

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

**ASSIMETRIA NO GAP DOS SUPERCONDUTORES DE ALTAS
TEMPERATURAS**

MÁRCIO GOMES DA SILVA

Orientador: Profa. Dra. Angsula Ghosh

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal do Amazonas, como parte dos requisitos básicos para obtenção do título de mestre em Física.

Manaus - 2009

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus, por seu imenso amor, me permitindo chegar até aqui.

À família, a minha mãe, mulher guerreira, que sempre me motivou. Especial a minha esposa, Ângela, pelo companheirismo, amor, incentivo e apoio nos momentos mais difíceis.

À professora Angsula Ghosh pela orientação e paciência.

A todos os professores de Física da UFAM, em especial aos seguintes professores: Angsula Ghosh, Marta Gusmão, José Ricardo, José Roberto, Eduardo Cotta, Wilson Pinto, Denilson Borges, Puspito, Sanderson, Walter, Bittencourt, Adelino e aos demais integrantes do departamento, técnicos e secretárias.

A todos os professores de Física da UFPE, em especial aos seguintes professores: Rita Zorzenon, Ernesto Raposo, José Albino e Francisco Brady, pelas orientações que em muito contribuíram para o meu aprendizado.

Agradeço, em especial, ao professor Mauro Doria da UFRJ pela atenção e apoio.

Aos colegas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, em especial ao Robson, Deniz, Celso, Lúcio Ângelo, Isabel, Dinóla, Paulo, Andréa, Igor, Sabrina, Bruna, Emanuel, Velas, Otoniel, Alexandre, Flávio, Rômulo, Pedrosa, Souza, André Cruz, Alekissandro, R. Martins, Sérgio, Everton, Romualdo, Menezes, Havers, Inácio, Pereira, Negrão, Magno, Sarto, Pimentel, Lima neto, Clerton, Rogério, Major Maurício, Cap. Alessandro, Márcio-AM, Wagner, Rosana, Arnaldo, Prof. Priscila, Cristiane, José Maurício, Dilcelino, Rodrigo, Griffiths, Paula, Minos, Dilson e ao Pacoba.

Por fim, agradeço o apoio financeiro da FAPEAM ao longo do mestrado.

Resumo

Neste trabalho, estudaremos as propriedades que são universais aos supercondutores de altas temperaturas, analisando o seu rico diagrama de fase. Utilizamos-nos para isso, o modelo de tight binding numa formulação de campo médio. A escolha do modelo de *tight binding* foi devido ao interesse em verificar até que ponto, um método, relativamente simples que os demais, pode fornecer resultados quantitativos satisfatórios. Assumimos que o termo de *hopping* e as interações não locais ocorrem entre primeiros e segundos vizinhos. Consideraremos as ondas de densidade d (DDW), como possível explicação para o pseudogap no estado normal.

Analisaremos o comportamento do diagrama de fase nos cupratos, o gap supercondutor e o pseudogap no estado normal e calcularemos algumas propriedades termodinâmicas, tais como, potencial químico e calor específico; fazendo um paralelo com outras teorias que tentam explicar a supercondutividade. Veremos, também, até que ponto a teoria de campo médio é útil.

Palavras chaves: Supercondutores de altas temperaturas, Cupratos, Pseudogap, Modelo de Tight binding e Campo médio.

Abstract

In this work, we study the properties of the high-temperature superconductors to analyze its rich phase diagram. We use the tight binding model within a mean-field formulation. The choice of the above model is due to its relative simplicity and also to verify the extent upto which it can provide satisfactory qualitative results. We use the tight binding model including terms upto second nearest hopping to study. These new superconductors in the underdoped and overdoped phases. We consider the charge density wave with d -wave symmetry (DDW), as a possible explanation for the pseudogap in the underdoped phase.

The phase diagram of the cuprates are analyzed. We calculate some properties of these new materials, such as the chemical potential and specific heat and compare with other theories and experiments that attempt to explain superconductivity. We will also observe, to what extent the theory of mean field approximation is applicable.

Keywords: High-temperature Superconductors, cuprates, Pseudogap, and Tight binding model.

Sumário

Agradecimentos	1
1 Introdução	1
1.1 O fenômeno da Supercondutividade: descoberta e Evolução	3
1.1.1 Efeito Meissner: diamagnetismo Perfeito	4
1.1.2 Supercondutores tipo I e tipo II	5
1.1.3 Teorias para explicar a supercondutividade	6
1.1.4 A era dos supercondutores de altas temperaturas	8
2 Teoria Microscópica BCS: descrição do estado condensado	11
2.1 Pares de Cooper	11
2.2 A Interação elétron-fônon	13
2.3 O estado fundamental BCS	18
2.4 O Hamiltoniano de campo médio	20
2.5 Determinação da Temperatura Crítica	23
2.5.1 Dependência do <i>Gap</i> com a Temperatura	25
2.5.2 Propriedades Termodinâmicas	26
3 Supercondutor de Altas Temperaturas: cupratos	29
3.1 Estrutura dos Cupratos	32
3.2 YBCO	36
3.2.1 Comportamento de T_c : o modelo de transferências de carga	38

3.2.2	Comportamento Anômalo na fase normal	41
3.2.3	<i>Pseudogap</i>	42
4	Assimetria do <i>Gap</i> nos supercondutores Cupratos	45
4.1	Resultados	51
4.1.1	Diagrama de fase: Temperatura Crítica versus dopagem	52
4.1.2	Potencial químico	53
4.1.3	Gap e pseudogap em função da temperatura	56
4.1.4	Calor específico	56
5	Conclusão	64
A	Segunda Quantização para Férmions	66
B	O modelo de Tight Binding	68

Lista de Tabelas

3.1	Alguns supercondutores de altas temperaturas. Fórmulas químicas, T_c s, n (planos de CuO_2) e suas notações.	35
-----	---	----

Lista de Figuras

1.1	Resistência do Mercúrio em função da temperatura.	2
1.2	Diagrama de fase de um supercondutor do tipo I.	3
1.3	Efeito Meissner nos supercondutores.	5
1.4	Campo magnético aplicado H em função da temperatura T nos supercondutores do tipo I e tipo II.	6
1.5	Variação da temperatura crítica com a massa isotópica.	7
2.1	Diagrama ilustrando a interação elétron-fônon via troca de um fônon de momento $\hbar\mathbf{q}$	14
2.2	Diagrama BCS: somente os elétrons dentro do intervalo $2\Delta_k$ próximo à superfície de Fermi interage via fônon.	15
2.3	Diagrama esquemático mostrando a polarização da rede por um elétron, resultando em um acúmulo de cargas positivas que atrai um segundo elétron, formando um par de Cooper.	16
2.4	A interação envolve somente elétrons que ocupam os estados \mathbf{k} dentro da área hachurada.	17
2.5	Dependência do gap com a temperatura	26
2.6	Calor específico em função da temperatura.	28
3.1	Evolução de T_c ao longo do tempo	30
3.2	Diagrama de fase dos supercondutores cupratos	31
3.3	Planos de CuO_2 separados por reservatórios de cargas	33

3.4	(a) Estrutura perovskita ABX_3 , onde BX_2 corresponde os planos de CuO_2 , e os planos AX que corresponde os planos SrO e BaO . (b) Empilhamento dos planos no YBCO.	34
3.5	Estrutura de uma célula unitária do YBCO.	37
3.6	Estrutura cristalina do $YB_2Cu_3O_{7-\delta}$	38
3.7	Comportamento de T_c em função de δ	39
3.8	Diagrama de fase do YBCO.	40
3.9	Três possibilidades para o diagrama de fase dos cupratos. A linha preta sólida representa T_c e a linha vermelha pontilhada representa T^* , temperatura acima de T_c e x é a dopagem.	42
4.1	Estrutura do YBCO	46
4.2	O gap para uma simetria de onda- d , $d_{x^2-y^2}$. O gap é maior ao longo de k_x e k_y . O gap é zero quando $ k_x = k_y $. A linha pontilhada representa o gap de onda s (simétrico).	49
4.3	Temperatura x Dopagem. T^* s começa em torno de 0,15; T_c são as linhas de baixo.	54
4.4	Potencial Químico x dopagem para os conjuntos i), ii), v) e vi). As duas linhas de baixo representa interação com segundos vizinhos. . .	55
4.5	Gap versus temperatura para os conjuntos i), onda d (linha G); ii), onda $d+s$ (linha F); iii), onda $d+s$ (linha B); iv) (linha C), v) (linha D) e vi) onda $d+s$ -extendida+ s (linha E). v) e vi) considera interação de segundos vizinhos.	57
4.6	Pseudogap versus temperatura para os conjuntos i), onda d (linha B); ii), onda $d+s$ (linha D); iii), onda $d+s$ (linha C); iv), onda $d+s$ -extendida+ s	58

-
- 4.7 Gap e Pseudogap versus dopagem para os conjuntos i), ii), iii), iv), v) e vi), seguindo a sequência do preto ao rosa. Pseudogap inicia entre 0,15 e 0,20; já o gap supercondutor, representado pelas linha de baixo, atinge um máximo em torno de 0,05. 59
- 4.8 Calor específico x Temperatura para o conjunto i). A linha B representa o calor específico considerando apenas o gap supercondutor e a linha D considera o gap supercondutor e o pseudogap. 60
- 4.9 Calor específico x Temperatura para o conjunto iii). A linha B representa o calor específico considerando apenas o gap supercondutor e a linha D considera o gap supercondutor e o pseudogap. 61
- 4.10 Calor específico x Temperatura. Considerando segundos vizinhos, conjunto v). A linha B representa o calor específico considerando apenas o gap supercondutor e a linha D considera o gap supercondutor e o pseudogap. 62
- 4.11 Calor específico x Temperatura. Considerando segundos vizinhos, conjunto vi). A linha B representa o calor específico considerando apenas o gap supercondutor e a linha D considera o gap supercondutor e o pseudogap. 63

Capítulo 1

Introdução

O estado supercondutor foi descoberto em 1911 pelo físico Alemão Kamerlingh Onnes e seu assistente Gilles Holst quando estudavam a condutividade elétrica de metais a baixas temperaturas. Eles perceberam que a resistividade do mercúrio caía bruscamente a zero abaixo de uma certa temperatura, 4,2 K, denominada temperatura crítica, T_c (ver figura 1.1). Este fenômeno recebeu o nome de supercondutividade e, com isso, H. K. Onnes ganhou o prêmio nobel em 1913. A escolha de Onnes pelo mercúrio foi devido a pureza na qual o mesmo podia ser obtido.

Nos anos seguintes, esse fenômeno - a supercondutividade - foi verificado em vários metais e ligas, mas sempre em temperaturas muito baixas. Essa limitação frustrante só foi vencida muitos anos depois, em 1986, com os chamados supercondutores de altas temperaturas, onde ainda não há uma teoria definitiva que explique todos os supercondutores. Uma explicação teórica para os supercondutores convencionais também demorou muito a ser encontrada. Só em 1957, John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer propuseram uma teoria (a Teoria BCS) que explicava satisfatoriamente o fenômeno. Segundo ela, os elétrons do supercondutor formam “pares” que podem se mover pela rede cristalina do metal sem impedimentos. Por essa teoria, Bardeen, Cooper e Schrieffer ganharam o prêmio Nobel de 1972. John Bardeen, um dos maiores físicos do século XX, já havia ganhado o Nobel de Física em 1956 pela invenção do transistor.

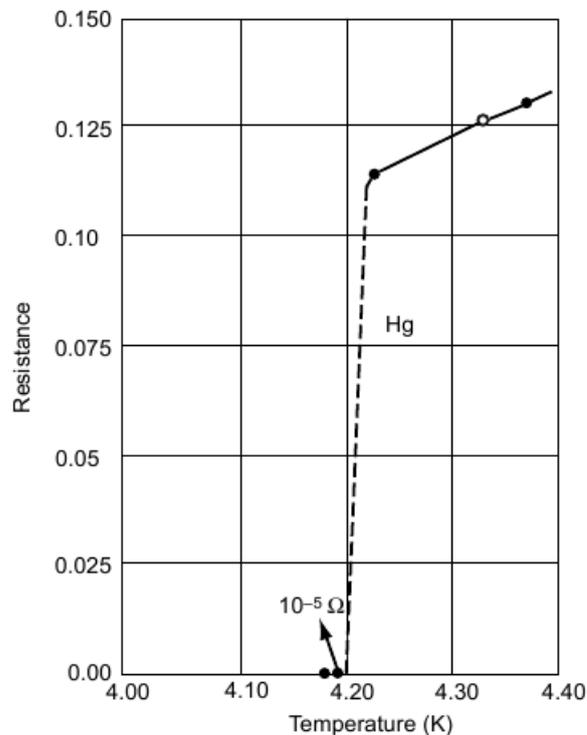


Figura 1.1: Resistência do Mercúrio em função da temperatura.

Neste capítulo daremos ênfase à evolução das teorias que tentaram explicar o fenômeno dos supercondutores e sua aplicação. Os capítulos subsequentes deste trabalho estão organizados como segue. No capítulo 2 descreveremos a teoria microscópica BCS, que descreve os supercondutores convencionais; no capítulo 3 estudaremos os supercondutores de altas temperaturas, com enfoque nos cupratos; e no capítulo 4 será feito o estudo analítico e numérico da fase supercondutora: são obtidos diagrama de fase, potencial químico em função da dopagem, gap e pseudogap em função da dopagem e calculamos e examinamos o calor específico em função da temperatura e o salto em T_c . No intuito de tornar este trabalho mais completo, o Apêndice A apresenta uma revisão da segunda quantização.

1.1 O fenômeno da Supercondutividade: descoberta e Evolução

Um condutor elétrico sem resistência pode transportar energia por longas distâncias sem perdas. Em um de seus experimentos, Onnes verificou a persistência de uma corrente elétrica em um fio de chumbo resfriado a 4 K após um ano. Ele descobriu que os supercondutores apresentavam o que chamou de correntes persistentes, que são correntes elétricas que permanecem mesmo sem uma tensão no fio. Onnes foi agraciado com o prêmio Nobel em 1913.

Em 1913, H. K. Onnes observou, também, que a supercondutividade podia ser destruída quando uma corrente elétrica suficientemente intensa, a corrente crítica, I_c , fosse aplicada ao material. Mais tarde, em 1914, Onnes observou que a supercondutividade também podia ser destruída quando um campo magnético suficientemente alto, o campo crítico, H_c , fosse aplicado ao material [1]. A figura 1.2 mostra a dependência da temperatura com o campo magnético.

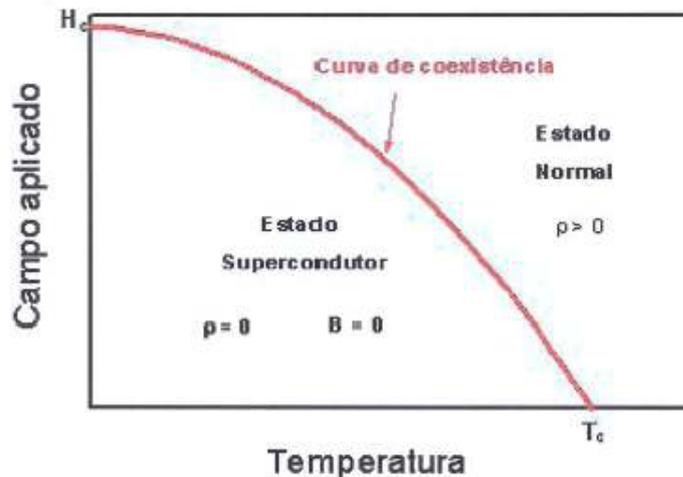


Figura 1.2: Diagrama de fase de um supercondutor do tipo I.

Até 1923, Leiden era o único lugar do mundo que possuía a técnica para liquefazer

o hélio e, portanto, teve o monopólio da investigação da supercondutividade. Em 1923 dois outros laboratórios tinham desenvolvido a técnica de liquefação do hélio, a Universidade de Toronto, Canadá, e uma em Berlin, Alemanha. A partir daí vários outros metais e ligas apresentaram resistência nula quando resfriados a uma temperatura abaixo de T_c [3].

Enquanto uns elementos resfriados a temperaturas próxima do zero absoluto não se tornam supercondutores, sua combinação com um outro elemento apresenta supercondutividade, como, por exemplo, cobre-enxofre e ouro-bismuto em proporções adequadas. Isto é interessante, pois nem um desses elementos sozinhos tornam-se supercondutores. Fica claro que a supercondutividade não está associada com um tipo específico de átomo, mas com as combinações e arranjos dos elementos [3].

1.1.1 Efeito Meissner: diamagnetismo Perfeito

Depois da descoberta da resistividade nula por Onnes em 1911, vinte e dois anos se passaram até a importante descoberta por Meissner e Ochsenfeld. Eles descobriram que o estado supercondutor possuía uma segunda característica: o diamagnetismo perfeito [4]. Perceberam que o campo magnético aplicado a uma amostra supercondutora acima de T_c poderia ser expelido do supercondutor quando resfriado abaixo de T_c . A figura 1.3 mostra o efeito Meissner nos supercondutores. Considerando $B = 0$ no interior do supercondutor e a sua magnetização M , temos:

$$B = \mu_0(H + M) = 0 \quad (1.1)$$

a magnetização é então,

$$M = -H$$

logo, a susceptibilidade,

$$\chi = \frac{dM}{dH} = -1$$

O efeito Meissner foi observado experimentalmente apenas em 1934 e 1935 através das pesquisas de K. Mendelssohn, J.D.Babbitt e outros. Em todos estes experimentos

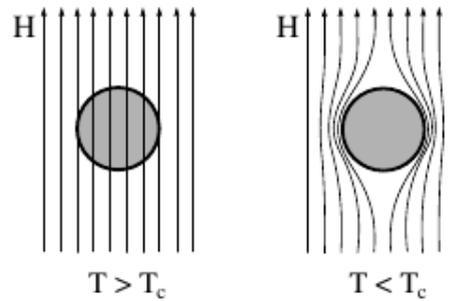


Figura 1.3: Efeito Meissner nos supercondutores.

a expulsão do fluxo magnético mostrou-se ser incompleta, isto é, mesmo em metais puros uma pequena quantidade de fluxo magnético permanece na amostra, e esse montante de fluxo magnético cresce a medida que aumenta o nível de impureza e defeitos na rede cristalina. Um pouco depois foi verificado que este fenômeno de expulsão é um pouco mais complicado do que se imaginava, pois ele depende da forma e pureza da amostra. As extensões desses experimentos levaram à descoberta dos supercondutores tipo II [1].

1.1.2 Supercondutores tipo I e tipo II

A susceptibilidade calculada anteriormente é definida no limite de fracos campos \mathbf{H} . Quando o campo é suficiente forte podem ocorrer duas situações.

No primeiro caso, o campo no interior do material permanece nulo até que a supercondutividade seja totalmente destruída, neste caso temos os supercondutores do tipo I. O campo no qual a supercondutividade desaparece, chamamos de campo crítico, H_c . Vários supercondutores, porém, se comportam de maneiras diferente, são os chamados supercondutores do tipo II, o qual apresenta um campo crítico H_{c1} e um campo crítico H_{c2} . Abaixo de H_{c1} todo campo é expelido do material. Entre H_{c1} e H_{c2} temos uma fase mista, na qual parte do campo penetra no material. Acima de H_{c2} a supercondutividade é destruída e, então, temos um material normal.

A figura 1.4 mostra o campo magnético aplicado H em função da temperatura T .

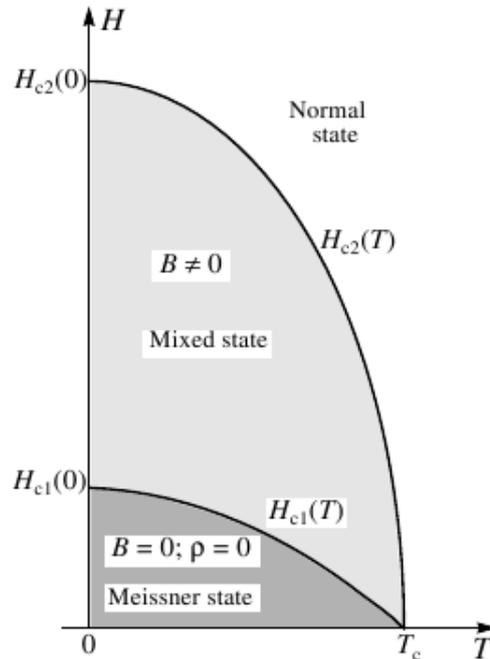


Figura 1.4: Campo magnético aplicado H em função da temperatura T nos supercondutores do tipo I e tipo II.

1.1.3 Teorias para explicar a supercondutividade

Até meados de 1930 não se tinha uma explicação para o fenômeno. Na tentativa de uma descrição termodinâmica (1933-1934) C.J. Gorter e H.Casimir propuseram o chamado modelo de dois fluidos, que possibilitou obter a diferença de energia entre o estado normal e o estado supercondutor, mostrando que o estado supercondutor possui uma energia menor que o estado normal. A principal idéia deste modelo foi introduzir “dois tipos de elétrons” (elétrons normais e superelétrons) para descrever o estado supercondutor.

Em 1935, os irmãos London, na tentativa de descrever o efeito Meissner, estudaram as propriedades magnéticas dos supercondutores e obtiveram uma maneira de incorporar essas propriedades numa descrição eletromagnética baseada nas equações

de Maxwell. A idéia inicial se baseia no modelo de dois fluidos de Gorter e Casimir [5]. As equações de London não só explicaram o efeito Meissner, como também forneceram a primeira expressão para o comprimento característico da supercondutividade, que ficou conhecido como comprimento de penetração London, comprimento esse que media a penetração (característica de cada material) do campo magnético na superfície lateral do supercondutor, λ_L [2].

