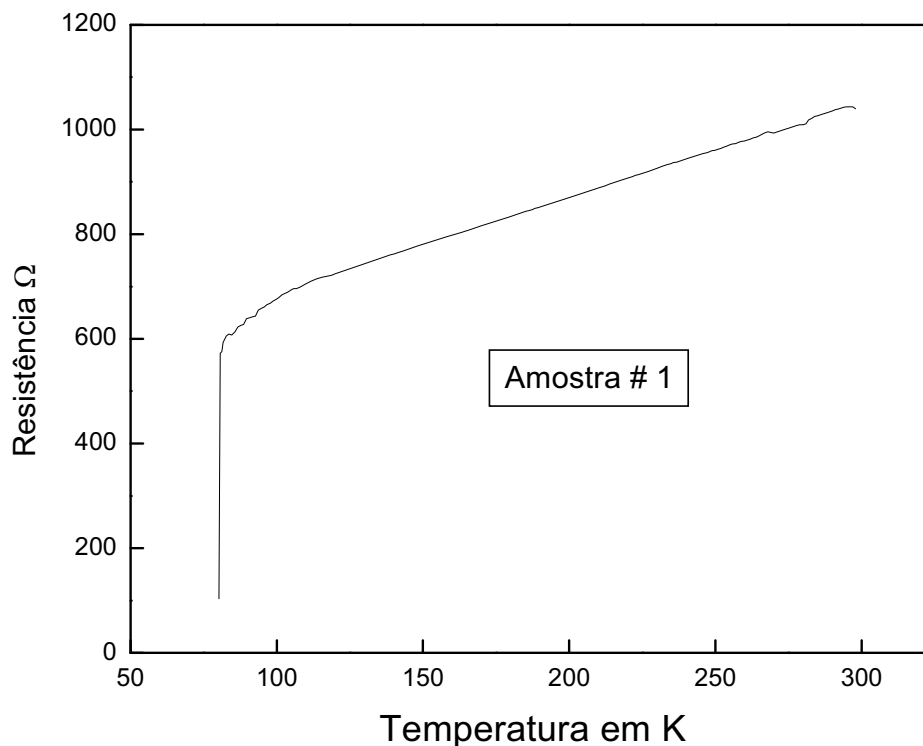


Figura 36: Curva característica de um material supercondutor, resistência em função da temperatura; deposição do filme no substrato de Aluminato de lantânio.

Observamos a queda da resistência de forma abrupta aproximadamente em 598 Ω . A partir deste valor da resistência é onde se inicia a transição para a fase supercondutora. Obtivemos uma temperatura crítica de $T_c = 80$ K. Esta temperatura indica que o material supercondutor formado deve corresponder a fase 2212. Por convenção, denominaremos esta amostra de a amostra #1.

Observando detalhadamente a região onde começa a queda da resistência, nota-se um degrau; isto indica que estaria se formando outra fase de material supercondutor, possivelmente a fase 2223, pois a temperatura está em torno de 110 K.

Para o supercondutor depositado no substrato de prata, fizemos 4 deposições, semelhante ao caso anterior, podemos observar na figura 37 uma representação característica do material supercondutor através do gráfico da resistência em função da

temperatura, neste observamos a queda abrupta da resistência aproximadamente em 0.4 Ω .

Semelhante ao caso anterior, determinamos que o material torna-se supercondutor a uma temperatura de 80 K, o que indica a presença da fase 2212. Denominaremos esta amostra de amostra #2.

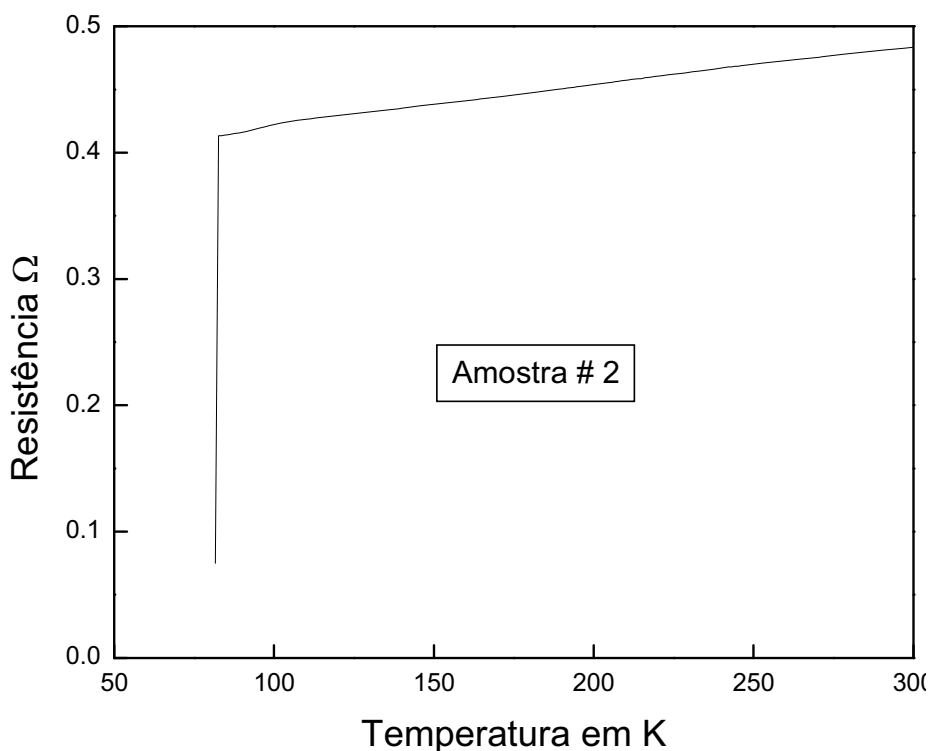


Figura 37: Curva característica de um material supercondutor, resistência em função da temperatura; deposição do filme no substrato de prata.

Observando detalhadamente a região onde começa a queda da resistência, nota-se também neste caso um degrau; isto indica que, também aqui deve estar ocorrendo a formação de outra fase supercondutora, possivelmente a fase 2223, pois esta ocorre em torno de 110 K.

4.4. Cálculo do gap energético Teórico.

O gap energético teórico pode ser estimado a partir da equação (11):

$$2\Delta_0 = 3,52 k_B * T_c,$$

onde k_B é a constante de Boltzman e T_c é a temperatura crítica.

