

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

F 609 – Tópicos de Ensino da Física I

Relatório Final



Levitação magnética sobre um supercondutor cerâmico de alta temperatura crítica

Aluno: Jonathan Venturim ZucconRA: 024126Orientador: Dr. Juan Carlos Paredes CampoyCoordenador da Disciplina: Prof. Dr. Joaquim José Lunazzi

Campinas 2007

INTRODUÇÃO TEÓRICA

No início do século XX, para ser exato no ano de 1908, Heike Kammerlingh Onnes no laboratório de Leiden desenvolvia um método para a liquefação de Hélio, que ocorre na temperatura de 4,2 K. Esse logro científico permitiria realizar experimentos e medidas de grandezas físicas a temperaturas próximas do zero absoluto. Uma das propriedades de grande interesse na época era determinar se a resistência elétrica de um metal puro era zero na temperatura do zero absoluto. Cabe mencionar que a resistência elétrica, em metais não magnéticos, a altas temperaturas seguia uma dependência linear com *T*, a qual é associado à interação elétron-fônon. Se esse comportamento era valido para *T* = 0 a resistência deveria ser zero nesse valor.

Um dos materiais de maior pureza na época era o mercúrio e foi esse o escolhido por Kammerlingh Onnes para o estudo das propriedades elétricas, a baixas temperaturas, em metais altamente puros. Durante os experimentos observou-se que a resistência elétrica caía para zero em torno dos 4,15 K e foi desta maneira que a Supercondutividade era descoberta em 1911. A figura 1 mostra o resultado de Kammerlingh Onnes no Hg de alta pureza.



Figura 1.- Resistência elétrica em função da temperatura no mercúrio de alta pureza.

Desde sua descoberta, a supercondutividade despertou grande interesse no mundo científico acadêmico e tecnológico. Essa importância pode ser medida pelo número de quatro prêmios Nobel concedidos aos pesquisadores que atuaram brilhantemente na área.



Inicialmente, esse resultado levou a pensar que o mercúrio se comportava como um condutor perfeito, mas o estado supercondutor ainda estava para ser caracterizado.

As aplicações das equações de Maxwell a um condutor perfeito levaram à conclusão de que a variação com respeito do tempo da indução magnética ao interior deveria ser zero. Portanto,

Fig. 2 - Heike Kammerlingh Onnes

dependendo de como a amostra era esfriada até a temperatura de transição, T_c , na presença ou falta de um campo magnético aplicado, H, o fluxo magnético deveria desviar-se ou excluir-se. No ano de 1933 Meissner e Oschenfeld encontraram experimentalmente que esta afirmação era falsa e que independentemente de como a amostra era esfriada, imersa num campo magnético ou fora dele, a indução magnética num supercondutor sempre era zero. Este fenômeno chama-se de exclusão de fluxo magnético ou efeito Meissner-Oschenfeld, comportamento não esperado para um condutor perfeito.

Desta maneira a supercondutividade manifestava suas duas características fundamentais: (a) ausência de resistência elétrica ou resistividade nula abaixo de uma temperatura crítica, assim cargas elétricas negativas podem fluir livremente sem haver perdas de energia por calor, caracterizando a ausência do efeito Joule e (b) exclusão do campo magnético aplicado (Efeito Meissner – Oschenfeld) abaixo de uma temperatura crítica a qual depende do campo magnético aplicado, propriedade que diferenciava um supercondutor de um condutor perfeito.

Para tentar explicar este efeito, vários modelos foram desenvolvidos para tentar descrevê-lo teoricamente. Em 1934 foi proposta uma explicação fenomenológica da transição de segunda ordem considerando um modelo de dois fluidos, mas o modelo proposto pelos irmãos F. e H. London , o qual aumentava em duas equações complementares as equações de Maxwell deram conta do efeito Meissner-Oschenfeld.

De um modo geral, os supercondutores dividem-se em dois tipos de acordo com suas propriedades específicas. Os supercondutores do Tipo 1 são formados principalmente pelos metais e por algumas ligas e, em geral, são condutores de eletricidade à temperatura ambiente. Eles possuem um T_c extremamente baixo, que, segundo a teoria BCS, seria necessário para diminuir as vibrações dos átomos do cristal e permitir o fluxo sem dificuldades dos elétrons pelo material, produzindo assim a supercondutividade. Os supercondutores desse tipo foram os primeiros a serem descobertos e os cientistas verificaram que a transição para o estado supercondutor a baixa temperatura acontecia abruptamente. Já os supercondutores do Tipo 2 são formados por ligas metálicas e outros compostos. As exceções são os metais puros, Vanádio (V), Tecnécio (Tc) e Nióbio (Nb). Em geral, as temperaturas críticas associadas a eles são muito mais altas que as dos supercondutores do Tipo 1, como é o caso das cerâmicas baseadas em óxidos de cobre. No entanto, o mecanismo atômico que leva à supercondutividade neste tipo de supercondutor, até hoje não está completamente desvendado. O primeiro material supercondutor do Tipo 2 descoberto foi uma liga de chumbo e bismuto fabricada em 1930 por W. de Haase J. Voogd. Eles perceberam que a liga apresentava características distintas dos supercondutores convencionais, Tipo 1. A transição para o estado supercondutor era



Fig.3- Exemplos de transição supercondutora para supercondutores do Tipo 1 em (a) e Tipo 2 em (b). Em (a) temos a transição do Mercúrio, que foi o primeiro supercondutor descoberto. Pode-se ver que a transição para o regime supercondutor é acentuada, ao contrário de (b) no qual uma região intermediária existe.

gradual, com a presença de um estado intermediário, como está mostrado na Fig.3. Além disso, o efeito Meissner não era perfeito: o material permitia a penetração de algum campo magnético, de modo contrário aos supercondutores do Tipo 1.

No estado intermediário, o supercondutor do Tipo 2 apresenta regiões no estado normal, cercada por regiões supercondutoras. Essas regiões mistas, chamadas de vórtices, permitem a penetração de campo magnético no material, através dos núcleos normais. Conforme a temperatura aumenta, dentro do estado intermediário, os núcleos vão superando as regiões supercondutoras. Isso acontece até a perda completa do estado supercondutor, quando os núcleos normais se sobrepõem.