Em 1950, H. Frolich propôs que a vibração dos átomos na rede tem um papel importante na supercondutividade. Ele sugeriu que esta vibração poderia causar uma interação entre os elétrons do material. No mesmo ano foi descoberto o efeito isótopo por E. Maxwell e C. A. Reynolds, que estabeleceu uma relação entre a temperatura crítica T_c e a massa do isótopo A : $T_c A^{1/2} = constante$ (ver figura 1.5). Sem dúvida, este efeito tem um papel decisivo para a teoria da supercondutividade [2].

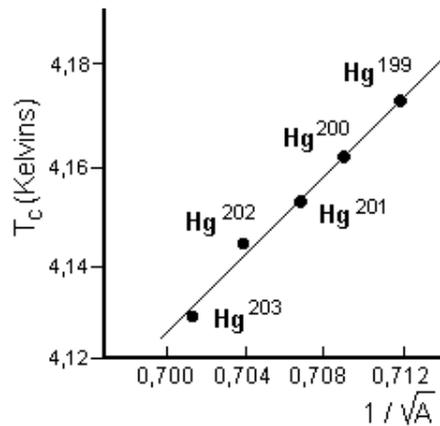


Figura 1.5: Variação da temperatura crítica com a massa isotópica.

Também, em 1950, V. Ginzburg and L. Landau propuseram um modo de entender um supercondutor como sendo descrito através de um parâmetro de ordem complexo $\Psi(r)$, que seria a função de onda quântica que descreve o centro de massa de um par de elétrons num supercondutor. Acima de T_c a função de onda $\Psi(r)$ se anula, e abaixo dessa temperatura o módulo $|\Psi(r)|$ expressa o grau de supercondu-

tividade do material [5].

Em 1956, Leon Cooper mostrou que na presença de uma interação fraca elétron-fônon dois elétrons são capazes de formar pares. Depois da descoberta do efeito isótopo, este foi o segundo mais importante resultado na busca de uma teoria microscópica. Estes pares devido à interação elétron-fônon ficaram conhecidos como os pares de Cooper.

A primeira teoria microscópica para a supercondutividade foi proposta por J. Bardeen, L. Cooper e R. Schrieffer em 1957, conhecida como teoria BCS. O conceito central dessa teoria baseia-se na interação fraca elétron-fônon ocasionando uma força atrativa entre dois elétrons e, conseqüentemente, formando os pares de Cooper [2]. Estudaremos a teoria BCS no capítulo seguinte.

1.1.4 A era dos supercondutores de altas temperaturas

Vários novos supercondutores foram descobertos entre 1970 e 1980. Por exemplo, as primeiras classe de supercondutores, férmions pesados e orgânicos, foram descobertos em 1979. Os dados experimentais obtidos em supercondutores orgânicos e férmions pesados indicavam que a supercondutividade nestes compostos não era convencional. Antes da descoberta da supercondutividade em óxidos de cobre (cupratos), o maior T_c encontrado era 23,2 K, observado em 1973 no Nb_3Ge . Este tipo de supercondutor é chamado composto A-15.

Na verdade, a história da supercondutividade de alto T_c teve início em 1986, quando Bednorz e Muller encontraram evidência para a supercondutividade a 30 K no composto cerâmico La-Ba-Cu-O [6]. Esta fabulosa descoberta deu um novo ânimo na pesquisa de supercondutividade. Em 1987, grupos das universidades do Alabama e Houston, sob à direção de M.K. Wu e P.W. Chu, respectivamente, anunciaram que o Y-Ba-Cu-O torna-se supercondutor a 93 K. Um ano depois, 1988,

supercondutores cupratos a base de Bi e Tl tornavam-se supercondutores a 110 e 125 K, respectivamente. Finalmente, um $T_c = 135$ K foi descoberto nos cupratos a base de Hg em 1993 (sob pressão, T_c atinge 164 K). Todos estes cupratos são dopados por buracos. Os cupratos dopados por elétrons foram descoberto em 1989: para (Nd, Pr, Sm)-Ce-Cu-O, seu T_c é relativamente baixo, 24 K.

Uma outra importante descoberta ocorreu quando um grupo de Houston, liderado por Chu, mostrou que poderia aumentar o T_c exercendo uma pressão externa sobre o material. Um efeito equivalente à aplicação de uma alta pressão é alcançada substituindo os íons por íons menores, mantendo suas propriedades químicas. A substituição do Ba (bário) pelo Sr (estrôncio) elevou o T_c para 38 K.

O grupo liderado por Wu substituíram o La e Ba, com Y e Sr, respectivamente, obtendo, com isso, um T_c acima de 90 K, bem acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido, 77 K [7], no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. A descoberta foi feita mais ou menos simultaneamente em Tóquio, Pequim e nos Estados Unidos. O maior valor de T_c , entre 91 a 93 K, foi obtido no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Após esta descoberta, muitos estudos de substituição e dopagem nestes materiais foram feitos, o que possibilitou a descoberta de supercondutores com temperatura de transição ainda maiores.

Vários compostos de alto T_c foram sintetizados. Com exceção de um, $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$, todos tinham uma característica em comum: cadeia bidimensional de CuO_2 , isto é, planos de cobre e oxigênio. Os novos materiais são muito diferentes dos metais tradicionais, sendo dopados com óxidos. Suas propriedades são diferente dos metais, apresentando uma forte anisotropia: supercondutor no plano ab , planos de CuO_2 e semicondutor ao longo do eixo c .

A esperança dos pesquisadores é encontrar a supercondutividade à temperatura ambiente. Isto ainda não aconteceu, mas já temos uma grande lista de compostos supercondutores com estruturas complexas apresentando T_c cada vez maiores. Um T_c de 163K foi encontrado no composto a base de Hg, o $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$, quando submetido a uma pressão externa.

As aplicações dos supercondutores na construção de ímãs supercondutores são

comuns. Ímãs supercondutores capazes de criar campos magnéticos muito intensos são usados na técnica de imagem por ressonância magnética (MRI), em medicina, a qual permite a obtenção de imagens dos tecidos moles com resolução bastante superior à dos tradicionais raios X. Os ímãs supercondutores são igualmente usados na investigação da estrutura de moléculas complicadas, através da ressonância magnética nuclear (NMR), ou no confinamento de plasmas no âmbito do reator de fusão.

Existem diversas outras aplicações da supercondutividade, como, por exemplo: o desenvolvimento de instrumentos de precisão (SQUID, magnetômetros, amperímetros, voltímetros), o armazenamento, transmissão e geração de energia elétrica, algumas aplicações na física de altas energias (em aceleradores de partículas), dentre outras.

Capítulo 2

Teoria Microscópica BCS: descrição do estado condensado

2.1 Pares de Cooper

No metal normal os estados dos elétrons estão cheios até o nível de Fermi, E_F , e há uma densidade de estados finita no nível de Fermi, $g(E_F)$. O estado fundamental de um gás de elétrons livres, ou seja, o seu estado de menor energia, é obtido distribuindo-se os N elétrons nos diversos estados k , em ordem ascendente de energia, obedecendo-se o princípio de exclusão. O valor de k correspondente ao mais alto valor de energia é chamado vetor de onda de Fermi, representado por k_F . O vetor de Fermi define o raio de uma esfera no espaço dos momentos, chamada esfera de Fermi. A energia no espaço dos momentos, $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ [8–10].

Entretanto, na presença de uma interação atrativa, estes estados torna-se instável. A instabilidade pode ser entendida considerando apenas dois elétrons de coordenadas r_1 e r_2 , os demais elétrons sendo tratados como um gás de elétrons livres, fazemos tais considerações para proibir que os dois elétrons ocupem os estados $k < k_F$ pelo princípio de exclusão. $\psi(r_1, r_2)$ é a função de onda dos dois elétrons. A função de

onda do par pode ser escrita :

$$\psi(r_1, r_2) = \sum_k g(k) e^{ik \cdot (r_1 - r_2)} \quad (2.1)$$

$g(k)$ é a densidade de probabilidade de encontrar o par com momento k e o outro com momento $-k$. Visto que os estados $k < k_F$ já estão ocupados, o princípio de exclusão de Pauli impõe

$$g(k) = 0, k < k_F$$

A equação de Schrödinger para nossos dois elétrons é

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + V(r_1 - r_2) \right] \psi(r_1, r_2) = (E + 2E_F) \psi(r_1, r_2) \quad (2.2)$$

E é a energia do par em relação ao nível de Fermi e $V(r_1, r_2)$ é a energia potencial de interação elétron-elétron. Substituindo a função de onda do par na equação de Schrödinger temos:

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} g(k) + \sum_{k'} g(k') V_{kk'} = (E + 2E_F) g(k), \quad (2.3)$$

onde

$$V_{kk'} = \frac{1}{L^3} \int V(\mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}} \mathbf{d}^3 \mathbf{r},$$

é o elemento de matriz da interação elétron-elétron, e L^3 é o volume. Para $E > 0$ temos a descrição de um espectro contínuo devido a colisão dos dois elétrons de estado inicial (k, k) e estado final $(k', -k')$. Mas se a interação V é atrativa podemos ter uma solução de estado ligado, com $E < 2E_F$

$$V_{kk'} = \begin{cases} -V, & \text{para } |\varepsilon_k|, |\varepsilon_{k'}| \leq \hbar\omega_D \\ 0, & \text{outros casos,} \end{cases} \quad (2.4)$$

onde

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

e k_F é o momento de Fermi. Rearranjando a equação 2.3

$$g(k) \left[\frac{\hbar^2 k^2}{m} - E - 2E_F \right] = V \sum_{k'} g(k') = C$$

onde C é uma constante que independe de k . Isolando $g(k)$ teremos

$$g(k) = \frac{V \sum_{k'} g(k')}{\left[\frac{\hbar^2 k^2}{m} - E - 2E_F \right]}$$

somando em k em ambos os lados da equação

$$\frac{1}{V} = \sum_k \frac{1}{\left[\frac{\hbar^2 k^2}{m} - E - 2E_F \right]}$$

consequentemente, temos:

$$\frac{1}{V} = \sum_k \frac{1}{2\varepsilon - E}$$

introduzindo a densidade de estado

$$N(\varepsilon) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} k^2 \frac{dk}{d\varepsilon}$$

e convertendo o somatório numa integral, temos:

$$1 = V \int_0^{\hbar\omega_D} N(\varepsilon) \frac{1}{2\varepsilon - E} d\varepsilon$$

visto que nos metais $\hbar\omega_D \ll E_F$ ($E_F \sim 5\text{ eV}$ e $\hbar\omega_D \sim 25\text{ meV}$), logo $N(\varepsilon) \simeq N(0)$.

A partir dai podemos escrever

$$1 = \frac{N(0)V}{2} \ln \left[\frac{E - 2\hbar\omega_D}{E} \right]$$

a última equação pode ser reescrita como

$$E = - \frac{2\hbar\omega_D}{\left[\exp \frac{2}{N(0)V} - 1 \right]} \simeq -2\hbar\omega_D e^{\left[-\frac{2}{N(0)V} \right]} \quad (2.5)$$

se $N(0)V \ll 1$. $E < 0$ indica que os dois elétrons formam um estado ligado, e consequentemente, outros elétrons podem condensar nesse estado.

2.2 A Interação elétron-fônon

A interação elétron-fônon é responsável pela atração entre os elétrons. Se esta atração for suficientemente forte para vencer a interação Coulombiana, teremos,

então, a formação dos pares de Cooper. O primeiro a explicar a interação elétron-fônon foi Frölich em 1950, posteriormente ela foi comprovada experimentalmente pelo Efeito isótopo. Mas, o que são fônons? Fônons são excitações quantizadas devido a vibrações da rede cristalina. A interação efetiva de dois elétrons via um fônon pode ser pensada como a emissão de um fônon “virtual“ por um elétron e sua absorção pelo outro elétron, como mostra a figura 2.1. Um elétron num estado \mathbf{k}_1 (espaço dos momentos) emite um fônon, e sofre espalhamento para um estado $\mathbf{k}'_1 = \mathbf{k}_1 - \mathbf{q}$. O elétron no estado q_2 absorve este fônon e sofre espalhamento para um estado $\mathbf{k}'_2 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}$. [2]

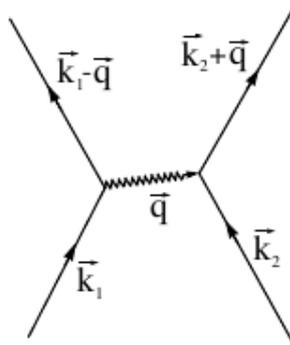


Figura 2.1: Diagrama ilustrando a interação elétron-fônon via troca de um fônon de momento $\hbar\mathbf{q}$.

Na teoria BCS, o espectro de frequência dos fônons de Debye é usado para determinar a temperatura crítica T_c . O modelo de Debye assume que as energias são insuficiente para excitar os modos ópticos, assim a teoria BCS considera somente fônons acústicos (de baixa energia). No modelo de Debye, a primeira zona de Brillouin, onde temos os valores permitidos de \mathbf{k} , é substituído por uma esfera de mesmo volume no espaço k . A temperatura de Debye Θ é definida por

$$k_B\Theta = \hbar\omega_D,$$

onde ω_D é a frequência limite do fônon na esfera de Debye, isto é, a frequência

máxima de oscilação do fônon. Portanto, $\hbar\omega_D$ (ou ω_D) é a maior energia do fônon na esfera de Debye.

Para um elétron sofrer espalhamento de um estado \mathbf{k}_1 para o estado \mathbf{k}'_1 . Este segundo estado deve está livre (de acordo com o princípio de exclusão de Pauli). Isto é possível somente na vizinhança da superfície de Fermi, na qual é representada no espaço dos momentos de uma esfera de raio k_F , como mostra a figura 2.2. Agora estamos preparado para formular a lei da interação entre os elétrons mediada por fônons, que forma a base da teoria BCS: elétrons com energias que diferem da energia de Fermi por não mais que $\hbar\omega_D$ são atraídos por outros elétrons. Portanto, no modelo BCS, somente os elétrons que estão próximos ao nível de Fermi sofrem atração. A espessura da camada $2\Delta k$ é determinada pela energia de Debye:

$$\Delta k/k_F \sim \hbar\omega_D/E_F,$$

onde

$$E_F = \hbar^2 k_F^2/2m,$$

e m é a massa do elétron.

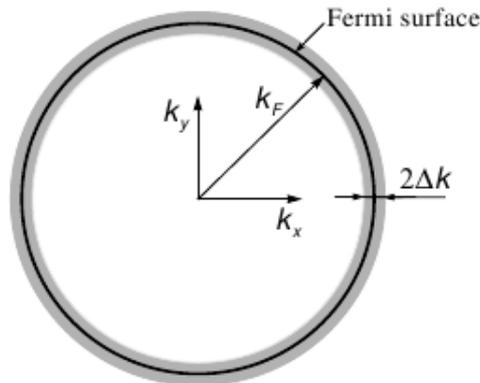


Figura 2.2: Diagrama BCS: somente os elétrons dentro do intervalo $2\Delta_k$ próximo à superfície de Fermi interage via fônon.

Podemos resumir a atração elétron-elétron mediada por fônon como segue. Em uma rede cristalina, os elétrons interagem com os íons, criando uma deformação

local na estrutura periódica, como mostrado na figura 2.3. À medida que o elétron se propaga pelo cristal, a deformação o acompanha. Este tipo de interação cria um aumento local na densidade de cargas positivas, que acaba por atrair outro elétron. Deste modo, dois elétrons “efetivamente” acabam por si atrair mutuamente, via esta deformação local. Dizemos que a interação entre os elétrons é intermediada por um fônon associado à deformação na rede. O fônon cria uma espécie de estado ligado entre os dois elétrons. Esta partícula composta por dois elétrons e um fônon é o que se chama par de Cooper. [10]

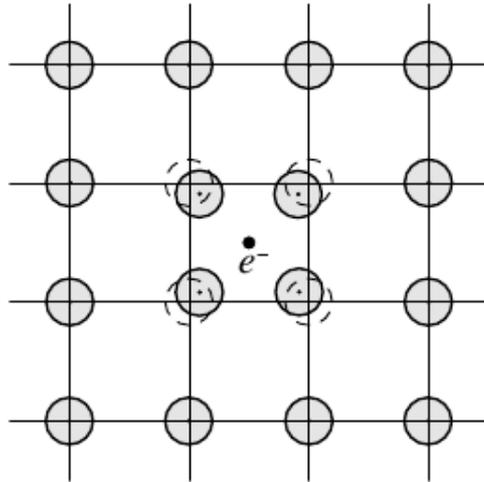


Figura 2.3: Diagrama esquemático mostrando a polarização da rede por um elétron, resultando em um acúmulo de cargas positivas que atrai um segundo elétron, formando um par de Cooper.

Devido ao fato de a velocidade do elétron ser muito maior do que a do fônon, haverá um retardamento na propagação da deformação em relação ao elétron. Isso faz com que elétrons que formam um par de Cooper permaneçam correlacionados por longas distâncias. A dimensão do par pode ser estimada simplesmente multiplicando a velocidade de Fermi, $v_F \approx 10^8 \text{ cm/s}$ pela frequência de Debye, $\omega_D \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$:

$$v_F \times 2\pi/\omega_D \approx 10^{-7} m$$

Esta dimensão é muito maior do que o alcance da interação repulsiva coulombiana blindada, que portanto tem pouco efeito sobre a formação do par.

A atração é maior para elétrons com vetores de onda igual e opostos ($\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_2$). Porque? Uma transição de um par de elétron do estado $(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2)$ para o estado $(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2)$ como mostra a figura 2.2 deve conservar momento:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}'_1 + \mathbf{k}'_2$$

Por exemplo, se $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = 2\mathbf{q}$ como mostra na figura 2.4, somente os elétrons ocupando os estados k na área rachurada participa nas transições. A área rachurada é máxima quando $\mathbf{q} = \mathbf{0}$

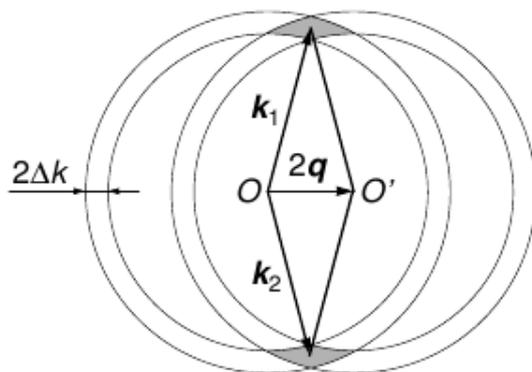


Figura 2.4: A interação envolve somente elétrons que ocupam os estados \mathbf{k} dentro da área hachurada.

2.3 O estado fundamental BCS

Escrever uma função de onda para mais que dois elétrons fica mais complicado. Logo, é conveniente utilizar-se dos determinantes de Slater $N \times N$ para especificar o produto dos N elétrons. O determinante de Slater torna-se mais compacto usando a segunda quantização, onde utilizaremos (incluindo o spin) o operador criação $c_{k\uparrow}^*$, o qual cria um elétron com momento \mathbf{k} e spin pra cima e o operador destruição $c_{k\uparrow}$, o qual destrói um elétron com momento \mathbf{k} e spin pra baixo. A função de onda pode ser escrita:

$$|\psi_0\rangle = \sum_{k > k_F} g_k c_{k\uparrow}^* c_{-k\downarrow}^* |F\rangle \quad (2.6)$$

onde $|F\rangle$ representa o mar de Fermi com todos os estados cheios até k_F . Observamos que a equação 2.6 é equivalente a equação 2.1 somando os dois determinantes de Slater com coeficientes g_k e g_{-k} . Como os elétrons obedecem a estatística de Fermi, os operadores de criação e destruição introduzidos anteriormente obedecem a relação de anti-comutação:

$$\{c_{k\sigma}, c_{k'\sigma'}^*\} \equiv c_{k\sigma} c_{k'\sigma'}^* + c_{k'\sigma'}^* c_{k\sigma} = \delta_{kk'} \delta_{\sigma\sigma'}$$

$$\{c_{k\sigma}, c_{k'\sigma'}\} = \{c_{k\sigma}^*, c_{k'\sigma'}^*\} = 0$$

onde σ refere aos spins. O operador número de partícula $n_{k\sigma}$ é definido por

$$n_{k\sigma} = c_{k\sigma}^* c_{k\sigma}$$

cujos autovalores são 1 quando opera num estado ocupado e 0 quando opera num estado vazio.

