

## Universidade Federal Rural de Pernambuco

Departamento de Física

Recife - PE

Supercondutores ferromagnéticos no modelo de

Ginzburg-Landau

Salomão Pereira de Queiroz



Salomão Pereira de Queiroz

### Supercondutores ferromagnéticos no modelo de Ginzburg-Landau

Dissertação apresentada à Coordenação do Curso da Pós-graduação em Física Aplicada da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Rodrigues de Castro Romaguera

UFRPE Recife - PE 2019

#### Ficha catalográfica

Q3c Queiroz, Salomão Pereira de Supercondutores ferromagnéticos no modelo de Ginzburg-Landau. Salomão Pereira de Queiroz – Pernambuco: UFRPE/DF, 2019 – Recife, 2019. 36 f. : il.
Orientador: Antônio Rodrigues de Castro Romaguera Co-Orientador: Alfredo Andres Vargas Paredes Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Departamento de Física, Recife, 2019. Inclui anexo(s), apêndice(s) e referências.
1. Supercondutor 2. Supercondutor não convencional 3. Baixa temperatura 4. Energia livre
I. Romaguera, Antônio Rodrigues de Castro, orientador II. Título.

#### UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

Salomão Pereira de Queiroz

Dissertação julgada adequada para obtenção do título de mestre em Física, defendida e aprovada por unanimidade em 15/02/2019 pela Comissão Examinadora.

Orientador:

Prof. Prof. Dr. Antônio Rodrigues de Castro Romaguera UFRPE

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Adauto José Ferreira de Souza UFRPE

Prof. Dr. Luciano Hugo Miranda Filho UFRPE

## Agradecimento

Em primeiro lugar meus agradecimentos são voltados para o Senhor Deus de Abrão, Isaque e Jacó.

Ao meu pai José P. Queiroz (in memoriam), que tanto acreditou em meu potencial na luta pela busca de novos horizontes.

Minha esposa e meus filhos que me acompanham nas horas de maior contentamento e nos momentos mais difíceis da minha vida.

Meus professores e amigos acadêmicos que estiveram sempre presentes nesse longo caminho durante a realização do curso.

Especialmente a minha querida e estimável mãe Jovelina I. de Queiroz.

"E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria"

(Coríntios 13:2)

### Resumo

Introduzimos a teoria de Ginzburg-Landau modificada por meio de um parâmetro de ordem supercondutor com duas componentes e um parâmetro de ordem magnética com três componentes, pois isto permite a análise de diagramas de fases nos estados supercondutor e ferromagnético. Também abordamos teorias básicas apresentadas por alguns estudiosos que tentaram explicar a condutividade e, sobretudo, a supercondutividade que serviram de bases nos estudos de outros trabalhos como o caso do tratamento da condução eletrônica se comportar da mesma forma que um gás de partículas, bem como o estado supercondutor ser tratado como um modelo de dois fluidos.

Tratamos no primeiro capítulo uma introdução com breve resumo histórico abordando desde a descoberta do elétron até quando se conheceu a supercondutividade com resfriamento de materiais, pois se caracterizam a resistência nula e a expulsão dos campos magnéticos externos, mas o estado supercondutor é uma propriedade intrínseca do material. Verificamos as teorias de London, Ginzburg-landau e BCS que são relacionadas à supercondutividade e mostradas no segundo capítulo, mencionando estudos de fenômenos microscópicos e macroscópicos, além da classificação dos tipos I e II desse estado da matéria. A coexistência das fases ferromagnética e supercondutor é verificado por meio da magnetização espontânea, partindo da densidade de energia livre adimensional normalizada, e apresentado no terceiro capítulo. Constatamos a fenomenologia de GL com dois parâmetros de ordens a fim de realizar o comportamento de algumas soluções da desidade energia por meio de recursos de programação com o uso do Mathematica e análise gráfica dos domínios de fase.

**Palavras-chave**: Supercondutor, supercondutor não-convencional, baixa temperatura e energia livre.

### Abstract

We introduce the modified Ginzburg-Landau theory by means of a superconducting order parameter with two components and a magnetic order parameter with three components, as this allows the analysis of phase diagrams in the superconducting and ferromagnetic states. We also discuss the basic theories presented by some scholars who have attempted to explain the conductivity and, above all, superconductivity that have served as a basis in the studies of other works, such as the case of the treatment of electronic conduction behaving in the same way as a particulate gas, superconducting state to be treated as a two-fluid model.

We discuss in the first chapter an introduction with a brief historical summary, from the discovery of the electron until when the superconductivity was known with cooling of materials, because the null resistance and the expulsion of the external magnetic fields are characterized, but the superconducting state is an intrinsic property of the material. We verified the theories of London, Ginzburg-landau and BCS that are related to the superconductivity and shown in the second chapter, in which we verify studies of microscopic and macroscopic phenomena, besides the classification of types I and II of this state of matter. A study on the coexistence of the ferromagnetic and superconducting phases is verified by means of spontaneous magnetization, starting from the normalized free energy density, presented in the third chapter. But we verify the phenomenology of GL with two order parameters in order to perform the behavior of some solutions of energy disunity by means of programming resources with the use of Mathematica and graphical analysis of the phase domains.

**Keywords**: Superconductor, unconventional superconductor, low temperature, and free energy.

## Sumário

1	Introdução					
<b>2</b>	Teorias aplicadas ao estado supercondutor					
	2.1	Teoria	de London	6		
	2.2	Teoria	de Ginzburg-Landau	10		
	2.3	Teoria	do BCS (Bardeen, Cooper e Schrieffer)	16		
	2.4	Supero	condutores dos tipos I e II	18		
3	Apl	icações	s da supercondutividade e energia livre	20		
	3.1	Descri	ção fenomenológica do modelo de Ginzburg-Landau com dois			
parâmetros de ordem no estado supercondutor $\left(\overrightarrow{\Psi} ight)$ e no estado						
	magnético $\left(\overrightarrow{M}\right)$ .					
		3.1.1	Densidade de energia livre $f_S\left(\overrightarrow{\Psi}\right)$ como parâmetro de ordem super-			
			condutor	23		
		3.1.2	Densidade de energia livre ferromagnética $f_F$	25		
		3.1.3	Densidade de energia da interação $f_I\left(\overrightarrow{\Psi}, \overrightarrow{M}\right)$ entre os parâmetros de			
			ordem supercondutor e magnético.	26		
	3.2	Estude	os em diagramas de fase	28		
R	Referências Bibliográficas					

## Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática da resistividade elétrica $\rho$ finita no limite $T=0$		
	para a prata (Ag), enquanto no estanho (Sn) cai bruscamente para zero em		
	$T = T_c \ [7]. \ \ldots \ $	3	
1.2	Resistividade do Mercúrio (Hg) em função da temperatura realizada no expe-		
	rimento de H. K. Onnes. Há uma queda repentina da resistividade para zero		
	quando a temperatura atinge $T_c = 4,2$ K [6]	3	
1.3	À esquerda: O fluxo do campo magnético constante atravessa um material		
	com temperatura $T > T_c$ . À direita: temos a ilustração esquemática da ex-		
	pulsão do campo, pois com a temperatura $T < T_c$ representa o efeito Meissner		
	[3]	4	
2.1	Fritz London (à esquerda) e Heinz London (à direita) [4]	6	
2.2	Penetração do campo magnético externo $h$ versos distância $\boldsymbol{x}$ no interior do		
	supercondutor, onde $\lambda$ é o comprimento de penetração. A intensidade desse		
	campo se reduz à medida que penetra no material supercondutor até se tornar		
	infinitamente pequeno [2]	9	
2.3	Diferença de energia livre de GL entre o estado supercondutor e metal normal		
	(por unidade de volume), como uma função de parâmetro de ordem $\Psi.$ Para		
	$T < T_c$ a energia livre apresenta um máximo local (em $\Psi=0)$ e dois mínimos,		
	enquanto para $T \ge T_c$ , um único mínimo em $\Psi = 0$ [15]	12	
2.4	Magnitude do parâmetro de ordem $ \Psi $ em função da temperatura [2]	13	

2.5	Magnetização $-M$ em função do campo aplicado $H$ mostrando os supercon-				
	dutores dos tipos I e II. (a) No tipo I temos um diamagnetismo perfeito do				
	estado Meissner que continua até $H_c$ , estando a supercondutividade destruída				
	para valores acima de $H_c$ . (b) Para o tipo II encontramos os materiais dia-				
	magnéticos perfeitos abaixo de $H_{c1}$ . Entre $H_{c1}$ e $H_{c2}$ há formações de vórtices				
	no interior do material, que se encontra no estado do supercondutor. A linha				
	pontilhada indica um supercondutor do tipo I [13]. $\dots \dots \dots \dots \dots \dots$	19			
3.1	Alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos (setas na cor azul), e na				
	presença de um campo magnético externo (setas na cor vermelha) para os				
	estados paramegnéticos, diamagnético e ferromagnético	20			
3.2	Magnetização espontânea em função da temperatura ${\cal T}$ num material ferro-				
	magnético. $T_f$ é a temperatura de Curie ferromagnética [7]	21			
3.3	Representação gráfica de $\overline{f}$ em função do parâmetro $\varphi_1$ , mostrando um mínimo				
	absoluto (estado normal), e dois mínimos e um máximo local (estado super-				
	condutor)	28			
3.4	Representação gráfica de $r \times t$ , onde a região do estado normal $(r > 0)$ ,				
	enquanto a cor cinza escuro é a supercondutividade $(r < 0)$	29			
3.5	Gráfico de $\overline{f}$ em função em função $m,$ mostrando um mínimo absoluto (estado				
	paramagnético), e dois mínimos e um máximo local (estado ferromagnético).	29			
3.6	Gráfico de $r \times t,$ com a região do estado paramagnético $(t > 0)$ e a região na				
	cor cinza ferromagnético $(t < 0)$	30			
3.7	$\overline{f}(\varphi,m)$ em três dimensões, conforme suas variações	30			
3.8	$r \times t$ , onde cada quadrante apresenta dois estados distintos	31			
3.9	Diagrama de fase do supercondutor ferromagnético na região com $r>0$ e				
	coexistência de fases desses estados, com $\gamma > \gamma_1$ , $\nu < 0$ e $\omega < 0$	32			

## Glossário

 $T_c$ : Temperatura crítica;

- $T_f$ : Temperatura de Curie ferromagnética;
- n: Densidade do total de partículas;
- $\overrightarrow{A}$ : Vetor potencial magnético;
- $\vec{\sigma}$ : Vetor de Pauli;
- $m_e$ : Massa do elétron;
- $\lambda$ : Coeficiente de penetração com dimensões de comprimento;
- $\vec{j}_s$ : Corrente dos super-elétrons;
- $\xi_0$ : Comprimento de coerência;
- *l*: Caminho médio livre;
- $\nu_F$ : Velocidade dos elétrons na banda da superfície de Fermi;
- $\Psi(\vec{r})$ : "função de onda macroscópica" ou "pseudo função de onda";
- $\overrightarrow{M}(\vec{r})$ : Magnetização;
- $f_s(T)$ : Densidade de energia livre do supercondutor;
- $f_n(T)$ : Densidade de energia livre do estado normal;
- h: Constante de Planck;
- $\hbar$ : Constante reduzida de Planck, diferindo da constante de Planck pelo fator  $2\pi$ ;
- $\psi_0$ : Valor do parâmetro de ordem na maior medida a partir da superfície;
- $\overrightarrow{B}$ : Campo de indução externo aplicado;
- $\overrightarrow{H}$ : Intensidade do campo magnético externo menor que o campo crítico;
- $H_c$ : Campo crítico;

 $H_{c1}$ : Campo crítico inferior (o efeito Meissner persiste até este valor);

- $H_{c2}$ : Campo crítico superior (também denominado de estado misto ou de vórtice);
- GL: Abreviação Ginzburg-Landau;
- BCS: Bardeen, Cooper e Schrieffer;
- $\rho {:}$  Resistividade elétrica.