Matematicamente temos que: tipo I $\left(\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ e tipo II $\left(\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$, onde $\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$ é o

parâmetro de Ginsburg-Landau, λ o comprimento de penetração do campo magnético num supercondutor e ξ é o comprimento de coerência dos super-elétrons. A origem desta divisão em dois tipos de supercondutores tem por base a energia de superfície por unidade

de área, $\sigma_{NS} = \left(\frac{H_c^2}{8\pi}\right)(\xi - \lambda)$, associada a interface entre a fase supercondutora (S) e a fase

normal (N). Quando $\lambda < \xi$, a energia de superfície σ_{NS} é positiva (tipo I) e quando $\lambda > \xi$, a energia de superfície é negativa. Em outras palavras, quando se ultrapassa o campo crítico H_{c1} de um supercondutor to tipo I o campo magnético penetra na forma de lamelas e o efeito Meissner-Oschenfeld desaparece e no caso de um supercondutor do tipo II, como é o caso do YBa₂Cu₃O_{7- δ}, o campo penetra na forma de vórtices de fluxo de campo magnético quantizado ($\phi_0 = 2,07.10^{-7} Gcm^2$). Desta maneira, os supercondutores apresentam uma



Figura 4. Estrutura de vórtices dos supercondutores do Tipo 2. No estado intermediário, os supercondutores do Tipo 2 apresentam regiões no estado normal cercadas por regiões supercondutoras, como é mostrado em (a). Para temperaturas maiores, dentro da região intermediária, os núcleos normais ficam mais compactados, como é mostrado em (b).

região de coexistência da supercondutividade e dos vórtices denominada estado misto, a qual existe para valores de campo compreendidos entre $H_{c1} < H \leq H_{c2}$, onde H_{c2} é o campo crítico superior. Para campos aplicados maiores que H_{c2} supercondutividade а desaparece dando lugar а denominada fase normal.

Em relação a resistividade temos que para Onnes, a resistividade elétrica deveria cair lentamente chegando a zero na temperatura nula pois as vibrações dos íons do metal cessariam. Se considerarmos um metal puro e sem imperfeições deveremos ter o comportamento esperado por Onnes. Como não podemos fabricar uma amostra perfeita, teremos sempre uma resistência residual quando nos aproximamos da temperatura absoluta nula. Num supercondutor, contudo, vemos a resistividade indo a zero numa temperatura finita (acima do zero absoluto), chamada temperatura crítica T_c , como mostra na fig.5.



Fig. 5 – Comportamento resistivo de um metal puro e de um metal contendo impurezas ou falhas na estrutura cristalina. O detalhe gráfico inserido mostra o comportamento distinto de um supercondutor, em que a resistividade se anula abaixo da T_c .

Nós podemos obter algum discernimento da natureza de um supercondutor usando o modelo de elétrons livre, em que a resistividade de um metal pode ser escrito como:

$$\rho = \frac{m}{ne^2 \tau}$$
 onde τ é o tempo de colisão, e indicando que ρ decresce quando a

temperatura é diminuída, porque quando T abaixa, as vibrações da rede tornam-se mais lentas, e portanto os espalhamentos dos elétrons diminuem. Isso resulta em um grande τ e logo um pequeno ρ , como indicado pela equação acima. Se τ torna-se infinito em baixas temperaturas, então a resistividade desaparece inteiramente, sendo que isso é observado na supercondutividade, ou seja, um material supercondutor apresenta um corrente I que é composta por elétrons que possuem o tempo de colisão $\tau >>1$.

Efeito Meissner, descoberto em 1933 por W. Meissner e R. Ochsenfeld. Supercondutores que apresentam um completo efeito Meissner são do Tipo I. Esses supercondutores são, não apenas condutores perfeitos, mas também, diamagnéticos perfeitos. Essa propriedade é muito importante e serve para caracterizar o supercondutor, além de dar uma pista para as tentativas teóricas de explicar o fenômeno.

A demonstração clássica do efeito Meissner consiste em fazer um ímã permanente flutuar sobre a superfície de um supercondutor. As linhas do campo magnético são impedidas de penetrarem no supercondutor e tomam uma forma semelhante a que teriam se houvesse outro ímã idêntico dentro do material supercondutor (ímã "imagem"). Dessa forma, o ímã sofre uma repulsão que compensa seu peso e "levita" sobre o supercondutor.

Os supercondutores do Tipo 1 o efeito Meissner ocorre perfeitamente. A explicação para o fenômeno está na repulsão total dos campos magnéticos externos pelos supercondutores do Tipo 1, o que faz com que o campo magnético interno seja nulo, desde que o campo externo aplicado não seja muito intenso. A maioria dos materiais, como vidro, madeira e água, também repele campos magnéticos externos, o que faz com que o campo no interior deles seja diferente do campo externo aplicado. Esse efeito é chamado de diamagnetismo e tem sua origem no movimento orbital dos elétrons ao redor dos átomos, que cria pequenos "loopings" de correntes. Elas, por sua vez, criam campos magnéticos, segundo as leis da eletricidade e magnetismo e, com a aplicação de campo magnético

condutores. além do alinhamento do movimento orbital dos elétrons, correntes de blindagem são induzidas no material e cancelam parte do campo magnético no seu interior. Se considerarmos um condutor ideal. ou seja, que não apresenta resistência à corrente elétrica, o cancelamento do campo é total. caracterizando 0 chamado perfeito". "diamagnetismo Nos supercondutores do Tipo 1, o cancelamento do campo magnético interno também é total, porém esse comportamento é distinto do diamagnetismo perfeito. Como podemos ver na fig.6, os supercondutores do Tipo 1, no estado supercondutor, possuem campo



Figura 6 . Diferença entre um diamagneto perfeito, em (a), e um supercondutor do Tipo 1, em (b). Se um condutor, em (a), possui campo magnético en seu interior e é, então, resfriado até o estado de resistência zero, transformando-se em um diamagneto perfeito, o campo magnético no seu interior se mantém inalterado. De modo distinto, um supercondutor do Tipo 1, em (b), sempre exclui qualquer campo magnético presente no seu interior no momento em que passa do estado supercondutor.

magnético nulo no seu interior, mesmo no caso de o campo magnético externo ser diferente de zero antes da transição supercondutora, diferente do comportamento de um condutor ideal. Ao submetermos um material à presença de um campo magnético externo H(produzido, por exemplo, por correntes macroscópicas num solenóide), este campo penetra no mesmo. A magnetização \vec{M} é a resposta do material a aplicação do campo \vec{H} e se define como o momento magnético por unidade de volume do material. A indução magnética \vec{B} se relaciona com a magnetização e o campo magnético, através da expressão $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}$. Esta fórmula é válida em qualquer ponto do espaço, dentro e fora de um material (no último caso $\vec{M} = 0$).

