

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Tales Costa de Freitas

**Filmes Finos Supercondutores de Nb e
Híbridos Nb/[Co/Pd]: Nanoestruturação e
Caracterização Estrutural, Magnética e
Transporte Elétrico**

VITÓRIA

2017

TALES COSTA DE FREITAS

**Filmes Finos Supercondutores de Nb e Híbridos Nb/[Co/Pd]:
Nanoestruturação e Caracterização Estrutural, Magnética e
Transporte Elétrico**

Apresentação de Tese ao Programa de Pós- Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Física, na área de concentração de Física da Matéria Condensada. Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano.

VITÓRIA

2017

A vida é muito curta para ser
pequena.

Benjamin Disraeli

Agradecimentos

- Agradeço ao meu pai José Jorge e minha mãe Claudia pelo apoio e por nunca duvidarem da minha capacidade.
- Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Edson Passamani Caetano, pelo exemplo de pesquisador e de pessoa. Pelo apoio nas correções deste trabalho e pela oportunidade que me deu desde a iniciação científica e agora no doutorado de trabalhar com ele. Obrigado, professor, pela ajuda e pelos conhecimentos concedidos nesses últimos anos.
- Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Jorge Luis Gonzalez Alfonso, pela ajuda nas interpretações e discussões dos sistemas supercondutores.
- Agradeço ao governo brasileiro por financiar esta pesquisa através das Bolsas de Estudos CAPES e CNPq.
- Aos Profs. Drs. Carlos Larica, Armando Y. Takeuchi, Valberto P. Nascimento, pelos ensinamentos e discussões realizadas nos seminários do grupo.
- Aos Profs. Drs. Thiago Eduardo Pedreira Bueno e Márcio Solino Pessoa, pelas tentativas na realização das medidas de ressonância Ferromagnética.
- Agradeço aos meus amigos do LEMAG: Alisson, Carlos Henrique, Carlos, Gustavo, Hamilton, Jaime, Jhone, Rafinha, Tiago, Victor, pelos conselhos, companheirismo, pelas muitas risadas e entretenimento. Foi um imenso prazer conhecê-los.
- Ao amigo Erick, pelas dúvidas tiradas na compilação do texto em TEX.
- Aos amigos mais antigos do LEMAG: André, Breno, Isabel, Paulo.
- Ao secretário da Pós-Graduação em Física, José Carlos, pela sua amizade, por ter sempre uma solução a cada problema e pelos seus serviços prestados.
- Aos velhos amigos da graduação: Fábio, Fernando Pansine, Fernadinho, Henrique, Thierry e Wendel.
- À minha namorada, Alessandra, pela grande pessoa que representa em minha vida.

Resumo

Esta tese trata do estudo das propriedades estruturais, magnéticas e de transporte elétrico de filmes finos de Nb crescidos em substratos de Si (100), por *Magnetron Sputtering*, em diferentes temperaturas de substratos T_S e espessura de Nb t_{Nb} , e de seus sistemas híbridos supercondutores/ferromagnéticos S/F do tipo Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1 nm)/[Co(0,3 nm)/Pd(1,1 nm)]₁₂ e Si(100)/Nb(100 nm)/Pd(t_{Pd} nm)/[Co(0,3 nm)/Pd(3 nm)]₁₂, onde t_{Nb} é de 15, 20, 50 e 100 nm, e a espessura do Pd t_{Pd} é de 1, 3, 5 e 10 nm. No caso dos filmes puros de Nb, os principais resultados mostram: (i) a dependência da densidade de corrente crítica $J_C(T)$ com a temperatura do substrato T_S , onde foi demonstrado o ótimo valor de T_S (responsável pelo valor J_C mais alto). Os valores de $J_C(T)$ foram estimados a partir de medidas de magnetização (laços de histereses), assumindo um modelo granular dos filmes observado experimentalmente por medidas de microscopia de força atômica; (ii) a influência da variação da espessura t_{Nb} nas características granulares do sistema de Nb; propriedade (granular) que determina uma redução acentuada da temperatura crítica supercondutora T_C devido ao efeito do tamanho finito do grão; (iii) o comportamento semicondutor e magnetorresistência negativa dos filmes de Nb durante a transição supercondutora; propriedades determinadas por medidas de resistência elétrica nos filmes granulares de Nb mais finos (20 e 50 nm); (iv) a dependência de $\mu_0 H_{C2}(T)$ para os filmes de Nb de 100 nm, que apresentam comportamento 3D (exceto o valor de T_C), conforme sugerem modelos empíricos aplicados na análise dos dados experimentais deste trabalho. No caso do sistema híbrido S/F, os resultados principais demonstram (i) que o sistema S/F tem um comportamento de estágio intermediário entre a transição 2D-3D; (II) a influência do efeito de proximidade do material ferromagnético nas propriedades supercondutoras do Nb, causando a diminuição e “oscilação” nos valores da temperatura crítica T_C . Modelos empíricos, reportados na literatura, possibilitaram estabelecer parâmetros de controle da ação dos agentes externos sobre a dinâmica da orientação magnética das multicamadas magnéticas e da nucleação da supercondutividade nos filmes de Nb, estabelecendo, por exemplo, intensidades e regiões (faixa de temperatura e campo) de aplicabilidade tecnológica das heteroestruturas Si/Nb/Pd/[Co/Pd] aqui estudadas. Os filmes, objetos deste estudo, foram preparados mais do que uma vez e seus resultados são razoavelmente reproduzíveis, indicando que as propriedades discutidas aqui são do sistema e não de

amostras particulares.

Palavras-Chave: Supercondutividade, Sistemas Híbridos, Efeito de Proximidade.

Abstract

This thesis deals with the studies of structural, magnetic and electric transport properties of Nb thin films grown directly on Si (100) substrates, by Magnetron Sputtering, and under different substrate temperatures T_S and Nb thicknesses t_{Nb} and also in their hybrid S/F superconductor/ferromagnetic systems such as Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1.1 nm)/[Co(0.3 nm)Pd(1.1 nm)]₁₂ and Si(100)/Nb(100 nm)/Pd(t_{Pd} nm)/[Co(0.3 nm)Pd(3 nm)]₁₂, where the t_{Nb} value is of 15, 20, 50 and 100 nm, and Pd thickness t_{Pd} is of 1, 3, 5 e 10 nm. In the case of the Nb thin films, the main results show: (i) the dependence of the critical density current $J_C(T)$ with the substrate temperature T_S , where it was demonstrated the optimum value for the T_S (responsible for the highest J_C value). The $J_C(T)$ values were estimated by mean of magnetic hysteresis loops, assuming the granular character of the Nb films experimentally observed by atomic force microscopy; (ii) the influence of the Nb thickness t_{Nb} on the granular features of Nb films; a characteristic that determines the significant reduction of the superconducting critical temperature T_C , due to the finite grain size effect; (iii) the semiconducting and negative magnetoresistance behaviors of Nb films around the superconducting transition; properties that were determined, in a small temperature range, by measuring the electrical resistance of granular Nb thinner films (20 e 50 nm); (iv) the dependence of $\mu_0 H_{C2}(T)$ for the 100 nm thick Nb films that present 3D-like behavior (except for their lower T_C values), according to empirical models applied to analyze the experimental data of this work. In the case of the hybrid S/F system, the main results demonstrate (I) that the S/F system behaves within an intermediate stage between 2D-3D transition; (II) the influence of proximity effect of the ferromagnetic F material on the Nb superconducting properties, which causes a reduction and “oscillation” of the critical temperature T_C . Empirical models, reported in the literature, help to establish parameter of control of the action of external agents on the dynamic orientation of the Co/Pd multilayers and the nucleation of Nb superconductor films, establishing, for example, intensities and regions (temperature and magnetic field ranges) for technological applications of the Si/Nb/Pd/[Co/Pd] heterostructures here studied. The films, here studied, were prepared more than one time and their results are reasonable reproducible, indicating that the discussed properties are related to the system and do not to specific samples.

Keywords: Superconductivity, Hybrid Systems, Proximity Effect.

Conteúdo

Agradecimentos	6
I Introdução	21
II Supercondutividade	28
2.0.1 Teoria de Ginzburg-Landau	32
2.0.2 Comprimentos Característicos	33
2.0.3 Supercondutores dos tipos I e II (S-I e S-II)	36
2.0.4 Estado Misto	37
2.0.5 Teoria BCS da Supercondutividade	38
2.0.6 Modelos de Estado Crítico	40
2.0.7 Modelo de Bean	41
2.0.8 Filmes Finos Supercondutores	44
2.0.9 Temperatura crítica	45
2.0.10 Campo crítico superior	47
2.0.11 Supercondutores Granulares	49
2.0.12 Sistemas Supercondutores/Ferromagnéticos (S/F)	51
III	56
3.1 Técnicas de Preparação e Caracterização	56
3.1.1 Técnica de Deposição por <i>Magnetron Sputtering</i>	56
3.1.2 Equipamento <i>Magnetron Sputtering</i> instalado no LEMAG	60
3.2 Detalhes da preparação e deposição das amostras por <i>Magnetron Sputtering</i>	64
3.2.1 Limpeza dos substratos	64
3.2.2 Preparação para deposição	65
3.2.3 Alvos e cálculo das taxas de deposição	65
3.2.4 Preparação das Amostras	67

3.3	Caracterização Estrutural	68
3.3.1	Difração de Raios-X	68
3.3.2	Microscopia de Força Atômica	70
3.4	Caracterização Magnética	73
3.4.1	Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	73
3.4.2	Microscopia de Força Magnética (MFM))	75
3.5	Análise de Resistividade em Sólidos	77
3.5.1	Método das Quatro Pontas	78
IV Filmes Finos de Nb		81
4.1	Série-A:Nb- T_S	83
4.1.1	Caracterização Estrutural	83
4.1.2	Caracterização Magnética	88
4.2	Série:B-Nb- t_{Nb}	99
4.2.1	Caracterização Estrutural	99
4.2.2	Caracterização Magnética	102
4.2.3	Medidas de Transporte Elétrico	105
V Sistemas Supercondutores/Ferromagnéticos (S/F)		112
5.1	Série-A:híbrido - t_{Nb}	113
5.1.1	Caracterização Estrutural	113
5.1.2	Caracterização Magnética	115
5.1.3	Medidas de Transporte Elétrico	121
5.2	Série-B:híbrido- t_{Pd}	127
5.2.1	Caracterização Estrutural	127
5.2.2	Caracterização Magnética	129
5.2.3	Medidas de Transporte Elétrico	136
VI Conclusão		137
A		143
1.1	Anisotropia Magnética	143
1.2	Anisotropia Cristalina	143
1.3	Anisotropia de Forma	147
1.4	Anisotropia de Superfície	150

1.5	Anisotropia causada por tensão mecânica ou magnetoelástica	152
B		155
2.1	Curvas M(H) para a multicamada de Co/Pd com diferentes espessuras da camada de Co	155
2.2	Curvas M(H) para amostras com diferente número de repetições das mul- ticamadas de Co/Pd	157
Bibliografia		161

Lista de Figuras

2.1	Curva de resistividade versus temperatura obtida por H. K. Onnes para uma amostra de Hg pura, em 1911 [57].	28
2.2	Um supercondutor em uma região com campo magnético (a) para $T > T_C$ e (b) $T < T_C$	29
2.3	Distribuição dos vórtices em supercondutores macroscópicos do tipo II mostrando o ordenamento previsto por Abrikosov [62].	30
2.4	Comportamento da função da energia livre de Ginzburg-Landau ao variar ψ para a) $T > T_C$ ($\alpha > 0$) e b) $T < T_C$ ($\alpha < 0$). Os pontos indicam as posições de equilíbrio [75].	33
2.5	Representação esquemática do comportamento de ψ e de \mathbf{B} com a posição em uma interface normal-supercondutor: (a) supercondutores do tipo I e (b) supercondutores do tipo II [75].	35
2.6	Representação esquemática da variação da resposta magnética \mathbf{M} com o campo magnético aplicado $\mathbf{B}_{\text{ext}} = \mu_0 \mathbf{H}_{\text{ext}}$ para supercondutores (a) tipo I e (b) tipo II.	36
2.7	Representação esquemática para supercondutores (a) tipo I e (b) tipo II. As linhas esboçam o comportamento dos campos críticos em função da temperatura.	36
2.8	Representação da estrutura de um vórtice [61].	37
2.9	Esquema para medição do <i>gap</i> supercondutor em experimentos de tunelamento envolvendo junções S-I-N (Supercondutor-Isolante-Metal). b) Níveis de energia dos elétrons nos materiais da junção em $T = 0$ K. c) Curva $I \times V$ da junção em três regimes de temperatura. d) Condutância de tunelamento (dI/dV) normalizada em função da tensão aplicada V . Os picos da curva $dI/dV \times V$ indicam o <i>gap</i> supercondutor $\Delta(T)$ [79].	39