## Capítulo 1

## Introdução

Alguns anos depois da descoberta do elétron por J. J. Thomson em 1897, verificou-se que as altas condutividades elétricas e térmicas dos metais poderiam estar associadas ao deslocamento eletrônico na estrutura [7]. Por muito tempo os elétrons eram tratados como um gás de partículas independentes e estariam sempre colidindo com as imperfeições da rede. A resistência se aproximaria do zero enquanto a temperatura abaixava para perto do zero absoluto segundo as afirmações de James Dewar. De acordo com este cientista, a resistência zero nunca seria alcançada, porque é impossível refrigerar algo à temperatura do zero absoluto, embora outros estudiosos pudessem chegar próximo desse valor [8].

A ideia de que os metais são bons condutores de eletricidade devido à movimentação dos elétrons entre os átomos foi primeiramente desenvolvida por uma teoria apresentada pelo físico alemão Paul Drude. O modelo original não incluía a mecânica quântica formulada para a condutividade, mas permanece aceita na teoria quântica dos metais [14]. Drude e Hendrik Lorentz desenvolveram seus trabalhos sobre a resistência e temperatura em 1900, quando afirmaram que as duas fontes principais da resistência são temperatura e imperfeições na estrutura do cristal. Quanto mais elevada a temperatura, mais os átomos estão vibrando no interior do metal, e a resistência aumentará o movimento dos elétrons [8].

A observação da supercondutividade aconteceu de forma espontânea, quando se estudava o comportamento da condutividade elétrica por meio do resfriamento de materiais perto do zero da temperatura absoluta. A resistência elétrica decresce abruptamente para zero ao atingir certa temperatura  $T_c$  (temperatura crítica), propriedade intrínseca do material, e a corrente pode fluir livremente sem perdas de energia [11].

Uma característica do estado supercondutor é verificada pela exclusão dos campos magnéticos externos ao material e pela resistência nula. Também há supercondutores surpreendentes, tal como a coexistência do ferromagnetismo e supercondutor, evidenciando a presença de supercondutores "não-convencionais", pois este efeito pode ser mostrado através de formulações teóricas [2].

Em um metal comum e no estado normal, os elétrons são espalhados na rede cristalina por causa dos defeitos estruturais ou imperfeições da estrutura do material, estes fatores são responsáveis pela resistividade elétrica em um sólido, ainda existem vibrações na rede de íons que se comportam como ondas sonoras percorrendo o sólido [7]. Estas ondas são denominadas de fônons que irão surgindo na estrutura à medida que a temperatura aumenta, e interagem com os elétrons espalhados provocando outra fonte de resistência. No ano de 1911, o físico Kammerlingh-Onnes, Universidade de Leiden, Holanda, descobriu um novo estado da matéria ao afirmar que a resistência elétrica do Mercúrio sólido torna-se zero quando é resfriado abaixo de  $T_c$ . Assim, o Mercúrio passa do estado normal para o estado supercondutor quando sua temperatura se torna inferior a  $T_c = 4,2$  K. Muitos outros elementos, ligas e compostos apresentaram esse comportamento de supercondutividade quando resfriados com temperaturas menores que  $T_c$ .

A Fig. 1.1 mostra a resistividade  $\rho$  em função da temperatura do supercondutor Sn (Estanho, Z=50) e do não-supercondutor Ag (Prata, Z=47), por exemplo. O valor é finito para resistividade de um metal normal quando a temperatura está no zero absoluto, enquanto um supercondutor perde todas as formas de resistência elétrica abaixo de  $T_c$ .



Figura 1.1: Representação esquemática da resistividade elétrica  $\rho$  finita no limite T = 0 para a prata (Ag), enquanto no estanho (Sn) cai bruscamente para zero em  $T = T_c$  [7].

Algo acontece com resfriamento dos metais, pois a curva do Sn se comporta suavemente de forma decrescente até que ao atingir a temperatura  $T_c$ , a resistividade torna-se zero permanecendo nula até o zero absoluto. Esse fenômeno surpreendeu Onnes, quando trabalhava com a medição da resistividade.



Figura 1.2: Resistividade do Mercúrio (Hg) em função da temperatura realizada no experimento de H. K. Onnes. Há uma queda repentina da resistividade para zero quando a temperatura atinge  $T_c = 4.2$  K [6].

A Fig. 1.2 representa a forma original de como se deu pela primeira vez as anotações do comportamento da resistência nula com temperaturas muito baixas, mas para chegar a esse resultado foi preciso realizar a liquefação do hélio. Campos magnéticos externos moderados são repelidos do material no estado supercondutor [3]. No ano de 1933, os físicos Meissner e Oschenfeld anunciaram que substâncias supercondutoras expulsam qualquer fluxo magnético de seu interior quando se encontram resfriadas abaixo de sua temperatura critica  $T_c$  e na presença de um campo magnético externo aplicado. Um supercondutor age, portanto, como um material diamagnético, em que os movimentos de rotação dos elétrons orbitais são modificados de forma a produzir um momento magnético resultante se opondo ao campo magnético externo. Disso resulta que, um campo magnético aplicado não penetra no interior de um material, pois os elétrons de condução, com seus movimentos livres, realizam seus deslocamentos de modo a produzir um campo magnético oposto. Dessa forma, a exclusão do fluxo magnético externo e a ausência de resistência à corrente são as principais características de uma substância supercondutora, estando ainda estes dois fatores relacionados diretamente entre si. A simples afirmação da resistividade sendo zero ( $\rho = 0$ ) não é suficiente para caracterizar a supercondutividade [7].



Figura 1.3: À esquerda: O fluxo do campo magnético constante atravessa um material com temperatura  $T > T_c$ . À direita: temos a ilustração esquemática da expulsão do campo, pois com a temperatura  $T < T_c$  representa o efeito Meissner [3].

O efeito Meissner caractereiza-se pela expulsão de campos magnéticos aplicados de pequena intensidade, pois se o campo externo estiver intensidade alta e aumentar acima de certo valor limite, denominado campo crítico  $H_c$ , a substância deixa de ser supercondutora e torna-se estado normal [3]. Aqui tratamos também de uma discussão sobre supercondutores ferromagnéticos, pois apresentamos a fenomenologia de GL modificada para dois parâmetros de ordem, supercondutor e magético.

## Capítulo 2

## Teorias aplicadas ao estado supercondutor

Nesta capítulo, apresentamos algumas teorias que visam explicar o comportamento do estado supercondutor. A observação da supercondutividade por Onnes pela primeira vez foi apenas o ponto de partida para que outros cientistas buscassem novos caminhos nos seus trabalhos. Os irmãos London desenvolveram descrições teóricas do estado supercondutor, estando o diamagnetismo baseado em relações eletrodinâmicas. A teoria deles mostra que a supercondutividade é considerada como um fenômeno, com os momentos dos portadores de carga com ordem de longo alcance. Ginzburg e Landau formularam uma teoria que se desenvolveu com base na transição de fase entre os estados metal e supercondutor, sem explicar os mecanismos microscópicos que dão origem a supercondutividade. Seus trabalhos foram voltados para análises das propriedades macroscópicas de um supercondutor empregando conceitos da termodinâmica através da energia livre de Helmhotz. Tal teoria foi moldada por Abrikosov, ao afirmar que campos magnéticos fortes, aplicados no material supercondutor, penetram na substância em forma de tubos de fluxo quantizados, os vórtices.

Também Bardeen, Cooper e Schrieffer apresentaram seus trabalhos baseados nos estudos da supercondutividade, pois a principal descrição dessa obra assumia a formação de pares de elétrons ligados que conduzem super-correntes com a presença de um gap de energia entre os estados normal e supercondutor, e seu formalismo descreve os resultados de GinzburgLandau. Nos itens a seguir, mostraremos ao leitor algumas teorias que contribuíram para uma melhor compreensão do estado supercondutor.

#### 2.1 Teoria de London

Os irmãos alemães Fritz London e Heinz London apresentaram uma teoria inspirada no modelo de duas componentes do superfluido <sup>4</sup>He, no ano 1935, em que assumia a existência de elétrons normais e elétrons responsáveis pela supercondutividade (super-elétrons), pois a densidade total dos elétrons n pode ser dividida em uma parte normal  $n_n$  e outra parte superfluida  $n_s$ , de modo que  $n = n_n + n_s$ , e sua solução indica a presença de um campo magnético externo tendendo a zero no interior de uma substância supercondutora [2]. Essa teoria é fenomenológica porque se baseia em quantidades microscópicas, e assume que uma parte dos elétrons de condução em materiais sólidos se comporta como superfluido enquanto a outra parte restante continua normal, sem dissipação de energia dos elétrons supercondutores se movendo livremente.



Figura 2.1: Fritz London (à esquerda) e Heinz London (à direita) [4].

Pouco mais de 20 anos depois do surgimento dos trabalhos de London foi apresentada a teoria da supercondutividade proposta por Bardeen, Cooper e Schrieffer, a qual assume que os pares de elétrons se formam e carregam super-correntes, havendo um gap (região compreendida entre a banda de valência e a banda de condução) de energia entre os estados normal e supercondutor.

Os trabalhos dos irmãos London foram umas das primeiras afirmações teóricas tentando explicar o fenômeno da supercondutividade e suas formulações abordam a fenomenologia a partir da existência de um parâmetro que rege consideravelmente suas aplicações: o comprimento de penetração, cuja representação é dada por  $\lambda$ . Tal grandeza mede a penetração do campo magnético no interior do material, mas o alcance dessa penetração depende do material em análise. Curiosamente a medição desse comprimento era a tese de doutorado de London, que a publicou um ano depois da sua descoberta [4].

O comprimento de penetração de London com dimensão de extensão é dado por  $\lambda_L = \left(\frac{m_e}{\mu_0 n_s e^2}\right)^{1/2}$ , que representa a distância no interior do material supercondutor desde a superfície até o ponto em que o campo magnético externo se torna infinitamente pequeno, como uma fina película de espessura  $\lambda_L$  junto à superfície. Sendo a corrente  $\overrightarrow{J} = -\frac{n_s e^2}{m_e} \overrightarrow{A}$ , podemos escrevê-la na forma reduzida em termos do comprimento de penetração  $\lambda$ ,

$$\overrightarrow{J} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda^2} \overrightarrow{A}.$$
(2.1)

A conservação de carga implica que a densidade de carga  $\rho$  obedece a equação de continuidade:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \overrightarrow{\bigtriangledown} \cdot \overrightarrow{J} = 0.$$
(2.2)

Neste caso, a corrente  $\overrightarrow{J}$  é constante em relação a distância, ou seja  $\overrightarrow{\bigtriangledown} \cdot \overrightarrow{J} = 0$  (equação de continuidade), e a densidade de carga é constante em relação ao tempo,  $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$ .