Em 1933, W. Meissner e R. Ochsenfeld fizeram experiências com amostras de Sn e Pb em temperaturas abaixo da T_c, aplicando campo magnético. Constataram que os materiais excluíam as linhas de fluxo magnético do próprio interior, de forma que $\vec{B} = 0$. O comportamento observado recebeu o nome de efeito Meissner. Se resfriamos o material a temperatura abaixo da T_c e então submetemos o mesmo à ação de um campo magnético

externo $\vec{H} = \frac{c^2}{4\pi} \vec{B}$ (onde *c* é a velocidade da luz no vácuo), podemos considerar o mecanismo de aparecimento de uma densidade de corrente supercondutora (ou supercorrente) \vec{J}_s da resposta diamagnética \vec{M} , que resultam da aplicação deste campo magnético. Supondo que tal campo seja suficientemente fraco para não destruir o estado supercondutor, podemos distinguir os seguintes estágios:

a) Durante a aplicação do campo \vec{H} : o equipamento que fornece este campo (eletroímã) leva um certo tempo D*t* para estabelecer o valor final, constante, para o campo. Há, pois,

uma variação $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$ que provoca, enquanto existir, o aparecimento de um campo elétrico induzido \vec{E} , tal que **rot** $\vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$.

b) O campo elétrico transitório induzido \vec{E} provoca o surgimento de uma densidade de corrente supercondutora \vec{j}_{s} na sua direção. Esta corrente supercondutora é perene (não cessa mesmo depois que $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ e conseqüentemente \vec{E} se anulem). c) A densidade de corrente \dot{j}_{s} é a responsável pelo surgimento do campo magnético reativo \vec{H} , expresso pela equação **rot** $\vec{H}' = \vec{j}_{s}$.É este campo reativo que gera a resposta magnética do material supercondutor.

d) Esquematicamente pode-se descrever estas etapas que ocorrem durante o intervalo de tempo D*t*, em que o campo externo aplicado \vec{H} atinge seu valor final, através da fig7a. A resposta perene do supercondutor está esquematizada na Fig.7b.



Figura 7 - Esquema mostrando a aplicação de campo magnético sobre uma amostra supercondutora e a resposta do material. Em (a) a situação onde o campo magnético aplicado não atingiu o seu valor final e em (b) somente a resposta perene do supercondutor após o campo magnético externo ter alcaneado seu valor constante.

e) A resposta magnética \vec{H} do material supercondutor é contrária à ação do campo aplicado \vec{H} . Define-se a magnetização \vec{M} do material supercondutor, como: $\vec{H} = 4\pi \vec{M}$. No interior do supercondutor existem, pois, os



Figura 8 Esquema mostrando os campos \vec{B} , \vec{H} e o vetor magnetização $4\pi \vec{M}$ de uma amestra cilíndrica supercentudora, loaça e orientada na cireção do campo aplicado.

aplicado \vec{H} . Define-se a magnetização \vec{M} do interior do supercondutor existem, pois, os campos \vec{H} (aplicado) e $\vec{H}' = 4 \pi \vec{M}$ (reativo), tais que o vetor indução magnética \vec{B} se anule $\vec{B} = \vec{H} + 4 \pi \vec{M} = 0$ ou seja, $-\vec{H} = 4 \pi \vec{M}$ (ver fig.8).

O efeito Meissner mostra que um supercondutor não é idêntico a um condutor perfeito que obedece às leis do eletromagnetismo de Maxwell. Um

condutor perfeito só consegue reagir a uma *variação* de fluxo magnético no seu interior. Um supercondutor, por sua vez, reage a variação de fluxo magnético ou simplesmente à presença de um campo magnético estático, excluíndo-o de dentro do material se $T \leq T_C$. Assim, se aplicamos um campo magnético a um material supercondutor em seu estado normal (T>T_c) e o resfriamos sob a ação deste campo, veremos ocorrer uma exclusão abrupta do fluxo magnético ($\vec{B} \rightarrow 0$) do interior do material quando T = T_c. Para mantermos o estado supercondutor é importante que o campo magnético não ultrapasse o valor crítico H_C que destrói a supercondutividade. Logo após Onnes primeiro observar a supercondutividade, foi encontrado que a supercondutividade pode ser destruída pela aplicação de uma campo magnético. O campo magnético forte o suficiente, chamado de campo critico, é aplicado ao material supercondutor, ele torna-se normal e recupera sua normal resistividade em T<T_c.

Se delimitamos a região em que o material é supercondutor em função do campo magnético e da temperatura, o diagrama de fases de um supercondutor pode ser descrito por

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \right]$$
, a qual descreve uma parábola entre os eixos H e T , onde $H_c(T)$

é o campo crítico superior em função da temperatura e T_c é a temperatura crítica a campo zero. Isto implica que para uma temperatura abaixo de T_c , um campo magnético aplicado menor a $H_c(T)$ não consegue penetrar ao interior do supercondutor provocando um desvio das linhas de campo magnético.





Fig. 9 – Campo crítico versus a temperatura

modo o campo tem seu máximo valor em T = 0K, e desaparece em T = T_c . Esse resultado é esperado, porque em T = T_c a amostra está normal, e não à necessidade de campo para completar a transição. O campo critico é tipicamente da ordem de várias centenas de Gauss.

O campo critico não necessariamente precisa ser externo. Uma densidade de corrente fluindo no

supercondutor cria seu próprio campo magnético, e se a densidade de corrente é grande o suficiente para que seu próprio campo alcance um valor critico, então a supercondutividade é também destruída.

O campo \vec{B} em que os estados normal (N) e supercondutor (S) estão em equilíbrio é indicado pela igualdade de sua energia livre de Gibbs. Pegando o trabalho magnético, o seu

termo será dado por - \vec{M} .d \vec{B} , onde \vec{B} é o campo aplicado, e a energia livre de Gibbs por volume é então:

$$G = E - TS$$

aonde E e S são a energia interna e a entropia por volume. Assim temos:

$$dG = dE - TdS - SdT = TdS - \vec{M} \cdot d\vec{B} - TdS - SdT = -\vec{M} \cdot d\vec{B} - SdT$$

Deste modo G é a função termodinâmica que é minimizada no equilíbrio térmico em uma fixada temperatura e a um campo aplicado.