- 2.10 Representação esquemática da penetração do campo magnético e das correntes de blindagem segundo o modelo de Bean [87]. (a) Penetração do campo magnético (gráfico de cima) que é mantido constante e as correntes de blindagem (gráfico de baixo). (b) Situação parecida com a anterior, porém o campo é aumentado até atingir o centro da amostra, situação 2. (c) Apresenta o efeito da diminuição do campo magnético após atingir um campo $B_m > B^*$ 42
- 2.11 (a) Laço de histerese magnético [curva M(H)] para um supercondutor tipo-II com fluxo aprisionado. A linha tracejada representa a magnetização sem fluxo aprisionado. (b) Representação do campo magnético penetrado na amostra segundo modelo de Bean para os pontos (1) e (2) da curva M(H) mostrada em (a) [87]. 43
- 2.12 Dependência da temperatura crítica dos filmes de Nb com o tamanho de grão (D) [23]. 45
- 2.13 Dependência da temperatura crítica (círculos) e da resistividade em 10 K (quadrados) em função da espessura de filmes de Nb [97]. 47
- 2.14 a) Campo crítico superior em função da temperatura para a amostra de NSTO, para campo magnético aplicado perpendicular ao plano da amostra (quadrados, os dados foram multiplicados por 10 para melhor visualização) e paralelo ao plano (círculos). As linhas pontilhadas são os ajustes com a teoria de Ginzburg-Landau linearizada. b) Dependência angular do campo crítico superior (θ é o ângulo entre o campo aplicado e o plano do filme), a linha pontilhada é o ajuste com a equação de dependência angular [102]. 48
- 2.15 (a) Diagrama de T_C versus a espessura da camada de CuNi (d_{CuNi}). No inset é plotado a resistividade no regime de baixas temperaturas para a monocamada de CuNi em função de d_{CuNi} . (b) Diagrama de T_C versus a espessura da camada supercondutora (d_{Nb}). No inset é plotado o comprimento de coerência supercondutor em função de d_{Nb} [120]. 52
- 2.16 Comportamento da temperatura de transição supercondutora em função da espessura da camada de gadolínio para várias tricamadas de Nb/Gd/Nb preparadas por MBE (MBE do inglês, Molecular Beam Epitaxy). É claro desta figura que a temperatura de transição vai tornando-se “insensível” à variação de d_{Gd} à medida que se aumenta a espessura da camada de Nb [118]. 53

2.17	Dependência oscilatória de T_C em função da espessura da camada de Gd obtida por Jiang e colaboradores [121, 122].	54
2.18	Dependência de T_C vs. espessura da camada de Fe obtida por Müghe e colaboradores [123].	55
3.1	Esquema de uma fonte <i>Magnetron Sputtering</i> , onde se destacam o alvo do material do qual se deseja formar o filme, o sistema de refrigeração do alvo, o substrato, átomos iniciando a deposição, e os imãs permanentes que colimam o feixe de íons responsáveis pelo <i>Sputtering</i> do alvo [124].	58
3.2	Equipamento <i>Magnetron Sputtering</i> , da empresa AJA International modelo ATC ORION-8 instalado no LEMAG.	60
3.3	Geometrias disponíveis no Difratorômetro RIGAKU, Bragg Brentano e Parallel Beam instalado no LEMAG/UFES.	68
3.4	Difratorômetro RIGAKU; sistema usado para medidas de Raios-X em filmes.	69
3.5	Esquemática do processo de difração de raios-X com incidência rasante.	70
3.6	Representação esquemática do princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica [137].	70
3.7	Representação esquemática da interação entre a ponteira do microscópio de força atômica com os átomos da superfície da amostra [139].	71
3.8	Gráfico da força de interação entre dois átomos em função da distância e sua correlação com os modos de operação do AFM [137].	72
3.9	Medida de MFA para amostra de Nb (100 nm).	72
3.10	Fotos e diagramas esquemáticos do sistema PPMS-evercool-II instalado no LEMAG, contendo a opção VSM. Lado direito superior, esquema detalhado do motor do VSM, onde se acopla uma vareta que, por sua vez, tem na outra extremidade a amostra inserida no conjunto de bobinas de detecção (direito inferior).	74
3.11	(a) Configuração do stray-field num meio com magnetização longitudinal (no plano da amostra) e geometria de transição. (b) e (c) Comportamento típico de H_x e H_z imediatamente acima da superfície [143].	76

3.12	Esquema ilustrativo do funcionamento do MFM. 1 e 2 – o cantilever varre a superfície da amostra nos dois sentidos em modo tapping para obter informação topográfica; 3 – o cantilever é elevado a uma determinada distância da superfície; 4 e 5 – o cantilever efetua o escaneamento sem contato com a superfície sofrendo a influência do campo magnético da amostra [146].	77
3.13	Esquema do método das quatro pontas.	78
3.14	Puck para medidas de quatro pontas. Os contatos elétricos são indicados pelas setas brancas e diferenciados pelos potenciais (V_1, V_2, V_3, V_4). O filme é indicado pela seta vermelha e a distância entre as pontas é indicada pela seta azul ($s = 2,3$ mm). As pontas mais externas, V_1 e V_4 , conduzem a corrente elétrica de excitação. A resposta da amostra é medida através da diferença de potencial entre as pontas V_2 e V_3	80
4.1	Padrões de GIXRD de filmes de Nb depositados em diferentes T_S . Os pontos coloridos correspondem aos dados experimentais de cada amostra, enquanto que as linhas são produtos dos ajustes dos padrões.	84
4.2	O comportamento do parâmetro de rede a e do tamanho de grão τ , obtidos das medidas de difração de raios-X, em função da temperatura do substrato T_S para os filmes de Nb com 100 nm de espessura.	86
4.3	Imagens de MFA 2D para filmes de Nb depositados em diferentes T_S . (a) 293 K, (b) 323 K, (c) 373 K, (d) 393 K. Do lado direito de cada imagem é plotado o perfil z da superfície dos filmes.	87
4.4	Curvas M (T) para as amostras da Série-A:Nb- T_S produzidas com temperatura de substrato T_S de a) 293 K, b) 323 K, c) 373 K e d) 393 K. Foi aplicado um campo magnético de prova de 3×10^{-3} T, perpendicular ao plano dos filmes.	89
4.5	(a) Comportamento da temperatura crítica supercondutora T_C como uma função da temperatura do substrato T_S para os filmes Nb crescidos sobre Si com espessura de 100 nm. (b) Curva M (T) obtida para o filme de Nb preparado em $T_S = 323$ K (a definição no valor da temperatura crítica T_C é indicada pela linha vertical tracejada ou pela seta).	91

- 4.6 Curvas $M(H)$ medidas em diferentes temperaturas para os filmes de Nb preparados em a) $T_S = 293$ K, b) $T_S = 323$ K, c) $T_S = 373$ K e d) $T_S = 393$ K (a linha vertical tracejada corresponde ao campo (0,1 T) usado para calcular J_C de acordo com o modelo de Bean). O inset da figura mostra toda a faixa de campo na qual foram realizada as medidas $M(H)$ 92
- 4.7 Ampliação das curvas $M(H)$ no intervalo de campo de $\pm 0,02$ T, medidas em diferentes temperaturas para os filmes de Nb preparados em a) $T_S = 293$ K, b) $T_S = 323$ K, c) $T_S = 373$ K e d) $T_S = 393$ K 94
- 4.8 Critério de obtenção de $\mu_0 H_{C2}$ a partir da intersecção do laço inferior com o laço superior da curva $M(H)$ (linha tracejada em azul) para o filme de Nb (100nm) depositado na temperatura de 293 K. 95
- 4.9 Curvas $\mu_0 H_{C2}(T)$ para campo perpendicular dos filmes os filmes de Nb(100nm) da Série-A:Nb- T_S depositados com temperatura de substrato de a) 293 K, b) 323 K e c) 373 K. 95
- 4.10 a) Ampliação da curva $M(H)$ indicando o comportamento linear de $\mu_0 H_{C1}$ (linha tracejada em preto). As curvas $\mu_0 H_{C1}(T)$ da Série-A:Nb-TS depositadas com temperatura de substrato de b) 293 K, c) 323 K e d) 373 K. 97
- 4.11 Densidade de corrente crítica J_C versus a temperatura para filmes de Nb. O inset da figura mostra os dados que foram fitados com $J(T) = J(0)(1 - t)^n$ sendo n o parâmetro de ajuste e $t = T/T_C$ a temperatura reduzida. 98
- 4.12 Difrátogramas convencionais de raios-X extraídos à temperatura ambiente para os filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} [Si/Nb(t_{Nb} nm), onde $t_{Nb} = 20, 50$ e 100]. Dois filmes distintos de Nb de 50 nm são apresentados. 101
- 4.13 Imagens de MFA 2D para filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} (filmes de Nb com diferentes espessuras t_{Nb}). (a) $t_{Nb} = 20$ nm, (b) $t_{Nb} = 50$ nm, (c) $t_{Nb} = 100$ nm. Do lado direito de cada imagem, é plotado o perfil z da superfície dos filmes (3D). 102
- 4.14 Curvas $M(T)$ dos filmes de Nb da Série:B-Nb- t_{Nb} [Si/Nb (t_{Nb}) com $t_{Nb} = 20, 50$ e 100] preparados em $T_S = 373$ K. Campo de prova aplicado perpendicular ao plano do filme e com um valor de 3 mT. 104
- 4.15 Curvas $M(H)$ tomadas em 2 K com campo magnético perpendicular aos planos dos filmes de Nb para a Série:B-Nb- t_{Nb} , ou seja, filmes do tipo Si/Nb (t_{Nb} nm) com t_{Nb} a) 20 nm, b) 50 nm e c) 100 nm 105

- 4.16 Densidade de corrente crítica JC versus a campo magnético para filmes de Nb da Série: B-Nb- t_{Nb} 106
- 4.17 Gráfico R/R_N filmes de Nb com espessuras distintas: a) 20, b) 50 e c) 100 nm. As medidas foram realizadas com campo nulo. 108
- 4.18 Medidas $R(H)$, com campo aplicado perpendicular ao plano do filme, tomadas em várias temperaturas em torno dos T_C dos filmes de Nb de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm. 109
- 4.19 Representação esquemática do Modelo A para grãos de Nb fortemente acoplados com uma fina camada de Nb_2O_5 , e do Modelo B para grãos de Nb acoplados entre si, com alto grau de desordem para os átomos superficiais. 110
- 5.1 Difractogramas de raios-X para o sistema Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1 nm)/[Co(0,3nm)/Pd(1,1 nm)] realizados à temperatura ambiente com (a) $t_{Nb} = 15$ nm, (b) $t_{Nb} = 20$ nm, (c) $t_{Nb} = 50$ nm e (d) $t_{Nb} = 100$ nm. 114
- 5.2 Imagens de MFA, tomadas a 300 K, para sistema Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1 nm)/[Co(0,3nm)/Pd(1,1nm)]₁₂ realizados à temperatura ambiente com (a) $t_{Nb} = 15$ nm, (b) $t_{Nb} = 20$ nm, (c) $t_{Nb} = 50$ nm e (d) $t_{Nb} = 100$ nm. As imagens à esquerda mostram a morfologia superficial, 2D, enquanto que as imagens à direita apresentam a morfologia 3D. 115
- 5.3 Curvas M(T), obtidas com um campo de prova (aplicado perpendicular ao plano do filme) de 3 mT, para os filmes de Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1nm)/[Co(0,3nm)Pd(1,1nm)] com $t_{Nb} = 15$ nm, $t_{Nb} = 20$ nm, $t_{Nb} = 50$ nm e $t_{Nb} = 100$ nm . O inset é uma ampliação da curva M(T) para $t_{Nb}=15$ nm. 117
- 5.4 Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em temperatura de 7 K para a amostra de Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1nm)/[Co(0,3nm)Pd(1,1nm)] com a) $t_{Nb} = 15$ nm, b) $t_{Nb} = 20$ nm, c) $t_{Nb} = 50$ nm e d) $t_{Nb} = 100$ nm. . 118
- 5.5 Imagens de MFM para a amostra de Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1nm)/[Co(0,3nm)Pd(1,1nm)] com a) $t_{Nb} = 15$ nm, b) $t_{Nb} = 20$ nm, c) $t_{Nb} = 50$ nm e d) $t_{Nb} = 100$ nm. À esquerda, a imagem magnética com a ponta mais próxima da amostra e, à direita, a imagem magnética da mesma área de varredura, porém, com a ponta afastada do plano da amostra. 120