Para o nosso caso $T_c = 80K$, e $k_B = 1,3805 \times 10^{-23} J/K$. Da Equação (11) obtemos:

$$\Delta_0 = \frac{3,52 * 1,3805 \times 10^{-23} * 80}{2}$$

$$\Delta_0 = 1,94374 \times 10^{-21} \text{ J} = 0,01213285 \text{ eV}$$

$$\Delta_0 = 12,13 \text{ meV}$$

O gap energético é igual para os dois tipos de Junção uma vez que a temperatura crítica é a mesma para as duas amostras.

4.5. Resultado da Medida Elétrica da Junção SIS e SNS.

Com o objetivo de realizar as medidas elétricas, fizemos medições prévias da espessura da junção para todas as amostras supercondutoras preparadas no substrato de prata e de aluminato de lantânio. Esta medida foi feita no laboratório de Engenharia Mecânica da UNESP (Campus de Ilha Solteira), onde usamos um equipamento Universal para medições longitudinais, cuja marca é Carl Zeiss-Jena. Modelo ULM 02-600, Precisão 0.2nm, de Procedência RDA (República Democrática da Alemanha).

O resultado para a prata depositada no canal do filme supercondutor resultou em uma largura de $(200,0 \pm 0,2)$ nm, e uma espessura de $(240,0 \pm 0,2)$ nm. As medidas das outras amostras resultaram em valores próximos. Devido às dificuldades experimentais na medida da espessura do canal da junção que resultaram em valores próximos, temos um valor médio de $(1,24 \pm 0,06)$ nm, ou seja, 5% de erro. Assumimos que este valor será igual para as outras amostras do mesmo tipo que foram utilizadas nas medidas elétricas.

O resultado para o aluminato de Lantânio. O óxido de alumínio depositado no canal do filme supercondutor resultou em uma largura de 200nm, e uma espessura de aproximadamente $(300 \pm 0,4)$ nm. De forma semelhante ao caso anterior assumimos este valor ser o mesmo para as amostras de todas as junções construídas.

4.5.1. Medida elétrica da Junção de Óxido de Alumínio e de prata em Aluminato de Lantânio como substrato.

Uma vez determinada a supercondutividade do material, prosseguimos com a medida elétrica da junção para conferir se esta iria apresentar tunelamento. Para fazer a medição elétrica da junção usamos as mesmas amostras que foram usadas para determinar a supercondutividade. Utilizamos amostras do tipo Supercondutor - Al_2O_3 – Supercondutor, cujo substrato é o aluminato de lantânio denominado de amostra #1. A

amostra foi previamente submetida ao resfriamento até um pouco abaixo da temperatura de transição, num valor em torno de 79 K, onde se manteve constante para a execução da medida da junção. Seguidamente interpretaremos as medidas:

Medida da Junção com Al_2O_3 .

Na figura 38 ilustramos o resultado da medida de outra amostra na qual se fez o canal da junção com óxido de alumínio. No programa da medida elétrica de corrente em função da tensão, variamos a corrente desde 0mA até 1mA em intervalos de 0.001mA. A figura 39 ilustra o resultado da medida. Observamos que nesta figura se apresenta o tunelamento pelo pares de Cooper devido que, para uma tensão de 0 V, se tem uma corrente crítica de $7,848 \times 10^{-5} \text{A}$. Com o aumento da tensão se pode observar o salto descontínuo da mesma cujo valor chega a $1,806 \times 10^{-8} \text{V}$, acima de este valor a amostra tende a ser ôhmica.

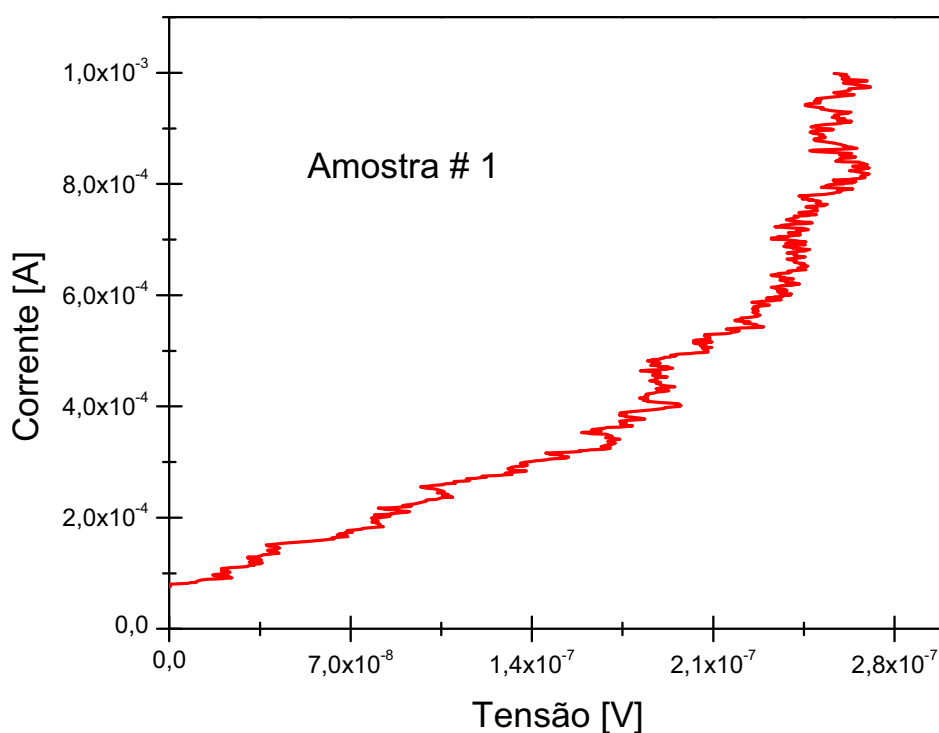


FIGURA 38: Medida da corrente em função da Tensão para a Junção S- Al_2O_3 -S, para o substrato aluminato de lantânio. Usando o óxido de alumínio como isolante.

Na Tabela 7, observamos os valores do gap energético, e a resistência zero devido a que se tem o tunelamento dos pares de Cooper.

Tabela 7: Calculo do Gap Energético e da Resistência equivalente:

Figura N°	I_c (A)	V_c (V)	$\Delta = eV_c/2$ (eV)	$R = \pi V_c/4I_c$ (Ω)
38	7,848E-5	0	0	0

Medida elétrica da Junção com Prata.