Considerando um supercondutor paralelo ao campo aplicado, a equação de dG pode ser integrada em temperatura constante para verificarmos o efeito de um campo aplicado na energia livre G_s do supercondutor.

$$G_{s}(\vec{B}, T) = G_{s}(0,T) - \int_{0}^{B} \vec{M}_{.d}\vec{B}$$

Para um cilindro longo nos temos que $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$, onde \vec{H} é o campo dentro do supercondutor. Introduzindo $\vec{M} = -\vec{H}$ a menos de uma constante multiplicativa, para o supercondutor no estado Meissner, nos obtemos:

$$G_{s}(\vec{B}, T) = G_{s}(0,T) + \int_{0}^{B} (\vec{B}/\mu_{0}) d\vec{B} = G_{s}(0,T) + (\vec{B}^{2}/2\mu_{0})$$

em que o termo final representa a soma da energia magnética associada com a exclusão do campo magnético. Se ignorarmos o fraco magnetismo do estado normal, então a energia livre de Gibbs G_n deste estado é independente do campo:

$$\mathbf{G}_{\mathrm{n}}\left(\vec{\boldsymbol{B}},\,\mathrm{T}\right)=\,\mathbf{G}_{\mathrm{n}}\left(0,\,\mathrm{T}\right)$$

Igualando a energia livre de Gibbs no campo crítico:

$$G_n(0, T) - G_s(0, T) = (\vec{B}_c^2/2 \mu_0)$$

assim o campo crítico é diretamente relacionado à diferença na energia livre entre o estado normal e o estado supercondutor em campo zero, por essa razão \vec{B}_c é freqüentemente dito como o campo crítico termodinâmico. O positivo valor de G_n – G_s explica porque o estado supercondutor é mais estável que o estado normal em um campo zero, essa quantidade é a **condensação energia** do estado supercondutor. Dois importantes resultados para supercondutores do Tipo 1 podem ser obtidos. Primeiro, usando S = $-\frac{\partial G}{\partial T}$, nos encontramos que a diferença na densidade da entropia entre dois estados em campo zero é :

$$\Delta S = S_{s} - S_{n} = (2\mu_{0})^{-1} (d\vec{B}_{c}^{2}/dT) = (\vec{B}_{c}/\mu_{0}) (d\vec{B}_{c}/dT)$$

segundo, usando C = T $\frac{\partial S}{\partial T}$, a diferença na capacidade térmica por volume no campo zero

é dada por:

$$\Delta C = C_{\rm s} - C_{\rm n} = (T/2\mu_0) (d^2 \vec{B}_{\rm c}^2/dT^2) = (T/\mu_0) [\vec{B}_{\rm c}(d^2 \vec{B}_{\rm c}/dT^2) + (d \vec{B}_{\rm c}/dT)^2]$$

Usando $\Delta S \in \Delta C$ em junção com a curva do campo crítico da forma mostrada na fig. 9, podemos fazer algumas deduções qualitativas: A diferença de entropia ΔS desaparece em T_c desde que \vec{B}_{c} , mas diferença

na capacidade térmica é finita desde (d \vec{B}_{c}/dT) > 0, a descontinuidade do calor específico em T_c é claramente visto na figura 10, que mostra medidas da capacidade as térmica do alumínio. А supercondutora transição à é campo nulo conseqüentemente um transição de fase de segunda



capacidade térmica em To e a exponencial desloca-se em Os em baixa temperatura.

ordem ; $\Delta S \in \Delta C$ desaparecem em T= 0 k em acordo com a terceira lei da termodinâmica; Para 0<T<T_c, d \vec{B}_c/dT é negativo assim que $\Delta S < 0$, portanto o estado supercondutor é mais ordenado que o estado normal; Porque ΔS é finito para 0<T<T_c existe um calor latente na transição supercondutora em um campo finito dado por T ΔS , estritamente a equação de ΔS dar a diferença de entropia em campo nulo, mas ΔS é independente do campo. S_n é não tem dependência do campo porque o magnetismo de estado normal é muito fraco e S_s é também independente do campo porque o efeito Meissner diz que o interior do supercondutor se mantém em campo nulo até \vec{B}_c .

As primeiras idéias que contribuíram para a descrição da supercondutividade foram as relacionadas ao modelo de dois fluidos proposto por F. London, em 1934. Algumas propriedades podem ser entendidas com o simples pressuposto de que alguns elétrons, no material, comportam-se de maneira normal, aproximadamente como elétrons livres normais), enquanto outros exibem comportamento "anômalo" (elétrons (os super elétrons). Desenvolvendo esta idéia, London foi capaz de descrever a eletrodinâmica dos supercondutores a partir das Leis de Maxwell e com uma solução complementa que dá conta do efeito Meissner. Assim, partiu do principio de que teria de modificar as equações usuais da eletrodinâmica a fim de descrever o efeito Meissner (é claro que as equações de Maxwell sempre permanecem válidas). Os elétrons normais continuam a obedecer à lei de Ohm $(\vec{i}(\vec{r}) = \sigma \vec{E}(\vec{r})$ onde σ é a condutividade elétrica) mas há, agora, os elétrons responsáveis pela supercondutividade (os super elétrons), para os quais esta lei deve ser modificada. Da densidade total n de elétrons, há uma fração n_s que se comporta de uma maneira "anormal" e representa os super elétrons. Eles não são espalhados nem por impurezas ou vibrações da rede, portanto, não contribuem com resistividade. Eles são acelerados livremente por um campo elétrico. Sua equação de movimento, então, é dada pela 2^a lei de Newton:

$$\mathbf{m}^* \left[\frac{\partial \vec{v}_s}{\partial t} \right] = e^* \vec{E}$$

Observe que $e^*\vec{E}$ é a força resultante sobre os super elétrons (é só força elétrica; não há forças resistivas) e \vec{v}_s é sua velocidade. Sabe-se, hoje, que estas super partículas são pares de Cooper (elétrons pareados), para os quais:

$$\begin{cases} e^* = 2e \\ m^* = 2m_e \end{cases}$$

Se há n_s super elétrons por unidade de volume se movendo com velocidade \vec{v}_s , há, então, uma densidade de corrente associada:

$$\vec{j}_s = n_s e * \vec{v}_s$$

Esta expressão pode ser entendida considerando-se um fio de comprimento l e seção reta A onde passa Ne* de carga total em um tempo t.