Considerando a energia para situações onde as super-correntes  $\overrightarrow{j_s}(\overrightarrow{r})$  estão associadas a campos magnéticos externos  $\overrightarrow{h}(\overrightarrow{r})$  na substância supercondutora, em que suas magnitudes são baixas e há variação lenta na condição de mínimo da energia livre levando a uma relação simples entre o campo e a corrente [5]. Com a massa efetiva m dos elétrons verifica-se que em um metal puro a energia livre desses elétrons é dada por:

$$\mathfrak{F} = \int F_s d\vec{r} + E_{kin} + E_{mag}, \qquad (2.3)$$

onde  $F_s$  é a energia dos elétrons no estado condensado e  $E_{kin}$  é a energia cinética associada às

correntes permanentes. Sendo  $\vec{v}(\vec{r})$  a velocidade de desvio dos elétrons num ponto  $\vec{r}$  qualquer do espaço, relacionamos isto com a densidade de corrente  $\overrightarrow{j_s}$  de modo que:

$$n_s e \vec{v}(\vec{r}) = \overrightarrow{j_s}(\vec{r}), \qquad (2.4)$$

com ea carga <br/>e $n_s$ a densidade dos elétrons supercondutores, respectivamente.

A energia das correntes pernanentes é:

$$E_{kin} = \int d\vec{r} \frac{1}{2} m v^2 n_s, \qquad (2.5)$$

com a integral em torno de todo volume do material supercondutor, e  $\vec{v} = const.$  para um fluxo magnétco externo uniforme.

Sabemos que a energia magnética  $E_{mag}$ está associada ao campo magnético externo $\vec{h}(\vec{r}),$ 

$$E_{mag} = \int \frac{h^2}{8\pi} d\vec{r}.$$
 (2.6)

A equação de Maxwell  $\overrightarrow{\bigtriangledown} \times \vec{h}(\vec{r}) = \mu_0 \overrightarrow{j_s}(\vec{r})$  relaciona  $\vec{h}(\vec{r})$  com a corrente supercondutora  $\overrightarrow{j_s}(\vec{r})$ , no SI, então a energia fica:

$$E = \int F_s d\vec{r} + E_{kin} + E_{mag} = \int F_s d\vec{r} + \int \frac{1}{2} v^2 n_s d\vec{r} + \int \frac{h^2}{8\pi} d\vec{r},$$
 (2.7)

com  $E_0 = \int F_s d\vec{r}$  para o fluxo magnético externo uniforme. Em termos de  $\lambda_L$  e  $\vec{h}(\vec{r})$  a energia é dada por:

$$E = E_0 + \frac{1}{2\mu_0} \int \left[ \vec{h}(\vec{r})^2 + \lambda_L^2 \left| \overrightarrow{\nabla} \times \vec{h}(\vec{r}) \right|^2 \right] d\vec{r}.$$
 (2.8)

Minimizando E em relação ao campo  $\vec{h}(\vec{r})$ , temos:

$$\delta E = \frac{1}{\mu_0} \left\{ \vec{h}(\vec{r}) \cdot \delta \vec{h}(\vec{r}) + \lambda_L^2 \left[ \overrightarrow{\nabla} \times \vec{h}(\vec{r}) \cdot \overrightarrow{\nabla} \delta \times \vec{h}(\vec{r}) \right] \right\} d\vec{r} = 0 \Rightarrow$$
$$\delta E = \frac{1}{\mu_0} \left\{ \vec{h}(\vec{r}) + \lambda_L^2 \left[ \overrightarrow{\nabla} \times \overrightarrow{\nabla} \times \vec{h}(\vec{r}) \right] \right\} \cdot \delta \vec{h}(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \tag{2.9}$$

A condição do campo magnético local  $\vec{h}(\vec{r})$  no supercondutor que minimiza a energia livre satisfaz  $\vec{h}(\vec{r}) + \lambda_L^2 \left[ \overrightarrow{\bigtriangledown} \times \overrightarrow{\bigtriangledown} \times \vec{h}(\vec{r}) \right] = 0$  (primeira equação de London) e permite calcular a distribuíção dos campos e das correntes do supercondutor.

Aplicando a equação de London podemos discutir a penetração do campo magnético  $\vec{h}$  em um supercondutor. Escolhendo a geometria de forma que  $\vec{h}$  seja paralelo ao eixo z, então a superfície do supercondutor está no plano xy, na região x < 0. Como  $\vec{h} = constante$ , temos  $\overrightarrow{\nabla} \cdot \vec{h}(\vec{r}) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \vec{h}(\vec{r})}{\partial z} = 0$ .

O campo  $\vec{h}$  é tangente ao eixo x e satisfaz a primeira equação de London, pois a corrente  $\overrightarrow{j_s}$  fica na direção do eixo y, temos as seguintes condições:

$$\vec{h}(\vec{r}) = h(x)\vec{k}$$
 e  $\vec{j}_s(\vec{r}) = j_s(x)\vec{j}$ 

Dessa forma encontramos as equações abaixo:

$$\frac{dj_s(x)}{dx} = \frac{h(x)}{\mu_0 \lambda_L^2} \qquad \text{e} \qquad \quad \frac{d^2h(x)}{dx^2} = \frac{h(x)}{\lambda_L^2}$$

Então, a equação que mostra solução finita no interior do supercondutor é a diferencial de segunda ordem com a exponencial decrescente, temos:

$$h(x) = h(0)e^{-x/\lambda_L},$$
 (2.10)



Figura 2.2: Penetração do campo magnético externo h versos distância x no interior do supercondutor, onde  $\lambda$  é o comprimento de penetração. A intensidade desse campo se reduz à medida que penetra no material supercondutor até se tornar infinitamente pequeno [2].

Deve-se levar em consideração que a consequência mais importante é que a equação

de London explica o efeito Meissner-Ochsenfeld [2], mostrando que a aplicação de qualquer campo magnético externo moderado é expulso do interior do supercondutor, por penetrar numa fina espessura dessa substância, onde o módulo de tal campo obedece a lei de penetração no supercondutor. Sendo a profundidade no interior do supercondutor dada por x. Campos magnéticos externos penetram numa pequena distância do interior do material supercondutor, até sua intensidade se tornar infinitamente reduzida. O valor é de  $\lambda_L = 500\text{\AA}$ para o Al e Sn [2].

O inglês Pippard propôs a noção de comprimento de coerência em materiais supercondutores, e seu modelo foi capaz de modificar a equação de London, em que relaciona a corrente  $\vec{j}$ , em um ponto  $\vec{r}$  de um sólido, para um vetor potencial próximo dos pontos de  $\vec{r'}$ . Há uma contribuição que é separada por uma distância igual ou menor que  $r_0$  conforme segue

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{\xi_0} + \frac{1}{l}.$$
(2.11)

O caminho médio livre dos elétrons na superfície do metal é l, dado por  $l = \nu_F \tau$ , enquanto  $\nu_F$ é a velocidade dos elétrons na superfície de Fermi.  $\xi_0$  denomina-se comprimento de coerência, pois este comprimento está relacionado com o valor da energia do gap  $\Delta$ , onde

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta}.\tag{2.12}$$

#### 2.2 Teoria de Ginzburg-Landau

De forma semelhante como acontece com as diferentes fases de vapor, líquido e sólido também temos os estados de supercondutividade e metal normal, separados por fases termodinâmicas [10]. Encontramos separação por fases de transição entre o gás normal de Bose e o condensado de Bose-Einstein (CBE), ou até mesmo na separação de fases I e II entre o líquido normal e o superfluido <sup>4</sup>He. É nesse contexto que foi apresentada a teoria de Ginzburg-Landau (ou teoria de GL) no ano de 1950 [11], que descreve a energia livre da transição entre os estados supercondutor e normal, baseada na descrição macroscópica para transição de fase, pois a hipótese da existência de um *parâmetro de ordem* ( $\Psi$ ) de um supercondutor é a ideia central de tal teoria, sendo caracterizado pelo estado ordenado de baixas temperaturas, onde tem como fator principal encontrar a energia livre como dependência desse parâmetro. O contínuo aumento da temperatura absoluta a partir do zero, quando se aproxima da  $T_c$ , contribui para redução do parâmetro de ordem tendendo a zero [11].

Alguns anos depois de ter sido apresentada a teoria de GL, outro russo L. Gorkov mostrou que a formulação de GL pode ser derivada a partir da teoria microscópica do BCS, dentro dos limites adequados de temperatura e campo magnético [2].

A introdução do parâmetro de ordem foi a característica mais importante da teoria de GL, apresentando o estado supercondutor como um estado quântico macroscópico, estando a densidade dos elétrons supercondutores  $(n_s)$  relacionada ao parâmetro de ordem do supercondutor que é uma função complexa e interpretada como uma função de onda "efetiva" dos super-elétrons (portadores de carga do estado supercondutor) [15],

$$\Psi(\overrightarrow{r}) = |\Psi(\overrightarrow{r})| e^{i\theta} = \sqrt{n_s} e^{i\theta}, \qquad (2.13)$$

com a densidade dos super-elétrons dada por

$$\left|\Psi\left(\overrightarrow{r}\right)\right|^2 = n_s. \tag{2.14}$$

Um parâmetro de ordem pode representar a magnetização de um sistema ferromagnético, densidade de elétrons, polarização, entre outros. Na teoria de GL é uma grandeza que se apresenta como uma "função de onda macroscópica" ou uma "pseudo função de onda" para o caso dos elétrons supercondutores [2].

Num material supercondutor com temperatura menor do que  $T_c$  o parâmetro é diferente de zero, mas para temperara acima de  $T_c$  seu valor se anula e representa o metal normal, conforme mostra a equação abaixo:

$$\Psi(T) = \begin{cases} 0, T \ge T_c \\ \neq 0, T < T_c. \end{cases}$$
(2.15)

A energia livre do supercondutor depende do módulo do parâmetro de ordem  $|\Psi(\vec{r})|$ .

Como vai para zero na temperatura crítica,  $T_c$ , podemos fazer uma expansão dessa energia em uma série de Taylor, pois a densidade (f = F/V) é representada na forma

$$f_s(T) = f_n(T) + \alpha(T) |\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta(T) |\Psi|^4 + \cdots, \qquad (2.16)$$

onde  $f_s(T)$  é a energia livre do estado supercondutor por unidade de volume (densidade de energia livre do supercondutor), enquanto  $f_n(T)$  representa a energia livre do estado normal por unidade de volume (densidade de energia livre do metal normal), com  $|\Psi|$  pequeno. Os parâmetros fenomenológicos que dependem da temperatura são  $\alpha(T)$  e  $\beta(T)$ , este último sendo positivo, para que exista um mínimo na densidade de energia livre [3].