- 5.6 Curvas de magnetização em função do campo magnético realizadas em temperatura de 2 K para a amostra de $Si(100)/Nb(t_{Nb}nm)/Pd(1, 1nm)/[Co(0, 3nm)Pd(1, 1nm)]_{12}$ com a) $t_{Nb} = 15$ nm, b) $t_{Nb} = 20$ nm, c) $t_{Nb} = 50$ nm e d) $t_{Nb} = 100$ nm. O inset das figuras corresponde à medida completa realizada em ± 1 T. . . 122
- 5.7 Gráfico R/R_N com campo perpendicular, para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} com *buffer* de Nb de (a) 15 nm, (b) 20 nm, (c) 50 nm e d) 100 nm. 123
- 5.8 Comparação entre as curvas de R/R_N em campo nulo para os filmes de Nb puro da Série:B-Nb- t_{Nb} com os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} . A espessura do Nb em ambas as séries é de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm. 125
- 5.9 Curvas $R(H)$ obtidas em várias temperaturas próximas ao T_C dos filmes de $Si(100)/Nb(t_{Nb}nm)/Pd(1, 1nm)/[Co(0, 3nm)Pd(1, 1nm)]_{12}$ com a) $t_{Nb} = 15$ nm, b) $t_{Nb} = 20$ nm, c) $t_{Nb} = 50$ nm e d) $t_{Nb} = 100$ nm. As figuras inseridas são ampliações das curvas em baixos campos magnéticos. . . . 127
- 5.10 Difractogramas de raios-X tomados a 300 K para os filmes de $Si(100)/Nb(100nm)/Pd(t_{Pd}nm)$ com (a) $t_{Pd} = 1$ nm, (b) $t_{Pd} = 3$ nm, (c) $t_{Pd} = 5$ nm e (d) $t_{Pd} = 10$ nm. . 128
- 5.11 Curvas $M(T)$ para o sistema $Si(100)/Nb(100\text{ nm})/Pd(t_{Pd}\text{ nm})/[Co(0.3nm)/Pd(3nm)]_{12}$ com (a) $t_{Pd} = 1$ nm, (b) $t_{Pd} = 3$ nm, (c) $t_{Pd} = 5$ nm. O inset das figuras indica as medidas $M(H)$ realizadas em 7 K (temperatura acima do T_C). . 130
- 5.12 Curvas $M(T)$ obtidas para um campo de prova de 1 mT para os filmes $Si(100)/Nb(100nm)/Pd(t_{Pd}nm)/[Co(0.3nm)/Pd(3nm)]_{12}$, onde os valores de t_{Pd} estão indicados na figura. 132
- 5.13 Curvas $M(H)$ tomadas para $T \leq T_C$ dos filmes de $Si(100)/Nb(100\text{ nm})/Pd(t_{Pd}\text{ nm})/[Co(0, 3nm)Pd(1, 1nm)]_{12}$ com a) $t_{Pd} = 1$ nm, b) $t_{Pd} = 3$ nm e c) $t_{Pd} = 5$ nm. As figuras inseridas correspondem aos laços completos tomados entre $\pm 2T$ 134
- 5.14 Curvas $\mu_0 H_{C2}(T)$ para campo perpendicular dos filmes de $Si(100)/Nb(100\text{ nm})/Pd(t_{Pd}\text{ nm})/[Co(0, 3nm)Pd(1, 1nm)]_{12}$ com a) $t_{Pd} = 1$ nm, b) $t_{Pd} = 3$ nm e c) $t_{Pd} = 5$ nm. As linhas vermelhas correspondem aos ajustes dos dados experimentais, obtidos das curvas $M(H)$ da Figura 5.13, com a expressão empírica $\mu_0 H_{C2}(T) = \mu_0 H_{C2}(0)(1 - T/T_C)^\alpha$ 135
- 5.15 Curvas de R/R_N em função da temperatura para os filmes de $Si(100)/Nb(100\text{ nm})/Pd(t_{Pd}\text{ nm})/[Co(0, 3nm)Pd(1, 1nm)]_{12}$ 136

- 1.1 Representação da curva de magnetização em função do campo magnético para o Co HCP e FCC (a). Estruturas cristalinas do Co HCP(b) e FCC (c), indicando as direções do eixo fácil e difícil, onde a e c são os parâmetros de rede [185]. 145
- 1.2 Esquerda: Superfícies de energia para simetria cúbica com $K_1 > 0$ apresentando os eixos de fácil e difícil magnetização, por exemplo, para o Fe-CCC. Direita: Superfícies de energia para simetria cúbica com $K_1 < 0$ apresentando os eixos de fácil e difícil magnetização, por exemplo, para o Ni-CFC [185]. 146
- 1.3 Esquematização de dipolos magnéticos não-compensados em um material ferromagnético monodomínio. (a) Dentro do material os polos magnéticos se cancelam. (b) Na superfície não há cancelamento e “surtem as cargas magnéticas” (representação para explicar a presença do campo de desmagnetização). 148
- 1.4 Representação de um ferromagneto elipsoidal com magnetização apontando em uma direção qualquer que forma um ângulo θ com o eixo maior c do material[185]. 149
- 1.5 Sistema de eixos cartesianos e ângulos das coordenadas esféricas. 150
- 1.6 Anisotropia magnética de um filme fino de Co em uma multicamada de Co/Pd como função da espessura d_{Co} da camada de Co [50]. 152
- 1.7 Dependência da contribuição de anisotropia volumétrica e de interface com a orientação de crescimento do Co/Pd [190]. 154
- 2.1 Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0, 5nm)/Pd(3nm)]₁₂/Pd(2nm) 156
- 2.2 Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de Si(100)/Pd(5nm)/[Co(1nm)/Pd(3nm)]₁₂/Pd(2nm) 156
- 2.3 Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de Si(100)/Pd(5nm)/[Co(2nm)/Pd(3nm)]₁₂/Pd(2nm) 157
- 2.4 Comparação das curvas $M(H)$ com campo no plano e fora do plano da multicamada de Si(100)/Pd(5nm)/[Co(1nm)/Pd(3nm)]₁₂/Pd(2nm) 157
- 2.5 Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular a superfície da multicamada de Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0, 5nm)/Pd(3nm)]₆/Pd(2nm) 158

-
- 2.6 Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de $Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0,5nm)/Pd(3nm)]_8/Pd(2nm)$ 158
- 2.7 Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de $Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0,5nm)/Pd(3nm)]_{10}/Pd(2nm)$ 159
- 2.8 Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de $Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0,5nm)/Pd(3nm)]_{12}/Pd(2nm)$ 159
- 2.9 Comparação das curvas $M(H)$ com campo no plano e fora do plano da multicamada de $Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0,5nm)/Pd(3nm)]_8/Pd(2nm)$. . . 160
- 2.10 Comparação das curvas $M(H)$ com campo no plano e fora do plano da multicamada de $Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0,5nm)/Pd(3nm)]_{10}/Pd(2nm)$. . . 160

Lista de Tabelas

II.1	Valores de densidades de correntes críticas J_C em função do campo magnético B para alguns modelos de estado crítico, que descrevem o fenômeno da supercondutividade, reportados na literatura [82, 84, 86]	41
III.1	Parâmetros relevantes dos alvos e das condições utilizadas na preparação dos filmes deste trabalho.	66
III.2	Parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes das Series A, B, C e D.	67
IV.1	Parâmetros morfológicos (área efetiva S e tamanho de grão D) obtidos das medidas de MFA e as quantidades estruturais parâmetro de rede a e tamanho de grão cristalino τ obtidos dos ajustes dos padrões de raios-X dos filmes Nb preparados a diferentes T_S	85
IV.2	Parâmetros supercondutores obtidos dos ajustes das curvas $\mu_0 H_{C2}(T)$ em campo perpendicular, para os filmes de Nb.	96
IV.3	Valores dos parâmetros de rede a e dos tamanhos de grão τ obtidos de ajustes dos difratogramas de raios-X da Série:B-Nb- t_{Nb} (filmes de Nb com diferentes espessuras).	100
V.1	Valores dos parâmetros de rede a e do tamanho de grão τ obtidos de ajustes dos difratogramas de raios-X dos filmes Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1 nm)/[Co(0,3nm)/Pd(1,1nm)] ₁₂ da Série-A:híbrido- t_{Nb}	114
V.2	Valores para os campos coercivos obtidos para as amostras da Série-A:híbrido- t_{Nb} , medidas em 7 K com campo magnético perpendicular.	118
V.3	Valores dos parâmetros de rede a e do tamanho de grão τ obtidos de ajustes dos difratogramas de raios-X para o sistema Si(100)/Nb(100nm)/Pd(t_{Pd} nm)/[Co(0.3nm)]/Pd	135
V.4	Parâmetros supercondutores obtidos dos ajustes das curvas $\mu_0 H_{C2}(T)$ em campo perpendicular, para os filmes da Série-B:híbrido- t_{Pd}	135

-
- A.1 Magnitudes das constantes de anisotropias magnetocristalinas K_1 e K_2 do Fe, Ni e Co em $T = 4,2$ K [186]. 146
- A.2 Tabela de anisotropias de filmes e multicamadas de Co com K_S definido como anisotropia de superfície e K_V anisotropia volumétrica. O Substrato, a camada *buffer* e a técnica de deposição utilizada são também indicados nesta tabela (MBE *molecular beam epitaxy*, *E evaporation*, *IBS ion beam*, *DC-S direct current*, *RF-S radio frequent sputtering*). 147

Capítulo I

Introdução

Nanoestruturação é um termo que pode ser usado para destacar a produção de novos materiais com, pelo menos, uma das dimensões na escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Esses novos materiais de baixa dimensionalidade tornaram-se a fonte de várias pesquisas científicas, pois, a partir dos meados da década de 80, vários fenômenos físicos interessantes e com potencial de aplicação tecnológica foram reportados na literatura [1, 2]. Entre os materiais nanoestruturados estão os filmes finos; classe de materiais que possui sua espessura com dimensões nanométricas. Assim, com desenvolvimento das técnicas experimentais de preparação dessa classe de materiais é possível preparar empilhamentos alternados de diferentes filmes finos (camadas atômicas), dando origem às multicamadas ou heteroestruturas. Os filmes finos (camadas únicas ou multicamadas) têm várias aplicações tecnológicas na atualidade [3, 4], mesmo alguns de seus fenômenos ainda não sendo completamente compreendidos pela comunidade científica. Entre as questões em aberto, ou ainda com “pouca” investigação científica, está a questão dos filmes finos híbridos, ou seja, aqueles formados por empilhamentos de materiais com diferentes propriedades magnéticas, elétricas, térmicas, mecânicas, etc. Em particular, nesta tese de doutorado, será tratada a questão da produção e caracterização de filmes finos supercondutores puros (S) e filmes finos híbridos, formados por empilhamentos de materiais supercondutores e ferromagnéticos (S/F). Então, cabe salientar que a produção de filmes finos supercondutores de nióbio (Nb) é importante tanto do ponto de vista dos fenômenos físicos básicos envolvidos quanto do ponto de vista da aplicação de tal material em dispositivos tecnológicos, que funcionam baseados no fenômeno da supercondutividade; isto é: nano-squids [5]; circuitos criogênicos para comutadores de alta frequência [6]; detectores de single-photon [7] e assim por diante. Portanto, o desenvolvimento de sistemas super-

condutores em baixa dimensionalidade (filmes finos) pode permitir o estudo de diferentes propriedades supercondutoras, que podem ser cruciais para uma melhor compreensão de todo o fenômeno de supercondutividade [5–12]. Como exemplo, recentemente foi relatado que muitas heteroestruturas híbridas são construídas com o nióbio sendo o elemento ativo supercondutor [13–16]. Nesse sentido, os sistemas híbridos oferecem uma oportunidade única para explorar fenômenos interessantes em regime de nanoescala, por exemplo, a correlação entre supercondutividade e ferromagnetismo. Filmes de Nb, com propriedades supercondutoras, podem ser obtidos com diferentes procedimentos de preparação [14–25]. De acordo com os resultados relatados na literatura [12, 14–25], é possível inferir que a pulverização catódica parece ser o método mais adequado para produzir filmes Nb supercondutores, isto é, um material nanoestruturado com temperatura de transição crítica T_C ótima e outras propriedades físicas apropriadas. No entanto, durante um processo de pulverização catódica, existem vários parâmetros de deposição que podem determinar as propriedades físicas finais dos filmes pulverizados. Os parâmetros de deposição mais relevantes são, em geral, o material do substrato, a temperatura do substrato T_S , a pressão da câmara residual (o valor e seus gases constituintes) e, obviamente, a taxa de deposição. Como regra geral, descobrir os parâmetros ótimos é uma tarefa desafiadora, uma vez que dependerá das particularidades da configuração experimental utilizada no processo de deposição. O conhecimento necessário para obter bons filmes Nb vem de uma compreensão robusta e clara sobre a correlação entre as propriedades supercondutoras (temperatura crítica supercondutora T_C , densidade de corrente crítica J_C , etc.) e as estruturais (parâmetros de rede, tamanhos de grão, rugosidade, etc.). Demonstrou-se que o valor de T_C de filmes de Nb pulverizados catodicamente não depende apenas do parâmetro de rede [20, 21, 23] e do tamanho de grão [20, 21, 23–26], mas também do material utilizado como substrato [20, 21, 23–27]. Além disso, o valor de T_C pode diminuir quando o filme Nb é tratado termicamente *ex-situ* a temperaturas próximas de 573 K [22] ou pode aumentar quando uma pressão hidrostática é aplicada [17]. Em geral, tem sido relatado que os filmes de Nb depositados no substrato de Si mostram um maior parâmetro de rede e redução do tamanho de grão com a espessura do filme de Nb [24]. Esses dois efeitos foram discutidos em termos da concentração de O_2 nos limites de grãos de Nb [24]. Em filmes finos, o valor T_C também pode ser afetado por outros mecanismos como, por exemplo, o efeito de proximidade [12, 19, 20]]. As referências citadas acima mostram que a deposição por *sputtering* DC (pulverização catódica DC) permite preparar filmes de Nb com diferentes parâmetros estruturais, nos quais as propriedades supercon-