$$j = i/A = (Ne^{*}/t)/A = (Nle^{*})/Vt = n_s v_s e^{*}$$

Derivando com relação ao tempo, teremos:

$$\frac{dj_s}{dt} = n_s e^* \frac{d\vec{v}_s}{dt}$$

Comparando as equações chega –se à 1^ª equação de London:

$$\frac{d\vec{j}_s}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{E}$$

Esta equação descreve a propriedade de resistividade nula de um supercondutor; não há campo elétrico no metal a menos que haja corrente variável no tempo. Esta expressão foi obtida sem o uso de forças dissipativas. Tomando o rotacional nos dois lados da equação anterior

$$\frac{d\left(\vec{\nabla}x\vec{j}\right)}{dt} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \left(\vec{\nabla}x\vec{E}\right)$$

Mas pela Lei de Faraday-Lenz:

$$\vec{\nabla} x \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Então, substituindo com a Lei de Ampère: $\vec{\nabla} x \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_s$ tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\left(\frac{1}{\mu_0} \right) \left(\vec{\nabla} x \vec{\nabla} x \vec{B} \right) + \frac{n_s e^{*2}}{m^*} \vec{B} \right] = 0$$

Para obtenção do efeito Meissner, chega-se a uma condição complementar que é a 2^a equação de London:

$$\vec{\nabla} x \vec{\nabla} x \vec{B} + \frac{\mu_0 n_s e^{*2}}{m^*} \vec{B} = 0$$

Utilizando a seguinte identidade vetorial:

$$\vec{\nabla} x \vec{\nabla} x \vec{B} = -\nabla^2 \vec{B} + \vec{\nabla} \left(\vec{\nabla} \cdot \vec{B} \right)$$

Mas pela lei de Gauss $(\vec{\nabla}.\vec{B})=0$, não há mono-pólos magnéticos, então:

$$\nabla^2 \vec{B} - \frac{1}{\lambda^2_L} \vec{B} = 0$$

onde

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{n_s \mu_0 e^{*^2}}}$$

Considerando o caso unidimensional, a equações anteriores de reduzem a:

$$\frac{\partial^2 B}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} B$$

cuja solução é do tipo:

$$B = B_c e^{\frac{-x}{\lambda_L}}$$

A solução acima indica que o campo magnético é atenuado numa fina camada de

espessura λ_L na superfície do material, caindo a zero no interior do mesmo. A quantidade conhecida λι, como comprimento de penetração de London, mede a extensão da penetração do campo magnético no interior do supercondutor. Logo, a 2^a



Fig.11-Penetração do fluxo magnético no interior de um supercondutor.

equação de London prevê a ocorrência do Efeito Meissner, pois sua solução indica que o campo tende a zero no interior da amostra. A figura 11 ilustra este fenômeno.

A teoria que viria a explicar satisfatoriamente a supercondutividade a baixas temperaturas, presente nos supercondutores do Tipo 1, apareceu somente em 1957, graças

ao trabalho de John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer. Um ponto chave na teoria criada por eles é a formação de pares de elétrons, conhecidos como pares de Cooper, através de interações com oscilações da rede cristalina. Esta teoria é conhecida hoje como teoria BCS, nome formado



Figura 12 John Bardeen, Leon Cooper e John Schrieffer, criadores da teoria BCS, que descreve a supercondutividade a baixas temperaturas, e ganhadores do prêmio Nobel de Física de 1972

com as iniciais dos sobrenomes dos autores, que podem ser vistos na Fig. 12. Considerando um metal em que os elétrons de condução encontram-se dentro da esfera de Fermi, supondo dois elétrons na superfície de Fermi, os quais se repelem devido a interação de Coulomb. Mas a força de Coulomb é substancialmente reduzida em suas projeções devido a presença de outros elétrons na esfera de Fermi. Após as projeções serem levadas em conta, a interação entre dois elétrons desaparecem quase inteiramente, embora persiste um pequeno resíduo repulsivo.

Supondo ainda, por alguma razão, os dois elétrons se atraem, Cooper mostrou que dois elétrons podem então formar um estado ligado, desde que estejam muito preso à superfície de Fermi. Isto é muito importante, porque, em um estado ligado, elétrons são pareados para formar um sistema único, e seus movimentos são correlacionados. O pareamento pode ser quebrado somente se um quantidade de energia igual a energia de ligação é aplicada ao sistema.

A energia de ligação é maior quando os elétrons que formam o par tem momentos e spins opostos. Segue que se existe alguma atração entre eles, então todos os elétrons na vizinhança da superfície de Fermi se condensam em um sistema de pares de Cooper.

Dado que dois elétrons, 1 e 2, passem um pelo outro, devido que o elétron 1 possui carga negativa, ele atrai os íons positivos, ou seja, interação elétron-rede. Deste modo o elétron 2 não percebe o simples elétron 1, o qual é "protegido" pelos íons. A proteção pode reduzir extremamente a carga efetiva dos elétrons, de fato, os íons podem produzir um rede de cargas positivas. Se isso acontece, então o elétron 2 será atraído em direção ao 1. Isto permite um rede de interações atrativas, como requerido para a formação dos pares de Cooper.

Portando os dois elétrons estabelecem um interação atrativa pela troca de fônons, assim o elétron 1 emite fônons que são muito rapidamente absorvido pelo elétron 2. Logo de modo qualitativo temos que os elétrons, assim como todas as partículas com spin

fracionário, são chamados de férmions e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, o qual proíbe que duas partículas ocupem o mesmo nível de energia. No entanto, os pares de Cooper se comportam de maneira muito diferente do de elétrons isolados. Eles atuam como bósons,



Figura 13 Representação da atração entre elétrons na formação dos pares de Cooper. Assim como uma bola de boliche é atraída por outra que está rolando ao meio de um colchão de água, como pode ser visto na figura, um elétron é atraído pela deformação na rede cristalina provocada por outro elétron com spin e momento contrários

partículas de spin inteiro, podendo se condensar em um mesmo nível de energia. Os pares de Cooper podem ser comparados a duas bolas de boliche nas bordas de um colchão de

água, como mostrado na Fig 13. Conforme alguém empurra uma das bolas, o colchão se deforma e a deformação atrai a segunda bola.