Expressamos a função de onda dos N elétrons como autofunções do momento e dos pares de Cooper

$$|\psi_N\rangle = \sum g(k_1, \dots, k_l) c_{k_1\uparrow}^* c_{-k_1\downarrow}^* \cdots c_{k_l\uparrow}^* c_{-k_l\downarrow}^* |\phi_0\rangle \quad (2.7)$$

onde $|\phi_0\rangle$ é o estado de vácuo, k_i e k_l designa o primeiro e o último, respectivamente, dos M valores k que estão ocupados num dado termo da soma, e g especifica

a densidade de probabilidade dos $N/2$ pares. A soma sobre todos os valores de k , visto que há

$$\frac{M!}{[M - (N/2)]!(N/2)!} \approx 10^{(10^{20})}$$

maneiras de escolher os $N/2$ estados para ocupação dos pares. Como temos muitas partículas envolvidas uma boa aproximação é usarmos a aproximação de campo médio, no qual a ocupação de cada estado k depende somente da ocupação média dos outros estados. De uma forma mais simples, podemos tratar a ocupação das N partículas estatisticamente. No nosso sistema apenas o número médio de partículas \bar{N} é fixo. Logo, a função de onda do estado fundamental BCS é

$$|\psi_G\rangle = \prod_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_1, \dots, \mathbf{k}_M} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) |\phi_0\rangle \quad (2.8)$$

onde $|u_{\mathbf{k}}|^2 + |v_{\mathbf{k}}|^2 = 1$. A probabilidade de ter um par ($\mathbf{k} \uparrow, -\mathbf{k} \downarrow$) é $|v_{\mathbf{k}}|^2$, enquanto, a probabilidade de não ter um par é $|u_{\mathbf{k}}|^2 = 1 - |v_{\mathbf{k}}|^2$. Para simplificarmos consideraremos $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$ real.

$$\bar{N} = \langle \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \langle \psi_G | \sum_{\mathbf{k}} (c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}\downarrow}^* c_{\mathbf{k}\downarrow}) | \psi_G \rangle \quad (2.9)$$

como os elétrons formam pares, com spin pra cima e outro com spin pra baixo; logo, o operador número de spin pra cima apresenta o mesmo resultado do operador número de spin pra baixo, portanto,

$$\bar{N} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \langle \psi_G | (c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow}) | \psi_G \rangle$$

colocando $|\psi_G\rangle$ explicitamente na função,

$$\bar{N} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \langle \phi_0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) \prod_{l \neq \mathbf{k}} (u_l^* + v_l^* c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow}) (u_l + v_l c_{l\uparrow}^* c_{-l\downarrow}^*) | \phi_0 \rangle$$

os termos no produtório resulta em

$$|u_l|^2 + u_l^* v_l c_{l\uparrow}^* c_{-l\downarrow}^* + v_l^* c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow} + |v_l|^2 c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow} c_{l\uparrow}^* c_{-l\downarrow}^*$$

fazendo o braket nos termos do produtório

$$\langle \phi_0 | |u_l|^2 + u_l^* v_l c_{l\uparrow}^* c_{-l\downarrow}^* + v_l^* c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow} + |v_l|^2 c_{-l\downarrow} c_{l\uparrow} c_{l\uparrow}^* c_{-l\downarrow}^* | \phi_0 \rangle$$

os termos do meio da zero, pois haverá uma mudança na ocupação dos \mathbf{l} pares. No último termo o operador cria e destrói um par, levando a um fator 1. Logo, cada fator para $\mathbf{l} \neq \mathbf{k}$ resulta, simplesmente em $|u_l|^2 + |v_l|^2 = 1$. Portanto,

$$\begin{aligned} \bar{N} &= 2 \sum_{\mathbf{k}} \langle \phi_0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}) c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{\mathbf{k}\uparrow} (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) | \phi_0 \rangle \\ \bar{N} &= \sum_{\mathbf{k}} 2|v_{\mathbf{k}}|^2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

2.4 O Hamiltoniano de campo médio

O Hamiltoniano de campo médio para a supercondutividade pode ser escrito como

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} \quad (2.11)$$

Para ajustarmos o número médio de partículas \bar{N} incluíremos um termo $-\mu N_{OP}$, onde μ é o potencial químico (ou energia de Fermi) e N_{OP} é o operador número de partícula. Usando o método variacional, cujo objetivo é minimizar a energia do meu sistema, temos

$$\delta \langle \psi_G | H - \mu N_{OP} | \psi_G \rangle = 0$$

$-\mu N_{OP}$ equivale a dizer que o zero da energia cinética seja μ ou E_F .

$$\delta \langle \psi_G | \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} - \mu N_{OP} | \psi_G \rangle = 0$$

fazendo $\xi = \varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu$, temos

$$\delta \langle \psi_G | \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} | \psi_G \rangle = 0$$

onde $\xi_{\mathbf{k}}$ é a energia cinética de uma única partícula em relação ao nível de Fermi.

$$\langle KE - \mu N_{OP} \rangle = \langle \psi_G | \sum_{\mathbf{k}\sigma} \xi_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} | \psi_G \rangle \quad (2.12)$$

Vimos das equações 2.9 e 2.10 que

$$\bar{N} = \langle \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} \rangle = \langle \psi_G | \sum_{\mathbf{k}\sigma} n_{\mathbf{k}\sigma} | \psi_G \rangle = \sum_{\mathbf{k}} 2|v_{\mathbf{k}}|^2$$

daí resulta que

$$\langle KE - \mu N_{OP} \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 \quad (2.13)$$

para o termo da interação elétron-elétron, temos

$$\langle V \rangle = \langle \psi_G | \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} | \psi_G \rangle \quad (2.14)$$

$$\langle V \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \langle \phi_0 | (u_{\mathbf{k}}^* + v_{\mathbf{k}}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow} c_{\mathbf{k}\uparrow}) V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* (u_{\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^*) \prod_{l \neq k} (u_{\mathbf{l}}^* + v_{\mathbf{l}}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow}) c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow} (u_{\mathbf{l}} + v_{\mathbf{l}} c_{\mathbf{l}\uparrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow}^*) | \phi_0 \rangle$$

$$\langle V \rangle = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{l}}^* v_{\mathbf{l}} \quad (2.15)$$

combinando as equações 2.13 e 2.15, e para simplificar os cálculos consideremos $u_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}}$ real, temos

$$\langle \psi_G | H - \mu N_{OP} | \psi_G \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} |v_{\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{l}}^* v_{\mathbf{l}} \quad (2.16)$$

sabemos que $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$, diante desta condição podemos fazer $u_{\mathbf{k}} = \sin \theta_{\mathbf{k}}$ e $v_{\mathbf{k}} = \cos \theta_{\mathbf{k}}$. Substituindo na equação 2.16, temos

$$\langle \psi_G | H - \mu N_{OP} | \psi_G \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \cos^2 \theta_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \sin \theta_{\mathbf{k}} \cos \theta_{\mathbf{k}} \sin \theta_{\mathbf{l}} \cos \theta_{\mathbf{l}}$$

utilizando as seguintes relações trigonométricas: $2 \cos^2 \theta = 1 + \cos 2\theta$ e $\sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta$, teremos, então

$$\langle \psi_G | H - \mu N_{OP} | \psi_G \rangle = \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} (1 + \cos 2\theta_{\mathbf{k}}) + \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{l}}$$

$$\frac{\partial}{\partial \theta_{\mathbf{k}}} \langle \psi_G | H - \mu N_{OP} | \psi_G \rangle = 0 = -2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{l}} \quad (2.17)$$

o fator extra 2 é porque a soma nos índices \mathbf{k} e \mathbf{l} pode assumir qualquer valor \mathbf{k}' .

Reescrevendo a equação anterior,

$$-2 \sum_{\mathbf{k}} \xi_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} \cos 2\theta_{\mathbf{k}} \sin 2\theta_{\mathbf{l}} = 0$$

simplificando,

$$-2\xi_k \sin 2\theta_k + \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{kl}} \cos 2\theta_k \sin 2\theta_{\mathbf{l}} = 0$$

logo,

$$\tan \theta_{\mathbf{k}} = \frac{\sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{kl}} \sin 2\theta_{\mathbf{l}}}{2\xi_k} \quad (2.18)$$

definimos,

$$\Delta_{\mathbf{k}} = - \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{kl}} u_{\mathbf{l}} v_{\mathbf{l}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} V_{\mathbf{kl}} \sin 2\theta_{\mathbf{l}} \quad (2.19)$$

e

$$E_{\mathbf{k}} = (\Delta_{\mathbf{k}}^2 + \xi_k^2)^{1/2} \quad (2.20)$$

$\Delta_{\mathbf{k}}$ é o *gap* de energia, isto é, a energia mínima para quebrar um par, enquanto $E_{\mathbf{k}}$ é a energia de excitação das quase-partículas de momento $\hbar\mathbf{k}$. Destas duas definições, temos,

$$\tan 2\theta_{\mathbf{k}} = -\frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{\xi_k} \quad (2.21)$$

da relação trigonométrica do triângulo retângulo, teremos

$$2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}} = \sin 2\theta_{\mathbf{k}} = \frac{\Delta_{\mathbf{k}}}{E_{\mathbf{k}}} \quad (2.22)$$

e

$$v_{\mathbf{k}}^2 - u_{\mathbf{k}}^2 = \cos 2\theta_{\mathbf{k}} = -\frac{\xi_k}{E_{\mathbf{k}}} \quad (2.23)$$

Substituindo a equação 2.22 na equação do *gap*, equação 2.19

$$\Delta_{\mathbf{k}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{E_{\mathbf{l}}} V_{\mathbf{kl}} = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{l}} \frac{\Delta_{\mathbf{l}}}{(\Delta_{\mathbf{l}}^2 + \xi_{\mathbf{l}}^2)^{1/2}} V_{\mathbf{kl}} \quad (2.24)$$

$$V_{\mathbf{kl}} = \begin{cases} -V, & \text{se } |\xi_k|e|\xi_{\mathbf{l}}| \leq \hbar\omega_D \\ 0, & \text{outros casos} \end{cases} \quad (2.25)$$

sendo V uma constante positiva. Inserindo $V_{\mathbf{k}l}$ na equação 2.24, verificamos que ela é satisfeita se

$$\Delta_{\mathbf{k}} = \begin{cases} \Delta, & \text{para } |\xi_k| < \hbar\omega_D \\ 0, & \text{outros casos} \end{cases} \quad (2.26)$$

Neste caso $\Delta_{\mathbf{k}} = \Delta$ é independente de \mathbf{k} , fazendo agora a substituição na 2.24, temos

$$1 = \frac{V}{2} \sum_k \frac{1}{E_{\mathbf{k}}} \quad (2.27)$$

convertendo o somatório numa integral, cujos limites de integração vão de $-\omega_D$ a ω_D , temos

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{d\xi}{(\Delta^2 + \xi^2)^{1/2}} = \sinh^{-1} \frac{\hbar\omega_D}{\Delta}$$

no limite de acoplamento fraco, isto é, $N(0)V \ll 1$, tipicamente 0,3 então

$$\Delta = \frac{\hbar\omega_D}{\sinh[1/N(0)V]} \approx 2\hbar\omega_D e^{-1/N(0)V} \quad (2.28)$$

tendo encontrado Δ , o próximo passo é calcularmos os coeficientes u_k e v_k . Usando a condição de normalização $|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$ e pegando a equação 2.23, $v_{\mathbf{k}}^2 - u_{\mathbf{k}}^2 = -\frac{\xi_k}{E_k}$, temos

$$2v_k^2 = 1 - \frac{\xi_k}{E_k}$$

$$v_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\xi_k}{E_k} \right) \quad (2.29)$$

a partir de então, encontramos

$$u_k^2 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\xi_k}{E_k} \right) = 1 - v_k^2 \quad (2.30)$$

2.5 Determinação da Temperatura Crítica

A função distribuição de probabilidade de encontrar uma quase-partícula com energia $E_k \geq \Delta$ é dada por

$$f(E_k) = (e^{\beta E_k} + 1)^{-1} \quad (2.31)$$

onde $\beta = 1/k_B T$. Como $E_k \geq \Delta$, $f(E_k)$ vai a zero em $T = 0$ para todo \mathbf{k} , inclusive $|\mathbf{k}| < \mathbf{k}_F$. Redefinindo o nosso gap:

$$\Delta_k = - \sum_l V_{kl} u_l v_l [1 - 2f(E_k)]$$

onde $[1 - 2f(E_k)]$ é a probabilidade de ter um par.

$$\Delta_k = - \sum_l V_{kl} \frac{\Delta_l}{2E_l} (1 - 2(e^{\beta E_k} + 1)^{-1}) \quad (2.32)$$

$$= - \sum_l V_{kl} \frac{\Delta_l}{2E_l} \left[1 - \frac{2}{e^{\beta E_k/2} (e^{\beta E_k/2} + e^{-\beta E_k/2})} \right] \quad (2.33)$$

$$= - \sum_l V_{kl} \frac{\Delta_l}{2E_l} \left[1 - \frac{2e^{-\beta E_k/2}}{(e^{\beta E_k/2} + e^{-\beta E_k/2})} \right] \quad (2.34)$$

$$= - \sum_l V_{kl} \frac{\Delta_l}{2E_l} \left[\frac{e^{\beta E_k/2} + e^{-\beta E_k/2} - 2e^{-\beta E_k/2}}{e^{\beta E_k/2} + e^{-\beta E_k/2}} \right] \quad (2.35)$$

$$= - \sum_l V_{kl} \frac{\Delta_l}{2E_l} \left[\frac{e^{\beta E_k/2} - e^{-\beta E_k/2}}{e^{\beta E_k/2} + e^{-\beta E_k/2}} \right] \quad (2.36)$$

$$= - \sum_l V_{kl} \frac{\Delta_l}{2E_l} \tanh \left(\frac{\beta E_k}{2} \right) \quad (2.37)$$

Fazendo a aproximação de campo médio em que $V_{kl} = -V$, temos $\Delta_k = \Delta_l = \Delta$, então

$$\Delta = V \sum_l \frac{\Delta}{2E_k} \tanh \left(\frac{\beta E_k}{2} \right) \quad (2.38)$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} \sum_k \frac{\tanh(\beta E_k/2)}{E_k} \quad (2.39)$$

como $E_k = (\xi_k^2 + \Delta^2)^{1/2}$, a equação 2.28 determina o *gap* em função de T , isto é, $\Delta(T)$. A temperatura crítica é a temperatura a qual $\Delta(T) \rightarrow 0$. Neste caso $E_k = (\xi_k^2 + \Delta^2)^{1/2} \rightarrow |\xi_k|$, e o espectro de excitação torna-se o mesmo que o estado normal. Assim, T_c é encontrado substituindo E_k por $|\xi_k|$ na equação 2.28, e mudando a soma por uma integral. Fazendo mudança de variável

$$x = \frac{\beta E_k}{2}$$

temos $\frac{dx}{d\varepsilon} = \frac{\beta}{2}$ Então

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{2} \int_0^x N(0) \frac{\tanh x}{\varepsilon_k} \frac{2dx}{\beta}$$

logo

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\frac{\beta c \hbar \omega_D}{2}} \frac{\tanh x}{x} dx$$

$$\frac{1}{N(0)V} = \ln(A\beta c \hbar \omega_D)$$

onde $A = \frac{2e^\gamma}{\pi}$ e γ é a constante de Euler e vale 0,577...

$$e^{\frac{1}{N(0)V}} = A\beta c \hbar \omega_c$$

$$k_B T_c = 1,13 \hbar \omega_c e^{-\frac{1}{N(0)V}}$$

, mas $\Delta(0) = 2\hbar\omega_D e^{-\frac{1}{N(0)V}}$, logo

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = \frac{2}{1,13} = 1,764$$

Verificamos que o gap em $T = 0$, isto é, $\Delta(0)$ é comparável a $k_B T_c$. Valores experimentais para diferentes materiais ficam entre $3,0k_B T_c$ e $4,5k_B T_c$.

2.5.1 Dependência do *Gap* com a Temperatura

A equação 2.28 pode ser escrita

$$\frac{1}{N(0)V} = \int_0^{\hbar\omega_D} \frac{\tanh \left[\frac{1}{2}\beta(\xi_k^2 + \Delta^2)^{1/2} \right]}{(\xi_k^2 + \Delta^2)^{1/2}} d\xi$$

$\Delta(T)$ pode ser calculado numericamente. Para supercondutores fracamente ligados (convencionais), $\frac{\hbar\omega_D}{k_B T_c} \gg 1$ $\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)}$ é a função de $\frac{T}{T_c}$, o qual vai de 1 em $T = 0$ para zero em T_c . Próximo de $T = 0$, a variação de $\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)}$ com a temperatura é exponencialmente baixa, visto que $e^{-\frac{\Delta}{k_B T_c}} \approx 0$. Onde Δ é constante até um número de quase-partículas termicamente excitada.

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1,74 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \quad (2.40)$$

para $T \approx T_c$. A variação do parâmetro de ordem Δ com o quadrado de $(T_c - T)$ é característica de todas as teorias de campo médio.

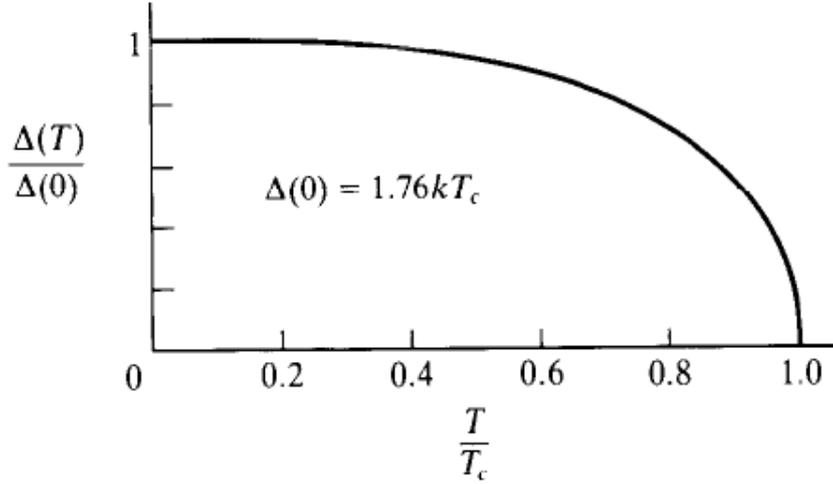


Figura 2.5: Dependência do gap com a temperatura

2.5.2 Propriedades Termodinâmicas

Encontraremos agora algumas propriedades fundamentais dos supercondutores, entre elas o calor específico. A partir do número de ocupação de uma quase-partícula $f(E_k) = (e^{\beta E_k} + 1)^{-1}$ encontramos

$$S_{es} = -2k_B \sum_k [(1 - f_k) \ln(1 - f_k) + f_k \ln(f_k)] \quad (2.41)$$

usando a relação do calor específico com a entropia $C_{es} = T \frac{dS}{dT}$ e fazendo a mudança de variável: $\frac{dS}{dT} = \frac{dS}{d\beta} \frac{d\beta}{dT}$, encontraremos

$$C_{es} = T \frac{dS}{d\beta} \left(-\frac{\beta}{T} \right)$$

$$\frac{dS}{d\beta} = -2k_B \sum_k -\frac{\partial f_k}{\partial \beta} \ln(1 - f_k) + \frac{\partial f_k}{\partial \beta} \ln f_k$$

$$\frac{dS}{d\beta} = -2k_B \sum_k \frac{\partial f_k}{\partial \beta} \ln \left[\frac{\partial f_k}{1 - f_k} \right]$$

como

$$C_{es} = \beta \frac{dS}{d\beta} = 2k_B \beta \sum_k \frac{\partial f_k}{\partial \beta} \ln \left[\frac{\partial f_k}{1 - f_k} \right]$$

mas $\frac{f_k}{1-f_k} = (e^{\beta E_k})^{-1}$

$$C_{es} = -2k_B\beta^2 \sum_k E_k \frac{\partial f_k}{\partial \beta} \quad (2.42)$$

$$= -2k_B\beta^2 \sum_k E_k \frac{\partial f_k}{\partial(\beta E_k)} \left(E_k + \beta \frac{\partial E_k}{\partial \beta} \right) \quad (2.43)$$

$$= 2k_B\beta \sum_k -\frac{\partial f_k}{\partial E_k} \left(E_k^2 + E_k \beta \frac{\partial E_k}{\partial \beta} \right) \quad (2.44)$$

$$= 2k_B\beta \sum_k -\frac{\partial f_k}{\partial E_k} \left(E_k^2 + \frac{1}{2}\beta \frac{\partial E_k^2}{\partial \beta} \right) \quad (2.45)$$

$$= 2k_B\beta \sum_k -\frac{\partial f_k}{\partial E_k} \left(E_k^2 + \frac{1}{2}\beta \frac{\partial(\xi^2 + \Delta^2)}{\partial \beta} \right) \quad (2.46)$$

$$= 2k_B\beta \sum_k -\frac{\partial f_k}{\partial E_k} \left(E_k^2 + \frac{1}{2}\beta \frac{\partial \Delta^2}{\partial \beta} \right) \quad (2.47)$$

pois ξ é independente de β . O primeiro termo na equação 2.47 vem da distribuição das quase-partículas pelos vários estados de energia como mudança de temperatura. O segundo descreve o efeito do gap dependente da temperatura. C_{es} será exponencialmente pequeno em $T \ll T_c$, onde a energia de excitação mínima Δ é muito maior que $k_B T$. Um outro limite muito importante é próximo de T_c . Quando $\Delta \rightarrow 0$, isto é, $E_k = |\xi_k|$. O primeiro termo da equação 2.47 é o calor específico no estado normal.

$$C_{en} = \gamma T = \frac{2\pi^2}{3} N(0) k_B T \quad (2.48)$$

O segundo termo da equação 2.47 é finito abaixo de T_c , onde $\frac{d\Delta^2}{dT}$ é grande, mas é zero acima de T_c , originando assim uma descontinuidade ΔC . A largura da descontinuidade é calculada mudando a soma por uma integral.

$$\Delta C = (C_{es} - C_{en})|_{T_c} \quad (2.49)$$

$$= N(0) k_B \beta^2 \left(\frac{d\Delta^2}{dT} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{-\partial f}{\partial |\xi_k|} \right) d\xi \quad (2.50)$$

$$= N(0) \left(-\frac{d\Delta^2}{dT} \right) \quad (2.51)$$

Temos que $\partial f / \partial |\xi| = \partial f / \partial \xi$, visto que $\partial f / \partial \xi$ é uma função par de ξ . Usando a aproximação da equação 2.40 para $\Delta(T)$, com $\Delta(0) = 1.76 k_B T_c$, obtemos $\Delta C =$

$9.4N(0)k_B^2T_c$. Comparando com 2.48, encontramos o tamanho da descontinuidade:

$$\frac{\Delta C}{C_{en}} = \frac{9.4}{2\pi^2/3} = 1.43 \quad (2.52)$$

A figura a seguir mostra-nos o comportamento do calor específico com a temperatura, onde podemos observar que em $T = T_c$, há uma descontinuidade no calor

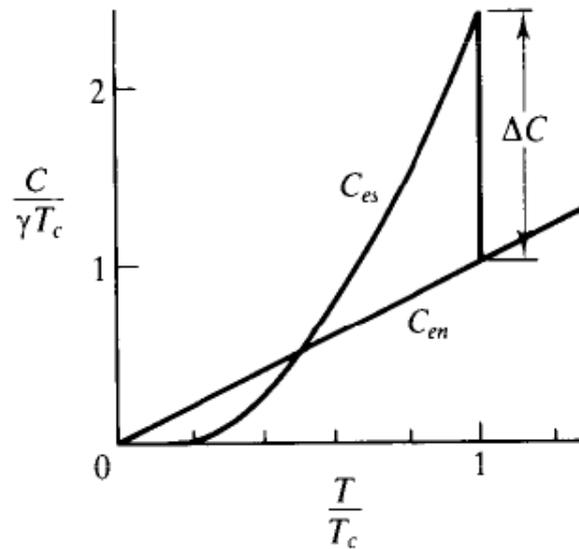


Figura 2.6: Calor específico em função da temperatura.

específico, indicando a ocorrência da transição do estado normal para o estado supercondutor.