dutoras podem ser claramente correlacionadas com o efeito de desordem estrutural [19]. As propriedades supercondutoras ótimas foram relatadas para filmes de Nb com 50 nm de espessura crescidas em substratos de safira e para uma taxa de deposição de 15 Å/s [19]. Apesar dos esforços dedicados em compreender esse problema, algumas questões particulares ainda estão abertas, merecendo uma atenção especial. Um ponto que não tem sido extensivamente explorado na literatura é como a temperatura do substrato T_S pode modificar as propriedades supercondutoras de filmes de Nb pulverizados catodicamente sobre substratos de Si [21]. Assim, um dos primeiros objetivos desta tese de doutorado foi descrever a influência do T_S sobre a qualidade das propriedades supercondutoras dos filmes de Nb preparados por pulverização catódica em substratos de Si (100). Para atingir esse objetivo, realizaram-se várias deposições a diferentes valores de T_S , enquanto que os demais parâmetros [taxa de deposição, pressão de trabalho do gás inerte, atmosfera do gás residual (medida e "controlada" pelo analisador de gás residual - RGA)] foram fixados durante o processo de produção. Um segundo objetivo, ainda em filmes finos puros de Nb, foi a questão da transição do estado supercondutor para o estado normal do Nb em forma de filme, pois há relatos na literatura que nanoestruturas supercondutoras descritas pelo modelo BCS (transição supercondutor-metal) apresentam algumas anomalias logo após a transição do estado supercondutor, ou seja, o estado normal pode ser um estado tipo isolante elétrico [28–35]. Em outras palavras, vários materiais tornam-se supercondutores (S) à medida que sua temperatura é reduzida abaixo do valor T_C (temperatura crítica supercondutora). Em S convencional (supercondutores BCS), o estado normal, que emerge quando o estado supercondutor é destruído, tem um caráter semelhante ao metal, enquanto que nos materiais S não convencionais, o estado normal geralmente apresenta propriedades físicas incomuns. Em particular, alguns trabalhos reportados na literatura [28, 35] (além de outros) têm sugerido experimentalmente que diferentes sistemas S podem exibir um comportamento semelhante de um isolante em seu estado normal correspondente. Esta transição supercondutora-isolante inesperada (identificada como SIT do inglês *superconductor-insulator transition*) tem sido o foco (teoricamente e experimentalmente) de muitos trabalhos [36, 37]. O fenômeno da SIT pode ser sintonizado através de vários parâmetros externos e explorado no limite de temperaturas muito baixas, mas não em zero Kelvin. Essencialmente, muitos desses estudos representam uma abordagem experimental para uma transição de fase quântica contínua em temperatura zero [36]. Do ponto de vista físico, diferentes cenários foram propostos para explicar o fenômeno da SIT [36, 37]. Na abordagem fermiônica [36, 38], o estado isolante surge a partir de um acoplamento entre

interações atrativo e repulsivo elétron-elétron dentro de um sistema supercondutor do tipo “sujo” [comprimento de coerência maior que o livre caminho médio do elétron ($\xi > l$)]. Nesse modelo, a amplitude (módulo) do parâmetro de ordem supercondutor desaparece no estado normal, enquanto a desordem localiza os elétrons derivados da quebra dos pares de Cooper. A desordem pode ser associada com o comprimento característico para a localização dos elétrons em um metal normal e/ou em sistemas com natureza granular. Outro cenário é o modelo de condensação Bose-Einstein [39], no qual pares de Cooper podem existir abaixo e acima de T_C . Na abordagem de Bose-Einstein, o estado de fase coerente macroscópica só existe abaixo do T_C , enquanto que em altas temperaturas, a fase não está correlacionada. Em outras palavras, as flutuações de fase podem destruir o estado supercondutor coerente mesmo se o módulo do parâmetro de ordem for diferente de zero [37, 40]. Assim, a localização dos pares de Cooper acima do T_C , devido à desordem, pode definir o comportamento isolante. O cenário bosônico já foi experimentalmente verificado em supercondutores granulares BCS [40]. Então, fenômenos importantes estão em aberto em filmes de Nb e requerem maior investigação para o entendimento de suas causas. Entre eles estão: quais as ótimas condições de preparação de filmes de Nb supercondutores? Qual o estado de condução elétrica do filme de Nb logo após a sua transição supercondutora? No estado normal, qual a influência dos parâmetros externos temperatura e campos magnéticos para estabilidade da fase? Essas são perguntas que ainda precisavam ser esclarecidas no caso dos filmes de Nb e foram trabalhadas nesta tese de doutorado.

Considerando (i) o estudo prévio dos filmes de Nb supercondutores e (ii) a versatilidade atual de preparação de heteroestruturas híbridas S/F, outro objetivo deste trabalho foi o de estudar o efeito de proximidade para o sistema híbrido Nb/[Co/Pd]. De fato, a escolha desse tema se deu porque, como se sabe da literatura, supercondutividade e ferromagnetismo são fenômenos considerados, em geral, como antagônicos e sua coexistência em materiais uniformes requer condições especiais de preparação, difíceis de serem realizadas. Tal antagonismo se manifesta, por exemplo, na resposta destes fenômenos a um campo magnético. Um supercondutor expelle o campo magnético (Efeito Meissner) apesar de um ferromagneto concentrar as linhas de força dentro de seu volume (Efeito de Indução Magnética). O antagonismo também pode ser previsto da teoria microscópica: a atração entre os elétrons cria pares de Cooper, em geral, em um estado singleto, apesar de que a interação de troca que produz o ferromagnetismo tende a alinhar os spins dos elétrons no mesmo sentido. Por essa razão, quando a energia Zeeman dos elétrons em um par, na pre-

sença de um campo de troca, excede a energia de acoplamento dos pares de Cooper, dada pela largura do *gap* de energia, o estado supercondutor é destruído. Pelas razões citadas, a coexistência de parâmetros de ordem ferromagnético e supercondutor é muito difícil de ser obtida em um mesmo material. Entretanto, a existência de ambos os parâmetros de ordens, separadamente, é facilmente obtida em sistemas de multicamadas S/F preparados artificialmente, consistindo de camadas supercondutoras (S) e ferromagnéticas (F) alternadas. Devido ao efeito de proximidade, um parâmetro de ordem supercondutor pode ser induzido na camada F. Por outro lado, duas camadas F vizinhas podem interagir uma com a outra via camada S [41]. Tais sistemas exibem uma física muito rica a qual pode ser controlada através da variação das espessuras das camadas F e S ou submetendo a estrutura S/F a um campo magnético externo. As tecnologias modernas de produção de filmes como a técnica MBE (molecular- beam epitaxy), *magnetron sputtering*, etc. - permitem obter camadas de materiais com espessuras da ordem de poucos angstroms ($1\text{\AA} = 10^{-10}$ m), adequadas ao estudo das propriedades dos sistemas heterogêneos, como função de suas espessuras. Numerosos experimentos em estruturas S/F (bicamadas, tricamadas ou multicamadas) revelaram uma dependência não trivial da temperatura crítica supercondutora, T_C , com a espessura da camada ferromagnética [42–47]. É também de interesse especial o estudo de sistemas multicamadas S/F, nos quais vários tipos de ordens magnéticas podem surgir nas camadas F devido à sua interação direta com as camadas S. Dessa forma, o interesse teórico geral no problema da influência mútua da supercondutividade e magnetismo em heteroestruturas S/F, e a possibilidade de obter dados experimentais muito confiáveis, tornam muito importantes os estudos desses sistemas. Até o momento, foram estudadas as propriedades supercondutoras de multicamadas S/F, tais como: Nb/Ni, V/Fe, Nb/Fe e Nb/Gd [41, 48, 49, 51]. No caso do sistema Nb/Ni, os estudos existentes têm investigado essencialmente a variação de T_C como função das espessuras das camadas de Ni e/ou de Nb. Para sistemas de bicamadas, observou-se que T_C oscila em função da espessura da camada de Ni. Essas oscilações foram explicadas por uma teoria de efeito de proximidade aplicada às multicamadas S/F [52]. Outros estudos têm reportado um decréscimo monotônico de T_C com o aumento da espessura do Ni (t_{Ni}). Entretanto, todos os trabalhos concordam que T_C decresce monotonicamente com a redução da espessura do filme de Nb (t_{Nb}), e que a supercondutividade é suprimida quando $t_{Nb} < 10$ nm e $t_{Ni} > 2$ nm. Uma tentativa de observar o acoplamento magnético via camadas de Nb foi realizada [41]. Entretanto, devido ao efeito de proximidade entre o Nb e Ni, ocorre a supressão da supercondutividade nas camadas de Nb, impedindo o acoplamento magnético. Medidas do

campo crítico superior, H_{C2} , perpendicular e paralelo às camadas, fornecem informações importantes a respeito da dimensionalidade da fase supercondutora nos sistemas multicamadas. Em sistemas S/F, o efeito da transição de dimensionalidade (3D-2D) sobre a supercondutividade foi reportado apenas em sistemas V/Fe, Nb/Fe e Nb/Co [48, 49, 53]. Os fatos, até aqui mencionados, fornecem comprovação da necessidade de mais estudos na área de sistemas híbridos S/F. Dos sistemas híbridos S/F acima mencionados, com relação à fase ferromagnética F, elas geralmente apresentam magnetização no plano do filme e, conseqüentemente, os seus domínios magnéticos são relativamente maiores do que domínios magnéticos em uma configuração de magnetização perpendicular (anisotropia magnética perpendicular – AMP). Então, neste trabalho optou-se por constituir o sistema híbrido S/F com uma fase ferromagnética com AMP, na qual, por exemplo, teria-se uma maior densidade de domínios magnéticos. O sistema escolhido foi o Co/Pd, que tem sido reportado na literatura como um ferromagneto com anisotropia perpendicular [50]. Essa escolha também se deu pelo fato de termos que usar filmes ferromagnéticos mais espessos para usar as técnicas de caracterização magnética disponíveis no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) da Universidade Federal do Espírito Santo. Entretanto, é importante dizer que se fez necessário um estudo preliminar do crescimento da fase Co/Pd no *Magnetron sputtering* do LEMAG, já que esse equipamento apresenta configuração confocal e pode dificultar o desenvolvimento do fenômeno de AMP nos filmes de Co/Pd. Portanto, após as preparações dos filmes dos sistemas Co/Pd com AMP e do Nb supercondutor, foram produzidos e caracterizados os seguintes sistemas híbridos no equipamento *magnetron Sputtering*: Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1 nm)/[Co(0,3nm)Pd(1,1nm)]₁₂ e Si(100)/Nb(100 nm)/Pd(t_{Pd} nm)/[Co(0,3nm)Pd(3nm)]₁₂. Em particular, o terceiro objetivo desta tese foi estudar as propriedades supercondutoras das camadas de Nb granular, o que ainda não tinha sido explorado na literatura. De um modo geral, os filmes preparados foram todos caracterizados estrutural [difração de raios-X (DRX) e microscopia de força atômica (MFA)] e magneticamente [Medidas de magnetização e de resistividade] dentro do LEMAG. Os filmes de Nb puros apresentaram caráter granular, com dimensões nanométricas, o que proporcionou a redução do valor de T_C . O caráter granular dos filmes favoreceu a observação de uma transição do estado supercondutor para um estado tipo semicondutor, que pode ser controlado pelo campo magnético externo. No sistema híbrido S/F, os resultados mostraram a existência do fenômeno de AMP e como o magnetismo da camada Co/Pd influenciou os parâmetros críticos supercondutores do Nb. A estrutura desta tese de doutorado será dividida da

seguinte forma: no Capítulo 2, será apresentada uma revisão sobre as principais características de estados supercondutores do tipo BCS (teorias que explicam a supercondutividade tipo-I e tipo-II), um levantamento bibliográfico do fenômeno de supercondutividade em filmes finos puros e híbridos, ressaltando as propriedades granulares no estado supercondutor e o efeito de proximidade nos sistemas híbridos S/F. No Capítulo 3, serão abordadas as técnicas experimentais de preparação e caracterização das amostras. No Capítulo 4, serão apresentados e discutidos os resultados para os filmes simples de Nb depositados em diferentes temperaturas de substrato T_S e com diferentes espessuras de Nb. A caracterização estrutural, morfológica e medidas de resistividade elétrica e magnetização em função da temperatura e do campo magnético aplicado farão parte desta discussão. No Capítulo 5, serão apresentados os resultados para o sistema híbrido (S/F) variando a espessura da camadas *buffer* supercondutora de Nb (t_{Nb}) e variando a espessura da camada espaçadora de Pd (t_{Pd}). As conclusões serão apresentadas no Capítulo 6. Nos apêndices, serão apresentados: (i) um estudo sobre as diferentes anisotropias magnéticas (Apêndice A), e (ii) os resultados das curvas M (H) para diferentes configurações da multicamada de [Co/Pd] crescidas diretamente sobre o substrato de Silício (Apêndice B).