Fazendo uma análise no comportamento das curvas quando esboçamos no gráfico  $f_s - f_n$ em função de  $\Psi(\vec{r})$  verificamos que há curvas dependentes do sinal do parâmetro  $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_c)$ . Com  $\alpha(T) > 0$ , apenas um mínimo é mostrado em  $\Psi(\vec{r}) = 0$ , mas para  $\alpha(T) < 0$ surgem dois mínimos onde requer  $|\Psi|^2 = -\alpha(T)/\beta(T)$ , que é semelhante ao que acontece na transição de fase de primeira ordem. Para temperaturas altas acima de  $T_c$  o parâmetro  $\alpha(T)$ é positivo, consequentemente a solução da energia livre mínima é  $\Psi = 0$ , que representa o estado normal. Entretanto, quando há diminuição de  $\alpha(T)$  acontece redução na temperatura T, provocando mudança de estado repentinamente ao chegar ao ponto  $\alpha(T) = 0$ . No caso da temperatura abaixo de  $T_c$ , a solução da energia livre se altera com  $\Psi = 0$ .



Figura 2.3: Diferença de energia livre de GL entre o estado supercondutor e metal normal (por unidade de volume), como uma função de parâmetro de ordem  $\Psi$ . Para  $T < T_c$  a energia livre apresenta um máximo local (em  $\Psi = 0$ ) e dois mínimos, enquanto para  $T \ge T_c$ , um único mínimo em  $\Psi = 0$  [15].



Figura 2.4: Magnitude do parâmetro de ordem  $|\Psi|$  em função da temperatura [2].

Na ausência de campos magnéticos externos, para temperaturas acima de  $T_c$ , o parâmetro  $\alpha(T)$  será positivo com um mínimo de energia livre em  $\Psi = 0$ . De outra forma, abaixo de  $T_c$ , as soluções serão com o mínimo de energia diferente de zero com  $|\Psi|$  [2]. A condição de mínimo (ou máximo) deve ser satisfeita ( $\partial f_s/\partial \Psi = 0$ ) na Eq. (2.16), e em termos dos parâmetros  $\alpha \in \beta$ , temos que

$$|\Psi(\vec{r})| = \begin{cases} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}} (T_c - T)^{\frac{1}{2}}, T < T_c \\ 0, T \ge T_c. \end{cases}$$
(2.17)

A curva da Fig. 2.4 faz a representação gráfica da Eq. (2.17) que corresponde a  $|\Psi|$ em função da temperatura T, em que o valor absoluto do parâmetro ordem é máximo em T = 0 K e zero na temperatura crítica  $T_c$ .

A energia livre poderá ter descontinuidade em suas derivadas, pois se a descontinuidade for na primeira derivada, dizemos que o sistema sofreu uma transição de fase de primeira ordem, e se a descontinuidade for na segunda derivada então dizemos que o sistema sofreu uma transição de segunda ordem. A teoria fenomenológica de GL apresenta a mesma metodologia de Landau quanto à transição de fase de segunda ordem, pois na ausência de campos magnéticos externos a transição de fase normal para o estado supercondutor também é de segunda ordem. [3].

A ideia básica da teoria de GL é para o parâmetro de ordem  $\Psi$  pequeno e apresenta variação lenta, pois a densidade de energia livre pode ser expressa da forma

$$f_{s} = f_{n} + \alpha \left(T\right) \left|\Psi\left(\vec{r}\right)\right|^{2} + \frac{1}{2}\beta \left(T\right) \left|\Psi\left(\vec{r}\right)\right|^{4} + \frac{1}{2m} \left|\left(\frac{\hbar}{i} \overrightarrow{\bigtriangledown} - \frac{e}{c} \overrightarrow{A}\left(\vec{r}\right)\right)\Psi\left(\vec{r}\right)\right|^{2} + \frac{\vec{h}\left(\vec{r}\right)^{2}}{8\pi}, \quad (2.18)$$

onde o potencial vetor magnético é  $\overrightarrow{A}(\overrightarrow{r})$  e  $\overrightarrow{h}(\overrightarrow{r})$  o campo magnético, m e e são a massa efetiva e a carga do elétron, respectivamente [11].

Quando não há campo magnético externo aplicado (ou vetor potencial constante) e sem variação do parâmetro de ordem, as grandezas que identificam o estado supercondutor podem ser obtidas, dessa forma, a Eq.(2.18) apresenta a expressão abaixo:

$$f_{s} = f_{n} + \alpha \left(T\right) \left|\Psi\right|^{2} + \frac{1}{2}\beta \left(T\right) \left|\Psi\right|^{4} + \frac{1}{2m} \left(\frac{eA}{c}\right)^{2} \left|\Psi\right|^{2}, \qquad (2.19)$$

que pode ser demonstrada como uma expansão em série de potência de  $|\Psi|^2$  [11]. Na condição de  $\alpha(T) > 0$ , a energia livre mínima acontece quando  $|\Psi|^2 = 0$ , isto representa estado normal, ou seja, para  $T > T_c$ . Também para  $\alpha(T) < 0$ , a energia mínima configura o estado supercondutor com  $T < T_c$ .

Tomamos o parâmetro  $\beta(T) > 0$  para todo valor da temperatura T. Podemos reescrever os parâmetros de  $\alpha(T) \in \beta(T)$  na forma que depende explicitamente da temperatura de modo que

$$\alpha(T) = \alpha_0 (T - T_c) \ \mathbf{e} \ \beta = \beta(T), \ \mathbf{com} \ \alpha_0 > 0 \ \mathbf{e} \ \beta(T) > 0.$$
(2.20)

O fator principal da teoria de GL é encontrar as funções  $\Psi \in \overrightarrow{A}$  que minimizem a energia livre formada pela integral de volume em torno da Eq. (2.18). De forma que escrevemos a energia livre como

$$F = \int \frac{\mathrm{d}^3 r}{V} \left\{ \alpha \left(T\right) \left|\Psi\left(\vec{r}\right)\right|^2 + \frac{1}{2} \beta \left(T\right) \left|\Psi\left(\vec{r}\right)\right|^4 + \frac{1}{2m} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \overrightarrow{\nabla} - \frac{e}{c} \overrightarrow{A}\left(\vec{r}\right)\right) \Psi\left(\vec{r}\right) \right|^2 + \frac{\vec{h}\left(\vec{r}^2\right)}{8\pi} \right\},$$
(2.21)

verificamos que  $F = F\left[\Psi(\vec{r}), \Psi^*(\vec{r}), \vec{A}(\vec{r})\right]$  é um funcional dependente de  $\Psi(\vec{r}), \Psi^*(\vec{r})$ e  $\vec{A}(\vec{r})$ , em todos os pontos  $\vec{r}$  do supercondutor. Por meio do cálculo variacional podemos encontrar esse resultado, minimizando a equação acima em torno desses termos, chegando à primeira e segunda equações de GL [11].

A primeira equação de GL é encontrada ao minimizar a Eq. (2.21) em relação a  $\Psi^*(\vec{r})$ ,

conforme abaixo

$$\alpha(T)\Psi(\vec{r}) + \beta(T)\Psi(\vec{r})\left|\Psi(\vec{r})\right|^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\left(\overrightarrow{\nabla} - \frac{ie}{\hbar c}\overrightarrow{A}(\vec{r})\right)^2\Psi(\vec{r}) = 0.$$
(2.22)

Assim, chegamos a segunda equação de GL ao minimizar a mesma equação em relação ao potencial magnético  $\overrightarrow{A}(\overrightarrow{r})$ , conforme abaixo

$$\overrightarrow{\nabla} \times \vec{h} = \frac{4\pi}{c} \overrightarrow{J}, \qquad (2.23)$$

que é a lei de Ampère expressa no CGS, sendo a corrente dada por

$$\vec{J} = -\frac{ie\hbar}{2m} \left[ \Psi * (\vec{r}) \overrightarrow{\bigtriangledown} \Psi (\vec{r}) - \Psi (\vec{r}) \overrightarrow{\bigtriangledown} \Psi * (\vec{r}) \right] - \frac{e^2}{mc} \left| \Psi (\vec{r}) \right|^2 \vec{A} (\vec{r}).$$
(2.24)

A condição de contorno referente a segunda equação de GL é escrita por

$$\widehat{n} \cdot \left( -i\hbar \overrightarrow{\nabla} - \frac{e}{c} \overrightarrow{A} \right) \Psi \left( \overrightarrow{r} \right) = 0.$$
(2.25)

Essa condição de contorno afirma que super-correntes não fluem perpendicularmente através da superfície do material.  $\hat{n}$  representa um vetor unitário normal à superfície da substância supercondutora [11].

Quando não há correntes, para uma superfície supercondutora no vácuo, a condição de contorno é

$$\left(\frac{\hbar}{i}\overrightarrow{\bigtriangledown} - \frac{2e}{c}\overrightarrow{A}\right)\Psi\Big|_{n} = 0, \qquad (2.26)$$

fisicamente, significa que nesta condição de contorno a corrente elétrica está limitada ao material supercondutor. Na interface entre supercondutor e condutor, a condição de contorno fica apresentada de forma geral da maneira que se segue:

$$\left(\frac{\hbar}{i}\overrightarrow{\nabla} - \frac{2e}{c}\overrightarrow{A}\right)\Psi\Big|_{n} = \frac{i\hbar}{\beta}\Psi.$$
(2.27)

Dessa forma,  $\beta$  é um parâmetro real que está relacionado às propriedades condutoras da substância. Temos para material isolante  $\beta \to \infty$ , ou para materiais magnéticos  $\beta \to 0$ .

#### 2.3 Teoria do BCS (Bardeen, Cooper e Schrieffer)

Depois da apresentação dos trabalhos sobre a existência da supercondutividade na primeira década do século passado, percebeu-se que muitos materiais não apresentavam resistência elétrica quando resfriados abaixo da temperatura crítica, isto foi verificado experimentalmente e comprovado por alguns estudiosos da época. Mas o que acontece no material do ponto de vista microscópico quando tal fenômeno acontece? Qual a explicação da mecânica quântica? Essas indagações foram realizadas por algum tempo até que no ano de 1957 foi apresentada a teoria BCS (Bardeen, Cooper e Schrieffer), levando em consideração as interpretações no modelo de partículas independentes aplicadas aos sólidos, as interações microscópicas elétron-fônon e elétron-elétron [7].

Nos metais, a interação coulombiana transfere momento aos elétrons quando estes passam próximos a íons vizinhos da rede, isto provoca maior velocidade aos elétrons que se movem juntos a esses íons. Quando ocorre essa interação, o elétron emite um fônon (que são vibrações da rede de íons formadas por ondas de som se propagando num sólido) e a região densa de carga positiva atuará como uma onda contendo momento, mas se outro elétron passar perto da região de maior densidade de carga, que se move, sofrerá interação atrativa de Coulomb, e absorve o momento transferido por ela. A repulsão entre os elétrons, provocada pela interação coulombiana (blindada) entre cargas idênticas, é vencida pela força atrativa resultante da sucessiva troca de fônons. Os elétrons estarão ligados fracamente formando o que chamamos de par de Cooper, que provoca a supercondutividade. Esta é a principal afirmação da teoria do BCS [7, 2].

Algumas condições são necessárias na formação dos pares de Cooper para que haja supercondutividade, tais como: I - A temperatura esteja próxima do zero absoluto por causa da agitação térmica ser menor; II - O número de elétrons em estados situados logo abaixo da energia de Fermi (energia do nível mais alto ocupado) seja grande, porque esses elétrons possuem energia capazes de formar pares de Cooper; III - Os elétrons do par estejam com spins "antiparalelos". Materiais que apresentem resistência elétrica baixa, à temperatura ambiente, não serão bons candidato à supercondutividade porque os elétrons de condução interagem fracamente com as vibrações térmicas da rede [7]. Pelo fato dos pares de Cooper estarem fracamente ligados, os elétrons estão constantemente trocando seus parceiros porque as ligações se desfazem e se refazem frequentemente, mas a distância de um elétron a outro no par é da ordem de  $10^4$  Å, e dessa forma, numa região que contém um par, muitos outros elétrons tendem a participar do processo de emparelhamento. Consequentemente o sistema estará mais estável com ligações rígidas, mas para isto acontecer o momento linear total de cada par deve ser nulo e sem a presença de um campo elétrico externo aplicado.