Na **figura 39**, temos uma junção que apresenta um comportamento diferente ao ser aplicada uma corrente em função da tensão. Esta medida é de outra amostra onde se fez a junção Supercondutor–Ag–Supercondutor com o substrato de aluminato de lantânio. A medida foi realizada desde 0mA, até o valor máximo de 1 mA em intervalos de 0.001 mA. (não foi feita a medida com corrente negativa).

No gráfico se pode identificar que já para a corrente $1,12 \times 10^{-6}$ A, aparece um valor da tensão de tunelamento em $2,21 \times 10^{-4}$ V. Observamos que a tensão sofre pequenas variações com o aumento da corrente até o valor de $2,28 \times 10^{-4}$ V com $8,19 \times 10^{-6}$ A. Neste ponto se observa um degrau até um valor da tensão de $2,29 \times 10^{-4}$ para uma corrente de $9,38 \times 10^{-6}$ A; este degrau pode ser devido aos ruídos na medição. O salto descontínuo ou a linearidade observada acontece no valor de $2,298 \times 10^{-4}$ V de tensão e para uma corrente de $1,13 \times 10^{-5}$ A.

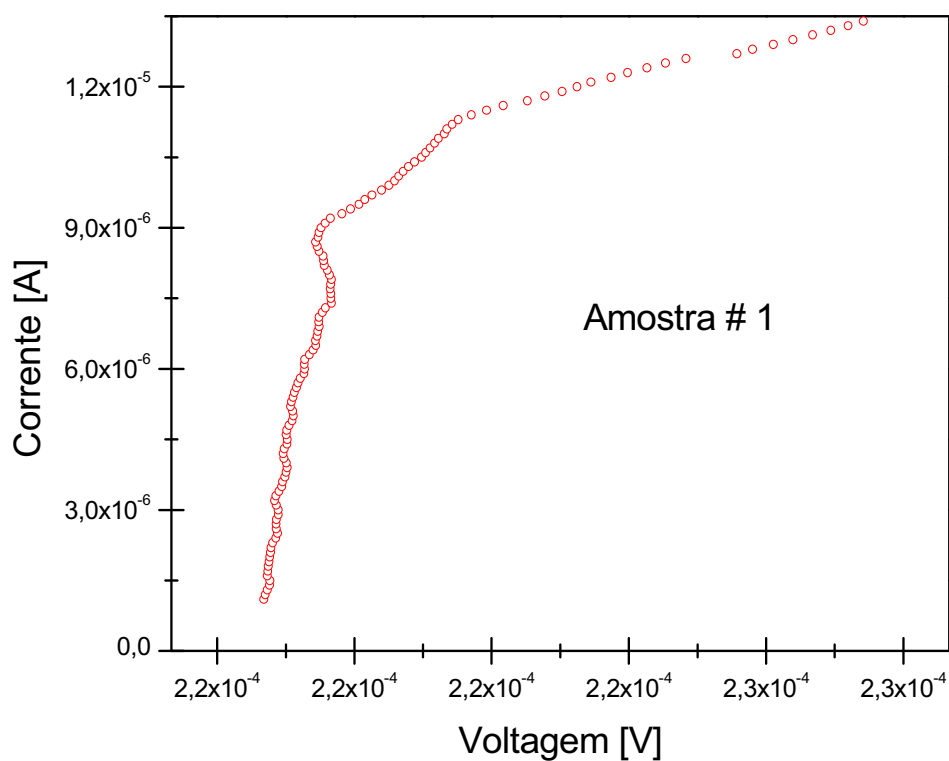


FIGURA 39: Medida da corrente em função da Tensão, para a Junção S-Ag-S, para o substrato de aluminato de lantânio. Usando a prata como barreira.

Como no caso anterior, podemos assumir que a corrente crítica encontra-se no ponto onde se inicia a variação ôhmica no valor de $1,13 \times 10^{-5}$ A. Os resultados dos cálculos dos parâmetros do tunelamento podem ser avaliados na Tabela 8.

Tabela 8: Calculo do Gap Energético e da Resistência equivalente:

Figura N°	I_c (A)	V_c (V)	$\Delta=eV_c/2$ (eV)	$R=\pi V_c/4I_c$ (Ω)
39	1,12E-6	2,210E-4	1,105E-04	154,976

4.5.2. Medida elétrica da Junção de prata e Óxido de Alumínio em prata como substrato.

Continuando com as medidas das junções agora vamos usar amostras do tipo Supercondutor - prata – Supercondutor, cujo substrato é prata, denominado de amostra #2. Com o mesmo procedimento adotado anteriormente, as amostras foram previamente submetidas ao resfriamento até um pouco abaixo da temperatura de transição, ou seja, em torno de 79 K onde se manteve constante para a medida da junção.

A **figura 40**, tem-se a amostra preparada, onde se ilustra o resultado da medida $I \times V$, aqui foi usado o canal da junção com óxido de alumínio e cujo substrato é a prata. A medida foi feita variando-se a corrente desde o valor 0mA até 2mA com incrementos de 0.001mA. Observamos que na faixa de variação da corrente temos algumas regiões onde a tensão se manteve constante e em outras variou. Quando a corrente atinge $5,076 \times 10^{-4}$ A, aparece uma tensão de $2,139 \times 10^{-4}$ V. No aumento da corrente para valores maiores até $5,076 \times 10^{-4}$ A esta corrente se mantém aproximadamente constante. A partir deste ponto aparecem degraus onde temos corrente constante de $6,07 \times 10^{-4}$ A até a tensão de $2,662 \times 10^{-4}$ V; finalmente, variando a corrente ligeiramente até $5,986 \times 10^{-4}$ A a tensão alcança o valor constante de $3,158 \times 10^{-4}$ V. Em seguida, a corrente variou ligeiramente até $7,064 \times 10^{-4}$ A, com a tensão variando até $3,15 \times 10^{-4}$ V, assim sucessivamente até chegar ao ponto no qual a corrente alcança o valor máximo de 1mA.