Capítulo II

Supercondutividade

O marco do fenômeno da supercondutividade se deu em 1911, quando o físico holandês *Heike Kamerlingh Onnes* realizou medidas de resistividade elétrica ρ (ou resistência R) do mercúrio (Hg) em temperaturas (T) próximas a de ebulição do hélio (o hélio tinha sido liquefeito por Onnes alguns anos antes). O fato marcante foi a observação de $R_{Hg}(T)$ cair abruptamente a um valor quase nulo ($\sim 10^{-5}\Omega$) em temperaturas próximas de 4,15 K. Os dados experimentais de $R(T)$ obtidos por Onnes são apresentados na Figura (II) [57]. Esse comportamento atípico foi interpretado como uma transição de fase, em uma

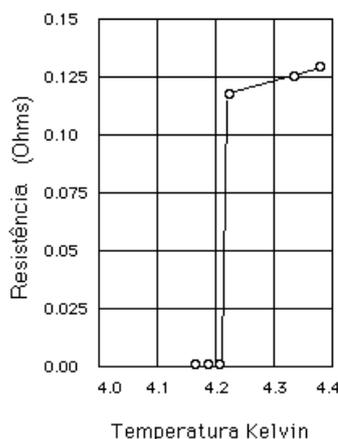


Figura 2.1: Curva de resistividade versus temperatura obtida por H. K. Onnes para uma amostra de Hg pura, em 1911 [57].

temperatura bem definida, de um estado metálico normal ($\rho \propto T^n$ previsto pelo modelo de Drude para os metais) para um estado supercondutor com resistência nula. Pesquisadores do laboratório de Onnes também mediram propriedades térmicas (calor específico) de vários metais em baixas temperaturas e observaram que havia uma descontinuidade no comportamento do calor específico no caso de metais que apresentavam resistência nula

em baixas temperaturas [57].

Outra importante e determinante propriedade do estado supercondutor foi medida em 1933 por Meissner e Oschensfeld [58], ou seja, o efeito Meissner-Oschensfeld. Esse fenômeno sugere que no estado supercondutor o material comporta-se como um diamagneto “perfeito” ($\mathbf{B}_{in} = \mathbf{0}$). Assim, como existe uma temperatura de transição do estado normal-supercondutor, denominada de temperatura crítica T_C , há também um valor limite máximo de campo magnético B_C , que mantém o material no estado supercondutor. Então, por um lado, quando um supercondutor é submetido a um campo magnético (\mathbf{B}_{ex}) em uma temperatura $T > T_C$ (no estado normal), as linhas de campo (\mathbf{B}_{ex}) penetram integralmente em toda amostra. Por outro lado, quando $T < T_C$ (no estado supercondutor) surgem correntes elétricas que blindam a presença do campo magnético aplicado. Ou seja, no interior do material, o valor de campo $\mathbf{B}_{in} = \mathbf{0}$, como esquematizado na Figura (2.2).

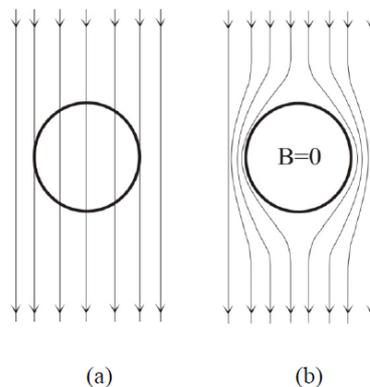


Figura 2.2: Um supercondutor em uma região com campo magnético (a) para $T > T_C$ e (b) $T < T_C$.

Em 1935, mais de vinte anos depois da descoberta da supercondutividade, os irmãos London desenvolveram a primeira teoria fenomenológica, que conseguia descrever as duas propriedades principais da supercondutividade: a condutividade elétrica perfeita e o efeito Meissner [59]. Com esse modelo, foi ainda possível demonstrar que a intensidade do campo magnético no interior do material no estado supercondutor cai rapidamente e, portanto, definiu-se uma distância característica conhecida como o comprimento de penetração λ .

No ano de 1950, V. L. Ginzburg e L. D. Landau [60] propuseram uma teoria também fenomenológica, com base na teoria de Landau para transições de fase contínua com característica de segunda ordem, para explicar este fenômeno (medidas de calor específico sugeriram que a transição normal-supercondutora era do tipo de segunda ordem – sem calor latente). A teoria de Ginzburg-Landau afirmava que a supercondutividade

deveria ser entendida como um fenômeno quântico macroscópico, onde a transição de fase do estado normal para o supercondutor deveria ser descrita por um parâmetro de ordem na forma de uma função de onda do tipo: $\psi = \Delta(T)\exp(i\theta)$, sendo $\Delta(T)$ sua amplitude de probabilidade e θ sua fase. Apesar de ser uma teoria que se baseava principalmente em argumentos termodinâmicos, ela foi capaz de gerar importantes resultados. Como exemplo, é citada aqui a identificação de um segundo comprimento característico (além da profundidade de penetração λ já prevista pelo modelo de London), que é o comprimento de coerência ξ . Este novo parâmetro estabelece uma escala de distância a qual caracteriza a variação do parâmetro de ordem S no sistema. Dessa forma, Ginzburg-Landau definiram a razão entre o comprimento de penetração e o comprimento de coerência $\kappa = \lambda(T)/\xi(T)$, conhecido como parâmetro de Ginzburg-Landau. O novo parâmetro sugere dois tipos de materiais S : tipo-I (um campo crítico H_{C1}) e tipo-II (dois campos críticos H_{C1} e H_{C2}). Usando esse modelo, Alexei Abrikosov estudou o comportamento dos supercondutores com $\kappa > 1/\sqrt{2}$ [61] e encontrou que eles possuíam um estado conhecido como o estado misto, no qual encontram-se pequenas ilhas (“tubos”) de material normal, conhecidas como vórtices, rodeadas por material no estado supercondutor. Esses vórtices carregam um quantum de fluxo e ordenam-se formando uma rede triangular conhecida como rede de Abrikosov, que é mostrada na Figura 2.3 [62].

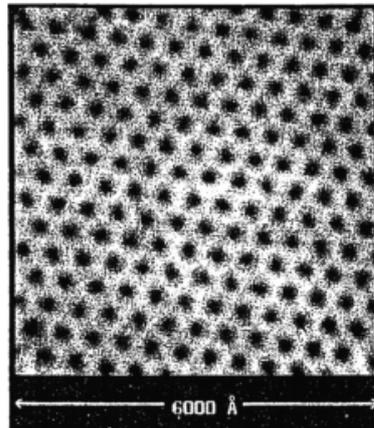


Figura 2.3: Distribuição dos vórtices em supercondutores macroscópicos do tipo II mostrando o ordenamento previsto por Abrikosov [62].

Foi somente em 1957 que Bardeen, Cooper e Schrieffer [63] explicaram a supercondutividade e seus mecanismos através de uma teoria microscópica, conhecida como BCS. Como quase todas as teorias, havia um conjunto de dados experimentais que favoreceu a proposta BCS: Um deles foi a questão da supercondutividade estar ligada à massa isotópica dos materiais, ou seja, T_C era dependente da massa isotópica. Então,

os pesquisadores sugeriram que o comportamento dos supercondutores estaria associado a um acoplamento (atrativo) entre os elétrons de condução do metal, formando os pares (uma quase partícula com spin total nulo/estado singleto) mediados aos estados vibracionais da rede. Ou melhor, em supercondutores BCS ou convencionais, os mediadores dessa interação são fônons da rede cristalina que, por sua vez, são ditos virtuais, pois não são medidos experimentalmente. Em resumo, aos dois elétrons que se atraem devido à mediação de um fônon, foi dado o nome de par de Cooper ou “super-elétrons”. A teoria BCS previu um valor limite para $T_C \sim 25K$ [64]. Este limite de temperatura que restringia bastante as aplicações tecnológicas dessa nova classe de material, ou seja, parecia que a supercondutividade era um fenômeno de temperaturas muito baixas e assim suas aplicações eram limitadas. Entretanto, um novo evento significativo, para superar tal inconveniente, foi a descoberta, nos meados dos anos 1980, de cerâmicas supercondutoras com T_C abaixo e acima da temperatura de ebulição do N_2 , ou seja, acima dos 25 K previstos pela BCS [65]. Atualmente, os supercondutores de altas temperaturas têm valores próximos de 133 K [66]. Portanto, há grandes evidências experimentais que sugerem que a teoria BCS não explica a supercondutividade dos supercondutores cerâmicos ou de altas temperaturas críticas (high- T_C). Conseqüentemente, ainda não há uma teoria hoje fechada que descreva satisfatoriamente os chamados supercondutores high- T_C . Mais recentemente, surgiram os supercondutores à base de Fe [67–69], com T_C mais baixos do que os cerâmicos de Hg, mas que trouxeram nossa discussão para o campo da supercondutividade que é a possível coexistência de magnetismo com supercondutividade. Aparentemente, tanto os supercondutores cerâmicos como aqueles à base de Fe parecem que podem ser explicados por flutuações de spins [68]. Outra maneira de se estudar os efeitos magnéticos e supercondutores atualmente é a preparação de heteroestruturas (filmes finos), formando os chamados materiais híbridos de camadas supercondutoras e ferromagnéticas (S/F), por exemplo. Há vários estudos na literatura desse tipo de materiais e alguns resultados atuais sugerem que nos sistemas híbridos S/F há um aumento no valor do campo crítico B_C do supercondutor, permitindo assim aumentar o valor da corrente crítica J_C [70, 71]. Adicionalmente, nos sistemas híbridos, é também possível obter estados de pares de vórtice-antivórtice no equilíbrio termodinâmico, gerados pela interação com o material ferromagnético, assim como processo de criação e aniquilação de vórtices e antivórtices, conforme publicado na literatura a partir de 2004 [72–74]. Um dos principais resultados é que os sistemas híbridos modificam as propriedades do supercondutor do tipo-II, conseqüentemente é um assunto bastante atual e que carece ainda

de bastante investigação para o entendimento, por exemplo, dos mecanismos responsáveis por essas mudanças das propriedades dos supercondutores.

2.0.1 Teoria de Ginzburg-Landau

Na formulação de Ginzburg-Landau (GL) da supercondutividade, todas as características e propriedades do fenômeno são baseadas na teoria de transição de fase contínua de segunda ordem (sem calor latente). Nela, a energia livre de Gibbs f de um sistema submetido a um campo magnético aplicado pode ser expandida em potências de um parâmetro de ordem complexo ψ , onde $|\psi|^2$ é proporcional à densidade de pares de Cooper, n_s , e do potencial vetor \mathbf{A} , tal que [75]:

$$f = f_0 + \alpha|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \psi - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \psi \right|^2 + \frac{h^2}{8\pi} \quad (2.1)$$

onde m^* e e^* são a massas e a carga do par de Cooper, respectivamente. Os parâmetros \hbar , c e \mathbf{A} são respectivamente a constante de Planck, a velocidade da luz, e o potencial vetor eletromagnético relacionado com o campo local $\mathbf{h} = \nabla \times \mathbf{A}$. β é uma constante positiva e independente da temperatura T e α depende de T da seguinte forma: $\alpha = \alpha_0(T - T_C)$, onde α_0 é uma constante positiva [75].