A teoria do BCS afirma que existe um gap de energia que separa os elétrons emparelhados dos elétrons normais, em que estes têm energia ligeiramente superior à energia dos elétrons dos pares. Nesta mesma linha de abordagem, verifica-se que a teoria do BCS apresenta três grandes aspectos: 1) Os elétrons podem apresentar forças atrativas de alguma forma em uma substância sólida, em vez de repulsiva, 2) Um sistema simples de dois elétrons está fora da superfície ocupada pela energia de Fermi (problema de Fermi) e 3) Construção de uma função de onda com muitas partículas estando próximo da superfície de Fermi e emparelhadas (a função de onda fica em estado coerente). Dentro dessa análise, temos que o gap  $2\Delta$  de energia representa a energia suficiente para quebrar um par de elétrons livres.

Sabendo que os elétrons possuem cargas iguais, e consequentemente pela repulsão de Coulomb eletrostática isto é comprovado experimentalmente, mas por que duas partículas iguais formam um par de Cooper? A teoria do BCS afirma que não há atração efetiva para os elétrons na superfície de Fermi. A repulsão eletrostática que repele dois elétrons é dada pelo potencial coulombiano

$$V\left(\vec{r} - \vec{r'}\right) = \frac{1}{4\pi\varepsilon} \frac{e^2}{\left|\vec{r} - \vec{r'}\right|}.$$
(2.28)

A Eq. (2.28) é verdade para os elétrons sozinhos que se comportam como uma quase partícula, esta possuindo um movimento de elétron com excitações no sólido em torno de um "buraco". Landau elaborou a ideia de "quase partícula" em que no movimento de dois elétrons os outros elétrons se afastam, pois atendem ao princípio de exclusão de Pauli impedindo que dois elétrons de mesmo spin ocupem o mesmo ponto, e por isso a energia repulsiva de Coulomb é minimizada. Chamamos isso de "Interação de troca", sendo este sistema formado por férmions interagindo num líquido de Fermi Landau [2].

Em um sistema formado por duas partículas que se pode desprezar qualquer interação explícita, como a interação coulombiana, é constituído por um par de elétrons. Duas funções de onda de spin podem possuir as formas simétrica e anti-simétrica, pois estes representam um problema com maneiras distintas. Dessa forma, um potencial com dois elétrons que não interagem, cada um deles pode apresentar duas orientações possíveis de spin, e consequentemente quatro estados e quatro funções de onda com simetrias definidas, sendo uma anti-simétrica (singlete) e três simétricas (triplete), conforme se segue.

Singlete (S = 0), única autofunção de spin anti-simétrica possível para dois elétrons

$$\Psi_{spin}^{A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ (\uparrow\downarrow) - (\downarrow\uparrow) \right]$$
(2.29)

Triplete (S = 1), três autofunções de spin simétricas possíveis

$$\Psi^{S}_{spin} = \begin{cases} (\uparrow\uparrow) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [(\uparrow\downarrow) + (\downarrow\uparrow)] \\ (\downarrow\downarrow) \end{cases}$$
(2.30)

Todas essas quatro autofunções de spin são normalizadas, e outros materiais que apresentam supercondutividade têm pares de singlete.

Foi por meio da teoria do BCS que se percebeu a instabilidade da superfície de Fermi na formação dos pares, isto na visão do problema de Cooper [2].

#### 2.4 Supercondutores dos tipos I e II

Os supercondutores convencionais se dividem nos tipos I e II, o primeiro tipo (formados por metais puros como Hg, Al, Pb e algumas ligas) possui  $T_c$  muito baixa. Esses do tipo I apresentam o efeito Meissner quando são submetidos a campos magnéticos muito baixos, ou seja, para campos  $\vec{H}$  menores que o campo crítico termodinâmico  $H_c$ , em que o supercondutor tende a expelir todo fluxo do seu interior, mas com valores do campo externo maiores do que  $H_c$ , o estado de supercondutor é desfeito deixando de existir. Supercondutores do tipo II (alguns compostos como LaBaCuO e TiBaCuO) apresentam dois campos críticos diferentes,  $H_{c1}$  que está abaixo do campo crítico, e  $H_{c2}$  (classificado como estado misto ou estado de vórtices) acima do campo crítico [11].

No gráfico da Fig. 2.5 (a) temos a magnetização  $-\overrightarrow{M}$  em função do campo aplicado  $\overrightarrow{H}$ , para um supercondutor do tipo I. Verificamos também que no efeito Meissner o fluxo é expelido (quando  $\overrightarrow{B} = \overrightarrow{0}$ ) do interior do material, de forma que  $\overrightarrow{M} = -\overrightarrow{H}/4\pi$  que apresenta um comportamento linear com o campo aplicado. Observa-se que quando o campo aplicado atinge o valor de  $H_c(T)$  a magnetização sofre uma queda súbita para zero [13, 3].

A magnetização de um supercondutor do tipo II é mostrada na Fig. 2.5 (b). Neste caso, temos o estado Meissner completo  $\vec{B} = \vec{0}$  para  $H < H_{c1}(T)$ . Acima de  $H_{c1}(T)$  temse a penetração parcial do fluxo magnético ( $\vec{B} \neq \vec{0}$ ) no material até alcançar um campo crítico superior  $H_{c2}(T)$ , e a partir deste valor a substância retorna ao estado normal onde a magnetização torna-se anula com  $\vec{B} = \vec{H}$  [11].



Figura 2.5: Magnetização -M em função do campo aplicado H mostrando os supercondutores dos tipos I e II. (a) No tipo I temos um diamagnetismo perfeito do estado Meissner que continua até  $H_c$ , estando a supercondutividade destruída para valores acima de  $H_c$ . (b) Para o tipo II encontramos os materiais diamagnéticos perfeitos abaixo de  $H_{c1}$ . Entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  há formações de vórtices no interior do material, que se encontra no estado do supercondutor. A linha pontilhada indica um supercondutor do tipo I [13].

Abrikosov explicou fisicamente que na região compreendida entre  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  coexistem os estados supercondutor e normal, onde penetram campos magnéticos na forma de vórtices. Há uma região com super-correntes circulando em volta de um pequeno núcleo central de cada vórtice, em que se torna basicamente um metal comum.

## Capítulo 3

# Aplicações da supercondutividade e energia livre

Para melhor compreensão dos trabalhos a seguir, apresentamos uma abordagem de algumas propriedades magnéticas dos sólidos, pois vamos recordar três tipos de magnetização empregados nos diagramas de fase.



Figura 3.1: Alinhamento dos momentos de dipolo magnéticos (setas na cor azul), e na presença de um campo magnético externo (setas na cor vermelha) para os estados paramegnéticos, diamagnético e ferromagnético.

Ferromagnetismo é a existência de uma magnetização espontânea que persiste mesmo na ausência de um campo externo aplicado. Num material paramagnético os átomos têm momentos de dipolo magnético permanentes, pois esses momentos estão associados aos spins e ao movimento orbital dos elétrons [7]. Os materiais ferromagnéticos imantam-se fortemente com grupos maiores de momentos magnéticos que se alinham paralelamente ao campo externo. Já nas substâncias diamagnéticas, os dipolos elementares não são permanentes e se alinham antiparalelos ao fluxo externo.



Figura 3.2: Magnetização espontânea em função da temperatura T num material ferromagnético.  $T_f$  é a temperatura de Curie ferromagnética [7].

A magnetização espontânea varia com a temperatura em materiais ferromagnéticos. Temos abaixo os valores das temperaturas de Curie de alguns elementos: Fe:  $T_f = 1043 \ K$ , Co:  $T_f = 1400 \ K$  e Ni:  $T_f = 631 \ K$ 

Três compostos (UGe<sub>2</sub>, UruGe e UCoGe) supercondutores ferromagnéticos apresentam diagramas de fases onde se observa a coexistência dos estados ferromagnético e supercondutor. Dessa forma, surge uma tendência diferente na compreensão da supercondutividade não convencional, pois os diagramas de tais compostos são diferentes, mas um fator surpreendente é que eles possuem uma característica em comum, ou seja, a supercondutividade ocorre no domínio de fase ferromagnética e a temperatura de transição ( $T_S$ ) supercondutora é menor que a temperatura de Curie ( $T_C$ ) [14].

A coexistência do ferromagnetismo e a supercondutividade ocorre por meio da magnetização espontânea. A fase mista é estável, mas existem outras ocasiões em que diferentes fases supercondutoras não convencionais podem ser instáveis, ou mesmo para valores particulares com temperaturas reduzidas algumas dessas fases são metaestáveis (estado diferenre do esquilíbrio mais estável) em que o domínio é bastante estreito no diagrama de fases [14], e da fase normal para a fase de coexistência há transição de fase primeira ordem. Os resultados apresintados nos diagramans de fase são realizados de forma teórica sendo que a ideia principal é a troca das flutuações longitudinais do spin que pode conduzir ao emparelhamento do spin triplete na forma ferromagnética itinerante [14]. Algumas considerações teóricas preveem resultados experimentais da supercondutividade do spin triplete que é induzido por flutuações longitudinais de spin ferromagnético e pode ser realizado no composto UCoGe. Dessa forma, a fenomenologia de Ginzbug-Landau é generalizada pela teoria que se baseia no modelo estrutural para a descrição do efeito Meissner e nos estados não homogêneos da supercondutividade ferromagnética.

## 3.1 Descrição fenomenológica do modelo de Ginzburg-Landau com dois parâmetros de ordem no estado supercondutor $(\overrightarrow{\Psi})$ e no estado ferromagnético $(\overrightarrow{M})$ .

A forma geral da energia livre de Ginzburg-Landau que consideramos para supercondutores ferromagnéticos é dada por

$$F\left(\overrightarrow{\Psi}, \overrightarrow{M}\right) = \int d^3x f\left(\overrightarrow{\Psi}, \overrightarrow{M}\right) \text{ ou } F = \int f dV, \qquad (3.1)$$

onde o espinor  $\overrightarrow{\Psi} = \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix}$  representa o parâmetro de ordem supercondutor com duas componentes que diz respeito a generalização da abordagem de GL, e  $\overrightarrow{M} = (M_1, M_2, M_3)$  o parâmetro de ordem magnético que é um vetor real com três componentes.