Capítulo 3

Supercondutor de Altas Temperaturas: cupratos

O termo supercondutores de alto T_c refere-se a um grupo de materiais com temperaturas críticas superiores à 23 K e cupratos refere-se a supercondutores, cuja estrutura química contém átomos de cobre e oxigênio.

Até antes de 1986 a temperatura crítica mais alta conhecida para um supercondutor era a do composto Nb_3Ge , para qual $T_c=23,2$ K. Nessa época acreditava-se que T_c poderia subir no máximo um ou dois graus. Em 1986, foi descoberto o primeiro supercondutor de altas temperaturas por Bednorz e Müller em Zurique, Suíça, com um T_c de 30 K no $La_{1,85}Ca_{0,15}CuO_4$ [6].

No ano seguinte, Wu encontrou no $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ um T_c de 93 K quando $\delta = 0.1$, bem acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido [11]. Outros compostos apresentam temperaturas críticas mais elevadas: o composto $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ tem um T_c de 150K sobre pressão [19]. Por enquanto, $BaBi_{0,25}Pb_{0,75}O_3$ é a única perovskita que não contém cobre com um T_c de 13 K. Entretanto, todos os supercondutores conhecidos com um T_c acima de 50 K são perovskita. A evolução no crescimento de T_c é mostrada na figura 3.1.

Além do seu alto T_c os supercondutores cupratos apresentam características bem

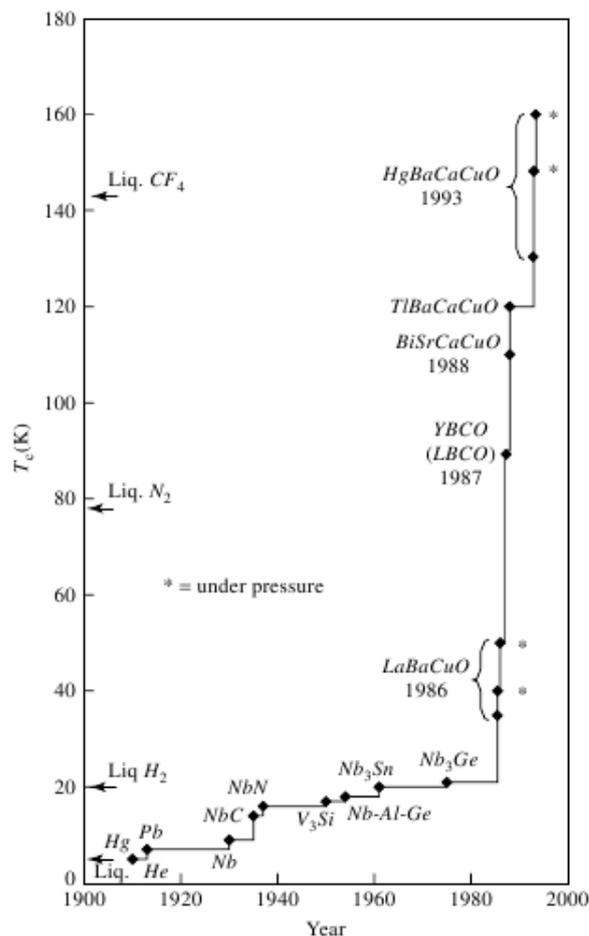


Figura 3.1: Evolução de T_c ao longo do tempo

diferente dos supercondutores de baixas temperaturas (convencionais). Eles são compostos de camadas, tetragonais ou ortorrômbicas e contém planos de CuO_2 perpendiculares à direção c . A supercondutividade reside basicamente nestes planos. A interação com os outros planos é relativamente fraca. Por estas razões os cupratos apresentam propriedades anisotrópicas, tanto no estado normal, quanto no estado supercondutor.

Existem dois parâmetros importantes que caracterizam os cupratos supercondutores: um consiste na dopagem que determina o número de portadores de carga presente nos planos de Cu e O desses compostos e o outro na temperatura. O

diagrama de fase típico desses sistemas se encontra mostrado na figura 3.2.

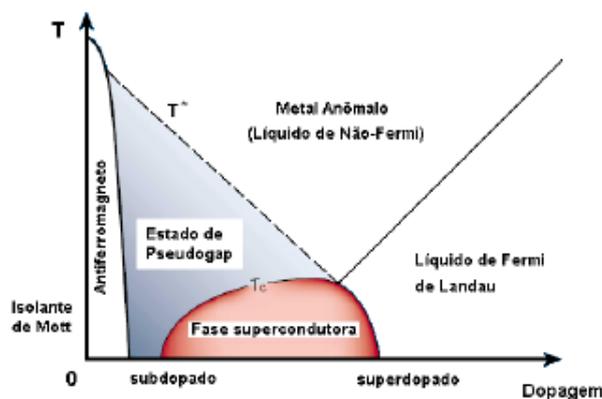


Figura 3.2: Diagrama de fase dos supercondutores cupratos

Quando dopamos esses compostos com buracos (ou seja, quando removemos alguns elétrons dos planos de CuO_2), vários estados quânticos bastante diferentes entre si emergem desse sistema. Desenvolver uma teoria de uma maneira unificada representa um desafio intelectual do mais alto nível.

Como podemos ver na figura 3.2, podemos distinguir duas regiões de dopagem no sistema: uma região classificada como subdopada e a outra região chamada de superdopada. Na região superdopada, a fase metálica que se manifesta em altas temperaturas é consistente com a teoria de líquido de Fermi tradicional, ou seja, observa-se experimentalmente a existência de quase-partículas bem definidas, além de outras propriedades diretamente relacionadas. Nessa região, portanto, podemos constatar que a física associada ao sistema é de natureza relativamente convencional. Por outro lado, na região subdopada, a fase que se manifesta a altas temperaturas é altamente anômala e, por essa razão, definitivamente não se encaixa dentro da teoria de Landau [15–18].

O líquido de Fermi é, qualitativamente, análogo ao gás de Fermi não interativo, no seguinte sentido: a dinâmica e a termodinâmica do sistema a energias de baixa excitação e temperaturas podem ser descritas pela substituição de férmions

não interativos com as assim chamadas quasepartículas, cada uma das quais carrega o mesmo spin, carga elétrica e momento das partículas originais. Fisicamente estas devem ser pensadas como sendo as partículas cujo movimento é perturbado pelas partículas circunvizinhas e que elas mesmas perturbam as partículas em sua vizinhança.

De fato, com a descoberta experimental de várias classe de materiais extremamente anisotrópicas, ficou claro que uma enormidade de fenômenos exibidos em matéria condensada simplesmente não podem ser descritos pela teoria de líquido de Landau. Isso ocorre de uma maneira geral, em sistemas que apresentam a propriedade de estarem definidos efetivamente em um espaço de dimensionalidade reduzida (ou seja, $d < 3$). A razão da falha da teoria de Landau nesses sistemas pode está relacionada com as flutuações quânticas.

3.1 Estrutura dos Cupratos

A base de todos os cupratos supercondutores são os planos de cobre e oxigênio CuO_2 . Conforme mostrado na figura 3.3, esses planos são separados por blocos que desempenham o papel de reservatórios de cargas. A distância entre os átomos de cobre e oxigênio nos planos de CuO_2 é muito menor do que a distância entre estes e os átomos dos reservatórios de cargas. Portanto, é muito mais provável que um elétron ou buraco se desloque nos planos de CuO_2 , do que destes para o reservatórios de carga. Essa estrutura dos cupratos sugere que a supercondutividade ocorre principalmente neste planos do que na direção c [12]. Substituindo átomos dos reservatórios de cargas por outros em um estado de ionização diferente, podemos tirar ou doar elétrons para os planos de CuO_2 . Quando a substituição de átomos tira elétrons dos planos de CuO_2 , a supercondutividade nesses planos será por buracos. Caso contrário, se a substituição doa elétrons, a supercondutividade será por elétrons [13].

A estrutura dos HTSC pode ser obtida através do empilhamento de camadas de

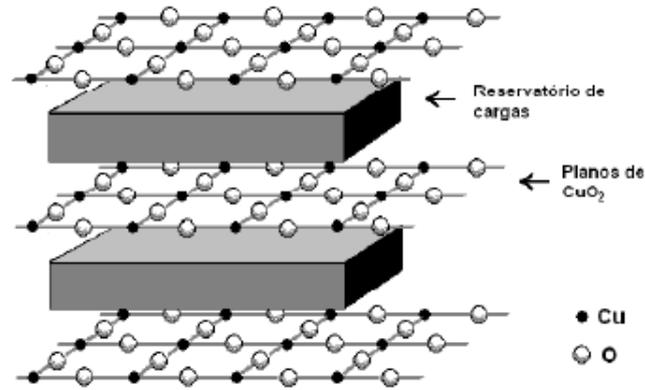


Figura 3.3: Planos de CuO_2 separados por reservatórios de cargas

condução (planos de CuO_2), de separação, de ligação e de camadas adicionais que formam blocos e arranjos com estruturas conhecidas como perovskitas. A estrutura perovskita está presente em uma grande família de cerâmicas e pode formar sistemas com as mais variadas propriedades. Elas possuem uma grande flexibilidade quanto aos seus parâmetros de rede e cobrem todos os tipos de comportamentos elétricos dos sólidos, isto é, elas podem se apresentar como: isolantes, semicondutores, condutores e supercondutores [1].

A estrutura da perovskita ABX_3 é mostrada na figura 3.4 a [14]. Esta estrutura é cúbica. O ânion X (normalmente oxigênio) e o cátion (normalmente Sr ou Ba no caso dos cupratos) têm um raio iônico relativamente grande; eles determinam o tamanho da estrutura. Várias características da perovskita estão presentes nos cupratos. A primeira, e mais importante, são os planos de CuO_2 no plano $a - b$, no qual $a = b = 0,38 \text{ nm}$. Segundo, os planos de CuO_2 são intercalados por planos AX.

A situação pode ser melhor entendida da seguinte maneira: a condução ocorrendo nos planos de CuO_2 intercalados por planos BaO (ou SrO) ao longo da direção c . Vejamos o caso dos compostos de Tl, o qual tem uma fórmula geral dada por $[(\text{CuO}_2)_n \text{Ca}_{n-1}][(\text{TlO})_m (\text{BaO})_2]$, no qual T_c aumenta com n . A tabela 3.1, mostra

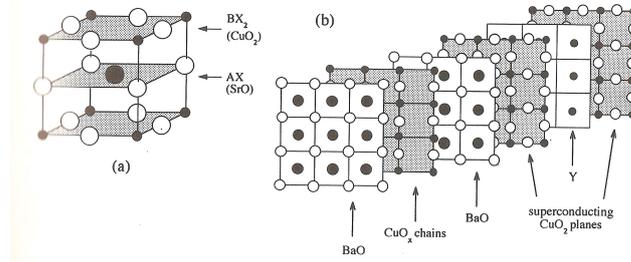


Figura 3.4: (a) Estrutura perovskita ABX_3 , onde BX_2 corresponde os planos de CuO_2 , e os planos AX que corresponde os planos SrO e BaO . (b) Empilhamento dos planos no YBCO.

a relação de T_c com n , para diferentes fórmulas químicas.

Os compostos Bi apresentam forma similares, substituindo TlO por BiO na fórmula geral acima. O composto $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$ apresenta o maior T_c com $n = 3$ e $m = 1$, isto é, $[(CuO_2)_3Ca_2][Hg(BaO)_2]$. A complexidade não termina aqui, em alguns cupratos, como o Composto de Bismuto, a estrutura de camadas é muito variável, podendo mostrar superestrutura na direção c .

A estrutura, em princípio, deve ser neutra. Os planos de CuO_2 , formado por íons Cu^{2+} e O^{2-} . Normalmente os planos de CuO_2 tem carga negativa, enquanto os planos intercalados a estes, tem carga positiva. Quem dopa os planos de CuO_2 são os planos intercalados, conhecidos como reservatório de cargas, por exemplo, o BaO (ver figura 3.4 b). O reservatório de cargas realiza a dopagem substituindo os cátions com diferentes valência, tais como, Sr^{2+} por La^{3+} , Bi^{3+} ou oxigênio [14].

Exceto os planos de CuO_2 , podemos tratar os cupratos como sendo iônico, com os elétrons ligados por tight binding: eles têm um papel desprezível na dinâmica dos elétrons, exceto como dopantes. Nos planos, estamos interessado com os estados eletrônicos dos átomos Cu e O. A configuração do cobre é $[Ar]3d^{10}4s^1$ e do oxigênio é $[He]2s^22p^4$; após a hibridização o cobre apresenta uma configuração $3d^9$ com um buraco na camada $3d$ e a configuração do oxigênio é $2p^6$, camada p completa. Na rede, os cinco átomos de cobre no orbital $3d$ perderá sua degenerescência, assim

Formula	T_c (K)	n		Notations
$(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_4$	38	1	La ($n=1$)	214
$(\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{CaCu}_2\text{O}_6$	60	2	La ($n=2$)	---
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_6$	0–80	1	2-Tl ($n=1$)	Tl2201
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	108	2	2-Tl ($n=2$)	Tl2212
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	125	3	2-Tl ($n=3$)	Tl2223
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$	0–20	1	2-Bi ($n=1$)	Bi2201
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$	85	2	2-Bi ($n=2$)	Bi2212
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$	110	3	2-Bi ($n=3$)	Bi2223
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	92	2	Y123	YBCO
$\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$	80	2	Y124	-----
$\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$	40	2	Y247	-----
$\text{TlBa}_2\text{CuO}_5$	0–50	1	1-Tl ($n=1$)	Tl1201
$\text{TlBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_7$	80	2	1-Tl ($n=2$)	Tl1212
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$	110	3	1-Tl ($n=3$)	Tl1223
$\text{TlBa}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{11}$	122	4	1-Tl ($n=4$)	Tl1234
$\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+}$	94	1	1-Hg ($n=1$)	Hg1201
$\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+}$	127	2	1-Hg ($n=2$)	Hg1212
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+}$	133	3	1-Hg ($n=3$)	Hg1223

Tabela 3.1: Alguns supercondutores de altas temperaturas. Fórmulas químicas, T_c s, n (planos de CuO_2) e suas notações.

como, os três átomos de O no orbital $2p$.

Para entendermos como a dopagem funciona, considere o caso do cuprato a base de Lantânio, La_2CuO_4 que contém os planos de $(\text{CuO}_2)(\text{LaO})(\text{LaO})$, os dois planos de LaO contribui com carga de +2 por célula, que por sua vez cancela a carga -2 do plano de CuO_2 . Se agora substituimos um íon Sr^{2+} no lugar de um íon La^{3+} , nós removemos uma carga positiva da camada LaO , conseqüentemente, um elétron deve ser removido do plano de CuO_2 para compensar a estrutura. A dopagem por Sr tem o efeito de criar um buraco na banda mais alta do plano de CuO_2 . (nos referimos a estes buracos como buracos d , embora eles não esteja localizado no orbital d do

cobre).

Vamos chamar de n_d o número de buracos. Para o composto $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ temos $n_d = 1 + x$ buracos que se movimentam nos planos de CuO_2 . Efeito similar aparece quando inserimos íons de O^{2-} , em qualquer cuprato, num sítio vazio. No $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a situação é mais complicada, pois temos que considerar as cadeias de CuO , mas se os buracos são igualmente distribuídos entre as três camadas de Cu teremos $n_d = 4/3 - 2\delta/3$. Aumentando a concentração de buracos o T_c vai aumentando, a partir de 0,05 e atinge um máximo quando temos 1,15 buracos por célula, mas depois volta novamente a zero. Acima de T_c observamos, também, uma redução na densidade de estados, ou pseudogap, que aparece próximo à superfície de Fermi. Empiricamente T_c é determinado a partir da seguinte relação:

$$\frac{T_c}{T_{cmax}} = 1 - \left(\frac{n_d - 1,15}{0,10} \right)^2.$$

Nos cupratos em geral, as funções de onda do átomo de Cu é completamente de orbitais $3d_{x^2-y^2}$ fortemente hibridizados com orbitais $2p_x$ e $2p_y$ do O . Estes orbitais tem lóbulos que se prolongam em direção um ao outro, sobrepondo-se, resultando num gap de 2meV e massa não diferente de m_e .

O efeito isótopo tem sido estudado extensivamente nos cupratos, normalmente variando a concentração de oxigênio. Aumentando a massa isotópica tem-se pouco efeito no T_c no doping optimally ($\alpha = 0,1$), mas no underdoped e overdoped T_c diminui (α se aproxima de 0,5).

3.2 YBCO

O supercondutor de altas temperaturas mais estudado atualmente é o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, abreviadamente chamado YBCO-123; Y-123 ($T_c=93\text{ K}$). Este composto foi descoberto em 1986 por Wu [11] e o primeiro a obter um T_c maior que o ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77K a 1 atm). A estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ supondo $\delta = 0$, é ortorrômbica apresentando os seguintes parâmetros de rede: $a = 3,82$

\AA , $b = 3,89 \text{ \AA}$ e $c = 11,69 \text{ \AA}$ [20, 21].

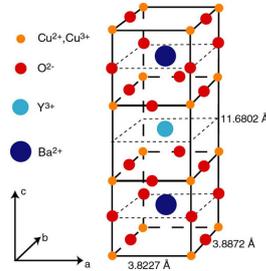


Figura 3.5: Estrutura de uma célula unitária do YBCO.

De acordo com a figura 3.5, a célula unitária é constituída basicamente por dois planos de CuO_2 separados por um plano formado por íons de Ítrio. As camadas que separam esses planos duplos de CuO_2 contém camadas de Bário, Cobre e oxigênio ordenados e justapostos ao longo do eixo c . Nesse supercondutor a disposição dos átomos de cobre na célula unitária ocorre na seguinte forma: dois átomos de Cobre, Cu_2 encontram-se em cada plano de CuO_2 ligados à cinco átomos de oxigênio. Um terceiro átomo de cobre identificado como Cu_1 , o qual encontra-se ligado a quatro átomos de oxigênio, está localizado nas camadas que separam os planos duplos de CuO_2 . A disposição linear dos átomos de $\text{Cu}_1\text{-O-Cu}_1 - \text{O} - \dots$, formando uma estrutura unidimensional ao longo do eixo b forma as chamadas cadeias lineares de CuO_1 . Então, podemos dizer que o sistema apresenta a seguinte sequência de planos ao longo do eixo c : $\text{CuO}_1\text{-BaO-CuO}_2\text{-Y- CuO}_2\text{-BaO-CuO}_1$. Nessa configuração, o sanduíche $\text{CuO}_2\text{-Y-CuO}_2$ é denominado camada de condução. Por outro lado, a estrutura $\text{BaO-CuO}_1\text{-BaO}$ é chamada de reservatório de carga, conforme ilustra a figura 3.6. As camadas que formam os planos duplos de CuO_2 característicos da célula unitária são separados por uma distância da ordem de $3,4 \text{ \AA}$ [22]. A distância entre subsequentes planos de condução é da ordem de 8 \AA [23].