Para o caso em que campo magnético aplicado ($\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} = \mathbf{0}$) e considerando que o parâmetro de ordem é uma função real que varia muito suavemente no supercondutor, o comportamento da energia do sistema é mostrado na Figura 2.4 para os estados: normal (a) e supercondutor (b). Ou seja, para $T > T_C$ ($\alpha > 0$), o sistema encontra-se no estado normal (Fig. 2.4a), com um mínimo da energia localizado em $\psi=0$. Para $\alpha < 0$ (Fig. 2.4b), o sistema encontra-se no estado supercondutor ($T < T_C$) com alguns valores de energias menores do que no estado normal. De fato, possui dois mínimos localizados em $\psi = \pm \sqrt{\frac{-\alpha}{\beta}}$ com um valor de energia:

$$f - f_0 = \frac{H_C^2}{8\pi} = -\frac{\alpha^2}{2\beta} \quad (2.2)$$

onde H_C é o campo crítico termodinâmico.

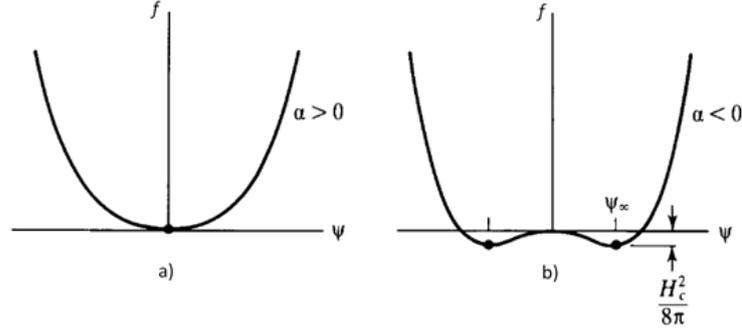


Figura 2.4: Comportamento da função da energia livre de Ginzburg-Landau ao variar ψ para a) $T > T_C$ ($\alpha > 0$) e b) $T < T_C$ ($\alpha < 0$). Os pontos indicam as posições de equilíbrio [75]

2.0.2 Comprimentos Característicos

Da teoria de GL é possível obter dois comprimentos característicos relacionados com o sistema: um deles é o comprimento de penetração, já previsto pela teoria de London [59], que está relacionado com o decaimento do campo no interior do supercondutor. Para obter esse comprimento, é necessário levar em conta que a densidade de corrente corresponde à derivada funcional da energia livre [Eq. (2.1)] com relação ao potencial vetor eletromagnético \mathbf{A} , ou seja,

$$\frac{\delta f}{\delta \mathbf{A}} = -\mathbf{J} \quad (2.3)$$

Essa derivada age somente no quarto termo da Eq. (2.1), que contém explicitamente o termo \mathbf{A} . Para realizar essa derivação, é necessário escrever: $(\frac{\hbar}{-i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A})^2\bar{\psi}(\frac{\hbar}{i}\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A})^2\psi = (\frac{1}{2m^*})[\hbar^2(\nabla\bar{\psi})(\nabla\psi) + \frac{\hbar e^*}{ic}(\nabla\bar{\psi})\mathbf{A}\psi - \mathbf{A}\psi(\nabla\bar{\psi})] + \frac{(e^*)^2}{m^*}\frac{\bar{\psi}\psi}{c^2}\mathbf{A}$.

Assim, da Eq. (2.3), obtém-se o valor de \mathbf{J} como sendo:

$$\mathbf{J} = \frac{e^*\hbar}{2m^*c}(\bar{\psi}\nabla\psi - \psi\nabla\bar{\psi}) - \frac{(e^*)^2}{m^*}\mathbf{A} \quad (2.4)$$

Adicionalmente, supõe-se a existência de um campo magnético no interior do material, relacionado ao potencial vetor \mathbf{A} através de $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$, mas que não existe variação da função ψ com a posição dentro do material, ou seja, $\nabla\psi = 0$. Tal consideração parece bastante razoável visto que essa função deve atingir um valor máximo no interior do material, ψ_{max} , que é aproximadamente constante. Isso ocorre, por exemplo, quando a amostra está com T bem abaixo de seu T_C e a supercondutividade no seu interior é

máxima. Com essas considerações, a expressão (2.4) é reduzida a seguinte forma:

$$\mathbf{J} = -\frac{(e^*)^2 \bar{\psi}\psi}{m^* c^2} \mathbf{A} \quad (2.5)$$

Aplicando o rotacional dos dois lados de (2.5) e levando em consideração que, $n_s = \bar{\psi}\psi$ e que $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}$ é reescrita a expressão abaixo:

$$\nabla \times \mathbf{J} = -\frac{(e^*)^2 n_s}{m^* c^2} \mathbf{B} \quad (2.6)$$

Usando a lei de Ampère do eletromagnetismo, $\nabla \times \mathbf{B} = 4\pi\mathbf{J}$, a equação (2.6) é redefinida como sendo:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = -\frac{4\pi(e^*)^2 n_s}{m_* c^2} \mathbf{B} \quad (2.7)$$

Da identidade vetorial $\nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = -\nabla^2 \mathbf{B} + \nabla(\nabla \cdot \mathbf{B})$ e da lei de Gauss do eletromagnetismo $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$, a equação (2.7) é reescrita finalmente pela seguinte equação de onda:

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{4\pi(e^*)^2 n_s}{m^* c^2} \mathbf{B} = 0 \quad (2.8)$$

Quando se compara a Eq. (2.8) com a teoria de London [54], verifica-se que o comprimento de penetração λ é dado por:

$$\lambda = \sqrt{\frac{m^* c^2 \beta}{4\pi(e^*)^2 |\alpha|}} \quad (2.9)$$

onde $n_s = -\alpha/\beta$. Como $\alpha(T) = -\alpha_0(1 - T/T_C)$, infere-se, então, que o comprimento de penetração tem uma dependência com a temperatura da seguinte forma:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_0}}} \quad (2.10)$$

onde λ_0 é independente da temperatura.

Além do comprimento de penetração λ , a teoria de GL também define o comprimento de coerência relacionado com a variação espacial da densidade de pares de Cooper. Para obter esse comprimento, é necessário minimizar a energia de GL [Eq.(2.1)] com relação à conjugada ψ , ou seja,

$$\frac{\partial f}{\partial \psi} = 0 \quad (2.11)$$

Assim, para o caso unidimensional, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{-\hbar^2}{2m^*\alpha} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\beta}{\alpha} \psi^3 + \psi = 0 \quad (2.12)$$

onde observou-se que o termo

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}} \quad (2.13)$$

tem dimensão de comprimento e, portanto, denominado comprimento de coerência. O comprimento é uma escala típica da variação espacial do parâmetro de ordem ψ . Esse comprimento característico também possui uma dependência com a temperatura da forma,

$$\xi = \frac{\xi_0}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_0}}} \quad (2.14)$$

onde ξ_0 é independente da temperatura.

Com a razão entre os dois comprimentos característicos, defini-se o parâmetro adimensional de GL κ tal como:

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (2.15)$$

Tal parâmetro fornece um critério útil para classificar os supercondutores em dois tipos: supercondutores tipo-I (S-I) e os supercondutores tipo-II (S-II). Ou melhor, os materiais com $\kappa < 1/\sqrt{2}$ ($\lambda < \xi/\sqrt{2}$) são conhecidos como sendo S-I (único campo magnético crítico). Nesse caso, próximo a uma interface normal-supercondutora, ψ varia mais lentamente com a posição do que \mathbf{B} , conforme ilustrado na Figura 2.5 (a). Contudo, materiais com $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ($\lambda > \xi/\sqrt{2}$) são conhecidos com S-II (dois campos críticos). Como mostrado na Figura 2.5 (b), próximo a uma interface normal-supercondutor, ψ varia de modo mais acentuado com a posição do que \mathbf{B} .

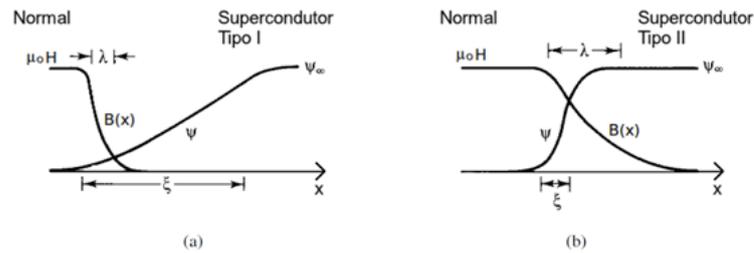


Figura 2.5: Representação esquemática do comportamento de ψ e de \mathbf{B} com a posição em uma interface normal-supercondutor: (a) supercondutores do tipo I e (b) supercondutores do tipo II [75].

2.0.3 Supercondutores dos tipos I e II (S-I e S-II)

Os S-I apresentam apenas o estado normal e o de Meissner, conforme ilustrado na Figura 2.6 (a). O estado supercondutor, $\mathbf{B} = \mathbf{0}$ ocorre para valores de campos aplicados (\mathbf{B}_{ext}) menores que o campo crítico \mathbf{B}_C , isto é, $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$. Os S-II apresentam dois campos críticos, o inferior, H_{c1} , e o superior, H_{c2} , como ilustrado na Figura 2.6 (b). Entre o estado normal e o Meissner, existe um estado chamado de misto, no qual ocorre a penetração de fluxo magnético (estado de vórtice). Nos S-II, a supercondutividade é preservada até o

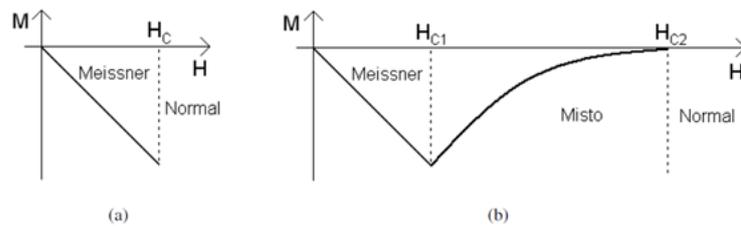


Figura 2.6: Representação esquemática da variação da resposta magnética \mathbf{M} com o campo magnético aplicado $\mathbf{B}_{\text{ext}} = \mu_0 \mathbf{H}_{\text{ext}}$ para supercondutores (a) tipo I e (b) tipo II.

campo atingir o valor crítico H_{c2} . Acima desse valor, a amostra estará no estado normal. Os campos críticos de ambos os tipos de supercondutores variam com a temperatura, anulando-se na transição supercondutora-normal (S-N), conforme mostrado na Figura 2.7 para S-I e S-II, respectivamente.

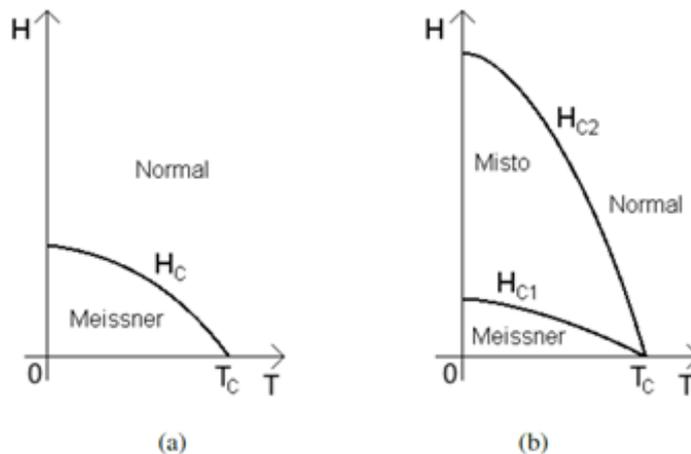


Figura 2.7: Representação esquemática para supercondutores (a) tipo I e (b) tipo II. As linhas esboçam o comportamento dos campos críticos em função da temperatura.

2.0.4 Estado Misto

Para campos inferiores a H_{C1} , o sistema S-II tem comportamento similar ao S-I, ou seja, exibe estado Meissner completo. Quando o valor de H_{C1} é atingido, a penetração de fluxo magnético se torna energeticamente favorável. Entretanto, o fluxo penetra quantizadamente, onde um quantum de fluxo é dado por:

$$\phi = \frac{h}{2e} = 2,07 \times 10^{-15} Tm^2 \quad (2.16)$$

Assim h é a constante de Planck e e a carga do elétron. Essa penetração ocorre até o valor de H_{C2} , no qual o material sofre a transição completa S-N. Um quantum de fluxo possui um núcleo de material no estado normal com raio ξ , e “supercorrentes”, que envolvem esse núcleo. As “supercorrentes”, por sua vez, decaem radialmente com a profundidade de penetração, λ . O quantum de fluxo é denominado de vórtice, representado na Figura 2.8 [61].