A situação da variação da tensão negativa ocorre quando fazemos variar a corrente negativa desde 0 mA até -1mA. Observa-se que aparece uma tensão negativa de $-2,474 \times 10^{-4}$ V para a corrente de $-4,933 \times 10^{-4}$ A. Esta tensão se mantém constante até $-2,963 \times 10^{-4}$ V com uma corrente de $-5,018 \times 10^{-4}$ A. A partir de este ponto temos degraus, sendo que, no final, para a tensão de $-2,963 \times 10^{-4}$ V temos a corrente de $-6,012 \times 10^{-4}$ A. Esta tensão se mantém constante até completar a variação da corrente em -2mA.

Este resultado pode ser considerado como também devido ao tunelamento das quase partículas no supercondutor. Possivelmente, devido à forma da variação da

corrente a partir de $5,076 \times 10^{-4} \text{ A}$ com tensão de $2,139 \times 10^{-4} \text{ V}$, a amostra seja de tipo ôhmico. Então, a corrente crítica pode ser associada a este valor.

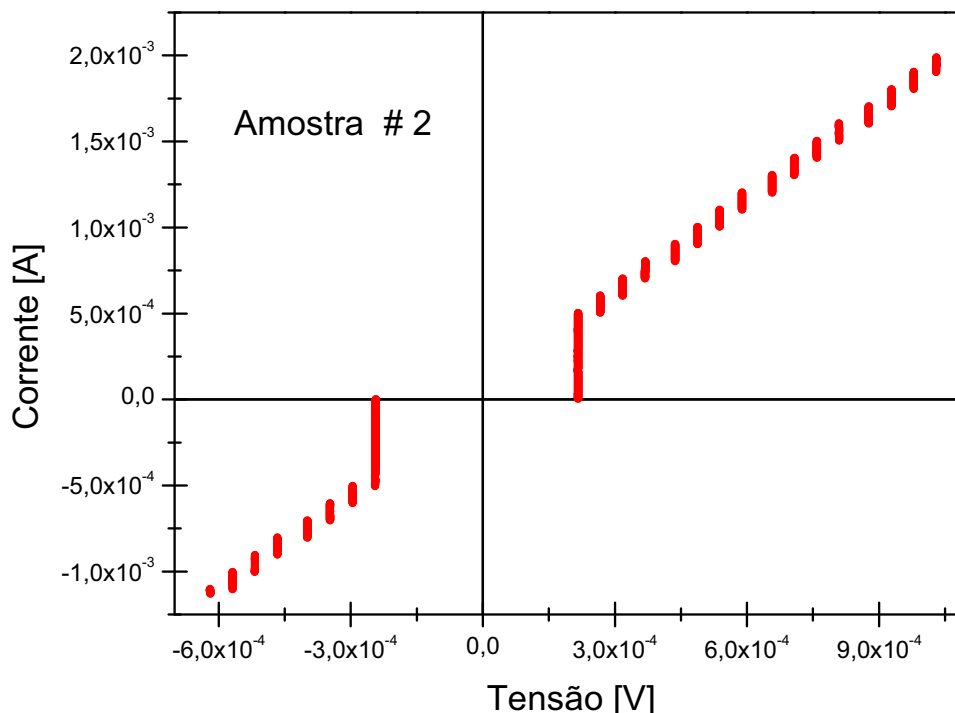


FIGURA 40: Medida da corrente em função da Tensão para a Junção S-prata-S, para o substrato de prata. Usando a prata como isolante.

Segundo a literatura, para junções Josephson de supercondutores do tipo II, as junções SIS deveriam apresentar o tunelamento dos pares de Cooper com valores de corrente para tensão zero²². Em nossa amostra, devido ao fato de não termos correntes para tensão zero, não temos esse tipo de tunelamento. No entanto, podemos interpretar o resultado desta medida de acordo com a literatura que trata de medida de tunelamento devido às quasi-partículas no supercondutor. Este resultado é por causa que nossa junção não é suficientemente fina.

Tabela 9. Cálculo do Gap Energético e da Resistência equivalente:

Figura N°	I_c (A)	V_c (V)	$\Delta = eV_c/2$ (eV)	$R = \pi V_c/4I_c$ (Ω)
40	5,076E-4	2,139E-4	1,070E-4	1,864

Na Tabela 9, o valor do gap energético calculado apenas com a tensão crítica pode ser considerada aceitável para esta medida, assim como o valor da resistência avaliada com a corrente crítica deve ser considerado apenas como uma aproximação, já que não conhecemos a corrente crítica I_c dos pares de Cooper.

No programa da medida variou-se a corrente desde o valor 0 mA até 1 mA em intervalos de 0.001 mA. A **figura 41** ilustra o resultado da medida da Junção supercondutor-prata-supercondutor, com substrato de prata. Observamos que quando a corrente atinge $3,467 \times 10^{-6}$ A aparece uma tensão de $1,677 \times 10^{-4}$ V.

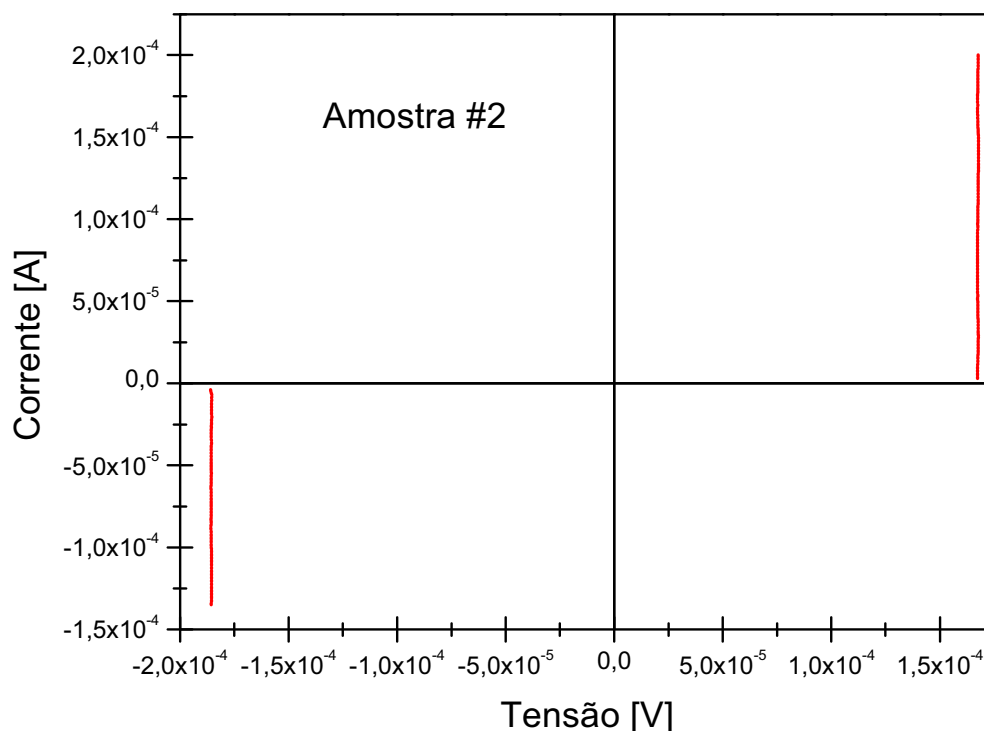


FIGURA 41: Medida da corrente em função da Tensão, para a Junção S-Prata-S, para o substrato de prata. Usando a prata como isolante.