Em suma, na teoria BCS, a atração entre pares de elétrons mediada por oscilações da rede cristalina é a responsável pela supercondutividade. Os pares de Cooper formam um condensado que flui sem resistência pelo material e atua expelindo campos magnéticos externos fracos, ocasionando o efeito Meissner.

TRABALHO

Para a confecção da pastilhas, primeira coisa que se deve fazer é determinar o material a ser utilizado, no nosso caso foi escolhido a cerâmica YBaCuO.



Figura 14 Estrutura perovskita da cerâmica supercondutora YBa₂Cu₃O₇, mostrando as camadas supercondutoras de Cu e O e o reservatório de carga.

Essa escolha foi feita com base na temperatura crítica desse material $T_c \sim 92$ K que é maior que a temperatura do nitrogênio líquido T ~77 K, o que facilita a realização do experimento. Para produzirmos a amostra de YBa₂Cu₃O₇ partimos das seguintes substâncias iniciais: Y₂O₃, BaCO₃ e CuO, o que nos dá uma proporção estequiométrica de 1:2:3, respectivamente.

Os materiais supercondutores possuem duas características marcantes: a resistência nula e o efeito Meissner. A primeira delas ocorre devido à ausência de dissipação de energia e a segunda pelo caráter Diamagnético do supercondutor; vale ressaltar que ambas são geradas pelas "supercorrentes". Para que essas características se manifestem, entretanto, é necessário que o material esteja submetido a certas condições especiais: a temperatura deve ser menor que a temperatura crítica do material T_c (propriedade intrínseca de cada material)

e o material deve estar sujeito a um campo magnético menor que o campo crítico H_c (que também depende de cada material).

O entendimento do mecanismo que possibilita a levitação da pastilha é simples: quando a pastilha supercondutora é submetida a um fluxo de campo magnético uma corrente é gerada no material no sentido de produzir um campo magnético contrário ao aplicado, para assim anular o campo interno ao material. Como a resistência no supercondutor é nula essa

corrente não é dissipada e permanece no material gerando o campo magnético, que ocasionará uma repulsão entre a pastilha supercondutora e o material magnético, pois a pastilha atuará como uma copia invertida do magneto.

Essa repulsão expele a pastilha até uma certa posição na qual a força gravitacional (peso) entra em equilíbrio com a força magnética, gerando a levitação, veja fig. 16



Fig. 15 – Repulsão de materiais magnéticos



Fig. 16 – Força peso em equilíbrio com a força magnética

Vale apena dizer que quando o material não está no seu estado supercondutor ($T > T_c$) a corrente gerada pelo fluxo variável de campo magnético é dissipada e material deixa de gerar um campo magnético contrário ao aplicado. As figuras abaixo exemplificam o que foi explicado aqui:



Fig. 17- Campos para T>T_c e T<T_c

Para fazer a demonstração da levitação são necessários os seguintes materiais: recipiente de isopor, suporte de alumínio (ou algum outro metal), nitrogênio líquido, a pastilha supercondutora e um magneto. A seguinte montagem deve ser feita



Fig.18 – Levitação do Magneto

Deve-se colocar o nitrogênio líquido no recipiente de isopor, já com o suporte, e esperar que este entre em equilíbrio térmico. Em seguida, coloque a pastilha de material supercondutor sobre o suporte e espere que ela entre em equilíbrio térmico (nesse ponto ela já deve estar no estado supercondutor, pois a temperatura é ~ 77 K < T_c ~ 92 K). Após isto, o magneto deve ser colocado sobre a pastilha supercondutora (perceba que quem levita na verdade é o magneto e não a pastilha, mas a explicação anterior é válida) e ele deve levitar e permanecer flutuando sobre a pastilha. Perceba que o fluxo variável de campo magnético é gerado apenas quando o magneto é colocado sobre a pastilha, e depois ele é constante.

Existem vários métodos para se preparar o supercondutor ítrio- bário – cobre – oxigênio. O mais simples e o qual optamos por utilizar é um que tornou –se conhecida como o método "agite e asse" (shake-and-bake). Esse envolve um processo de quatro passos:

- 1- Misturando os produtos químicos
- 2- Calcinação (queima inicial)
- 3- Queima(s) intermediária(s) (tratamento com oxigênio)
- 4- Tratamento final com oxigênio

Alguns dos detalhes do procedimento são muito flexíveis. O numero de queimas intermediárias e a duração das queimas são em grande medida dadas pelo usuário. Em geral, mais queimas intermediárias, e grande duração das queimas sobre a fluência de oxigênio, melhor o supercondutor. Mas os sinais definitivos da supercondutividade podem usualmente ser obtidos sem qualquer queima intermediária, mas por garantia nós usamos duas queimas intermediaria, a primeira sem fluxo de oxigênio e a ultima com

oxigênio em abundancia. De fato, se a mistura inicial dos produtos químicos estão suficientemente corretas, a queima intermediária não é toda necessária.

É recomendado que não mais do que metade de seus produtos químicos vão ao forno a mesmo tempo, de modo que todo seu produto químico não serão arruinados se acontecer um problema durante a queima, mas como os horário dos fornos nos laboratórios são restritos, tivemos que colocar todo o nosso material ao mesmo tempo, assim tomamos cuidado extra com a amostra. O maior problema comum encontrado é o superaquecimento devido a erros no pirômetro da fornalha. É fortemente recomendado que a calibração do indicador de temperatura seja verificado antes da primeira queima. Se existe alguma hesitação sobre a precisão de seu indicador de temperatura, um pirômetro cone barato pode ser obtido de uma loja de cerâmica com um calibração razoavelmente boa.

Misturando os produtos químicos

A mistura inicial é um pó cinzento formado pela mistura inteiramente do óxido de ítrio, carbonato de bário e óxido de cobre.



Fig. 19 – Mistura resultante de Y_2O_3 , BaCO₃ e CuO

Existem um numero praticável de métodos de mistura dos pós. O procedimento que utilizamos e que é o mais recomendado, para laboratórios equipados modestamente, é primeiramente usado um cadinho, não metálico para não haver contaminação com materiais magnéticos, para assim moer qualquer torrão ou grandes partículas no pó da mistura dos produtos químicos, então mexer a mistura vigorosamente pro vários minutos para que assim o pó se torne mais homogêneo, para conseguirmos um pó ainda

mais fino, colocamos depois a mistura em um pote plástico virgem com pequenas bolas metálicas dentro, depois levamos para uma máquina que gira o pote e que conseqüentemente a bolinhas misturam perfeitamente o pó.