A existência de um vórtice foi prevista pela primeira vez, em 1957 por A. A. Abrikosov [61]. Os vórtices distribuem-se por todo supercondutor e arranjam-se, em uma amostra sem defeitos, em uma rede regular chamada de rede de Abrikosov. Na Figura 2.3, é apresentada uma imagem de vórtices em uma amostra de $NbSe_2$ obtida por microscopia de tunelamento (STM) [62].

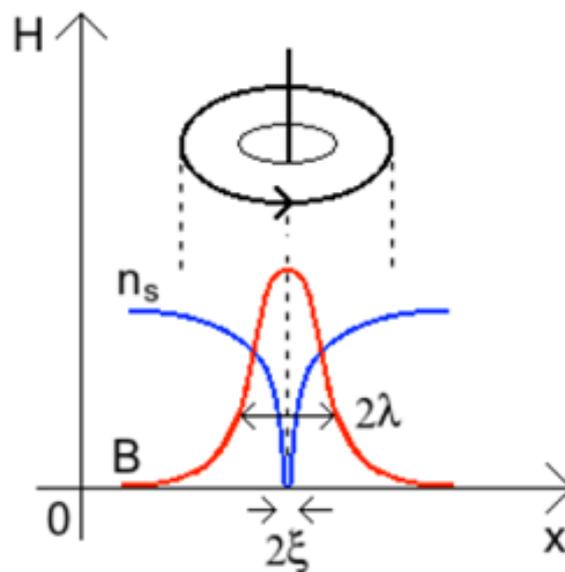


Figura 2.8: Representação da estrutura de um vórtice [61].

2.0.5 Teoria BCS da Supercondutividade

Desenvolvida por Bardeen, Cooper e Schrieffer, a teoria microscópica para o estado supercondutor, gerado pela interação elétron-fônon, é conhecida também como a teoria BCS. Por essa teoria, os pesquisadores foram laureados com o prêmio Nobel de física em 1972. Este modelo considera que o mecanismo da supercondutividade é a formação de pares de elétrons chamados pares de Cooper [76]. De acordo com a teoria, quando dois elétrons próximos do nível de Fermi são submetidos a um potencial atrativo, eles formam um estado ligado que, em razão do nome do seu idealizador, ficou conhecido como par de Cooper [77]. A origem desse potencial atrativo entre elétrons, capaz de sobrepujar a repulsão Coulombiana, pode ser explicada pelo acoplamento via fônons da rede [76]. Quando um elétron livre se movimenta pela rede cristalina, ele atrai os íons positivos de cada sítio da estrutura, gerando vibrações na rede (fônons). Se a temperatura do sistema for suficientemente pequena (abaixo de T_c do material), de tal forma que as vibrações da rede devido à agitação térmica sejam menores do que a energia dos fônons gerados pela passagem do elétron, é possível que outro elétron livre seja “capturado” pelas oscilações da rede, gerando um acoplamento, via fônon, entre os dois elétrons. A energia de ligação entre os elétrons desse par representa uma lacuna, ou *gap* de energia [$\Delta(T)$], no espectro de energias, em torno do nível de Fermi. Um elétron só pode se desprender do par se for entregue a ele uma energia maior do que o valor desse *gap*. Os níveis de energia entre o nível de Fermi e o *gap* supercondutor são inacessíveis aos elétrons do sistema, a temperaturas abaixo de T_c . Acima de T_c , o *gap* se anula e o material volta a apresentar um comportamento normal. O comportamento de T_C no sistema BCS é descrito pela expressão:

$$K_B T_C = 1,13 \hbar \omega_D \exp[-1/UN(E_F)], \quad (2.17)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann, $\hbar \omega_D$ é a energia de Debye, U o potencial atrativo e $N(E_F)$ a densidade de estados no nível de Fermi. A existência do *gap* supercondutor é verificada em experimentos de tunelamento [78] envolvendo junções entre materiais supercondutores e metais normais intermediados por um material isolante. Na Figura 2.9, é ilustrado o mecanismo para a obtenção do *gap* supercondutor em uma junção Nb-I-Ag. Nesse experimento, uma tensão elétrica é aplicada entre a camada de material supercondutor (S) e a camada de metal normal (N), com uma camada de óxido separando os materiais S e N, conforme esquema mostrado na Figura 2.9 a. Se a temperatura é

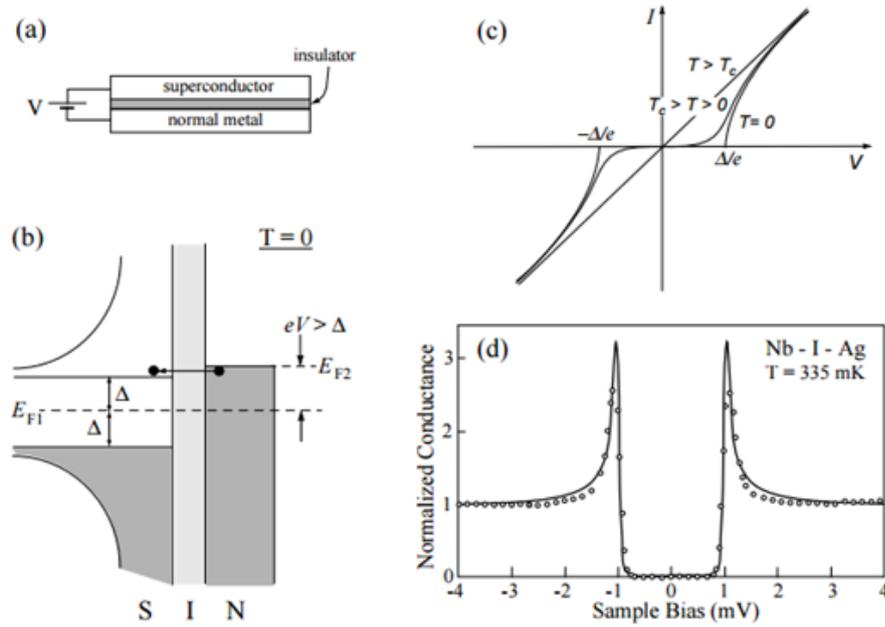


Figura 2.9: Esquema para medição do *gap* supercondutor em experimentos de tunelamento envolvendo junções S-I-N (Supercondutor-Isolante-Metal). b) Níveis de energia dos elétrons nos materiais da junção em $T = 0$ K. c) Curva $I \times V$ da junção em três regimes de temperatura. d) Condutância de tunelamento (dI/dV) normalizada em função da tensão aplicada V . Os picos da curva $dI/dV \times V$ indicam o *gap* supercondutor $\Delta(T)$ [79].

suficientemente baixa e o sistema encontra-se em equilíbrio termodinâmico, os elétrons do material S, que se encontram próximos do seu nível de Fermi (E_{F1}), agrupam-se formando pares supercondutores abaixo do nível de Fermi. Para um elétron tunelar entre os materiais S e N, este último com energia do nível de Fermi tal que $E_{F2} > E_{F1} + \Delta$, produzindo uma corrente é necessário que a tensão aplicada seja da ordem do *gap* supercondutor, ou seja, $V = \pm\Delta(T)$, conforme esquematizado na Figura 2.9 b. Enquanto a tensão aplicada não atinge esse valor, não há passagem de corrente, conforme mostrado na curva $I \times V$ da Figura 2.9 c. Para energias maiores do que $\Delta(T)$ em módulo, torna-se progressivamente mais fácil o tunelamento eletrônico. Conseqüentemente, a curva $I \times V$ se aproxima de uma relação ôhmica entre dois materiais metálicos. À medida que a temperatura do sistema aumenta, a energia de ligação que une os elétrons do par de Cooper cai até que, para $T \geq T_c$, o material supercondutor se encontra no estado normal. Então, nessa condição, a curva $I \times V$ torna-se ôhmica para qualquer valor de tensão aplicada V . Uma maneira mais evidente de se detectar a tensão associada ao *gap* supercondutor é calcular a derivada da corrente em relação à tensão (dI/dV), e montar um gráfico entre a condutância por tunelamento e a tensão aplicada. Na Figura 2.9 d, esse tipo de curva é apresentado, para baixas temperaturas, normalizada em relação a uma curva para temperaturas acima de T_C . Além de ser mais fácil identificar o valor do *gap* com esse tipo

de curva ($dI/dV \times V$), é também possível obter a densidade de estados do sistema. Dentre as previsões decorrentes da Teoria BCS, destaca-se ainda o efeito Josephson, descoberto em 1962 por Brian David Josephson [80]. Esse efeito ocorre quando duas camadas de materiais supercondutores diferentes são unidas por uma fina camada isolante, sendo esse tipo de junção conhecida como Junção Josephson. Quando o sistema é resfriado a uma temperatura inferior ao menor dos T_C 's dentre os dois materiais, uma corrente flui espontaneamente pela junção, sem a necessidade de uma tensão aplicada. O mecanismo para o surgimento dessa corrente, chamada de Corrente de Josephson, é explicado da seguinte maneira: Como visto anteriormente, a Teoria de Ginzburg-Landau introduziu como parâmetro de ordem para a transição de fase S-N, uma função de onda dada por, $\Psi = \Delta \exp(i\theta)$, onde $\Delta(T)$ pode ser interpretado como a amplitude de probabilidade ou, conforme visto, como o *gap* de energia que mantém o par de Cooper unido. A fase θ é característica de cada material e se mantém fixa (coerente) quando ele se encontra no estado S. A Corrente de Josephson é provocada pela diferença $\theta_1 - \theta_2$ entre as fases das funções de onda dos dois materiais supercondutores da junção. Segundo a Teoria BCS, a fase θ de um supercondutor só deixa de ser coerente em temperaturas bem elevadas, enquanto que a energia do *gap* $\Delta(T)$ desaparece quando $T = T_C$. Para “amarrar” as discussões acima com este trabalho de tese, cabe frisar que para a interação atrativa com o intuito de promover formação dos pares de Cooper via fônons virtuais da rede, supõe-se que os materiais supercondutores são sistemas homogêneos, com simetria de translação em toda a rede. Esse aspecto é importante para o nosso caso, pois em se tratando de um supercondutor granular como os observados em filmes de Nb, a formação dos pares de Cooper pode se dar na região intragranular das ilhas supercondutoras. Conseqüentemente, pode ocorrer um acoplamento entre os grãos, gerando uma corrente intergranular através de um mecanismo Josephson [81].

2.0.6 Modelos de Estado Crítico

Os modelos de estado crítico assumem que as “supercorrentes”, presentes no material, têm sempre ou valor máximo ou nulo, ou seja, $J_C(B)$ é máximo ou zero. O modelo de estado crítico mais simples é o modelo de Bean [82, 83], no qual a densidade de corrente crítica J_C não depende do campo magnético B no interior do supercondutor. Outros modelos de estado críticos, mais elaborados, procuram representar a situação de forma mais realista, como os modelos de Kim [84, 85] e exponencial [86], que levam em consideração

a dependência da corrente crítica J_C com o campo magnético no interior do supercondutor. Serão mostradas na Tabela 2.1 abaixo as expressões matemáticas para os diferentes valores de $J(B)$ que descrevem alguns modelos de estado crítico reportados na literatura [82, 84, 86].

Tabela II.1: Valores de densidades de correntes críticas J_C em função do campo magnético B para alguns modelos de estado crítico, que descrevem o fenômeno da supercondutividade, reportados na literatura [82, 84, 86]

Modelo de Bean [82]:	$J(B) = J_C$
Modelo de Kim [84, 85]:	$J(B) = \frac{J_C}{1 + B(r) /B_k}$
Modelo Exponencial [86]:	$J(B) = J_C \exp\left(\frac{-b(r)}{B_k}\right)$

Nas equações da Tabela (2.1), J_C é a densidade de corrente crítica a campo nulo, $B(r)$ é o campo magnético dependente da posição e B_k é um parâmetro, com dimensão de campo, característico de cada modelo.

2.0.7 Modelo de Bean

O modelo de Bean [82, 83], desenvolvido em 1964, é um dos modelos de estado críticos mais utilizados para se explicar as propriedades supercondutoras de supercondutores, principalmente por sua simplicidade, facilidade e relevância na interpretação física dos resultados. Ele postula que a penetração do campo magnético no supercondutor ocorre de forma linear, o que implica em admitir que a região penetrada pelo campo seja percorrida por uma densidade de corrente homogênea. Com isso, a densidade de corrente J não depende do campo aplicado, sendo o seu módulo igual à densidade de corrente crítica, J_C , que atua na blindagem magnética do supercondutor.