Na faixa de medida utilizada esta tensão não mudou até completar 1mA. Situação semelhante ocorre quando fazemos variar a corrente negativa desde 0mA até -1mA. Observa-se que aparece uma tensão negativa de $-1,861 \times 10^{-4}$ V para a corrente de $-4,658 \times 10^{-6}$ A. Esta tensão se mantém constante até completar a variação da corrente até -1mA.

Novamente, comparando-se com os resultados da literatura de junções Josephson e das medidas anteriores das amostras #2 não temos tunelamento dos pares de Cooper. Nesse caso podemos interpretar o resultado desta medida de acordo com a literatura que trata de uma medida de tunelamento devido à quase partículas no supercondutor. Este resultado justifica-se pelo fato que nossa junção pode ser considerada não muito fina.

Neste caso, também pela medida realizada, não fica evidente a corrente crítica. Assumindo que no valor de $3,467 \times 10^{-6}$ A, onde aparece a tensão de $1,677 \times 10^{-4}$ V é

considerado uma corrente crítica I_c , e uma voltagem crítica V_c , calculamos os parâmetros de tunelamento para este caso, apresentados na tabela 10.

Tabela 10. Cálculo do Gap Energético e da Resistência equivalente:

Figura N°	I_c (A)	V_c (V)	$\Delta=eV_c/2$ (eV)	$R=\pi V_c/4I_c$ (Ω)
41	3,467E-6	1,677E-4	8,385E-5	37,989

O valor do gap energético calculado apenas com a tensão crítica é considerada aceitável para esta medida; também neste caso, o valor da resistência avaliada com a corrente crítica é suposta aceitável $3,467 \times 10^{-6}$ A como sendo um valor aproximado, já que não conhecemos a corrente crítica I_c com maior precisão.

Medida elétrica da Junção com Ag.

Na figura 42, tem-se outra amostra preparada onde se ilustra o resultado da medida $I \times V$, onde usamos o canal da junção com prata, cujo substrato é a prata. A medida se fez variando a corrente desde o valor 0mA até 1mA com incrementos de 0.001mA. Observamos que na faixa de variação da corrente temos algumas regiões onde a tensão se manteve constante e em outras variou. Quando a corrente atinge $2,092 \times 10^{-4}$ A, aparece uma tensão de $9,571 \times 10^{-6}$ V. No aumento da corrente para valores maiores até $5,03 \times 10^{-4}$ A esta tensão se mantém aproximadamente constante. A partir deste ponto aparecem degraus onde temos corrente constante de $2,63 \times 10^{-4}$ A até a tensão de $5,06 \times 10^{-4}$ V; finalmente, variando a corrente ligeiramente até $2,64 \times 10^{-4}$ A a tensão alcança o valor constante de $6,05 \times 10^{-4}$ V. Em seguida, a corrente variou ligeiramente até $3,14 \times 10^{-4}$ A, com a tensão variando até $6,04 \times 10^{-4}$ V, assim sucessivamente até chegar ao ponto no qual a corrente completa a 1mA.

A situação da variação da tensão negativa ocorre quando fazemos variar a corrente negativa desde 0 mA até -1mA. Observa-se que aparece uma tensão negativa de $-5,742 \times 10^{-6}$ V para a corrente de $-2,417 \times 10^{-4}$ A. Esta tensão se mantém constante até $-2,39 \times 10^{-4}$ V com uma corrente de $-5,03 \times 10^{-4}$ A. A partir de este ponto temos degraus, sendo que, no final, para a tensão de $-2,89 \times 10^{-4}$ V temos a corrente de $-4,95 \times 10^{-4}$ A. Esta tensão se mantém constante até completar a variação da corrente em -1mA.

Esta medida pode ser considerada também devido ao tunelamento das quase partículas no supercondutor. Possivelmente devido à forma da variação da corrente a

partir de $2,092 \times 10^{-4} \text{ A}$ com tensão de $9,571 \times 10^{-6} \text{ V}$, a amostra seja de tipo ôhmico. Então, a corrente crítica pode ser associada a este valor.