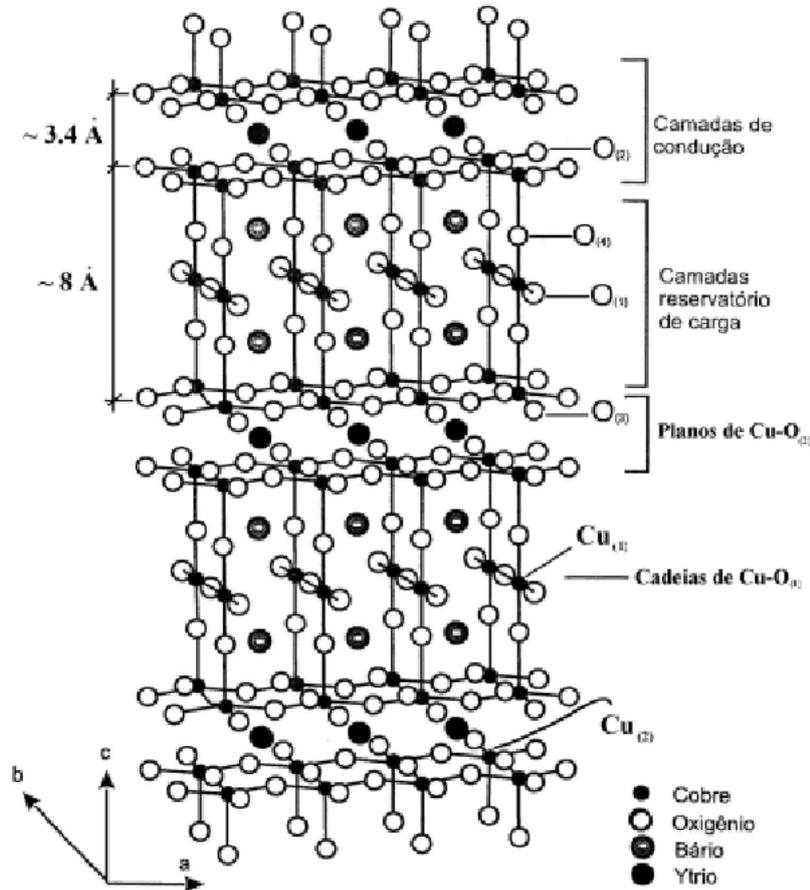


Figura 3.6: Estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

3.2.1 Comportamento de T_c : o modelo de transferências de carga

Apesar da existência de muitas dúvidas sobre a natureza do mecanismo supercondutores de alto T_c , é certo afirmarmos que a temperatura crítica de transição supercondutora depende da concentração de portadores nos planos de CuO_2 e da carga armazenada pelos átomos de oxigênio nas cadeias de CuO_1 . O montante desta carga pode ser controlado através da manipulação da estequiometria do oxigênio nas cadeias de CuO_1 [24]. Sendo assim, podemos estudar o comportamento de T_c no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ em função da concentração de oxigênio na célula unitária, conforme

ilustra a figura 3.6. De acordo com a figura 3.7, observamos que T_c mostra um

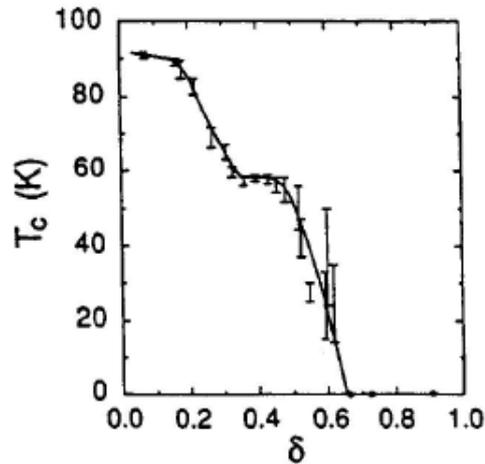


Figura 3.7: Comportamento de T_c em função de δ .

crescimento abrupto de zero a 60 K, associado à retirada de Oxigênio das cadeias para valores δ variando de 0.6 a 0.5, onde δ representa o desvio à estequiometria ideal para o oxigênio. Contudo, para concentrações entre $0.5 > \delta > 0.35$, a temperatura crítica estabiliza em torno de 60 K. Porém, quando δ diminui de 0.35 para 0.18, a temperatura crítica aumenta rapidamente seu valor para 90 K, tendendo a atingir o valor de 92 K quando o valor de δ decresce de 0.18 para zero, aproximadamente [23]. Conforme ilustra a figura 3.7, o comportamento de $T_c(\delta)$ apresenta dois platôs compreendidos entre $0 < \delta < 0.18$ e $0.35 < \delta < 0.5$, onde o valor da temperatura crítica se mantém relativamente estável. Este comportamento de $T_c(\delta)$ tem sido observado sistematicamente em várias amostras, independente do método utilizado na preparação das mesmas. Cabe também ressaltar que o valor de T_c se anula para concentrações de $\delta > 0.65$. Isso ocorre porque quando $\delta \approx 0.65$ a estrutura do material sofre uma transição da fase, onde o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ passa a ser um isolante, como mostra a figura 3.8.

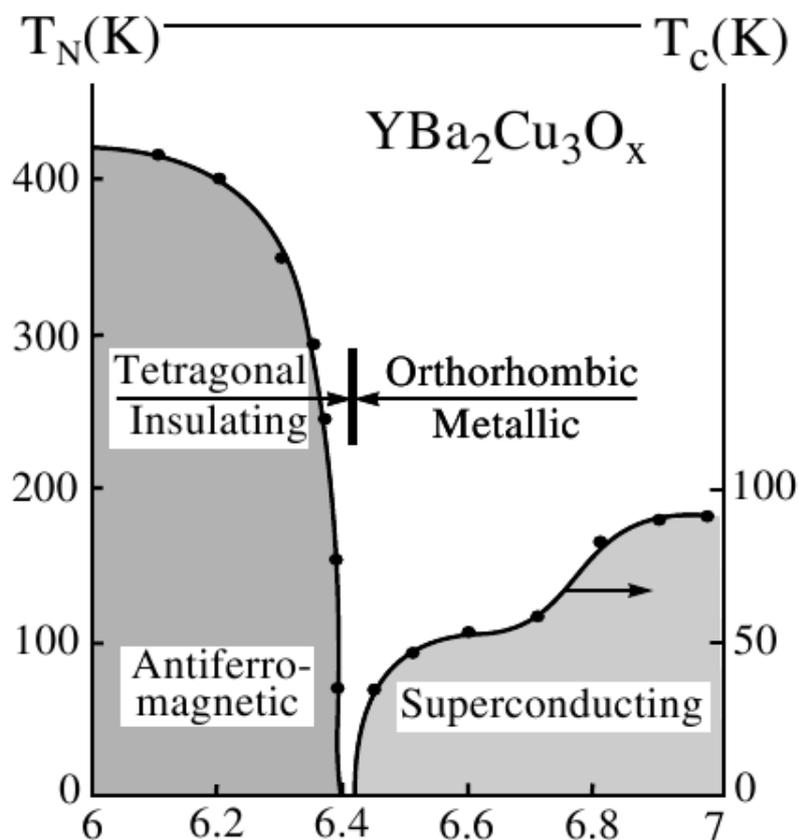


Figura 3.8: Diagrama de fase do YBCO.

O valor de δ , onde esta mudança de estrutura é desencadeada varia um pouco de amostra para amostra e está fundamentalmente ligada ao método experimental empregado no preparo da mesma. Por outro lado, a variação de $T_c(\delta)$ é explicada através do modelo de transferências de cargas [7]. Este modelo está baseado na soma do valor da valência dos átomos de cobres existentes nos planos de CuO₂ [25]. Em outras palavras, a carga total associada aos planos piramidais de Cu-O em função da concentração de oxigênio [23].

Alguns estudos em supercondutividades

Uma pergunta importante que surge sobre os supercondutores de altas temperaturas é se existe os pares de Cooper, como nos supercondutores convencionais. Ficou

evidente, no estudo do fluxo magnético em um anel de YBCO [26] que existe sim, os pares de Cooper.

Técnicas experimentais tem observado uma predominância na simetria de onda d . Portanto, diferente dos supercondutores convencionais, assumimos que esses materiais tem simetria $d_{x^2-y^2}$. Experimentos baseado no tunelamento Josephson [27] e fotoemissão [28] têm constatado uma simetria de onda d . A partir destas observações sugere-se que a supercondutividade apresenta uma mistura de ondas, s e d [29, 30]. Um estudo teórico deste estado misturado foi estudado no modelo de tight binding [31].

Um grande número de físicos teóricos tem chegado a uma mesma conclusão quanto a simetria de onda d . Baseado em experimentos, fica cada vez mais evidente que, pelo menos para a maioria dos cupratos apresentam uma simetria de onda d . Isto representa um grande avanço em busca de uma teoria definitiva.

3.2.2 Comportamento Anômalo na fase normal

Cupratos dopados por buracos

Acredita-se que o entendimento das propriedades do estado normal na região sub-dopada pode levar a um entendimento significativo das propriedades dos supercondutores, pois as propriedades deste estado normal parecem violar a teoria de líquido de Fermi [33–36].

Uma das propriedades anômalas mais importantes dos cupratos dopados por buracos é o comportamento da resistividade ρ [37, 38] em relação à temperatura T . Enquanto a teoria líquido de Fermi [13, 39] prevê que essa dependência é dada por $\rho = \rho_0 + AT^2$, observa-se que, na dopagem ótima $x \approx 0.15$, a resistividade apresenta uma dependência em T quase que linear $\rho = \rho_0 + AT$ em uma ampla faixa de temperatura. Outro comportamento não usual dos cupratos dopados por buracos está relacionado ao sinal do coeficiente Hall (R_H). O parâmetro R_H é usado para obter informações sobre as propriedades de transportes do sistema.

3.2.3 Pseudogap

Um dos aspectos mais interessante e intrigante nos supercondutores de altas temperaturas dopado com buracos é a presença, recentemente, de um pseudogap, que aparece no estado normal e vai até a fase supercondutora, na região chamada de *underdoped*. O aparecimento é no mínimo estranho, pois ele está presente acima de T_c , sendo assim, podemos chegar a conclusão que existem pares pré-formados acima de T_c ; e persiste abaixo de T_c [41]. O *pseudogap* foi observado pela primeira vez em Ressonância magnética nuclear (NMR). A magnitude do pseudogap é grande na região subdopada e diminui quando o nível de dopagem aumenta, chegando a zero no ponto crítico quântico, dopagem ótima do supercondutor.

A figura 3.9 mostra as três possibilidades para o diagrama de fase dos cupratos. Mas, o que é *pseudogap* em cupratos? Não há uma resposta definitiva para a pergunta, pois a resposta depende das técnicas em que são observados e até da temperatura em que são vistos. Muitos acreditam que o pseudogap possa está ligado ao gap supercondutor e que ele é a base para compreendermos a supercondutividade de altas temperaturas.

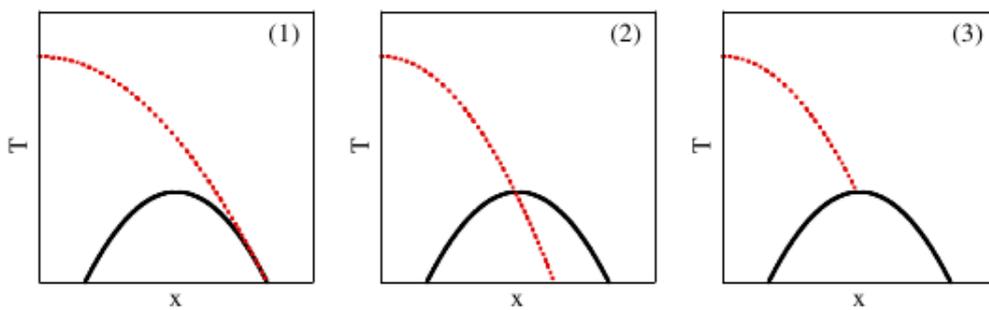


Figura 3.9: Três possibilidades para o diagrama de fase dos cupratos. A linha preta sólida representa T_c e a linha vermelha pontilhada representa T^* , temperatura acima de T_c e x é a dopagem.

Medidas de tunelamento na região *underdoped* do YBCO por Renner [42] mostra

a presença do *pseudogap* e sua persistência acima de T_c . Entretanto, a persistência do gap acima de T_c não é consistente com um *gap* convencional da teoria BCS, pois este deveria desaparecer acima de T_c . Renner mostra que o *pseudogap* apresenta uma característica de uma onda d no *underdoped* e que o pseudogap e o gap supercondutor parecem está intimamente ligados entre si à medida que dopamos o material. O *pseudogap* foi observado também em outras medidas [43], espalhamento de nêutrons [44], Ressonância magnética [45] e refletividade ótica [46].

O gap de energia, que aparece abaixo de T_c , é uma das propriedades do supercondutor. Já nos cupratos, foi observado um gap no estado normal, isto é, acima de T_c . Sabemos, agora, que este comportamento não era devido a qualidade da amostra ou uma falha na técnica experimental utilizada, mas uma consequência de duas propriedades básicas dos supercondutores de altas temperaturas - a presença de uma onda d do gap supercondutor, variando com o cosseno em torno da superfície de Fermi com nodos em $k_x = \pm k_y$ e a persistência deste gap no estado normal.

Harris *et al* [47] plotou o gap em função da dopagem e percebeu que no *underdoped* o gap diminuía com a dopagem. Isto é, exatamente, o oposto que prever a teoria BCS, onde $2\Delta/k_B T_c$ é constante, em outras palavras o gap é proporcional a T_c . No *overdoped*, o gap diminui com T_c e não foi observado um gap no estado normal. No *underdoped*, o valor do pseudogap e do gap são de aproximadamente 25 meV , enquanto no *overdoped* o gap gira em torno de 20 meV . Gap este consistente com uma simetria de onda d .

Teorias que tentam explicar o Pseudogap

Vários experimentos tem observado a presença do gap no estado normal. Na tentativa de explicar o aparecimento do *pseudogap* vários físicos teóricos utilizam-se dos mais variados métodos.

Um dos modelos que tenta explica o pseudogap e que merece bastante atenção, foi o modelo proposto, pela primeira vez, por P. W. Anderson [35] com a ligações covalentes ressonantes (RVB) e que envolve separação spin-carga. Mas tarde, 1997,

Baskaran [48] utilizou-se da teoria de campo médio para explicar a separação spin-carga. Nagaosa e Lee [49], usando-se da teoria de Ginzburg-Landau, calculou várias propriedades de transportes no estado pseudogap. Pines e colaboradores [51] tem usado o modelo antiferromagnético de líquido de spin para explicar os supercondutores cupratos, cálculo usando o modelo $t - J$ [52] e modelo de Hubbard [53], também tenta explicar o surgimento do pseudogap, dentre outros.

A teoria da ligação de valência ressonante (RVB), enfatizando a referência não sincronizada e orbitais metálicos têm se tornado uma ferramenta importante para descrever os processos de transferências dos elétrons. Ela é equivalente, em muitos aspectos, à teoria convencional de bandas de metais, mas ela tem a vantagem de permitir muito mais facilmente a discussão da dependência das propriedades de um metal da natureza dos átomos de que ele é composto [54].

Separação spin-carga criam holons com spin zero e spinons, que tem carga zero, ambos de spin $-1/2$. Na descrição de campo médio, os pares spinons formam um gap, isto é, o pseudogap. Em T_c , os holons formam o estado supercondutor.

Emery [50] tem desenvolvido um modelo de pares pré-formados do pseudogap baseado em stripes. A separação de fase em escala microscópica gera uma dinâmica de carga stripes que se separa dos stripes antiferromagnético. Como o stripe é um fenômeno puramente eletrônico, a pesquisa tem se voltado para o estudo de modelos de forte correlação, entre eles o modelo $t - J$, por representar o espectro de baixas energias do modelo de Hubbard. Por esta razão, mesmo na questão ainda em aberto no modo ressonante, foi tomada uma explicação usando flutuações de spin, baseada no modelo $t - J$, que evidencia correlações antiferromagnéticas.

Capítulo 4

Assimetria do *Gap* nos supercondutores Cupratos

Após a descoberta dos supercondutores de altas temperaturas (HTSC), por Bednorz e Müller em 1986, o diagrama de fase da classe de materiais dos cupratos se tornou um dos temas mais controversos no cenário atual da física da matéria condensada. Uma das razões para isso está relacionada com a riqueza de fenômenos físicos que se manifestam nesses compostos. Nesta dissertação vamos estudar apenas as propriedades que são universais desses sistemas, ou seja, que não depende do material supercondutor utilizado. Como vimos anteriormente, esses materiais são dispostos em camadas ou, mais precisamente, planos de CuO_2 e, por essa razão, são sistemas efetivamente $2d$. Uma questão importante aqui consiste no fato que os elétrons de valência desses compostos derivam de um orbital do tipo d dos átomos de cobre. A figura mostra a estrutura do YBCO, um dos cupratos mais estudados pela comunidade científica.

Devido às altas temperaturas de transição (T_c) e a anomalia nas propriedades destes supercondutores, a teoria convencional BCS, baseada na interação elétron-fônon, não consegue descrever os cupratos. Além das altas temperaturas de transição, os cupratos caracterizam-se pelo rico diagrama de fase, com uma forte dependência em

relação à densidade de elétrons nos planos de CuO_2 . Portanto, acredita-se que as propriedades físicas mais importantes destes sistemas possam ser descritas através do comportamento de elétrons nos planos de CuO_2 . No rico diagrama de fase foi observado a presença de um *gap* no estado normal, sendo assim chamado de *pseudogap*.

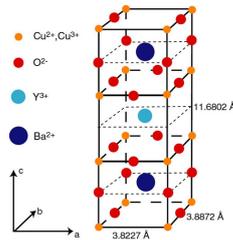


Figura 4.1: Estrutura do YBCO

Como ainda não temos uma teoria microscópica definitiva para os supercondutores de alto T_c e há controvérsia na descrição dos materiais no estado normal e do mecanismo de pares, propusemos uma teoria de campo médio usando o modelo de *tight-binding* em duas dimensões, o qual tem sido um sucesso na descrição de vários materiais de alto T_c .

Ondas de densidade de carga e de spin foi extensivamente estudada em sistema de elétrons correlacionado. Recentemente, Chakravarty *et al.* [72], propôs que o fenômeno do pseudogap nos supercondutores de altas temperaturas pode ser devido a uma onda de densidade d , DDW (Density d-Wave) [73]. De acordo com [72], o pseudogap aparece devido à uma competição entre o DDW e a onda d do gap supercondutor no *underdoped*.

A hipótese do DDW como possível explicação do pseudogap, tem mais chamado à atenção, em consequência dos dados experimentais obtidos [74–78]. Algumas investigações [76] parece indicar que vários experimentos no sistema Ítrio, Bário, Cobre e Oxigênio, isto é, YBCO está em acordo com estas idéias.

Os valores de *gap* no espaço \mathbf{k} bidimensional nos pontos $(\pi/a, 0)$ e $(0, \pi/a)$, observados por físicos experimentais, sugere como proposta: considerar o estado su-

percondutor como uma mistura de onda $d_{x^2-y^2}$, onda s estendida e onda s isotrópica.

A interação dos elétrons com os íons da rede influenciam na posição do outro elétron fazendo com que eles formem pares, ocorrendo uma variação suave de densidade de carga. Esta variação suave de densidade de carga é chamada onda de densidade de carga, CDW (Charge Density Wave).

Em nosso trabalho, consideramos as ondas de densidade d (DDW) como possível explicação para o *pseudogap* nos cupratos. Outros trabalhos [79] considera além do DDW, o SDW (Spin Density Wave) como possível explicação para o *pseudogap*. Utilizamos a teoria de campo médio no modelo de *tight binding* incluindo os termos de segundos vizinhos (γ). Mostramos o diagrama de fase do parâmetro de ordem e temperatura com a dopagem. O DDW apresenta um estado de coexistência com o gap supercondutor. O calor específico com a temperatura é, também, estudado.

A simetria no *gap* nos cupratos tem sido um dos principais debates nos últimos anos. É consenso, entre teóricos e experimentais, que os supercondutores são bidimensionais e a simetria do parâmetro de ordem é do tipo $d_{x^2-y^2}$ com a possibilidade de uma pequena mistura. A descoberta do *pseudogap* nos cupratos tem sido observada recentemente. A supressão no espectro de energia é observado abaixo de uma temperatura característica T^* . Tipicamente T^* é muito maior que a temperatura crítica T_c . Na verdade, vários comportamentos nestes materiais não são ainda compreendidos completamente. Vários experimentos, tais como, fotoemissão [29], calor específico [67], tunelamento [42], entre outros, tem observado o *pseudogap* nos cupratos. Para explicar tais comportamentos nos cupratos, físicos teóricos tem proposto ondas de densidade [79], pares *spinon*, modelo fermi-bose [49], *stripes* [50] e pares de *Cooper* formados [80,81] acima de T_c .

A espectroscopia de fotoemissão angular de alta resolução (ARPES) evidencia a presença de um *pseudogap* de simetria de onda d , diferentemente do *gap* supercondutor abaixo de T_c . Assim, as ondas de densidade d tem sido proposto para explicar o *pseudogap* nos cupratos. A onda de densidade de carga é diferente da SDW devido à ausência de um momento de ordem magnética. A ondas de densi-

dade não convencional tem sido, também, muito importantes nos férmions pesados e nos supercondutores orgânicos.

Além disso, do ponto de vista experimental a ordem de densidade de carga (DDW ou d -CDW) tem uma interpretação mais efetiva. Apesar de vários trabalhos, experimental e teórico, comprovar a existência do *pseudogap* no estado normal, ainda não se sabe completamente sobre o *pseudogap*. Neste trabalho, consideramos ondas de densidade $d_{x^2-y^2}$ como possível explicação para o *pseudogap* no modelo de *tight binding*. O modelo de d -SDW não apresenta soluções para a coexistência do *pseudogap* e o *gap* supercondutor com a dopagem. Por, isso, em nosso modelo, verificamos que a onda de densidade de carga d é uma razoável explicação para o *pseudogap*. A figura 4.2 mostra o gap de simetria $d_{x^2-y^2}$, vemos que o gap é nulo em $|k_x| = |k_y|$ e muda com a direção. Para onda s , o gap é simétrico, apresentando o mesmo valor em qualquer direção.

Consideramos duas dimensões no modelo de *tight binding* com um parâmetro de rede apropriado até segundos vizinhos. Utilizamos campo médio para obter o diagrama de fase com a dopagem, tanto da temperatura, quanto do calor específico.

O hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = \sum_{k\sigma} (\varepsilon_k - \mu) c_{k\sigma}^* c_{k\sigma} + \sum_{k\sigma} iW_k c_{k\sigma}^* c_{k+Q\sigma} + h.c + \sum_k \Delta_k c_{k\uparrow}^* c_{-k\downarrow}^* + h.c \quad (4.1)$$

onde $c_{k\sigma}^*$ e $c_{k\sigma}$ são os operadores criação e destruição, respectivamente W_k e Δ_k são o *pseudogap* e o *gap* supercondutor, respectivamente. μ é o potencial químico e ε_k é a energia de dispersão. O gap de onda de densidade para uma *CDW* é dado por

$$W_k = V_{PG} \phi_k \sum_k \langle c_{k'\uparrow}^* c_{k'+Q\uparrow} + c_{k'\downarrow}^* c_{k'+Q\downarrow} \rangle \quad (4.2)$$

Q é o vetor de *nesting*, devido à periodicidade da rede, isto é, $H' = e^{iQx} \psi_{k\sigma}^* \psi_{k\sigma}$, então os pontos $x = 0$ e $x = 2\pi/Q$ são equivalentes, logo $c_{k\sigma}^* c_{k+Q\sigma}$ fazem pontos distintos da superfície de Fermi interagirem entre si. V_{PG} é o potencial de interação. $\phi_{k'} = \cos k_x - \beta \cos k_y$ representa a função de base que determina a simetria do parâmetro de ordem. O gap supercondutor é uma onda do tipo $d_{x^2-y^2}$, que definimos

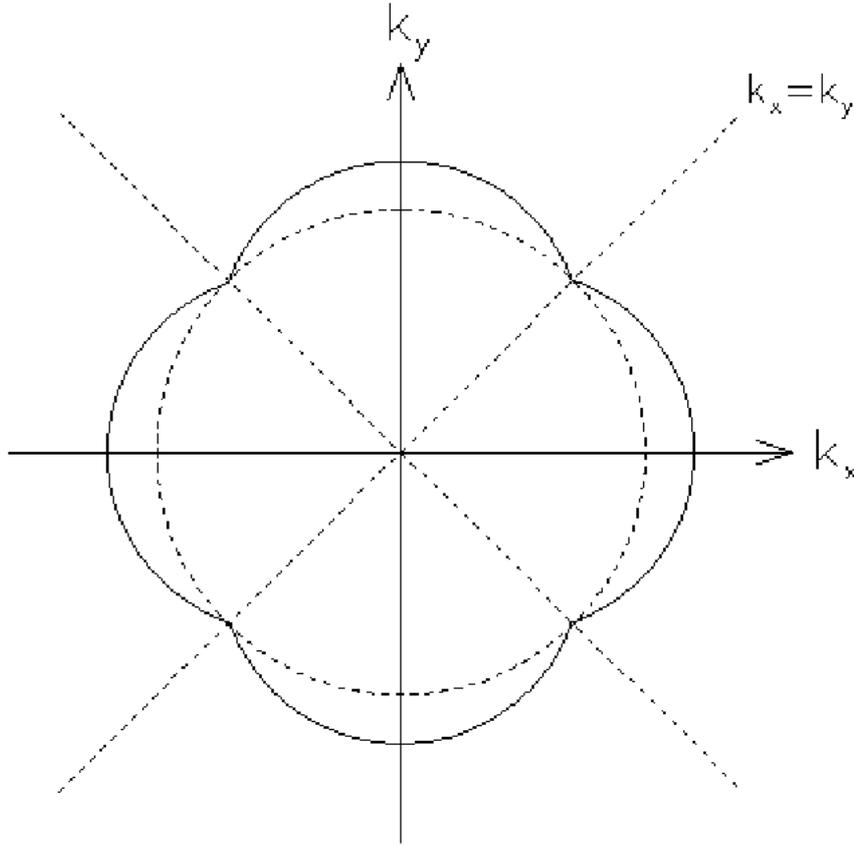


Figura 4.2: O gap para uma simetria de onda- d , $d_{x^2-y^2}$. O gap é maior ao longo de k_x e k_y . O gap é zero quando $|k_x| = |k_y|$. A linha pontilhada representa o gap de onda s (simétrico).

como

$$\Delta_k = V_{SC} \eta_k \sum_l \langle c_{-l\uparrow} c_{l\downarrow} \rangle.$$

Onde V_{SC} é o potencial de interação de pares e η_k é um parâmetro que determina a simetria do supercondutor. Consideramos o *pseudogap* como uma onda d

$$W_k = W_0(\cos k_x - \beta \cos k_y) \quad (4.3)$$

isto é, supomos W_k como uma onda de densidade d numa rede quadrada quando $\beta = 1$, e para $\beta \neq 1$, ortorrômbica. Já o *gap* supercondutor é apresentado como uma

mistura de onda d , onda s -extendida e onda s isotrópica e pode ser definida como:

$$\Delta_k = \Delta_0 [a(\cos k_x - \cos k_y) + b(\cos k_x + \cos k_y) + c]$$

A energia de dispersão $\varepsilon_k = -2t(\cos k_x + \beta \cos k_y - 2\gamma \cos k_x \cos k_y)$ que dá a estrutura de banda. t é o termo de *hopping* de primeiros e segundos vizinhos ao longo do plano. O modelo é mais realístico quando consideramos as interações de segundos vizinhos γt . O Hamiltoniano na forma matricial, $H = \sum_k c_k^* M_k c_k$, onde o somatório é sobre a metade da zona de Brillouin e $c_k^* = (c_{k\uparrow}^*, c_{-k\downarrow}, c_{k+Q\uparrow}^*, c_{-k-Q\downarrow})$. A matriz M_k é:

$$M_k = \begin{pmatrix} \varepsilon_k - \mu & \Delta_k & iW_k & 0 \\ \Delta_k & -\varepsilon_k + \mu & 0 & iW_k \\ -iW_k & 0 & -\varepsilon_k - \mu & -\Delta_k \\ 0 & -iW_k & -\Delta_k & \varepsilon_k + \mu \end{pmatrix}$$

A matriz M_k tem quatro autovalores, $\pm E_+(k)$ e $\pm E_-(k)$ dado por

$$E_{\pm} = \sqrt{\varepsilon_k^2 + \mu^2 + \Delta_k^2 + W_k^2 \pm g(k)} \quad (4.4)$$

onde $g(k) = 2(W_k^2 \mu^2 + \Delta_k^2 \mu^2)^{1/2}$

Os autovalores deve ser interpretado como uma energia de excitação de uma partícula no estado superconductor. A partir da expressão da energia livre, obtemos Δ_0 , W_0 e a equação número n , uma vez que estudaremos a dependência do gap com a dopagem ($\delta = 1 - n$).

$$\begin{aligned} \Delta_0 &= \frac{V_{SC}}{2} \sum_k \sum_{\nu=\pm} \Delta_0 \eta_k^2 \frac{1}{E_\nu(k)} \tanh \frac{E_\nu(k)}{2T} \\ W_0 &= \frac{V_{DW}}{2} \sum_k \sum_{\nu=\pm} \left\{ W_0 \phi_k^2 + 4\nu \frac{W_0 \phi_k^2}{g(k)} \mu^2 \right\} \frac{1}{E_\nu(k)} \tanh \frac{E_\nu(k)}{2T} \\ n &= 1 - \frac{1}{2} \sum_k \sum_{\nu=\pm} \left[W_0 \phi_k^2 - \frac{4\nu(\varepsilon - \mu)^2}{f(k)} - 2u \right] \frac{1}{E_\nu(k)} \tanh \frac{E_\nu(k)}{2T} \end{aligned}$$

As equações acima podem ser resolvidas numericamente. Como essa partícula tem caráter fermiônico, a probabilidade de que ocorra excitação em equilíbrio térmico é dada pela distribuição de Fermi-Dirac, ou seja,

$$f(E_{\pm}) = \frac{1}{\left[\exp\left(\frac{E_{\pm}}{k_B T}\right) + 1 \right]}$$

O calor específico supercondutor a partir da expressão da entropia, que é dada por

$$S_s = -2k_B \sum_k [(1 - f_k) \ln(1 - f_k) + f_k \ln(f_k)]$$

$$C_{es} = T \frac{dS}{dT}$$

$$C_s = -2\beta k_B \sum_k \frac{\partial f_k}{\partial E_{\pm}} \left(E_{\pm}^2 + \beta E_{\pm} \frac{\partial E_{\pm}}{\partial \beta} \right) \quad (4.5)$$

$$C_s = \frac{2}{(k_B T)^2} \sum_k \frac{\exp(\beta E_{\pm})}{(1 + \exp(\beta E_{\pm}))^2} \left[E_{\pm} + \frac{1}{2}\beta \left(\frac{d\Delta_k^2}{d\beta} + \frac{dW_k^2}{d\beta} \pm \frac{\mu^2}{g(k)} \frac{dW_k^2}{d\beta} \right) \right] \quad (4.6)$$

Fazendo uma mudança de variável,

$$\beta \frac{d\Delta^2}{d\beta} = -T \frac{d\Delta^2}{dT}$$

temos que,

$$C_s = \frac{2}{(k_B T)^2} \sum_k \frac{\exp(\beta E_{\pm})}{(1 + \exp(\beta E_{\pm}))^2} \left[E_{\pm} - \frac{1}{2}T \left(\frac{d\Delta_k^2}{dT} + \frac{dW_k^2}{dT} \mp \frac{\mu^2}{g(k)} \frac{dW_k^2}{dT} \right) \right] \quad (4.7)$$

4.1 Resultados

Neste trabalho, consideramos por $V_{PG} = 0.55$ e $V_{SC} = 0.29$, constantes. Todos resultados neste trabalho são em unidade de t a menos que mencionarmos outros casos. No caso da rede tetragonal, consideramos o fator de anisotropia $\xi = 0$ e um gap supercondutor de onda $d_{x^2-y^2}$. No caso da rede ortorrômbica, consideraremos $\xi = 0.025$, isto é, $b/a = 1.05$, o qual está de acordo com os resultados experimentais,

$b/a \sim 1.015$ [82]. Além disso, $\gamma = 0.1$ quando temos interação de segundos vizinhos. Consideramos seis conjuntos de anisotropia: (i) $a = 1, b = 0, c = 0, b_1 = \beta = 1$ onda d ; (ii) $a = 0.9, b = 0.1, c = 0, b_1 = \beta = 0.9$ onda $d+s$ -extendida; (iii) $a = 0.9, b = 0.1, c = 0, \beta = 0.95$; (iv) $a = 0.8, b = 0.2, c = 0.15, \beta = 0.95$; (v) $a = 0.8, b = 0.2, c = 0.15, \beta = 0.95, \gamma = -0.1$ (segundos vizinhos) e (vi) $a = 0.9, b = 0.1, c = 0.1, \beta = 0.95, \gamma = -0.1$ (segundos vizinhos). Objetivamos com isso verificar a assimetria do gap, verificar diagrama de fase e calcular algumas propriedades do estado supercondutor.

4.1.1 Diagrama de fase: Temperatura Crítica versus dopagem

A forte dependência das propriedades do supercondutor devido a concentração de buracos nos planos de CuO_2 por dopagem química, é uma das características mais intrigantes nos supercondutores cupratos. E isto tem levado, vários experimentais e teóricos a buscar uma explicação para o fenômeno. O estudo do diagrama de fase é de suma importância para o entendimento tanto do estado normal, quanto do estado supercondutor nos cupratos. Em nosso trabalho foi observado tal comportamento. Observamos comportamento diferentes no *underdoped* e no *overdoped*, enquanto no primeiro o T_c aumenta com a dopagem, na outra região T_c diminui com a dopagem.

Percebemos, figura 4.3, que à aproximadamente $\delta = 0,05$ começava a aparecer a fase supercondutora com um baixo T_c , aumentando ainda mais a dopagem, verificamos que o T_c supercondutor aumentava, e quando T_c atingia um máximo, a fase antiferromagnético deixava de existir, a partir deste ponto o T_c voltava a cair até atingir o zero novamente. percebemos um comportamento similar com os resultados observados por experimentais, de acordo com um comportamento empirico dado por [14].

$$T_c = T_{cmax} \left[1 - \left(\frac{\delta - 0,15}{0,10} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

Propriedades fora do esperado no *underdoped* tem motivado vários experimentos, e uma das características que tem sido descoberta e que distingue do *overdoped* é a presença de um pseudogap numa temperatura T^* , isto é, uma estrutura discreta do espectro de energia acima de T_c , observada por vários métodos experimentais, T^* foi também observado no *overdoped*, mas com uma temperatura próxima de T_c [43] [70].

Portanto, é muito provável que o *pseudogap* e a não homogeneidade das cargas estejam intimamente relacionados, e o entendimento da ação de um sobre o outro é de grande importância para o entendimento do supercondutor. A origem do pseudogap em HTSC acima de T_c ainda não está clara, como também sua ligação com a supercondutividade. Atualmente, há duas principais explicações para a existência do pseudogap: primeira, o pseudogap no estado normal é um precursor do gap supercondutor devido a dinâmica de correlações de pares e T_c é muito menor que T^* devido as flutuações de fase. Segunda, o pseudogap é um gap no estado normal, independente do gap supercondutor, competindo com a supercondutividade, existindo mesmo abaixo de T_c , em torno do dopagem ótima, indo a zero no ponto crítico quântico.

O diagrama de fase, T^* e T_c em função de $\delta = 0$, é plotado nas figuras 4.5e 4.6. As linhas que iniciam no valor máximo em $\delta = 0$ corresponde ao T^* e as linha em forma de um domo corresponde a T_c . Em todos os casos observamos um diagrama familiar com o estado DDW e com o domo supercondutor, estando de acordo com os resultados experimentais.

4.1.2 Potencial químico

A forte dependência das propriedades do supercondutor devido a concentração de buracos nos planos de CuO_2 por dopagem química é uma das características mais intrigantes nos supercondutores cupratos. O estudo da dependência do potencial químico μ com a dopagem é de suma importância para o entendimento do estado supercondutor nos cupratos. Vários teóricos [55–58] e experimentais [59–63] ainda

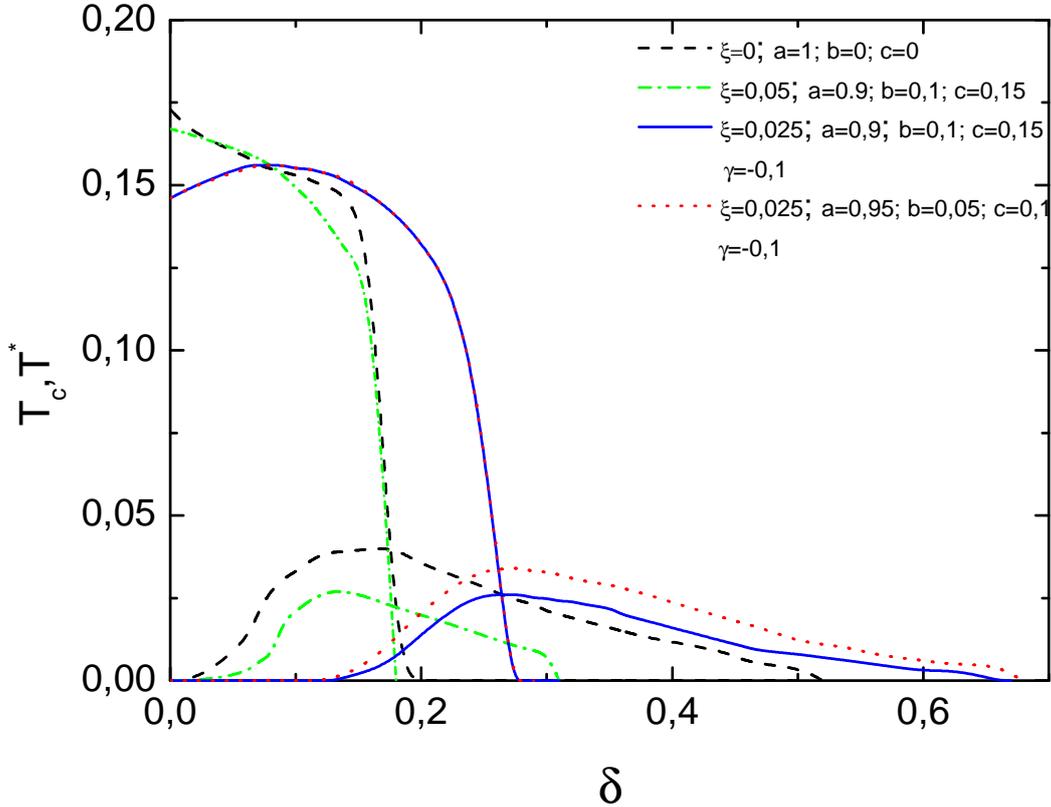


Figura 4.3: Temperatura x Dopagem. T^* s começa em torno de 0,15; T_c são as linhas de baixo.

não chegaram a um consenso quanto a esta questão. A dependência é a mesma que a observada em [55].

Em nosso trabalho foi observado que o potencial químico aumentava, à medida que aumentávamos a dopagem. Quando $\delta = 0$ temos $\mu = 0$, como previsto por estudos numéricos em duas dimensões, no modelo de Hubbard [56], [57] e no modelo $t - J$. Harima [64] obteve resultados interessantes, utilizando-se da teoria de Hubbard.

Na figura 4.4, mostramos a dependência de μ com a dopagem δ . No *underdoped*, μ aumenta até um certo valor. À medida que aumentamos a dopagem μ diminui

até a região *overdoped*. No *overdoped*, aumenta novamente, com o aumento da dopagem. Isto pode ser entendido como segue: A curva da energia das quase-partículas, no espaço dos momentos, está numa forma de cone com uma superfície de Fermi centrada em $(\pi/2, \pi/2)$. Quando chegamos num ponto onde o gap supercondutor começa a aparecer, o pseudogap cai rapidamente com o aumento de δ , aumentando assim, a densidade de estados. Próximo ao *optimal doping*, o pseudogap cai rapidamente e a densidade de estados diminui. No *overdoped*, a densidade de estados volta a aumentar, isto é, μ aumenta com a dopagem.

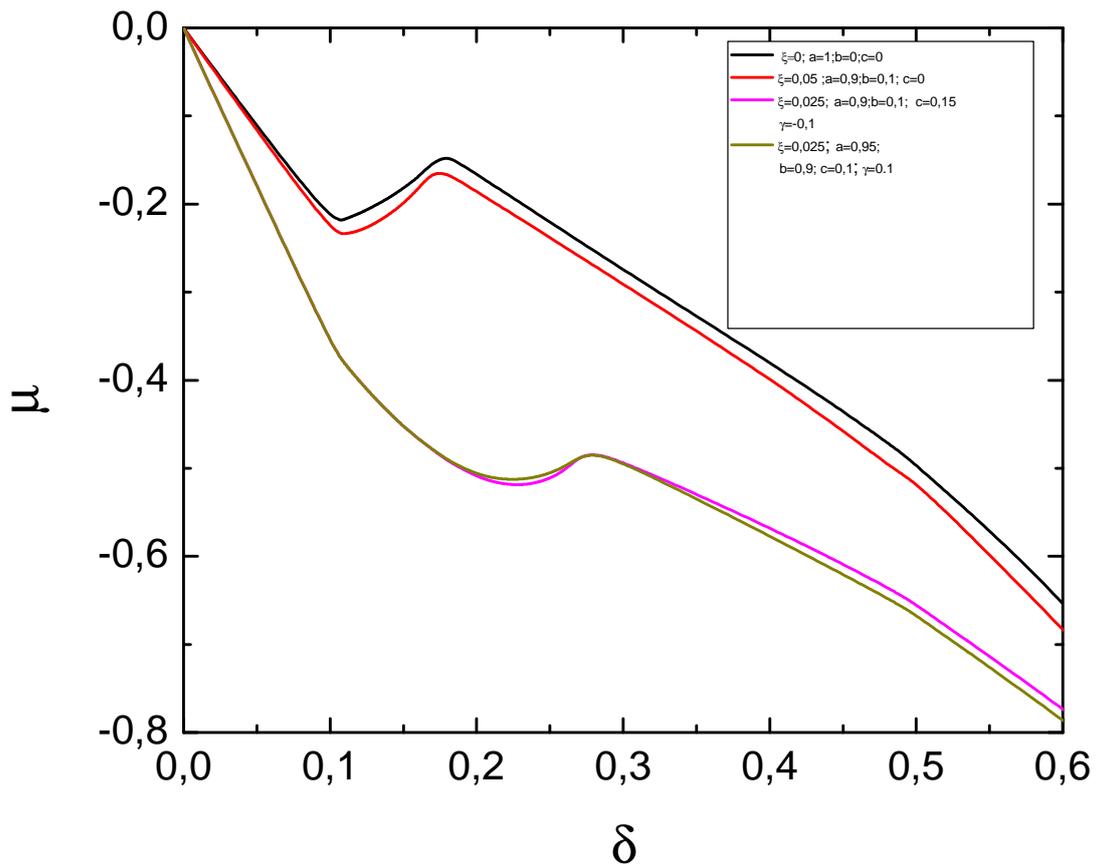


Figura 4.4: Potencial Químico x dopagem para os conjuntos i), ii), v) e vi). As duas linhas de baixo representa interação com segundos vizinhos.

4.1.3 Gap e pseudogap em função da temperatura

Em nossos estudos percebemos ao plotarmos o gap *vs* temperatura e *pseudogap vs* temperatura (ver figura 4.5), que o potencial W do pseudogap tem uma variação mais sutil que o gap Δ *vs* temperatura (ver figura 4.4). Quando T afasta-se de T_c , Δ aumenta rapidamente para $\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^2$. Quando T se aproxima de zero, o gap Δ varia mais devagar.

Estudamos também o comportamento de *Gap* e *Pseudogap* com a temperatura e percebemos que à medida que aumentávamos a temperatura o gap diminuía, como previsto pela teoria BCS e outros resultados. Observamos também que o *gap* e o *Pseudogap* diminuía quando tínhamos uma mistura das ondas e diminuía ainda mais quando considerávamos as interações de segundos vizinhos.

4.1.4 Calor específico

O calor específico é uma das propriedades mais importantes quando estudamos um material, e no caso do supercondutor, torna-se ainda mais importante, pois evidencia a transição de fase supercondutora, apresentando um salto no calor específico quando a temperatura se aproxima da temperatura crítica, T_c .

O calor específico de um supercondutor, de acordo com a teoria BCS, além de apresentar um decréscimo exponencial com a temperatura para $T \rightarrow 0$, evidenciando a existência do gap, apresenta uma descontinuidade em T_c , que é uma das evidências experimentais mais contundentes de um fenômeno de transição de fase nessa temperatura. A teoria BCS, no limite de acoplamento fraco obtém uma descontinuidade no calor específico em T_c que define uma razão numérica universal: $\Delta C/\gamma T_c = 1,43$.