As componentes do parâmetro de ordem supercondutor são números complexos que se apresentam conforme abaixo:

$$\psi_i = \phi_i e^{j\phi_i}.\tag{3.2}$$

Desenvolvendo a equação acima na forma polar, temos que:

 $\psi_i = \phi_i e^{j\phi_i} = \phi_i \left(\cos\theta + j\sin\theta\right) \Rightarrow |\psi_i| = |\phi_i \left(\cos\theta + j\sin\theta\right)| = |\phi_i| \left|(\cos\theta + j\sin\theta)\right| = \phi_i \left(\cos^2\theta + \sin^2\theta\right) = \phi_i \Rightarrow |\psi_i| = \phi_i, \text{ com } \phi_i \ge 0 \text{ e } j = \sqrt{-1}.$ 

Postulamos a forma geral da densidade de energia livre  $f\left(\overrightarrow{\Psi}, \overrightarrow{M}\right)$  do supercondutor para a fase Meissner ferromagnética que se apresenta conforme abaixo:

$$f\left(\overrightarrow{\Psi},\overrightarrow{M}\right) = f_S\left(\overrightarrow{\Psi}\right) + f_F(\overrightarrow{M}) + f_I\left(\overrightarrow{\Psi},\overrightarrow{M}\right) + \frac{\overrightarrow{B}}{8\pi} - \overrightarrow{B}\cdot\overrightarrow{M},\tag{3.3}$$

onde os termos de Ginzburg-Landau  $f_S\left(\overrightarrow{\Psi}\right), f_F\left(\overrightarrow{M}\right)$  e  $f_I\left(\overrightarrow{\Psi}, \overrightarrow{M}\right)$  são as densidade de energia livre para um sistema supercondutor puro, densidade de energia ferromagnética e densidade de energia da interação, respectivamente.

Para estudo dos casos nos diagramas, podemos desenvolver o cálculo de cada termo acima a fim de encontrarmos a energia livre adimensional nos próximos três itens a seguir.

## 3.1.1 Densidade de energia livre $f_S\left(\vec{\Psi}\right)$ como parâmetro de ordem supercondutor

A densidade de energia livre do sistema supercondutor é expandida até a quarta ordem, que inclui seus respectivos termos dos parâmetros anisotrópicos, conforme abaixo:

$$f_S\left(\overrightarrow{\Psi}\right) = f_{grad}\left(\overrightarrow{\Psi}\right) + a_s \left|\overrightarrow{\Psi}\right|^2 + \frac{b_s}{2} \left|\overrightarrow{\Psi}\right|^4 + \frac{u_s}{2} \left|\overrightarrow{\Psi}^2\right|^2 + \frac{\nu_s}{2} \left(\left|\Psi_1\right|^4 + \left|\Psi_2\right|^4\right).$$
(3.4)

Os termos da equação acima são representados pelas definições que seguem: i) Parte convencional de GL:  $a_s \left| \overrightarrow{\Psi} \right|^2 + \frac{b_s}{2} \left| \overrightarrow{\Psi} \right|^4$ ;

ii) Anisotropia ortorrômbica (caracteriza-se por três eixos perpendiculares):  $\frac{u_s}{2} \left| \vec{\Psi}^2 \right|^2$ ;

iii) Anisotropia cúbica (magnetização em três direções):  $\frac{\nu_s}{2} \left( |\psi_1|^4 + |\psi_2|^4 \right);$ 

iv) O termo cinético  $f_{grad}\left(\vec{\Psi}\right) = 0$  é desprezado pelo fato do campo magnético se encontrar no regime estacionário.

Resolvendo os termos em  $\left| \overrightarrow{\Psi} \right|^2$ ,  $\left| \overrightarrow{\Psi} \right|^4$  e  $\left| \overrightarrow{\Psi}^2 \right|^2$ , temos que:  $\left| \overrightarrow{\Psi} \right|^2 = \overrightarrow{\Psi}^{\dagger} \cdot \overrightarrow{\Psi} = (\psi_1^* \ \psi_2^*) \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} = \left| \psi_1 \right|^2 + \left| \psi_2 \right|^2 = \psi_1^* \psi_1 + \psi_2^* \psi_2 = \phi_1^2 e^{j(\theta_1 - \theta_1)} + \phi_1^2 e^{j(\theta_2 - \theta_2)} = \psi_1^* \psi_1^* + \psi_2^* \psi_2 = \psi_1^* \psi_2^* + \psi_2^* \psi_2^* + \psi_2^* \psi_2^* = \psi_1^* \psi_2^* + \psi_2^* \psi_2$ 

$$=\phi_1^2+\phi_2^2.$$

$$\left|\overrightarrow{\Psi}\right|^2 = \phi_1^2 + \phi_2^2,\tag{3.5}$$

$$\left| \overrightarrow{\Psi} \right|^4 = \left| \overrightarrow{\Psi} \right|^2 \cdot \left| \overrightarrow{\Psi} \right|^2 = (\phi_1^2 + \phi_2^2) \cdot (\phi_1^2 + \phi_2^2) = \phi_1^4 + \phi_2^4 + 2\phi_1^2\phi_2^2 = (\phi_1^2 + \phi_2^2)^2.$$

$$\left|\vec{\Psi}\right|^4 = \left(\phi_1^2 + \phi_2^2\right)^2,\tag{3.6}$$

$$\begin{aligned} \left| \overrightarrow{\Psi}^{2} \right|^{2} &= \left| \overrightarrow{\Psi} \cdot \overrightarrow{\Psi} \right|^{2} = \left| \overrightarrow{\Psi} \cdot \overrightarrow{\Psi} \right| \cdot \left| \overrightarrow{\Psi} \cdot \overrightarrow{\Psi} \right| = (\psi_{1}^{2*} + \psi_{2}^{2*}) \cdot (\psi_{1}^{2} + \psi_{2}^{2}) = \psi_{1}^{2*} \psi_{1}^{2} + \psi_{1}^{2*} \psi_{2}^{2} + \\ \psi_{2}^{2*} \psi_{1}^{2} + \psi_{2}^{2*} \psi_{2}^{2} &= \phi_{1}^{4} e^{2j(\theta_{1} - \theta_{1})} + \phi_{2}^{4} e^{2j(\theta_{2} - \theta_{2})} + \phi_{1}^{2} \phi_{2}^{2} e^{-2j(\theta_{1} - \theta_{2})} + \phi_{1}^{2} \phi_{2}^{2} e^{2j(\theta_{1} - \theta_{2})} = \phi_{1}^{4} + \phi_{2}^{4} + \\ \phi_{1}^{2} \phi_{2}^{2} \left[ \cos 2\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) + j \sin 2\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) + \cos 2\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) - j \sin 2\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) \right] . \\ \left| \overrightarrow{\Psi}^{2} \right|^{2} &= \phi_{1}^{4} + \phi_{2}^{4} + 2\phi_{1}^{2} \phi_{2}^{2} \cos 2\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) . \end{aligned}$$
Identidade:  $\cos 2x = \cos^{2} x = \sin^{2} x$ 

Identidade:  $\cos 2x = \cos^2 x - \sin^2 x$ .

$$\left| \overrightarrow{\Psi}^{2} \right|^{2} = \phi_{1}^{4} + \phi_{2}^{4} + 2\phi_{1}^{2}\phi_{2}^{2} \left[ \cos^{2}\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) - \sin^{2}\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) \right], \qquad (3.7)$$

$$f_s\left(\overrightarrow{\Psi}\right) = a_s\left(\phi_1^2 + \phi_2^2\right) + \frac{b_s}{2}\left(\phi_1^2 + \phi_2^2\right) + \frac{u_s}{2}\left\{\phi_1^4 + \phi_2^4 + 2\phi_1^2\phi_2^2 + 2\phi_1^2\phi_2^2\right\}$$
$$\left[\cos^2\left(\theta_1 - \theta_2\right) - \sin^2\left(\theta_1 - \theta_2\right)\right] + \frac{\nu_s}{2}\left(\theta_1^4 - \theta_2^4\right).$$

Agrupando os termos em  $b_s$ ,  $u_s \in \nu_s$ , fica:

$$f_{s}\left(\overrightarrow{\Psi}\right) = a_{s}\left(\phi_{1}^{2} + \phi_{2}^{2}\right) + \frac{b_{s}}{2}\left(\phi_{1}^{2} + \phi_{2}^{2}\right) + \frac{u_{s}}{2}\left\{\phi_{1}^{4} + \phi_{2}^{4} + 2\phi_{1}^{2}\phi_{2}^{2} + 2\phi_{1}^{2}\phi_{2}^{2}\left[\cos^{2}\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) - \sin^{2}\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right)\right]\right\}$$
$$-u_{s}\phi_{1}^{2}\phi_{2}^{2} + \frac{\nu_{s}}{2}\left(\phi_{1}^{2} + \phi_{2}^{2}\right) - \nu_{s}\phi_{1}^{2}\phi_{2}^{2} = a_{s}\left(\phi_{1}^{2} + \phi_{2}^{2}\right) + \left(\frac{b_{s}}{2} + \frac{u_{s}}{2} + \frac{\nu_{s}}{2}\right)\left(\phi_{1}^{2} + \phi_{2}^{2}\right)^{2} - u_{s}\phi_{1}^{2}\phi_{2}^{2}\left[1 + \sin^{2}\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) - \cos^{2}\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right)\right] - \nu_{s}\phi_{1}^{2}\phi_{2}^{2}.$$

Também introduzimos a notação  $b = b_s + u_s + \nu_s$ , então temos:

$$\begin{split} f_s\left(\overrightarrow{\Psi}\right) &= a_s \left(\phi_1^2 + \phi_2^2\right) + \frac{b_s}{2} \left(\phi_1^2 + \phi_2^2\right) - u_s \phi_1^2 \phi_2^2 \left[\sin^2\left(\theta_1 - \theta_2\right) + \cos^2\left(\theta_1 - \theta_2\right) + \sin^2\left(\theta_1 - \theta_2\right) - \\ -\cos^2\left(\theta_1 - \theta_2\right)\right] &- \nu_s \phi_1^2 \phi_2^2 \Rightarrow \\ \Rightarrow f_s\left(\overrightarrow{\Psi}\right) &= a_s \left(\phi_1^2 + \phi_2^2\right) + \frac{b}{2} \left(\phi_1^2 + \phi_2^2\right)^2 - 2u_s \phi_1^2 \phi_2^2 \sin^2\left(\theta_1 - \theta_2\right) - \nu_s \phi_1^2 \phi_2^2. \\ \text{Inserindo outra variável na forma de } \phi_i &= \frac{1}{\sqrt[4]{b}} \varphi_i, \text{ vem que:} \\ f_s\left(\overrightarrow{\Psi}\right) &= a_s \left(\frac{1}{\sqrt[4]{b}}\right)^2 \left(\varphi_1^2 + \varphi_2^2\right) + \frac{b}{2} \left(\frac{1}{\sqrt[4]{b}}\right)^2 \left(\varphi_1^2 + \varphi_2^2\right) - 2u_s \left(\frac{1}{\sqrt[4]{b}}\right)^2 \varphi_1^2 \varphi_2^2 \sin^2\left(\theta_1 - \theta_2\right) - \\ -\nu_s \left(\frac{1}{\sqrt[4]{b}}\right)^2 \varphi_1^2 \varphi_2^2. \end{split}$$

Normalizando a equação acima, verificamos que nossa abordagem fica mais facilitada quando consideramos a parte uniforme da densidade de energia livre adimensional  $f_u$ normalizada que neste caso será a densidade de energia livre supercondutora  $f_s$ .

$$f = \frac{f_u}{b_s M_0^4}$$
; para  $f_s \Rightarrow f_u$ ,  $f = \frac{f_s}{b_s M_0^4}$ , onde  $u_s = \omega b$  e  $\nu_s = \nu b$ . Também temos que

$$r = \frac{T - T_c}{T_{f0}} \text{ ou } r = \frac{a_s}{\sqrt{b}} e t = \frac{T - T_f(P)}{T_{f0}} \text{ ou } t = -\frac{\gamma^2}{(4\gamma_1^2)}, \text{ sendo } M_i \to m_i, u_s \to \omega,$$
$$\nu_s \to \nu, \gamma_0 \to \gamma e \delta \to \gamma_1.$$

$$f_{S}\left(\vec{\Psi}\right) = r\left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right) + \frac{1}{2}\left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right)^{2} - 2\omega\varphi_{1}^{2}\varphi_{2}^{2}\sin^{2}\left(\theta_{1} - \theta_{2}\right) - \nu\varphi_{1}^{2}\varphi_{2}^{2}.$$
 (3.8)

Os parâmetros e variáveis são representados por

- $\varphi_i$ : Operador da supercondutividade;
- $m_i$ : Operador da magnetização;

 $\omega \in \nu$ : parâmetros estruturais;

- $\gamma$ e $\gamma_1:$  Acoplam ou ligam o supercondutor ao ferromagnético;
- r e t: Parâmetros que dependem da temperatura e pressão;
- $\theta_1 \theta_2$ : Ângulo da diferença de fase.