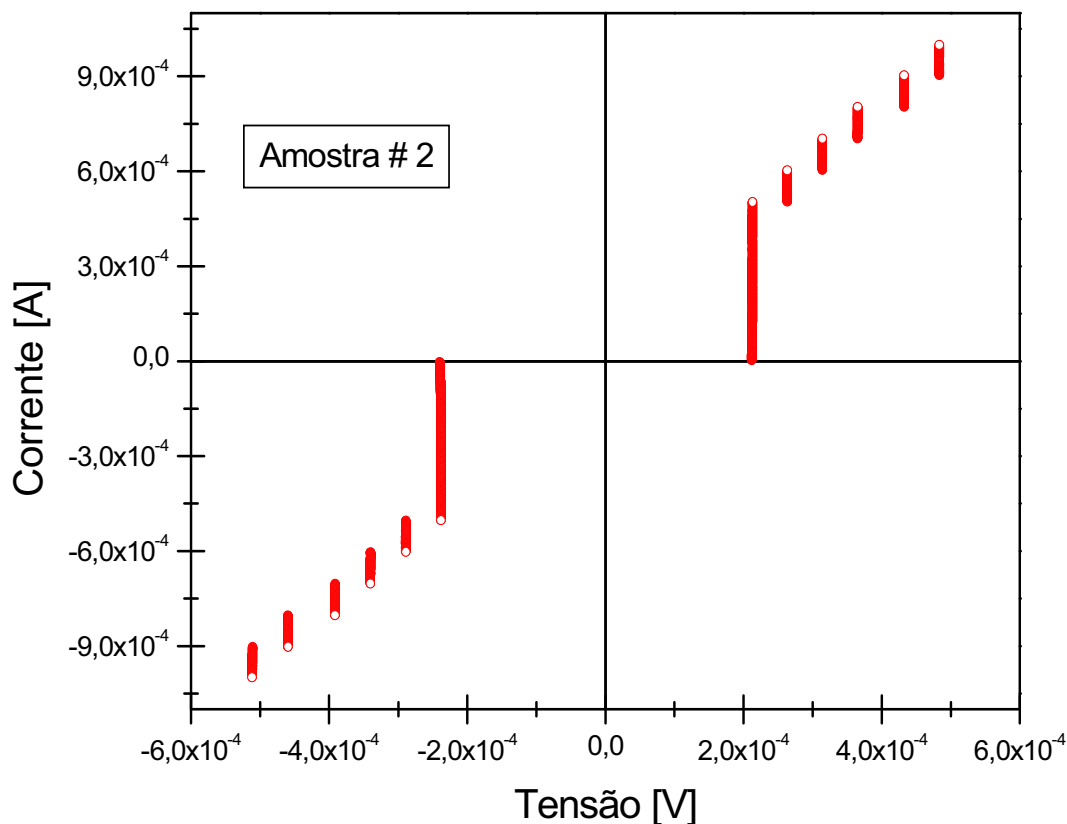


FIGURA 42: Medida da corrente em função da Tensão, para a Junção S-prata-S, onde usamos o substrato de prata e a prata como isolante.

Os resultados dos cálculos dos parâmetros do tunelamento pode ser observados na tabela 11.

Tabela 11. Cálculo do Gap Energético e da Resistência equivalente.

Figura N°	I_c (A)	V_c (V)	$\Delta = eV_c/2$ (eV)	$R = \pi V_c/4I_c$ (Ω)
42	2,092E-4	9,571E-6	4,786E-6	0,0359

Deste modo, o valor do gap energético calculado apenas com a tensão crítica é considerado aceitável para esta medida; o valor da resistência estimada, usando-se a corrente crítica medida também é considerado aceitável $2,092 \times 10^{-4} \text{ A}$ como sendo um valor aproximado, já que não conhecemos a corrente crítica I_c .

Todos os valores dos parâmetros estimados estão sumarizados na tabela 12, chamando a atenção para o fato que os valores da corrente crítica são considerados aproximados.

Tabela 12. Determinação da densidade de corrente para cada tipo de Junção no supercondutor BPSCCO : $\text{Bi}_{(2-x)}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$.

Tipo de Junção	Figura N°	I_c (A)	V_c (V)	Δ (eV)	R (Ω)	J_c (mA/mm²)
BPSCCO-Al ₂ O ₃ -BPSCCO Substrato de LaAlO ₃	38	7,848E-5	0	0	0	0
	39	1,12E-6	2,210E-4	1,105E-4	154,98	4,902E-5
BPSCCO - Ag - BPSCCO Substrato de prata.	40	5,076E-4	2,139E-4	1,070E-4	1,86	2,451E-5
	41	3,467E-6	1,677E-4	8,385E-5	37,99	2,819E-5
	42	2,092E-4	9,571E-6	4,786E-6	0,036	4,887E-8

Capítulo V

CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram preparados filmes supercondutores do sistema BPSCCO ($\text{Bi}_{(2-x)}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) da fase 2223 para a composição estequiométrica $x = 0,4$, na quantidade de 2g; mas obteve-se a fase 2212 como predominante (Medidas Elétricas).

As amostras preparadas foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas: 100°C, 400°C, 830°C, 820°C, 600°C, com uma taxa de aquecimento de 2°C/min, a diferentes tempos respectivamente, para obter a fase supercondutora, mas ainda não está dentro do ideal. Este tratamento térmico foi o mais representativo na obtenção do filme supercondutor.

Obteve-se filmes supercondutores em ambos substratos, prata e aluminato de lantânio, tudo indica que os substratos cristalinos (aluminato de lantânio) são mais indicados para a obtenção de junções devido a que com este substrato obteve-se os pares de Cooper.

A morfologia do comportamento estrutural do filme foi estudada com a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura confirma que a morfologia dos grãos cristalinos corresponde à estrutura cristalina do material supercondutor. Percebe-se que com 1 e 2 deposições de camadas a morfologia do filme se apresenta ainda sem uma boa estrutura cristalina do material supercondutor. Fazendo deposições com 3, 4 e 5 camadas é possível perceber a

morfologia de uma melhor estrutura cristalina do material supercondutor. Os filmes estudados correspondem a estruturas de 4 a 5 camadas.

A medida elétrica utilizando o método das 4 pontas DC confirmou o estado supercondutor do filme a uma temperatura crítica em torno de 80 K, sendo esta a temperatura crítica de nossos filmes supercondutores.

Uma vez confirmado o estado supercondutor dos filmes, procedeu-se à montagem da junção do material supercondutor. Estas junções são: do tipo SIS (supercondutor - Isolante - Supercondutor) e SNS (Supercondutor - Metal normal - Supercondutor). A junção é obtida através da construção de um canal no filme de material supercondutor; as barreiras usadas para a montagem da junção foram o óxido de alumínio e a prata.

O alumínio foi depositado num sistema de alto vácuo pelo método de evaporação, e em seguida oxidado em um forno elétrico a 400°C durante uma hora. A prata foi depositada num sistema de *Sputtering* dc.

As medidas elétricas destas junções pelo método de 4 pontas dc, foi variando-se a corrente injetada no supercondutor desde 0mA até 1mA; e mostraram que aparece uma tensão para corrente nula nas diferentes configurações indicando que temos efeito túnel devido às chamadas quase partículas do material supercondutor. As curvas $I \times V$ apresentaram simetria com correntes positivas e negativas.

Os resultados destas medidas indicam que a metodologia utilizada para preparar a barreira no supercondutor leva a termos espessuras da junção da ordem de 240nm a 300nm, motivo pelo qual observamos unicamente o efeito túnel devido às chamadas quase partículas do supercondutor. Estas espessuras podem ser consideradas muito grossas.