Plotamos $C_s(T_c)/C_n(T)$ para todos os casos. Na figura consideramos o *gap* com sendo uma onda d somente. Na figura , consideramos o *gap* como uma mistura de onda d , s -extendida e onda s . Já na figura 4.10 e 4.11, consideramos o *gap* como uma mistura das três ondas, mas considerando agora a interação de segundos vizinhos,

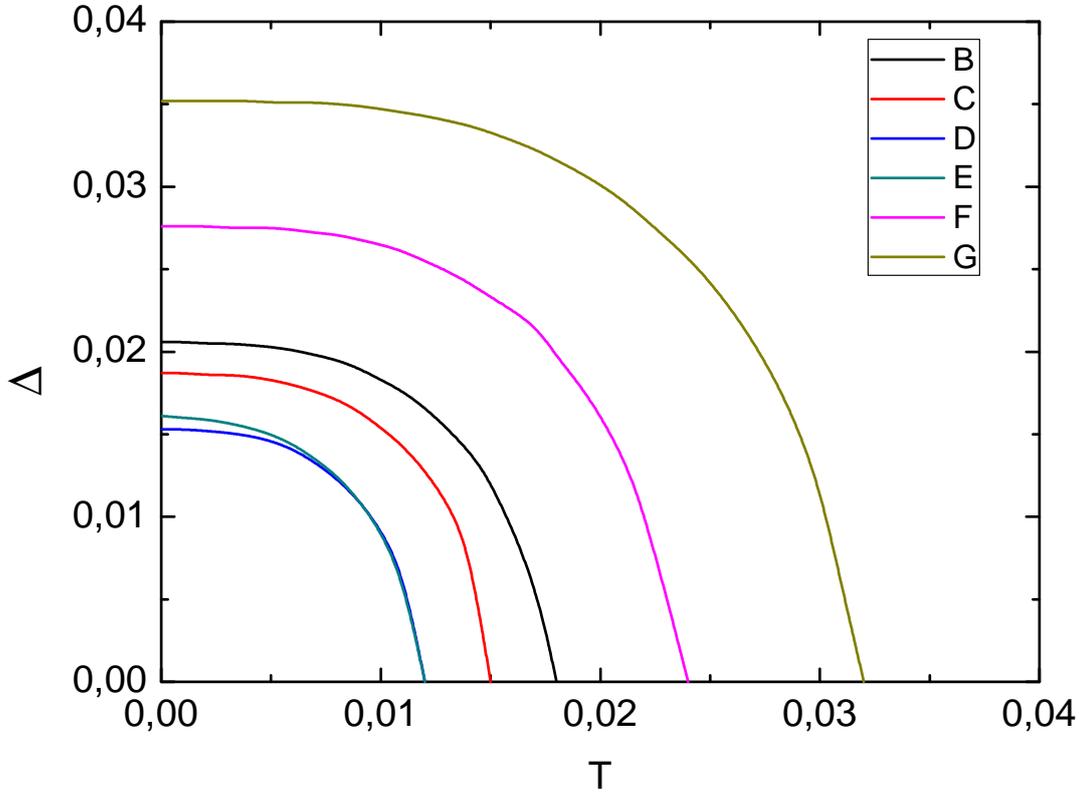


Figura 4.5: Gap versus temperatura para os conjuntos i), onda d (linha G); ii), onda d+s (linha F); iii), onda d+s (linha B); iv) (linha C), v) (linha D) e vi) onda d+s-extendida+s (linha E). v) e vi) considera interação de segundos vizinhos.

$r = 0.1$. Foi observado uma diminuição no salto do calor específico quando introduzimos o pseudogap, pois parece existir uma competição entre o gap e o pseudogap. Em todos os casos observamos que o calor específico continua a obedecer a lei de potência, sendo o expoente aproximadamente igual a 2 para todas as medidas. Na figura 4.7 consideramos as medidas (i), na figura 4.9 consideramos as medidas (iii), na figura 4.10 as medidas (v) e na figura 4.11 as medidas (vi). Obs: representamos, usando apenas o gap supercondutor por B e gap mais a contribuição do pseudogap por D nos gráficos a seguir, que representa o calor específico.

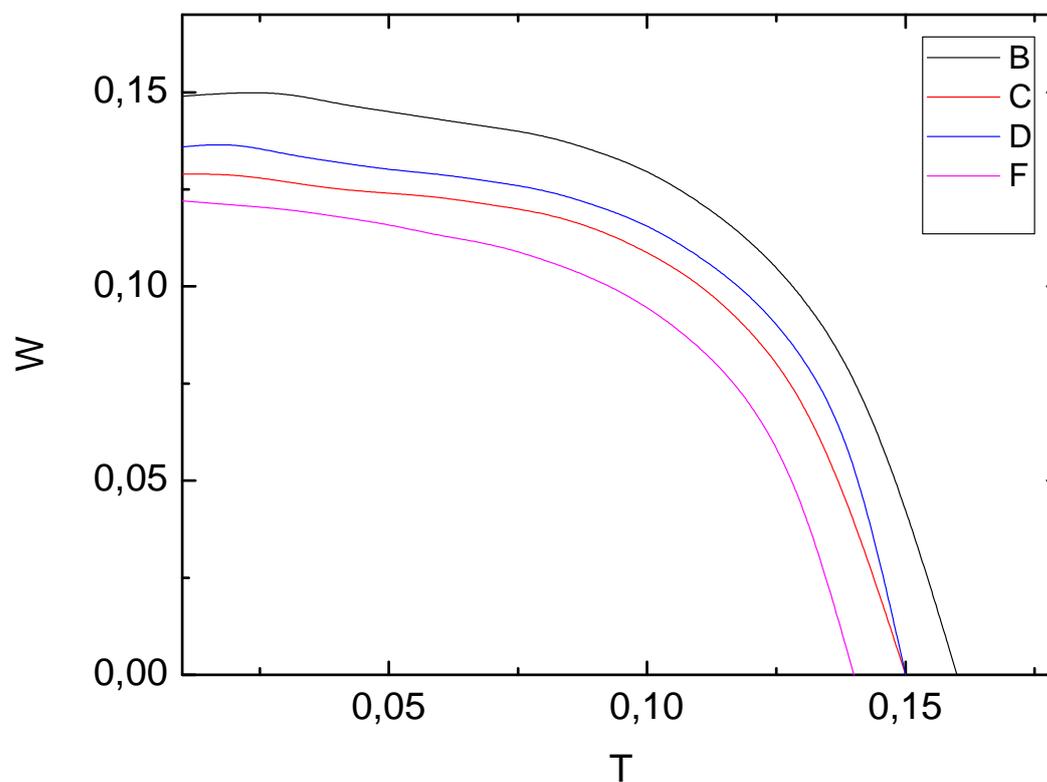


Figura 4.6: Pseudogap versus temperatura para os conjuntos i), onda d (linha B); ii), onda $d+s$ (linha D); iii), onda $d+s$ (linha C); iv), onda $d+s$ -extendida+ s .

Os resultados obtidos concordam com [55, 65, 66], o qual considera o pseudogap como uma onda de densidade d e uma dependência do calor específico com aproximadamente T^2 ; como também com vários resultados experimentais [67–69].

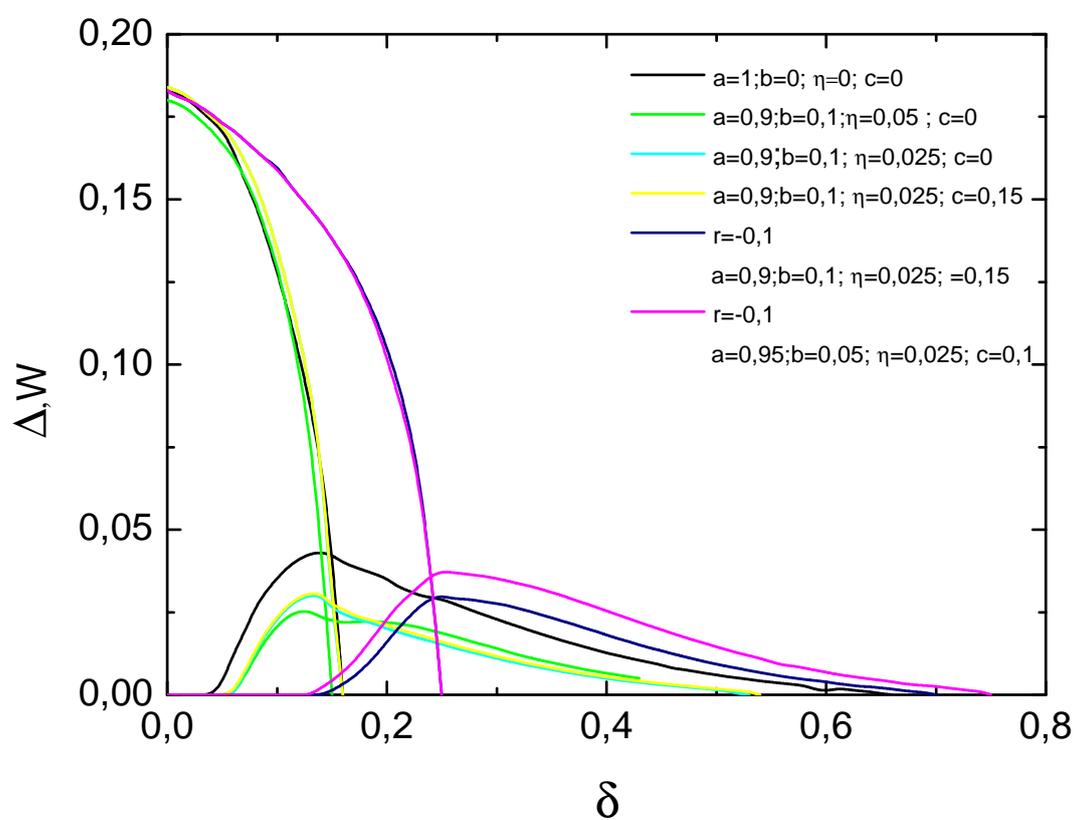


Figura 4.7: Gap e Pseudogap versus dopagem para os conjuntos i), ii), iii), iv), v) e vi), seguindo a sequência do preto ao rosa. Pseudogap inicia entre 0,15 e 0,20; já o gap supercondutor, representado pelas linha de baixo, atinge um máximo em torno de 0,05.

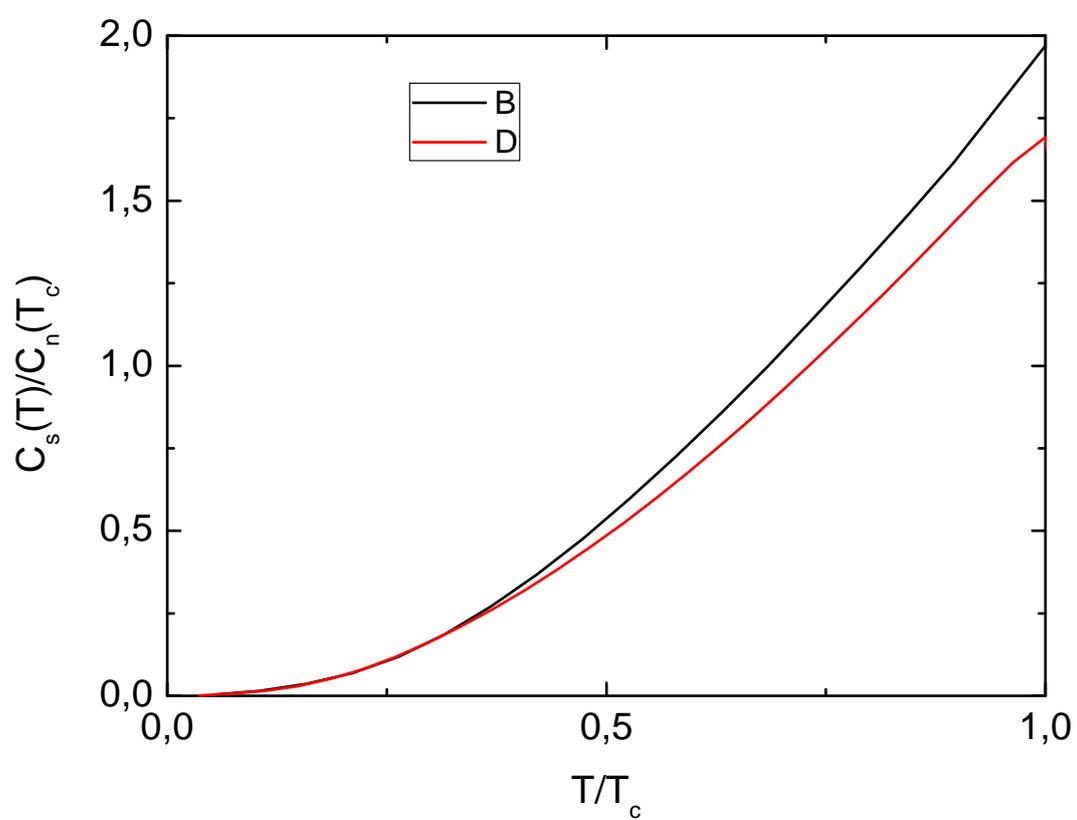


Figura 4.8: Calor específico x Temperatura para o conjunto i). A linha B representa o calor específico considerando apenas o gap supercondutor e a linha D considera o gap supercondutor e o pseudogap.

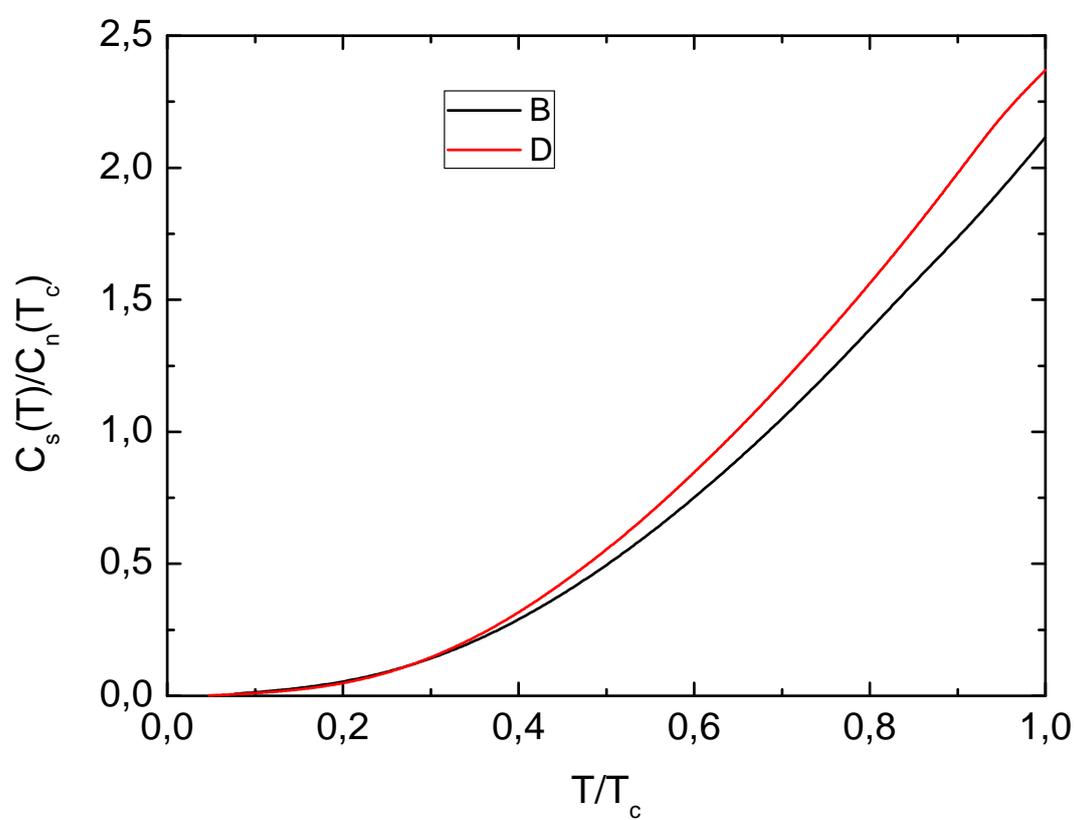


Figura 4.9: Calor específico x Temperatura para o conjunto iii). A linha B representa o calor específico considerando apenas o gap supercondutor e a linha D considera o gap supercondutor e o pseudogap.

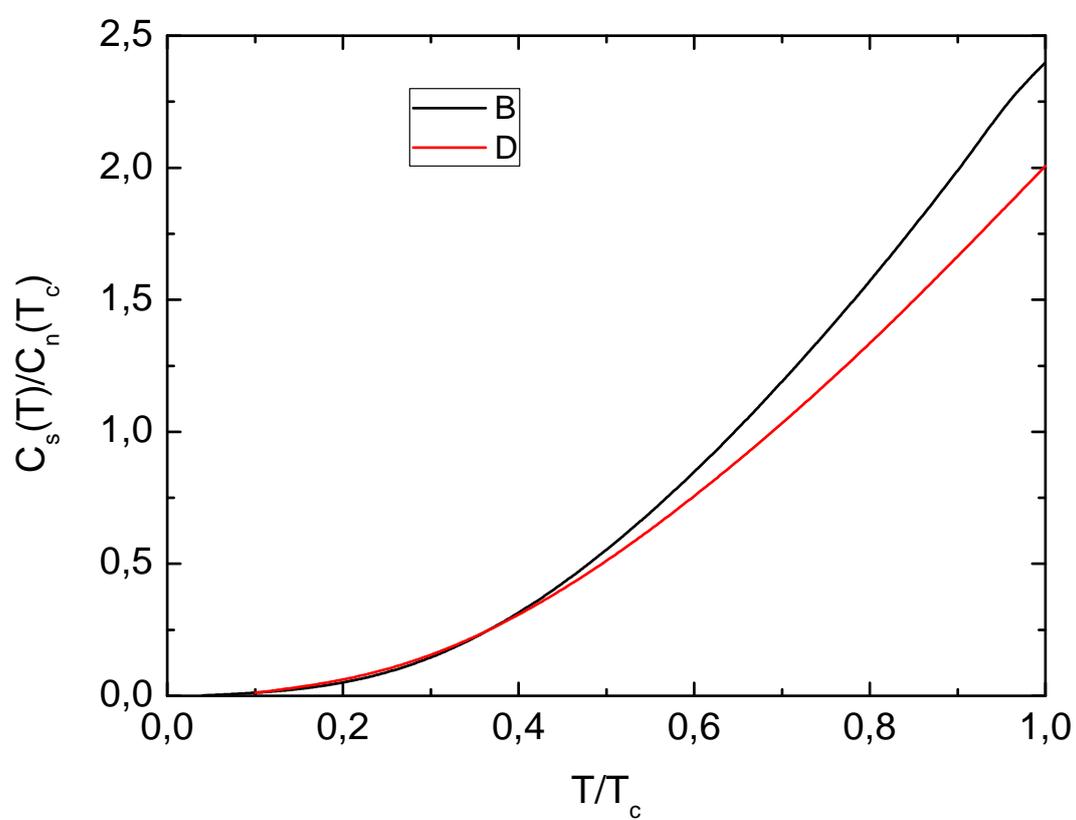


Figura 4.10: Calor específico x Temperatura. Considerando segundos vizinhos, conjunto v). A linha B representa o calor específico considerando apenas o gap supercondutor e a linha D considera o gap supercondutor e o pseudogap.

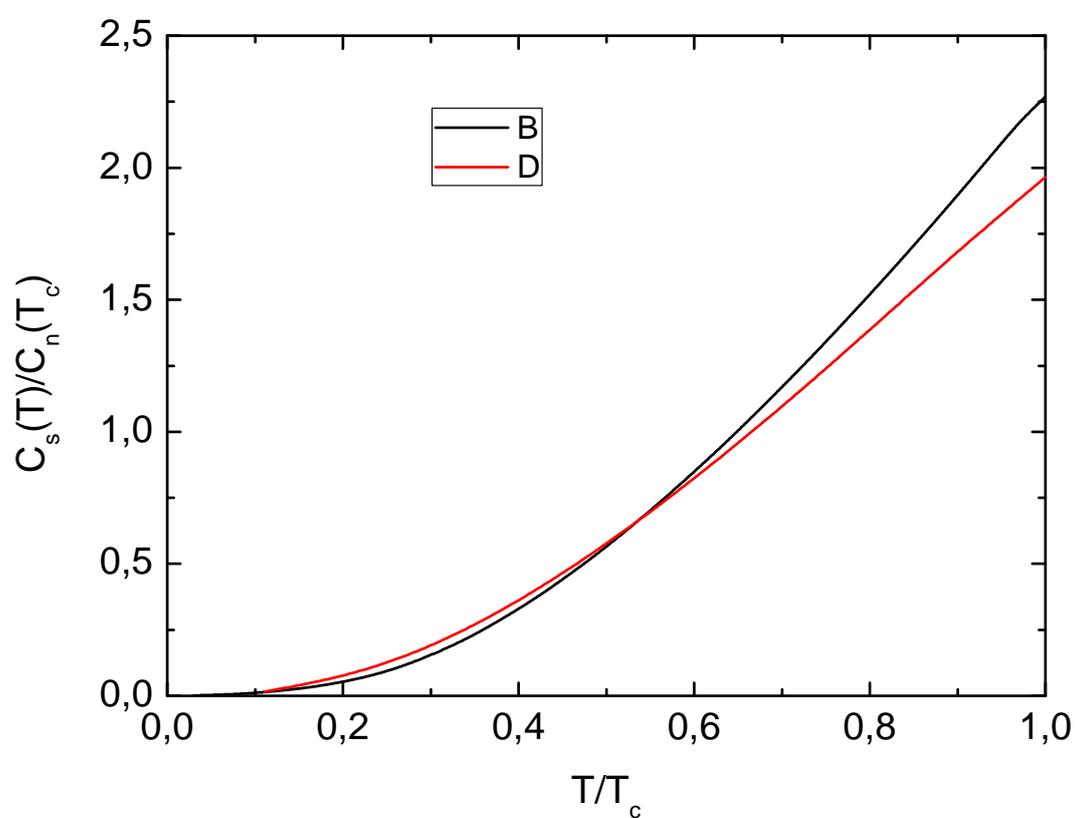


Figura 4.11: Calor específico x Temperatura. Considerando segundos vizinhos, conjunto vi). A linha B representa o calor específico considerando apenas o gap supercondutor e a linha D considera o gap supercondutor e o pseudogap.