A densidade de energia livre  $f_S$ , expressa pela Eq. (3.8), representa o subsistema supercondutor, tendo classificação dos estados supercondutores com emparelhamento do spin triplete. Tal expressão possui simetria do grupo pontual até a forma tetragonal do cristal, que é a simetria do grupo de rotação.

#### 3.1.2 Densidade de energia livre ferromagnética $f_F$

A densidade de energia ferromagnética é definida em termos da expansão até a quarta ordem da magnetização  $\overrightarrow{M}$  e estabelecida por

$$f_F\left(\overrightarrow{M}\right) = f_{ks} + a_f \left|\overrightarrow{M}\right|^2 + \frac{b_f}{2} \left|\overrightarrow{M}\right|^4, \qquad (3.9)$$

com  $f_{ks} = 0$  (desprezando o termo com energia cinética). Aqui  $a_f = \alpha_f [T^n - T_f^n(P)],$ 

com n = 1 para a forma usual de Landau, e  $\alpha_f > 0$ . Onde T é a temperatura e  $T_f$  a temperatura de Curie para o sistema ferromagnético. O parâmetro de ordem magnético  $\overrightarrow{M}$  tem as componentes reais do vetor magnetização:

$$\overrightarrow{M} = \frac{1}{\sqrt[4]{b_f}} \overrightarrow{m}.$$
(3.10)

Realizando os cálculos dos termos de  $f_F$ , temos:

$$\left|\overrightarrow{M}\right|^{2} = \frac{1}{\sqrt{b_{f}}} \overrightarrow{m^{2}}, \left|\overrightarrow{M}\right|^{4} = \frac{1}{b_{f}} \overrightarrow{m^{4}}, \text{ com } t = \frac{a_{f}}{\sqrt{b_{f}}}. \text{ Substituindo na equação, vem que:}$$

$$f_{F}\left(\overrightarrow{M}\right) = a_{f}\left(\frac{1}{\sqrt[4]{b_{f}}}\right)^{2} \overrightarrow{m^{2}} + \frac{b_{f}}{2}\left(\frac{1}{\sqrt[4]{b_{f}}}\right)^{4} \overrightarrow{m^{4}} = \frac{a_{f}}{\sqrt{b_{f}}} \overrightarrow{m^{2}} + \frac{b_{f}}{2b_{f}} \overrightarrow{m^{4}} = t \overrightarrow{m^{2}} + \frac{1}{2} \overrightarrow{m^{4}} \Rightarrow$$

$$f_{F}\left(\overrightarrow{M}\right) = t \overrightarrow{m^{2}} + \frac{1}{2} \overrightarrow{m^{4}}. \tag{3.11}$$

A escolha da anisotropia magnética uniaxial significa que o momento magnético pode ser representado na forma  $\overrightarrow{M} = (0, 0, M_Z = M)$  por escolhermos Z como eixo de fácil magnetização.

## 3.1.3 Densidade de energia da interação $f_I(\overrightarrow{\Psi}, \overrightarrow{M})$ entre os parâmetros de ordem supercondutor e magnético.

A interação entre supercondutividade e ferromagnetismo será mostrada pelo acoplamento dos parâmetros de ordem como

$$f_I\left(\overrightarrow{\Psi}, \overrightarrow{M}\right) = j\gamma_0 \overrightarrow{M} \cdot \left(\overrightarrow{\Psi}^{\dagger} \ \overrightarrow{\sigma} \ \overrightarrow{\Psi}\right) + \delta \overrightarrow{M}^2 \left|\overrightarrow{\Psi}\right|^2.$$
(3.12)

Sendo  $\gamma_0 \in \delta$  os acoplamentos de interação e  $\overrightarrow{\sigma} = (\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3)$  o vetor de Pauli cujas componentes são as matrizes de Pauli,  $\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & j \\ -j & 0 \end{pmatrix} \in \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ . Resolvendo o termo em  $\gamma_0 \overrightarrow{M} \cdot (\overrightarrow{\Psi^{\dagger}} \ \overrightarrow{\sigma} \ \overrightarrow{\Psi})$ , temos que:

$$\vec{M} \cdot \left(\vec{\Psi^{\dagger}} \vec{\sigma} \vec{\Psi}\right) = M_1 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ j & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ \psi_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -j \\ \psi_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \end{pmatrix} + M_2 \begin{pmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_1^* &$$

Dessa forma, a soma das equações  $f_S(\overrightarrow{\Psi})$ ,  $f_F(\overrightarrow{M}) \in f_I(\overrightarrow{\Psi}, \overrightarrow{M})$  encontradas acima representa a densidade de energia livre adimensional normalizada, definida por:

 $\overline{f} = r \left(\varphi_1^2 + \varphi_2^2\right) + \frac{1}{2} \left(\varphi_1^2 + \varphi_2^2\right)^2 - 2\omega \varphi_1^2 \varphi_2^2 \sin\left(\theta_1 - \theta_2\right) - \nu \varphi_1^2 \varphi_2^2 + 2m_1 \gamma \varphi_1 \varphi_2 \cos\left(\theta_1 - \theta_2\right) - 2m_2 \gamma \varphi_1 \varphi_2 \sin\left(\theta_1 - \theta_2\right) + m_3 \gamma \left(\varphi_1^2 - \varphi_2^2\right) + \gamma_1 \left(\varphi_1^2 + \varphi_2^2\right) \overrightarrow{m}^2 + t \overrightarrow{m}^2 + \frac{1}{2} \overrightarrow{m}^4.$ 

Fazendo  $\theta_1 - \theta_2 = \theta_{12}$ . Também a ordem magnética é definida por  $\overrightarrow{m} = (m_1, m_2, m_3)$ ,

$$\vec{m}^{2} = m_{1}^{2} + m_{2}^{2} + m_{3}^{2} e \vec{m}^{4} = (m_{1}^{2} + m_{2}^{2} + m_{3}^{2})^{2}. \text{ Inserindo esses termos em } \vec{f}, \text{ temos:}$$

$$\vec{f} = r \left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right) + \frac{1}{2} \left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right)^{2} - 2\omega\varphi_{1}^{2}\varphi_{2}^{2}\sin^{2}\theta_{12} - \nu\varphi_{1}^{2}\varphi_{2}^{2} + 2m_{1}\gamma\varphi_{1}\varphi_{2}\cos\theta_{12} - 2m_{2}\gamma\varphi_{1}\varphi_{2}\sin\theta_{12} + m_{3}\gamma\left(\varphi_{1}^{2} - \varphi_{2}^{2}\right) + \left[\gamma_{1}\left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right) + t\right]\left(m_{1}^{2} + m_{2}^{2} + m_{3}^{2}\right) + \frac{1}{2}\left(m_{1}^{2} + m_{2}^{2} + m_{3}^{2}\right)^{2}.$$

$$(3.14)$$

A Eq. (3.14) representa a densidade energia livre adimensional através da qual podemos verificar alguns estudos por meio de diagrama, a fim de mostrar o comportamento dos casos do supercondutor puro, ferromagnético puro e a coexistência desses dois estados. A solução de  $\overline{f}$  é analítica e não linear e se dá através de recursos de programação.

#### 3.2 Estudos em diagramas de fase

Realizando estudos de quatro casos particulares nos comportamentos dos gráficos que mostram as curvas por meio dos parâmetros da densidade de energia livre.

**Caso I**: Estados normal e supercondutor puro  $\varphi_1 \neq 0$ ,  $\varphi_2 = m_1 = m_2 = m_3 = 0$ , sendo  $r > 0 \in r < 0$ .

$$\overline{f} = r\varphi_1^2 + \frac{\varphi_1^4}{2}.$$
(3.15)

Para valores de  $\varphi_1 \in [-1, 5; 1, 5]$  e  $r \in [-1; 1]$ .



Figura 3.3: Representação gráfica de  $\overline{f}$  em função do parâmetro  $\varphi_1$ , mostrando um mínimo absoluto (estado normal), e dois mínimos e um máximo local (estado supercondutor).

A Fig. 3.3 mostra para  $r \ge 0$  (um mínimo), representando estado normal, e r < 0(dois mínimos e um máximo) indica o estado de supercondutor, pois  $r = (T - T_s)/T_{f0}$ . Também as raízes de  $\overline{f}(\varphi_1)$  são  $\varphi_1 = 0$ ,  $\varphi_1 = -\sqrt{-2r}$  e  $\varphi_1 = \sqrt{-2r}$ .

Obedecendo a relação da supercondutividade com as variáveis termodinâmica da temperatura e pressão, temos as variações de r e t mostradas na Fig. 3.4, onde nos valores de r < 0 apresenta uma região na cor cinza escuro indicando domínio de fase para o estado de supercondutividade.



Figura 3.4: Representação gráfica de  $r \times t$ , onde a região do estado normal (r > 0), enquanto a cor cinza escuro é a supercondutividade (r < 0).

**Caso II**: Estados paramagnético e ferromagnético com  $\varphi_1 = \varphi_2 = 0$ ,  $m = m_1 = m_2 = m_3 \neq 0$ , com t > 0 e t < 0.

$$\overline{f} = 3m^2t + \frac{9m^4}{2}.$$
(3.16)

Para valores dos intervalos de  $m \in [-1, 5; 1, 5]$  e  $t \in [-1; 1]$ .



Figura 3.5: Gráfico de  $\overline{f}$  em função em função m, mostrando um mínimo absoluto (estado paramagnético), e dois mínimos e um máximo local (estado ferromagnético).

Neste caso, a Fig. 3.5 mostra a curva de  $\overline{f}$  em função de m onde há um mínimo para o estado paramagético, e um ponto máximo local e dois mínimos para o ferromagnético. Para

$$\overline{f}(m) = 0$$
, as raízes são  $m = 0$ ,  $m = -\sqrt{-\frac{2}{3}t}$  e  $m = \sqrt{-\frac{2}{3}t}$ .

Plotando a região do gráfico de r em função t mostramos a parte do estado paramagnético (t > 0) e o ferromagnético (t < 0), este na cor cinza claro, sendo a variável termodinâmica da pressão  $t = \frac{T - T_f(P)}{T_{f0}}$ , onde  $T_{f0}$  é a temperatura de Curie ferromagnética.