Fig. 20 – Máquina utilizada na segunda etapa da mistura dos pós, a qual gira o tambor que assim gira o pote com a mistura.

Deve-se usar mascara para assim evitar inspirar o pó dos produtos químicos. Os produtos químicos dever ser misturados na proporção apropriada do modo que a relação atômica do ítrio, bário, cobre são 1:2:3, pois teremos a seguinte reação química:

 $0.5 Y_2O_3 + 2 BaCO_3 + 3 CuO = YBa_2Cu_3O_{6.5} + 2 CO_2.$

A correta relação dos pesos usados pra a nossa pastilha são:

* Óxido de ítrio, Y₂O₃ 11.29 grams

* Carbonato de Bário, BaCO₃ 39.47 grams

*Óxido de Cobre, CuO 23.86 grams

Uma nota sobre a temperatura: a temperatura da fornalha é usualmente medida no próprio indicador de temperatura da fornalha. Em muitos casos, o sensor de temperatura é localizado ligeiramente distante da amostra, portanto a temperatura indicada será as vezes um pouco maior que a do material. Caso o indicador de temperatura esteja corretamente próximo da amostra a temperatura não poderá exceder 980 Celsius.

Calcinação

Para o tratamento inicial de queima, após termos misturado e homogeneizado os pós, chamada de calcinação, a mistura é aquecida entre 925-950 Celsius por aproximadamente 24 horas, ou seja, programamos o forno para a calcinação do material de acordo com o gráfico.



Fig.21– Temperatura da amostra em função do tempo

Esse primeiro tratamento pode ser feito em um prato de alumina ou em um bom cadinho de porcelana, nós aqui utilizamos um pote de alumina. Essa

primeira queima forma a estrutura cristalina básica de $YBa_2Cu_3O_{6,5}$, e libera o dióxido de carbono provindo do carbonato de bário. (carbonato de bário e usado ao invés do oxido de bário porque o oxido de bário é de difícil obtenção de uma boa pureza. Além, a exposição o oxido de bário ao ar tende a se converter em carbonato de bário e hidróxido de bário), nós usamos para essa primeira queima o seguinte forno:



Fig. 21 - Forno programável usado na calcinação e o material após a calcinação

O resultado dessa primeira queima é um pó cinza muito escuro. A coloração deve ser uniformemente igual. Um coloração verde indica que os pós não foram totalmente misturas como deveriam ter sido, o qual devera ser remisturado e preparado para as próximas etapas. O material devera perceber a redução dramaticamente, aproximadamente 10% de sua massa, durante a inicial queima com a perda do dióxido de carbono e tornar-se mais denso que a mistura de pós inicial. Com a material já calcinado, resolvemos analisar a sua composição e para isso fizemos uma análise de pó por difração de raios X, no Laboratório de Difração de Raios-X do Departamento de Física Aplicada pelo aluno Fábio Machado Ardito, na qual obtivemos o difratograma da figura 22.



Fig. 22 - Difratograma de pó da amostra após a primeira calcinação

Nesta figura, as barras coloridas verticais indicam picos que se referem aos materiais da legenda obtidos num banco de dados. Pelo diagrama, foi concluído que há resíduos dos materiais básicos, sendo que o Y2O₃ foi quase totalmente consumido, enquanto que o BaCO₃ e o CuO ainda estão bastante presentes.

O material resultante desejado deveria possuir apenas uma fase de $YBa_2Cu_3O_{6.5}$, no entanto observamos que deve haver boa quantidade de $YBa_2Cu_3O_5$ e também de $YBa_2Cu_3O_7$, o que leva a crer que devemos ter uma concentração de oxigênio menor do que o desejado, mas isto é esperado e será resolvido na etapa em que a amostra será tratado com um fluxo de O_2 no forno (etapa 3). Para a reação deveríamos ter a liberação de 8,025g de CO_2 mas observamos apenas 2,91g, assim concluímos a o material não foi totalmente calcinado, pois tínhamos muito material no cadinho de alumina.



Como não ouve uma queima perfeita do material resolvemos refazer a calcinação, assim refizemos а moagem do material da figura 23 usado 0 método descrito acima, verdade todo na 0 processo de moer o

Fig. 23 – Parte do material que não teve uma perfeita calcinação

material foi utilizado o método descrito anteriormente e queimamos a amostra seguindo os mesmos passos, só que dessa vez usamos dois cadinhos a alumina para melhor queimar o material e assim não ocorrer o mesmo erro da figura 23, aonde teve parte verde na amostra.



Fig. 24- Forno da segunda calcinação e as pastilhas resultantes, observa-se que as pastilhas estão agora perfeitamente calcinadas.

A massa inicial total da mistura dos pós antes da calcinação era de 74.6201g, de acordo com a reação química descrita acima, para essa massa teríamos que perder aproximadamente 8,025g de CO_2 , após a primeira calcinação perdemos apenas 2,91g de CO_2 , assim ao fim dessa segunda calcinação perdemos 5,026g. Totalizando 7,936g de

 CO_2 liberados, sendo esse um valor bem próximo ao desejado e tendo a massa de 66,6841g do material supercondutor.

Para verificar se a amostra obtida no fim dessa segunda calcinação estava realmente boa para essa etapa, resolvi fazer novamente o raio X do material, utilizando novamente o laboratório do Fábio.



Fig.25- Máquina de raio X usada para avaliar a amostra

Assim, utilizando a máquina acima, obtive o seguinte difratograma do material:



Fig.26- Difratograma da segunda calcinação

Analisamos o difratograma acima, concluímos que a amostra até então era composta de 85% de $YBa_2Cu_3O_7$, 14% de $YBa_2Cu_3O_5$ e 1% de $BaCO_3$. Ou seja, para a etapa de calcinação, a nossa amostra já apresenta um elevado grau de proximidade da amostra final desejada, sendo esse fato inesperado para esse momento de produção.