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho, estudamos a supercondutividade na teoria de campo médio, usando o modelo de *tight binding*, no qual os elétrons podem saltar entre os orbitais. Assumimos que o *hopping* e as interações não locais ocorrem entre primeiros e segundos vizinhos. A escolha do modelo de *tight binding* foi devido ao interesse em verificar até que ponto em método relativamente simples que os demais pode fornecer resultados quantitativos satisfatórios. O método é baseado na idéia que quando trazemos os átomos uns para próximo dos outros para formar o cristal, eles vão interagir e as funções de onda dos elétrons de valência vão se sobrepor, de maneira que a função de onda total para o cristal não deve ser muito diferente dos antigos orbitais atômicos.

A diagonalização do hamiltoniano forneceu os autovalores de energia, a partir dos quais pudemos construir uma expressão para a energia livre do sistema em termos dos parâmetros de ordem. E daí calculamos o calor específico do supercondutor. Em nosso trabalho foi observado a assimetria no gap supercondutor, onde tivemos a oportunidade de verificar a dependência da temperatura em função da dopagem, e percebemos que os supercondutores cupratos apresentam comportamentos diferentes na região *underdoped* e no *overdoped*. Na primeira região, há uma coexistência do *gap* e *pseudogap*, devido possivelmente as flutuações quânticas, indicando haver

uma relação íntima entre eles, e consideramos também que eles apresentam simetria de onda d , DDW. Observamos também que o T_c aumenta com a dopagem no *underdoped*, chega a um máximo, no *optimal doping* e depois cai no *overdoped*, estando de acordo com os resultados experimentais. Assim, nos casos dos cupratos, ao contrário do *gap* nos supercondutores convencionais, o *gap* inicia com o *pseudogap* no estado normal e aparece mesmo abaixo de T_c , isto é, $\Delta(T)$ não vai a zero em T_c .

O *pseudogap* aparece no *underdoped* e enfraquece quando se aproxima ao *optimal doping* e neste caso T^* se aproxima de T_c no *overdoped*. Observamos também que o *pseudogap* diminui com a temperatura e que no *overdoped* o *pseudogap* funde-se no *gap* superconductor, isto é, T^* desaparece e temos apenas o T_c e, a partir daí, não temos mais a presença do *pseudogap*.

O potencial químico foi também estudado: Plotamos o potencial químico em função da dopagem e observamos que o potencial aumenta à medida que aumentamos a concentração de buracos. Verificamos, que o potencial apresenta resultados bastantes diferentes nas regiões, *underdoped* e *overdoped*.

A transição de fase supercondutora foi observada quando plotamos o calor específico versus T/T_c . Foi observado que quando $T = T_c$ havia um salto no calor específico, indicando com isso a transição de fase. Verificamos também, uma diminuição no salto do calor específico, à medida que diminuíamos o *gap* superconductor ou adicionávamos o *pseudogap*. Verificamos também que, o calor específico varia com $\sim T^2$, concordando com resultados teóricos e experimentais.

De um modo geral, os cálculos usando o modelo de Tight Binding são extremamente rápidos e permitem analisar e comparar as propriedades eletrônicas de vários tipos de estruturas. Apesar da quantidade da informação disponível no modelo ser bastante restrito, este modelo é apropriado para uma análise preliminar de propriedades eletrônicas, antes de começar aplicações de modelos mais complexos.

Apêndice A

Segunda Quantização para Férmions

Consideremos o seguinte Hamiltoniano na forma de segunda quantização

$$H = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \varepsilon_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\sigma} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{l}} V_{\mathbf{k}\mathbf{l}} c_{\mathbf{k}\uparrow}^* c_{-\mathbf{k}\downarrow}^* c_{-\mathbf{l}\downarrow} c_{\mathbf{l}\uparrow}$$

Os férmions tem a propriedade de conter em qualquer estado somente uma ou nenhuma partícula (Princípio de exclusão de Pauli), isto é, 0 ou 1 partícula. Jordan Wigner (1928) descobriu que os férmions poderiam ser representados por uma relação de anti-comutação

$$\psi(r)\psi^*(r') + \psi^*(r')\psi(r) \equiv \{\psi(r), \psi^*(r')\} = \delta(r - r')$$

$$\{\psi(r), \psi(r')\} = 0$$

$$\{\psi^*(r), \psi^*(r')\} = 0$$

Expandindo essas funções de onda no conjunto de base $\phi_\lambda(r)$,

$$\psi(r) = \sum_{\lambda} c_{\lambda} \phi_{\lambda}(r)$$

$$\psi^*(r) = \sum_{\lambda} c_{\lambda}^* \phi_{\lambda}^*(r)$$

os coeficientes c_λ^* e c_λ são os operadores criação e destruição, respectivamente, os quais obedecem as relações de anti-comutação:

$$\{c_\lambda, c_{\lambda'}^*\} = \delta_{\lambda, \lambda'}$$

$$\{c_\lambda, c_{\lambda'}\} = 0$$

$$\{c_\lambda^*, c_{\lambda'}^*\} = 0$$

Um estado pode conter zero ou uma partícula, que chamamos $|0\rangle$ ou $|1\rangle$, respectivamente:

$$c_\lambda |1\rangle_\lambda = |0\rangle_\lambda$$

$$c_\lambda |0\rangle_\lambda = 0$$

$$c_\lambda^* |1\rangle_\lambda = 0$$

$$c_\lambda^* |0\rangle_\lambda = |1\rangle_\lambda$$

$c_\lambda c_\lambda$ operando em $|1\rangle_\lambda$ ou $|0\rangle_\lambda$ dá zero. Similarmente, $c_\lambda^* c_\lambda^* = 0$, ela é zero porque não podemos criar duas partículas no mesmo estado. Uma outra maneira de ver este resultado, é considerar o operador número para um estado,

$$n_\lambda = c_\lambda^* c_\lambda$$

e seu quadrado,

$$n_\lambda = c_\lambda^* c_\lambda c_\lambda^* c_\lambda$$

Usando a relação de anti-comutação

$$c_\lambda c_\lambda^* = 1 - c_\lambda^* c_\lambda$$

dá

$$n_\lambda^2 = c_\lambda^* (1 - c_\lambda^* c_\lambda) c_\lambda = c_\lambda^* c_\lambda - c_\lambda^* c_\lambda^* c_\lambda c_\lambda = n_\lambda$$

Os únicos números iguais aos seus quadrados são 0 e 1. O número n_λ só pode ser 0 ou 1. As relações de anti-comutação tem sido construída para apresentar as propriedades dos férmions.

Apêndice B

O modelo de Tight Binding

O modelo de Tight-Binding é um instrumento importante para descrever um sistema envolvendo um grande número de átomos. O modelo é baseado na representação dos estados quânticos de uma partícula como uma combinação linear dos orbitais localizados sobre os sítios atômicos. Em outras palavras, a descrição está baseada na combinação linear de orbitais atômicos. Os orbitais moleculares ψ são uma combinação linear das funções dos orbitais atômicos φ , que satisfazem o Teorema de Bloch sobre a simetria da translação.

De acordo com o Teorema de Bloch, a solução da equação de Schrödinger num potencial periódico da rede cristalina tem a seguinte forma:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \mathbf{U}_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

onde

$$U_k(r + a) = U_k(r)$$

Aqui $U_k(r)$ é uma função periódica, \mathbf{k} é o vetor de onda, \mathbf{a} é o vetor da rede de uma estrutura cristalina. Sempre existe três vetores \mathbf{a} e assim poderemos considerar uma forma geral com \mathbf{a}_i , onde $i = 1, 2, 3$. Usamos uma combinação linear dos orbitais atômicos dos elétrons de valência para construir uma função de onda:

$$\phi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \varphi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \quad (\text{B.1})$$

$$j = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{B.2})$$

Aqui R é a posição de um átomo φ_j - função de onda atômica para o estado j , n - número de funções de ondas atômicas para uma célula unitária. N é o número de células unitárias ($N \approx 10^{24}$) e o sinal $\sum_{\mathbf{R}}^N$ significa que somamos pelos vetores de rede sobre todas as células. Para um vetor \mathbf{k} dado, existe n funções de Bloch. As autofunções de elétrons em corpos sólidos $\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ podem ser escritas como combinações lineares de funções de onda

$$\psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^n c_{jj'}(\mathbf{k}) \phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (\text{B.3})$$

onde $c_{jj'}(\mathbf{k})$ são coeficientes a determinar. Os autovalores $E_j(\mathbf{k})$ ($j = 1, 2, \dots, n$) podem ser escritos em termos de \mathbf{k} como

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\langle \psi_j | \mathbf{H} | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle}, \quad (\text{B.4})$$

onde H é o Hamiltoniano do sistema. Substituindo (3.3) em (3.4), obtemos a seguinte equação:

$$E_j(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\mathbf{k}) c_{ij}^* c_{ij'}}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\mathbf{k}) c_{ij}^* c_{ij'}}, \quad (\text{B.5})$$

onde $H_{jj'}(\mathbf{k})$ são elementos matriciais do Hamiltoniano. Os coeficientes $H_{jj'}(\mathbf{k})$ se chamam elementos de matriz de translação e os coeficientes $S_{jj'}(\mathbf{k})$ são chamados elementos de matriz de sobreposição (overlap). ambos são matrizes $n \times n$ e podem ser escritos como

$$H_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \phi_j | H | \phi_{j'} \rangle$$

$$S_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \phi_j | \phi_{j'} \rangle, \quad j, j' = 1, 2, \dots, n.$$

Para encontrar um mínimo local da energia para um \mathbf{k} dado, precisamos, por exemplo, fazer a derivada em relação a c_{ij}^* com os outros coeficientes $c_{ij}, c_{ij'}, c_{ij'}^*$ mantidos

fixos e assumir essa derivada como sendo nula. A partir de então, calculamos os autovalores para um dado \mathbf{k} .

Referências Bibliográficas

- [1] Silva, P. B. Propriedades estruturais, microestruturais e supercondutoras de $Ca_{0,5}LaBa_{1,5}[(CuO)_{1-x}(MS)_x]_3)_{4-\delta}$ com $M = Zn$ e Ni . UFPE, 2004.
- [2] Andrei, Marouchkine, Room-Temperature Superconductivity, Cambridge International Science Publishing, 2002.
- [3] Ford P.J., The rise of the superconductors. CRC Press, New York, 2005.
- [4] Fossheim, K. and Sudbo, A. Superconductivity: Physics and applications. John Wiley. 2004.
- [5] Machado, K. D. Teoria do eletromagnetismo. Vol 2. UEPG - 2ª Edição- 2004.
- [6] Bednorz J. G and Müller K. A 1986 Z. Phys. **64** 189.
- [7] Cava,R. J., *et al* Structural anomalies oxygen ordering and superconductivity in oxygen deficient $Ba_2YCu_3O_x$. *Physica C*. Amsterdã v.165, n.56, p.419-433, Feb, 1990.
- [8] Ashcroft, Neil W. Solid State Physics. Brooks/Cole. 1976.
- [9] Kittel, Charles, Introdução à Física do Estado Sólido, LTC, Rio de Janeiro, 2006
- [10] Oliveira, Ivan S., Oliveira, Vitor L. B. de Jesus, Introdução à Física do Estado Sólido, Editora Livraria da Física, 1.ed., 2005

- [11] M. K. Ashburn J. R, Torng C J, Hor P H, Meng R L, Huang Z J, Wang Y Q, and Chu C W, 1987 Superconductivity at 93K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure Phys. Rev. Lett. **58** 908
- [12] González, J. *et al.* Quantum Electron Liquids and High- T_c Superconductivity. Berlin Heidelberg: Springer-Vlag, 1995.
- [13] Calegari, E. J. Supercondutividade em um Modelo de Hubbard d-p em duas Dimensões. Tese de Doutorado. UFSM, 2006.
- [14] Waldram, J. R. Superconductivity of metals and cuprates. IOP, 1996.
- [15] P Wyder, Proceedings of the international conference on materials and mechanisms of superconductivity:High temperature superconductors IV. Amsterdã.
- [16] W.E. Pickett, H. Krakauer, R. E, Cohen e D. J. Singh, *Science***255** 46, 1992.
- [17] Z. X. shen and D. S. Dessau. *Phys. Rep.* **253** 1, 2005.
- [18] Lima e Silva, H. F. F., O líquido de spin isolante no modelo de Hubbard bidimensional levemente dopado. Tese de doutorado. UnB, 2006.
- [19] Chu C. W. *et al* 1993 *Nature* **365** 323.
- [20] Beyers R. J. *et al* Crystallograph and microestrutura of $YBa_2Cu_3O_{9-\delta}$ a perovskite -based superconducting oxide *Applied Physics Letters* Woodbury, v. **50**, n.26 p. 1918-1920, June, 1987.
- [21] Tarascon J. M. *et al* Oxygen and rare-earth doping of the 90K superconducting perovskite $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ *Physics Review B* Woodbury, v.36, n.1, p.226-234, July, 1987.
- [22] Jorgensen, J. D., Defects and superconductivity in the cooper oxides. *Physics Today* Woodbury v.44, n.6 p.34-40, June, 1991.

- [23] Vieira, V. N., Efeitos das substituições químicas na irreversibilidade magnética e magnetocondutividade do supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Tese de Doutorado. UFRGS, 2004.
- [24] Jorgensen, J. D., *et al* Structural properties of oxygen-deficient $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. *Physics Review B* Woodbury, v.41, n.4, p.1863-1877, Feb. 1990.
- [25] Soderholm, L; Goodman, G. L. The oxidation state of Pr in $PrBa_2Cu_3O_7$. *Journal of Solid State Chemistry*, Orlando v.81, n.1, p.121-128, July, 1989.
- [26] Gough, C.E, *Nature* (1987), **326**, 855.
- [27] Sun, A.G, Gajewisk, D.A, Maple, M.B, Dynes, R.C. *Phys. Rev. Lett.* (1994) **72** 2267.
- [28] Chadhari, P., Lin, S.Y. *Phys. Rev. Lett.* (1994) **72** 1084.
- [29] Xu, J.H, Shen, J. L., Muller Jr. J.H., Ting, C.S. *Phys. Rev. Lett.* (1994) **73** 2492.
- [30] Li, Q.P., Koltenbah, B.E.C., Joynt, R., *Phys. Rev. B* (1993) **48** 437.
- [31] Ghosh, A. Adhikari, S.K. *Physica C* (1999) **322** 37.
- [32] Tallon J. L., The relationship between bond-valence sums and T_c in cuprate superconductors. *Physica C*. Amsterdã, v.168, n.12, p.85-90, June, 1990.
- [33] Ghosh, A. Modelo BCS renormalizado e supercondutores de alta temperatura. Tese de doutorado. UNESP, 1999.
- [34] Levi, B.G. *Physcs Today* **20**, March, 1990.
- [35] P.W. Anderson. *Science* **235**, 1196, 1987.
- [36] R.B. Laughlin. *Science* **242**, 525, 1988; *Physics Review Letters* **60**, 2677, 1988.

- [37] Takagi, H. *et al.* Systematic evolution of temperature-dependent resistivity in $La_{2-x}Sr_xCuO_4$ *Phys. Rev. Lett.*, v.69, n.20, p.2975-2978, 1992.
- [38] Ando, Y. *et al.* Electronic phase diagram of high- T_c cuprate superconductors from a mapping of the in-plane resistivity curvature. *Physics Review Letters*, APS, v.93, n.26, p.2617001, 2004.
- [39] Dagotto, E. Correlated electrons in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, v.66, n.3, p.763-840, 1994.
- [40] Tsukada, I; Ono, S. Negative Hall coefficients of heavily overdoped $La_{2-x}Sr_xCuO_4$. *Physics Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*. v.74, n.13, p.134508, 2006
- [41] Stajic, J. Cuprate pseudogap: competing order parameters or precursor superconductivity. *Phys. Rev. B* **68**. 024520. 1993.
- [42] Ch. Renner *et al.*, *Phys. Rev. Letters*. **80**, 149 (1998); ver também J. L Tallon e G.V.M. Williams, **80**, 3725 (1999); Ch. Renner *et al.*, *Phys. Rev. Letters*. **82**, 3726 (1999).
- [43] T. Timusk and B. Statt, *Rep. Prog. Phys.* 62, 61, 1999.
- [44] P. Dai *et al.*, *Science* **284**, 1344 (1999).
- [45] R.E. Walstedt, R.F. Bell and D.B. Mitzi, *Phys. Rev. B* **44**, 7760 (1991).
- [46] G. Blumberg, M.V. Klein, K. Kadowaki and C. Kendziora, *Science* **278**, 1427 (1997); F. Slakey *et al.*, *Phys. Rev. B* **42**, 2643 (1990).
- [47] Harris J. M, Loeser A. G, Marshall D. S, Schabel M. C. and Shen Z-X 1996. *Physics Review B* **54** , 15665.
- [48] Baskaran G., Zou Z. and Anderson P. W. 1987 *Solid State Commun.* **63** 973.
- [49] Nagaosa N. and Lee P. A. 1992 *Physics Rev. B* **45** 966.

- [50] Emery V. J., Kivelson S.A. and Zachar O. 1997 *Physics Rev. B.* **56** 6120.
- [51] Pines D. 1997 *Physica C* **282-287** 273.
- [52] Sudip Chakravarty, R.B. Laughlin, Dirk K. Morr and Chetan Nayak. *Physical Review B.* 2001, vol**63** 94503.
- [53] K. Tsutsui, T. Tohyama and S. Maekawa. *Physics Review Letters.* vol. **83**, 3705 (1999).
- [54] Linus Pauling. Influence of valence, electronegativity, atomic radii and crystal field interaction with phonons on the high-temperature copper oxide superconductors. *Physics Review Letters.* **59**, 225-227 (1987).
- [55] C. Wu, W.V. Liu, *Phys. Rev. B* **66**, 020511(R) (2002).
- [56] N. Furukawa and M. Imada, *J. Physics Society Japanese.* **62**, 2557 (1993).
- [57] E. Dagotto, A. Moreo, F. Ortolani, J. Riera and D. J. Scalapino, *Physics Review Letters.* **67**, 1918 (1991).
- [58] C. Nayak, E. Pivovarov, *Phys. Rev. B* **66**, 064508 (2002).
- [59] A. Ino, A. Fujimori, K. Tamasku, H. Eisaki, S. Uchida, T. Kimura, T. Sasagawa, K. Kishio, *Phys. Rev. Letter* **79**, 2101 (1997).
- [60] J.W. Allen et al., *Phys. Rev. Lett.* **64**, 595 (1990).
- [61] H. Eskes et al., *Phys. Rev. B* **50**, 11980 (1994).
- [62] M.A. van Veenendaal, G.A. Sawatzky, W.A. Groen, *Phys. Rev. B* **47**, 446 (1994).
- [63] G. Rietveld, M. Glastra, D. van der Marel, *Physica C* **241**, 257 (1995).

- [64] Harima, N. and Fujimori, A. Chemical potential shift in lightly doped to over-doped $Bi_2Sr_2Ca_{1-x}R_xCu_2O_{8+y}$ ($R = Pr, Er$). *Phys. Rev. B.* v.67, p.172501, 2003.
- [65] Silva, M.G and Ghosh,A. *The European Physical Journal B* **66**, 461-466 (2008).
- [66] R. Kishore and S. Lamba. *The European Physical Journal B* **8**, 161-164 (1999).
- [67] J.W. Loram, K.A Mirza, J.R.Cooper, A. Athanassopoulou and W.Y. Liang, *in proceedings of the 10th annual HTS workshop*, edited by B.Batlogg et al. (World Scientific, Singapore, 1996), pp. 341-344.
- [68] J.W. Loram, K.A Mirza, J.R.Cooper, and J.L.Tallon, *Journal Physics Chemical Solids* **59**, 2091 (1998).
- [69] Quin Chen, K. Levin and Ioan Kosztin. *Physical Review B* **63** 184519 (2001).
- [70] C. Renner, B Revaz, J. Y Genoud, K. Kadowaki and O. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* 80, 149, 1998
- [71] C. Nayak, *Phys. Rev. B* **62**, 4880 (2000); *ibid* 6135 (2000); C. Nayak and F. Wilczek, cond-mat/9510132.
- [72] S. Chakravarty *et al.*, *Phys. Rev. B* **63**, 94503 (2001).
- [73] C. Nayak, *Phys. Rev. B* **62**, 4880 (2000); *ibid* 6135 (2000); C. Nayak and F. Wilczek, cond-mat/9510132.
- [74] Q.H. Wang *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 77004 (2001).
- [75] J.X.Zhu *et al*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 197001 (2001).
- [76] S. Chakravarty *et al.*, *International J. Mod. Phys. B* **15**, 2901 (2001); S.Tewari *et al*, *Phys. Rev. B* **64**, 224516 (2001).
- [77] T. Stanescu *et al*, *Phys. Rev. B* **64**, 220509 (2001).

-
- [78] C. Honerkamp *et al*, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 11669 (2001).
- [79] Ghosh, A. Pseudogap phenomena and the density waves in high- T_c cuprates. *International Journal of Modern Physics B* **15**, 32 (2001).
- [80] Uemura Y. J. *et al* *Phys. Rev. Lett.* **62** 2317 (1989).
- [81] Randeira M., Duan J.M. and Shieh L.Y. *Phys. Rev. Lett.* **62** 981 (1989).
- [82] M.C. Schabel, C. H. Park, A. Matsura, Z. X. Shen, D.A. Bonn, X. Liang, W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* 57, 6090, 1998; M.C. Schabel, C. H. Park, A. Matsura, Z. X. Shen, D.A. Bonn, X. Liang, W. N. Hardy, *Phys. Rev. B* 57, 6107, 1994;