Figura 3.6: Gráfico de  $r \times t$ , com a região do estado paramagnético (t > 0) e a região na cor cinza ferromagnético (t < 0).

**Caso III**: Variações de dois parâmetros em três dimensões com solução de  $\overline{f}(\varphi, m)$  para  $\varphi_1 = \varphi, \varphi_2 = 0, m_1 = m \in m_2 = m_3 = 0$ . Com valores de  $(r < 0, t < 0 \in \gamma_1 < 0) \in (r > 0, t < 0 \in \gamma_1 < 0)$ .



Figura 3.7:  $\overline{f}(\varphi, m)$  em três dimensões, conforme suas variações.

Atribuímos os valores das variáveis  $\varphi \in [-2; 2]$  e  $m \in [-2; 2]$ , bem como os parâmetros sendo  $t \in [-2; 2]$ ,  $r \in [-2; 2]$  e  $\gamma_1 \in [0; 1]$ , obtemos os gráficos em três dimensões ilustrados na Fig. 3.7. Também se observa que para r < 0 e t < 0 temos valores negativos de  $\overline{f}(\varphi, m)$ 

caracterizando a existência dos estados supercondutor e ferromagnético. Enquanto para r > 0 e t > 0 temos um mínimo absoluto em  $\overline{f}(\varphi, m) = 0$  indicando os estdos normal e paramagético, que mostra resultados coerentes da matéria condensada.

Verificamos que  $\overline{f}'(\varphi) = 0$  tem como raízes  $\pm \sqrt{-r - m^2 \gamma_1}$ , enquanto que  $\overline{f}'(m) = 0$ apresenta as raízes  $\pm \sqrt{-t - \varphi^2 \gamma_1}$ . Também temos a variação de  $r \times t$ :



Figura 3.8:  $r \times t$ , onde cada quadrante apresenta dois estados distintos.

A condição básica para a supercondutividade é r < 0 e para ferromagnetismo t < 0, contudo, percebe-se a existência de dois estados distintos em cada quadrante, isto confirma o fenômeno da anisotropia nessa região, ou seja, existem características físicas diferentes entre estes estados ao compartilhar mesmas regiões.

#### Caso IV: Coexistência dos estados supercondutor e ferromagnético

Os parâmtros de ordem que dependem de outras vaiáveis são  $k = (r, \omega, \nu, \gamma, \gamma_1, t)$ . Derivando  $\overline{f}$  em relação às variáveis  $x_i = (\varphi_1, \varphi_2, m_1, m_2, m_3, \theta) \in \mathbb{R}$ , o equilíbrio de fase é encontrado a partir das equações de estado:

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = 0. \tag{3.18}$$

Encontramos um sistema de seis equações com soluções analíticas não linear com  $\theta_{12} \rightarrow \theta$ :

$$r\varphi_{1}+\varphi_{1}\left(\varphi_{1}^{2}+\varphi_{2}^{2}\right)-2\omega\varphi_{1}\varphi_{2}^{2}\sin^{2}\theta-\nu\varphi_{1}\varphi_{2}^{2}+m_{1}\gamma\varphi_{2}\cos\theta-m_{2}\gamma\varphi_{2}\sin\theta+m_{3}\gamma\varphi_{1}+\gamma_{1}\varphi_{1}\left(m_{1}^{2}+\omega_{1}^{2}+\omega_{2}^{$$

$$\begin{split} m_{2}^{2} + m_{3}^{2} &= 0. \\ r\varphi_{2} + \varphi_{2} \left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right) - 2\omega\varphi_{1}^{2}\varphi_{2}\sin^{2}\theta - \nu\varphi_{1}^{2}\varphi_{2} + m_{1}\gamma\varphi_{1}\cos\theta - m_{2}\gamma\varphi_{1}\sin\theta - m_{3}\gamma\varphi_{2} + \\ \gamma_{1}\varphi_{2} \left(m_{1}^{2} + m_{2}^{2} + m_{3}^{2}\right) &= 0 \\ \gamma\varphi_{1}\varphi_{2}\cos\theta + m_{1} \left[\gamma_{1} \left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right) + t\right] + m_{1} \left(m_{1}^{2} + m_{2}^{2} + m_{3}^{2}\right) &= 0 \\ -\gamma\varphi_{1}\varphi_{2}\sin\theta + m_{2} \left[\gamma_{1} \left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right) + t\right] + m_{2} \left(m_{1}^{2} + m_{2}^{2} + m_{3}^{2}\right) &= 0 \\ \gamma \left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right) + 2m_{3} \left[\gamma_{1} \left(\varphi_{1}^{2} + \varphi_{2}^{2}\right) + t\right] + 2m_{3} \left(m_{1}^{2} + m_{2}^{2} + m_{3}^{2}\right) &= 0 \\ 2\omega\varphi_{1}^{2}\varphi_{2}^{2}\sin\theta\cos\theta + m_{1}\gamma\varphi_{1}\varphi_{2}\sin\theta + m_{2}\gamma\varphi_{1}\varphi_{2}\cos\theta &= 0. \end{split}$$

$$(3.19)$$

Fazendo  $\varphi^2 = \varphi_1^2 + \varphi_2^2$ ,  $\varphi = \varphi_1 = \varphi_2$  e  $\overrightarrow{m} = (0, m, 0)$  na Eq. (3.14), verificamos que podemos encontrar uma condição de coexistência no comportamento do gráfico de  $r \times t$ .

$$\overline{f} = 2r\varphi^2 + \frac{1}{2}\varphi^4 - 2\omega\varphi^4\sin^2\theta - \nu\varphi^4 - 2m\gamma\varphi^2\sin\theta + 2\gamma_1m^2\varphi^2 + m^2t + \frac{1}{2}m^4.$$
(3.20)

Para valores de  $\theta = \pi/2$ ,  $\gamma = 0.51$ ,  $\gamma_1 = 0.49$ ,  $\nu = -0.18$  e  $\omega = -0.29$ , temos um comportamento do gráfico no diagrama de fase:



Figura 3.9: Diagrama de fase do supercondutor ferromagnético na região com r > 0 e coexistência de fases desses estados, com  $\gamma > \gamma_1$ ,  $\nu < 0$  e  $\omega < 0$ .

A área da coexistência de fase é mostrada para valores de r > 0, onde há uma pequena região dos 1° e 2° quadrantes no gráfico de  $r \times t$ . Também se verifica que para t > 0 descrevemos a transição entre as fases paramagnética e supercondutor ferromagnético, já no caso em que t < 0 a transição de fase ferromagnética e supercondutor coexistem. Os parâmetros de ordem espinorial podem ser adequados para a descrição das multicomponentes de supercondutividade e magnetismo, e a anisotropia cúbica  $\nu > 0$  favorece a supercondutividade dessas multicomponentes. A diferença de fase  $\Delta \theta = \pi/2$  entre as componentes provoca a coexistência da supercondutividade e o magnetismo.

Dessa forma, o diagrama da fase é determinado principalmente pela anisotropia da magnetização, os pares de Cooper e anisotropia do cristal que alteram ligeiramente o comportamento das linhas de transição de fase nas proximidades de r = 0 e t = 0. Ainda percebemos que na aplicação da energia livre de Ginzburg-Landau até a quarta ordem do parâmetro supercondutor e magnética pode servir como estimativa inicial. Temos um ponto importante para a descrição fenomenológica que é a coexistência de fase entre os estados ferromagnético e supercondutor, que estabelece um resultado teórico para tais estados.

### Conclusão

Alguns conceitos foram tratados a partir de princípios e teorias aplicados ao modo de como se comportam os supercondutores. Uma abordagem sobre a teoria de Ginzburg-Landau tornou-se indispensável, que introduz a ideia de um parâmetro de ordem como função de onda efetiva dos elétrons supercondutores, mas não havendo campo magnético externo na transição de fase para o estado supercondutor.

A energia livre foi modificada para dois parâmetros de ordem, com a introdução do espinor representando a supercondutividade contendo duas componentes e o vetor para a magnetização com três componentes. Isto permitiu apresentar a forma geral da densidade de energia livre composta dos subsistemas supercondutor puro, ferromagnético e interação, a partir disto desenvolvemos as expressões matemáticas para estudar os diagramas de fase, bem como introduzimos algumas variáveis para tornar a energia livre normalizada e adimensional, pois as densidades de energia livre supercondutora e ferromagnética foram expandidas até a quarta ordem com seus respectivos termos anisotrópicos (variações nas propriedades físicas de uma substância). Também realizamos o acoplamento da supercondutividade e ferromagnetismo com a finalidade de efetuar a interação entre estes dois estados.

Verificamos algumas soluções para densidade de energia livre estudando casos particulares em diagramas de fase com representação gráfica e utilizando recursos de programação matemática, pois os casos apresentaram coerência nos comportamentos dos gráficos e nos resultados apresentados. Também se percebeu a existência simultânea dos estados ferromagnético e supercondutor para r > 0, que significa temperatura acima de  $T_c$ . Isso é algo surpreendente porque surge uma nova forma de compreender o comportamento dos supercondutores não convencionais.

## **Referências Bibliográficas**

- Material didatico em apoio ao minicurso. topicos em fisica do estado solido supercondutividade. Universidade Federal do Parana, 2014.
- [2] J. F. Annett. Superconductivity, superfluids and condensates, volume 5. 2004.
- [3] R. d. V. CLARIM. Teoria de landau-ginzburg para o estado supercondutor nematico. Rio de Janeiro, 2002.
- [4] M. B. d. S. COSTA. Analise da distribuição de cargas atôamicas no modelo rvb para supercondutores. 2010.
- [5] P. G. de Gennes. Sperconductivity of Metals and Allos. 1. ed. rev. Westview Press, 1966.
- [6] M. M. DORIA. Supercondutividade. Rio de Janeiro, 2013.
- [7] R. EISBERG, Roberto; RESNICK. Fisica Quântica. 15. ed. Rio de Janeiro, vol. unico. Ed. Campus, 1979.
- [8] E. L. R. A. F. M. MOREIRA, André; PINHEIRO. Materiais supercondutores. Master's thesis, 1Â<sup>o</sup> semestre, 2000.
- [9] S. Pereira and M. G. Felix. 100 anos de supercondutividade e a teoria de ginzburglandau. Revista Brasileira de Ensino de Fisica, 35(1):1313, 2013.
- [10] E. Rodrigues. Supercondutividade: uma analise da teoria fenomenologica de ginzburglandau. 2011.
- [11] E. I. B. Rodrigues. Formula de lichnerowicz-weitzenböck aplicada a supercondutores de uma e duas componentes. 2013.

- [12] A. R. d. C. Romaguera. Vortices em supercondutores com indentação e em geometrias confinadas. PhD thesis, Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
- [13] A. L. Severino. Estudo de materiais supercondutores em forma de squid. 2015.
- [14] D. V. Shopova and M. D. Todorov. Phenomenological description of anisotropy effects in some ferromagnetic superconductors. *Physics Letters A*, 379(20):1391–1396, 2015.
- [15] R. Zadorosny, A. Presotto, E. Duarte, and E. Sardella. Fenomenologia da supercondutividade e supercondutores mesoscopicos. arXiv preprint arXiv:1505.01150, 2015.