O tunelamento devido aos pares de Cooper (a previsão para isto é observar algum valor de corrente para tensão zero) só se observou na figura 39 para a junção SIS com substrato de aluminato de lantânio caso único. Para as outras junções deve se observar tal fenômeno para espessuras muito menores que as que utilizamos, como previsto teoricamente.

SUGESTÕES:

1. Aprimorar a técnica de preparação do filme supercondutor para obter o filme supercondutor da fase 2223 de maior temperatura crítica que a da fase 2212 estudada.
2. Desenvolver as técnicas de deposição dos filmes isolantes ou barreiras (Al_2O_3 e Ag) da junção com espessuras muito menores que as deste trabalho.
3. Estudar junções com outros tipos de geometria e isolantes.

REFERÊNCIAS.

- ¹ KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**. Cap. 12, pag. 357, Editora Guanabara Dois S.A. 1978.
- ² CARVALHO, C. L. **Preparação e caracterização de supercondutores BSCCO em forma de filmes e cerâmicas obtidos por precursores poliméricos**. Dissertação (Doutorado em Físico-Química), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999.
- ³ ARANHA, N.; PEREIRA, E. **Supercondutores**, Universidade Federal do Paraná, Departamento de Elétrica. Setembro 2000.
- ⁴ SCHMIDT, H.; RINN, G.; NAB, R.; SPORN, D. **Film Preparation by Inorganic-Organic Sol-gel-Synthesis**. Fraunhofer-nstitut fur Silicatforschung. Neunerplatz 2. Germany. January 2002.
- ⁵ MAYO, J. L. **Supercondutividade. O limiar de uma Nova Tecnologia**. Cap. 1, pág. 4, São Paulo. 1989.
- ⁶ TINKHAN, M. **Introduction to Superconductivity**. Cap. 6 pag. 195, Editora Mc Graw-Hill. 1975.
- ⁷ CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials**. Cap. 5, pag.103, Editora World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1992.
- ⁸ PÁVLOV, P. V.; JOJLOV, A. F.; **Física do Estado Sólido**, Cap. 7, pag. 294 – 304, Editorial Mir Moscou. 1987.
- ⁹ PERUZZI, R. O. **Preparação e caracterização de filmes supercondutores do sistema BSCCO**. 2006, Dissertação (Mestrado em Ciência de Materiais), Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2006.
- ¹⁰ DUZER, T. V.; TURNER, C. W. **Principles of Superconductive Devices and Circuits**. Cap. 02, 03, 04. Páginas: 40-215. Editora Prentice Hall PTR. 1999.
- ¹¹ KLEINSASSER, A. W. Excess currents and voltages in superconducting junctions. **Applied Physics Letter**, vol 2, no. 62, Janeiro de 1993.

- ¹² COSTA, M. C.; SANTOS, W. M. S.; Luiz, A. M. Supercondutores: aplicações das junções Josephson na eletrônica. **IX Encontro Nacional de Pesquisa em Ensino de Física**, Jaboticatubas-MG, 2004.
- ¹³ ARAÚJO-MOREIRA, F.M.; MALUF, W.; CECATO, G. M.; KAWASHITA, L. F.; BARBARA, P.; CAWTHORNE, A. B.; NIELSEN, A.; LOBB, C. J. Redes de Junções Josephson. Grupo de Materiais e Sensores, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol 24, no 4, Dezembro, 2002.
- ¹⁴ ARAÚJO-MOREIRA, F.M.; MALUF, W.; CECATO, G. M.; KAWASHITA, L. F.; BARBARA, P.; CAWTHORNE, A. B.; NIELSEN, A.; LOBB, C. J. O fascinante mundo dos materiais Supercondutores. Grupo de Materiais e Sensores, **Revista Brasileira de Ensino de Física**, vol 24, No 4, Dezembro, 2002.
- ¹⁵ ORTERMANN, F.; FERREIRA, L. M.; CAVALCANTI, H. J. C. Tópicos de Física contemporânea no ensino médio: um Texto para Professores sobre Supercondutividade. **Revista Brasileira de Ensino de Física** vol. 20, no. 3, Setembro, 1998. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- ¹⁶ MARQUES, F. C.; VIANA, G. A. **Medida da transição na condutividade de um supercondutor**. Agosto 1999.
- ¹⁷ ZYGALSKY, F.; VON LAMPE e GOTZE, I. Microbridge preparation through spincoating and photolithography without etching. **Applied Superconductivity**, vol 6, no. 12, 1998.
- ¹⁸ CHAUDHRY, S.; KHARE, N.; GUPTA, A.K. Performance of Bi-Sr-Ca-Cu-O thick film rf SQUID`s at liquid nitrogen. **Journal Applied Physics**, vol 3, no. 72, Agosto de 1992.
- ¹⁹ VIVAS, P.; CHACÓN, M.; GÓMEZ, M.; PRIETO, P. Characterization of Josephson Junctions for the elaborations of high- T_c SQUID`S. **Physics of state solid (b)** vol 220, no. 503, 2000.
- ²⁰ MODRE, R.; SCHÜRRER, I.; SCHACHINGER, E. In-plane London penetration depth of superconductors with mixed-symmetry order parameters, **Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)**, Volume 57, Issue 9, March 1, 1998.

- ²¹ MARSIGLIO, F.; HIRSCH, J.E. Tunneling Asymmetry: a Test of Superconductivity Mechanisms. **FHYSICA**, C 159, 157. 1989.
- ²² SUZUKI, M.; ITSUKO, S. Lecture note on Solid State Physics Josephson junction and DC SQUID. **Department of Physics**, State University of New York at Binghamton, New York 13902-6000 (May 17, 2006).
- ²³ DELIN, K. A.; KLEINSASSER A. W. TOPICAL REVIEW: Stationary properties of high-critical-temperature proximity effect Josephson Junctions. **Supercond. Sci. Technol.** 9 (1996) 227–269. Printed in the UK. 1996.
- ²⁴ RAMÍREZ, J. A.; MOREIRA, A.; PINHEIRO, L. R. E.; ABREU, M. F.; De OLIVEIRA, L. H. Materiais Supercondutores. **Trabalho da Disciplina Teoria de Materiais**, 1º Semestre de 2000.
- ²⁵ Preuss, P.; Pointing the way to granular Superconductivity in BSCCO. **Research News**. January 23, 2002.