Queima(s) Intermediária(s)

Como a segunda calcinação apresentou um ótimo resultado e como só tínhamos um horário possível para a utilização do forno(que possuía fluxo de oxigênio), optamos por não fazer essa etapa. Ficando assim sob o risco de não haver, no fim, uma boa oxidação da nossa amostra. Mas essa etapa é basicamente igual ao processo que se segue.

Tratamento Final com Oxigênio

A porosa substância preta é quebrada e moída de novo para um pó fino. Depois que obtivemos um pó bem fino, colocamos o material no cadinho de porcelana e adicionamos álcool etílico(esse sendo inerte com a amostra), formando uma pasta, para que o material se grude mais facilmente e assim possibilite a formação da pastilha. Assim colocamos todo o material no pote de aço inox de 52 mm de diâmetro e levamos para a maquina de pressão, para compactarmos fortemente o material. Como vemos na figura:



Fig. 27 – Material de aço inox e a prensa utilizada para formar a pastilha Tendo prensado a amostra, obtivemos uma pastilha de 52 mm de diâmetro por 0,8 mm de altura.



Fig. 28- Pastilha obtida na prensa.

Feito a pastilha, a próxima etapa será coloca – lá no forno para a ultimas queima, esse tratamento final, a queima da amostra será de 950 Celsius, por aproximadamente 18 horas. Uma maior temperatura é melhor, mas é checada a precisão do indicador de temperatura antes de chegar tão próximo de 1000 Celsius. Temperaturas muito acima de 1000 Celsius é provável que ocorra a decomposição da estrutura do cristal. Por outro lado, o tratamento final com oxigênio em 950 Celsius pode dar um supercondutor que trinca facilmente, mas será satisfatório. Subindo a temperatura em torno de 100 Celsius por hora, após a temperatura da fornalha alcançar 500 Celsius, inicia um pequeno fluxo de oxigênio no interior da fornalha. Esse tratamento sobre o fluxo de oxigênio é chamado de tratamento de oxigênio Após a mistura ter sido aquecida na fornalha pro 18 horas em 950 Celsius, reduz-se a temperatura vagarosamente. Não removemos o fluxo de oxigênio antes que a temperatura da fornalha esteja abaixo de 400 Celsius. Uma coisa muito importante é que se use materiais não magnéticos, pois quantidades muito pequenas de materiais magnéticos na mistura podem diminuir ou simplesmente destruir o potencial supercondutor.

É absolutamente necessário que o resfriamento seja muito vagaroso e sobre adequado fluxo de oxigênio. A razão de resfriamento deve não ser maior que 100 Celsius por hora, especialmente na região critica de 750 a 400 Celsius. Se a atmosfera na fornalha não está com rica em oxigênio quando a amostra está acima de 400 Celsius, o material pode perder oxigênio vital de sua estrutura cristalina. Após a temperatura da fornalha alcançar 500 Celsius, a razão de resfriamento pode ser aumentada. Assim para essa etapa final, utilizei o segui forno:



Fig.29 – Forno com fluxo de oxigênio utilizado na etapa final de queima

Ao fim da queima, conseguimos a pastilha final como segue na figura:



Fig.30 – Forma final da pastilha supercondutora.

Assim a ultima parte resume-se basicamente em testar a pastilha para verificar se ela realmente possui o caráter supercondutor. Portanto, testei e verifique que a pastilha realmente funcionou e apresentou satisfatoriamente uma boa levitação. Como podemos ver na seqüência de fotos:



Declaração do Orientador

Meu orientador, Prof. Dr. Juan Carlos Paredes Campoy, realizou os seguintes comentários: "A produção da pastilha supercondutora ocorreu de forma bem planeja e com as etapas feitas com muito cuidado.

Como produzimos uma pastilha nunca antes produzida, possivelmente no país, corremos um alto risco em relação a funcionalidade dela, pois trabalhando com uma enorme quantidade de material supercondutor, assim isso poderia implicar em uma grande falta de homogeneidade na pastilha final e prejudicar fortemente a levitação do magneto. Mas pela levitação que vimos, vejo que o meu aluno conseguiu uma ótima homogeneidade da amostra e assim conseguimos uma excelente levitação, sendo uma fato historio nesse instituto de física. Teremos com isso uma boa apresentação do experimento."

Referências

H. Kamerlingh Onnes, Leiden Comm 120 b, 122 b, 124 c (1911).

W. Meissner and R. Oschenfeld, Naturwissenchaften 21, 787 (1933).

F. London and H. London, Proc. Roy. Soc. A149, 71 (1935).

A. C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick, in *International Series in Solid State Physics - Introduction to Superconductivity*, **Second Edition**, edited by R. Smoluchowski and N. Kurti (Pergamon Press plc, Oxford, 1978), Vol. **6**, Chap. 3, p.33-39.

A. A. Abrikosov, Sov. Phys. - JEPT 5, 1174 (1957).

J. G. Bednorz and K. A. Müller, Z. Phys. B 64, 189 (1986).

R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Johnson Jr., and W. W. Rhodes, Phys. Rev. B **35**, 6716 (1987).

J. M. Tarascon, L. H. Greene, W. R. McKinnon, G. W. Hull, and T. H. Geballe, Science **235**, 1373 (1987).

Z. Zhao, L. Chen, Q. Yang, Y. Huang, G. Chen, R. Tang, G. Liu, C. Cui, L. Chen, L. Wang, S. Guo, S. Li, and J. Bi, in *Cooper oxide superconductors*, edited by C. P. Poole (Wiley, New York, 1987), Vol. 1, p.274.

C. W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P. H. Hor, Z. J. Huang, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, and Y. Y. Xue, Phys. Rev. Lett. **60**, 941 (1988).

H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 209 (1988).

C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, and B. Raveau, Z. Phys. B. Cond. Matt. **68**, 421 (1987).

R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, Z. Z. Sheng, A. El Ali, and A. M. Hermann, Phys. Rev. Lett. **60**, 1657 (1988).

Z. Z. Sheng and A. M. Hermann, Nature **332**, 55 (1988).

Myers, H. P.; Introductory Solid State Physics; 1990, ed. Taylor&Francis

Omar, M. A.; Elementary Solid State Physics; 1978, ed. Addison-Wesley

Kittel, Charles; Introduction to Solid State Physics; 1986

Hook, J. R. & Hall, H. E.; Solid State Physics; 1991

Blakemore, J. S.; Solid State Physics; 1985