²⁵ **Sites usados**

1. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html#c3#c3>
2. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/solids/squid.html>
3. www.springerlink.com/index/1XP9DV81UE65HMX9.pdf

APÊNDICE

DESENVOLVIMENTO DA EQUAÇÃO QUÂNTICA DA JUNÇÃO JOSEPHSON

1. Efeito Josephson dc

Seja ψ_1 a amplitude de probabilidade de pares de elétrons em um lado da junção, e seja ψ_2 a amplitude sobre o outro lado. Por simplicidade, suponha que ambos os supercondutores sejam idênticos. No momento, suporemos que estejam ambos no potencial nulo. A equação de Schrödinger dependente do tempo: $i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = H\psi$ aplicada para as duas amplitudes fornece:

$$i\hbar \frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \hbar T \psi_2 \quad (1) \quad i\hbar \frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \hbar T \psi_1 \quad (2)$$

Sejam as funções :

$$\psi_1 = n_1^{1/2} e^{i\theta_1} \quad e \quad \psi_2 = n_2^{1/2} e^{i\theta_2}$$

Aplicando a regra da cadeia, devido a que é uma função intrínseca, que depende do movimento (fase) e o tempo:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \frac{\partial \psi_1}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial \psi_1}{\partial \theta_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial t}$$

Substituindo os valores e derivando respectivamente:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \frac{1}{2} n_1^{-1/2} e^{i\theta_1} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i n_1^{1/2} e^{i\theta_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial t}$$

Substituindo na Equação (1), logo isolamos: $\frac{\partial \psi_1}{\partial t}$

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = -iT \psi_2 = \frac{1}{2} n_1^{-1/2} e^{i\theta_1} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i n_1^{1/2} e^{i\theta_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT \psi_2 \quad (3)$$

Fazemos o mesmo procedimento para a Equação (2): Aplicando a regra da cadeia:

$$\frac{\partial \psi_1}{\partial t} = \frac{\partial \psi_1}{\partial n_1} \frac{\partial n_1}{\partial t} + \frac{\partial \psi_1}{\partial \theta_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial t}$$

Derivando:

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} = \frac{1}{2} n_2^{-\frac{1}{2}} e^{i\theta_2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i n_2^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_2} \frac{\partial \theta_2}{\partial t}$$

Substituindo na Equação (2), logo isolamos:

$$\frac{\partial \psi_2}{\partial t} = -iT\psi_1 = \frac{1}{2} n_2^{-\frac{1}{2}} e^{i\theta_2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i n_2^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_2} \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT\psi_1 \quad (4)$$

Agora multiplicamos a Eq. (3) por $n_1^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta_1}$, tendo em conta que: $\delta = \theta_2 - \theta_1$

$$\left(\frac{1}{2} n_1^{-\frac{1}{2}} e^{i\theta_1} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i n_1^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_1} \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT n_2^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_2} \right) n_1^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta_1}$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i n_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT (n_2 n_1)^{\frac{1}{2}} e^{i\delta} \quad (5)$$

Fazemos o mesmo procedimento para a Equação (4), e multiplicamos por: $n_1^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta_2}$

$$\left(\frac{1}{2} n_2^{-\frac{1}{2}} e^{i\theta_2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i n_2^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_2} \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT n_1^{\frac{1}{2}} e^{i\theta_1} \right) n_2^{\frac{1}{2}} e^{-i\theta_2}$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i n_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT (n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} e^{-i\delta} \quad (6)$$

Separando a parte real da parte imaginaria: Comportamento de uma onda se tem a função seno e coseno.

$$e^{\pm i\theta} = \cos \theta \pm i \operatorname{sen} \theta$$

Da equação (5):

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} + i n_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \left[-iT (n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \right] (\cos \delta + i \operatorname{sen} \delta)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} + in_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta - i^2 T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \delta \quad (\text{I})$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} = T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \delta$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = 2T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \delta \quad (7)$$

Fazemos o mesmo procedimento para a Equação (6)

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + in_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = \left[-iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \right] (\cos \delta - i \text{sen} \delta)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + in_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta + i^2 T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \delta$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + in_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta - T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \delta \quad (\text{II})$$

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} = -T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \delta$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = -2T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \delta \quad (8)$$

Agora resolvemos para a parte imaginaria, iniciando-se da Eq. (I)

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_1}{\partial t} + in_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta - i^2 T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \delta \quad (\text{I})$$

$$in_1 \frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \frac{-iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta}{in_1}$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \frac{-T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta}{n_1}$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} n_1^{-1} \cos \delta = -T(n_1 n_2 n_1^{-2})^{\frac{1}{2}} \cos \delta$$

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = -T \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \delta \quad (9)$$

Fazendo o mesmo procedimento para a parte imaginaria, iniciando-se da eq. (II).

$$\frac{1}{2} \frac{\partial n_2}{\partial t} + i n_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta - T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \delta \quad (\text{II})$$

$$i n_2 \frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = \frac{-iT(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta}{i n_2} = \frac{-T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta}{n_2}$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -T(n_1 n_2)^{\frac{1}{2}} n_2^{-1} \cos \delta = -T(n_1 n_2 n_2^{-2})^{\frac{1}{2}} \cos \delta$$

$$\frac{\partial \theta_2}{\partial t} = -T \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \delta \quad (10)$$

Considerando $n_1 \cong n_2$, como no caso de dois supercondutores idênticos 1 e 2, de acordo com as equações (9) e (10).

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial t} = \frac{\partial \theta_2}{\partial t} \quad \frac{\partial}{\partial t} (\theta_2 - \theta_1) = 0 \quad (11)$$

Das Equações (7) e (8):

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = -\frac{\partial n_1}{\partial t}$$

O fluxo de corrente de (1) para (2) é proporcional a $\partial n_2/\partial t$, ou que é o mesmo a $-\partial n_1/\partial t$. Concluimos, por tanto, pelas Eqs. (7) e (8) que a corrente J dos pares supercondutores através da Junção depende da diferença de fase δ do seguinte modo:

$$J = J_0 \text{sen } \delta = J_0 \text{sen}(\theta_2 - \theta_1) , \quad (12)$$

onde J_0 é proporcional à interação de interferência T . A corrente J_0 é a corrente máxima com voltagem nula que pode passar pela Junção.