Algumas situações com as quais se depara frequentemente, por exemplo, o aprisionamento de campo magnético por uma amostra supercondutora, pode ser entendido com o uso do modelo de Bean. Mesmo sendo um modelo relativamente “simplista”, que não relaciona as correntes de blindagem com a variação do módulo do campo magnético em função da posição, ele traz informações que permitem ter uma ideia, por exemplo, de como se dá a percolação intergrãos supercondutores através de seus contornos de grãos. Na Figura 2.10, o comportamento do campo e das correntes de blindagem é esquematizado, para uma amostra supercondutora cilíndrica de raio $d/2$, indicando o campo magnético B^* , definido como o menor valor de campo aplicado requerido para que haja fluxo penetrado

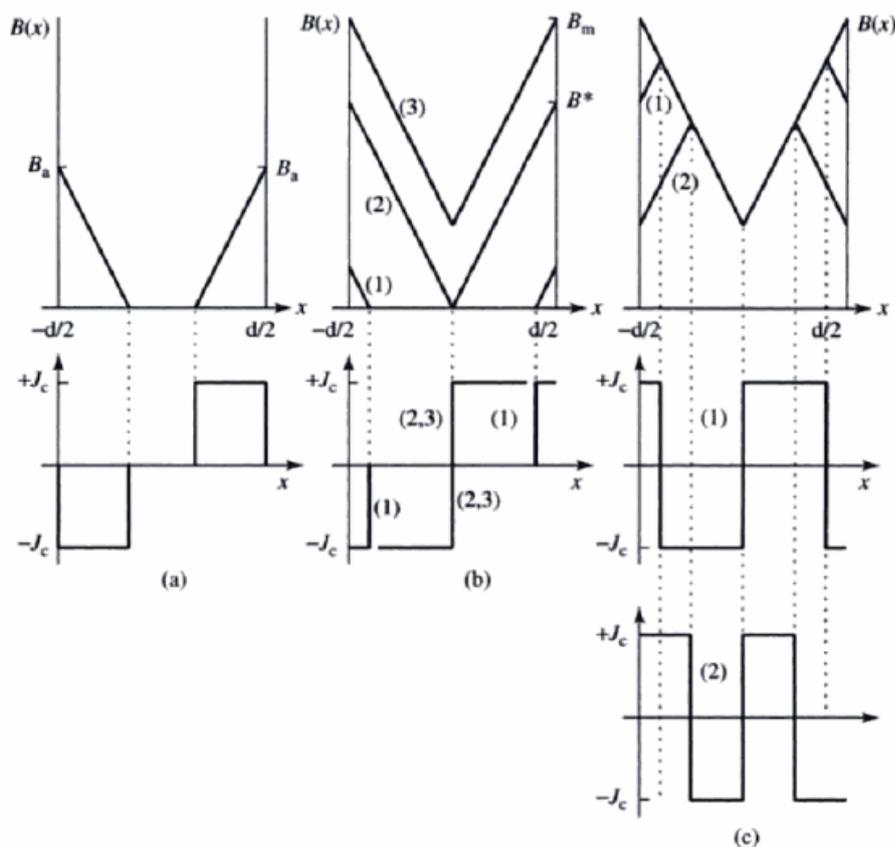


Figura 2.10: Representação esquemática da penetração do campo magnético e das correntes de blindagem segundo o modelo de Bean [87]. (a) Penetração do campo magnético (gráfico de cima) que é mantido constante e as correntes de blindagem (gráfico de baixo). (b) Situação parecida com a anterior, porém o campo é aumentado até atingir o centro da amostra, situação 2. (c) Apresenta o efeito da diminuição do campo magnético após atingir um campo $B_m > B^*$.

até o centro da amostra. Em outras palavras, quanto mais tubos de fluxo magnético penetram o material, uma porção maior do material é percorrida pela corrente até que todo material seja preenchido por ela. O valor de B^* está entre H_{C1} e H_{C2} . Aumentando-se ainda mais o valor B , o campo magnético interno aumenta, ainda regido pelo decaimento linear (Fig. 2.10 b), até que B se torne maior que H_{C2} , e o material deixe de ser supercondutor. Quando o campo é retirado do material, surge o que se denomina estado reverso. A figura 2.10.c traz o comportamento do campo magnético dentro de uma placa supercondutora para diversos valores de campo aplicado. Da mesma forma que no caso da penetração virgem, onde o campo penetra a amostra pela primeira vez, ou seja, com a amostra sem histórico magnético, os perfis de campo retirados também se descolam simetricamente. Quando o campo é igual ou superior a B^* , o fluxo aprisionado aumenta bastante quando o campo retorna a zero. Além disso, nesse intervalo, $B \geq B^*$, a quantidade de fluxo aprisionado é sempre a mesma quando o campo é desligado. A figura 2.10.c

permite ilustrar de forma clara os fluxos aprisionados e blindados na amostra no modo reverso de campo. O fluxo aprisionado é o fluxo que fica mantido pela rede de vórtices quando o campo está sendo diminuído para zero. Já o fluxo blindado é aquele que não consegue penetrar na amostra devido às correntes de blindagem do supercondutor.

Além disso, é possível encontrar uma relação entre a densidade de corrente crítica J_c e a magnetização M usando o modelo de Bean. Para tanto, toma-se um laço de histerese magnético completo [curva $M(H)$] conforme mostrado na Figura 2.11 (a). Nessa figura, defini-se uma região, para um campo fixo, onde é calculada a diferença de magnetização [representada pelos pontos (1) e (2)] dada por: $\Delta M(H_1) = M_{\uparrow} - M_{\downarrow}$, onde M_{\uparrow} corresponde à magnetização na parte inferior da curva, ponto (2), e M_{\downarrow} corresponde à magnetização da parte superior da curva, ponto (1), ambas para o mesmo valor de campo \mathbf{H}_{ext} (linha vertical em (a)).

A relação entre a densidade de corrente crítica J_c e a magnetização M no modelo de Bean é dada por [87]:

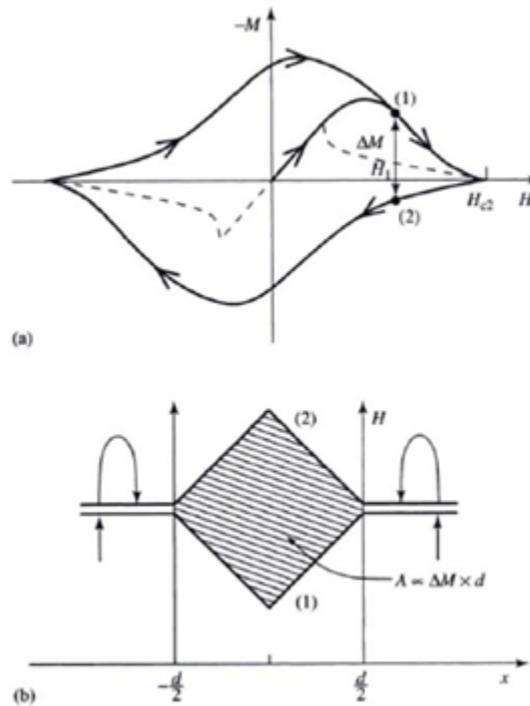


Figura 2.11: (a) Laço de histerese magnético [curva $M(H)$] para um supercondutor tipo-II com fluxo aprisionado. A linha tracejada representa a magnetização sem fluxo aprisionado. (b) Representação do campo magnético penetrado na amostra segundo modelo de Bean para os pontos (1) e (2) da curva $M(H)$ mostrada em (a) [87].

$$J_c = \frac{M(x)}{x} \tag{2.18}$$

Daí é possível encontrar os dois termos da magnetização através da integração e, no passo

seguinte, fazer a diferença das magnetizações no campo $H_1[\Delta M(H_1)]$ para, então, calcular o valor de J_c .

$$M \downarrow = \frac{-1}{d/2} \int_a^b J_C x dx = \frac{-1}{4} J_C d \quad (2.19)$$

De maneira análoga, $M_\uparrow = 1/4 J_C d$. Conseqüentemente, a diferença $\Delta M(H_1)$ é dada por:

$$\Delta M(H_1) = \left(\frac{1}{4} J_C d\right) - \left(-\frac{1}{4} J_C d\right) = \frac{1}{2} J_C d \quad (2.20)$$

Isolando J_C na expressão anterior e com os valores de ΔM obtidos do laço $M(H)$, a densidade de corrente crítica J_c de um supercondutor em função da magnetização é calculada como sendo:

$$J_C(H) = 2 \frac{\Delta M(H)}{d} \quad (2.21)$$

É relevante mencionar que a magnetização líquida $\Delta M(H_1)$, que depende da geometria da amostra, é criada pelas correntes de blindagens, que buscam expulsar o campo \mathbf{B}_{ext} . Por este motivo, as densidades de correntes podem ser determinadas a partir da resposta magnética da amostra em geometria conhecida.

2.0.8 Filmes Finos Supercondutores

Os filmes finos, em geral, são materiais que têm atraído atenção da comunidade científica internacional, desde os meados de 1970, e cresceu muito mais no final da década de 80, quando alguns fenômenos foram medidos e atribuídos aos efeitos de interfaces/superfícies. Não diferentemente, os filmes de materiais supercondutores também entraram na gama de materiais investigados, pois as propriedades supercondutoras encontradas nos materiais volumétricos são fortemente modificadas nos casos dos materiais em forma de filmes finos devido ao efeito de dimensionalidade. De fato, a redução de dimensionalidade induz modificações nas propriedades de um supercondutor quando as suas dimensões efetivas se tornam menores do que as escalas de comprimentos característicos. Em outras palavras, as propriedades dos filmes supercondutores também estão diretamente relacionadas com a espessura do filme, d . Por exemplo, quando a espessura se torna menor que o comprimento de coerência ξ , o supercondutor é considerado bidimensional [88] e, se a espessura for muito menor que o comprimento de penetração, as correntes de blindagem serão limitadas pela espessura. Além da espessura, a morfologia do filme também influencia nas propriedades supercondutoras [89]. Da literatura, é conhecido que as mudanças no tamanho do material supercondutor (filmes, nanopartículas, nanofios)

podem induzir alteração em algumas de suas propriedades, tais como: modificações na temperatura crítica T_C , campo crítico B_C e dinâmica de vórtices [12, 90, 91]. Essas são algumas das propriedades dos filmes finos que serão abordadas neste trabalho.

2.0.9 Temperatura crítica

As mudanças na temperatura crítica T_C de filmes finos supercondutores são objeto de estudo em muitos trabalhos [22, 91]. Esses estudos mostram que a temperatura crítica sofre influência principalmente da morfologia e da espessura dos filmes [22, 91]. No que diz respeito à morfologia, é sabido que essa propriedade é fortemente dependente dos processos de preparação dos filmes que, por sua vez, podem ser preparados por diversas técnicas de deposição [evaporação térmica, *Sputtering* e epitaxia de feixe molecular (MBE)] com diferentes taxas de deposição, energia do feixe, ambiente da câmara, entre outros fatores. Na técnica de *Sputtering*, está previamente estabelecido que a qualidade dos filmes é determinada principalmente por três parâmetros: a temperatura do substrato T_S , a taxa de crescimento e a pressão de trabalho do gás inerte. Em particular no caso do Nb (assunto desta tese), Surges e colaboradores [93] mostraram que há uma modificação na microestrutura do Nb em amostras depositadas com diferentes valores de T_S . Eles mostraram que com o aumento da temperatura há uma diminuição no tamanho de grão do filme e que essas modificações no tamanho de grão influenciam os valores de T_C dos filmes. Hazra e colaboradores [23] modificaram o tamanho de grão em filmes de Nb por meio de modificações na pressão de Ar durante a deposição e mostraram que os valores de T_C são dependentes do tamanho de grão (Figura 2.12).

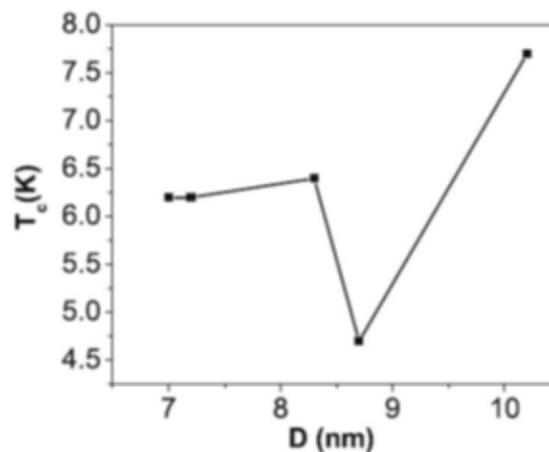


Figura 2.12: Dependência da temperatura crítica dos filmes de Nb com o tamanho de grão (D) [23].

Bose e colaboradores [94] reportaram que o valor de T_C de nanofilmes de Pb tem uma pequena redução, em comparação com o material volumétrico, com a redução do tamanho de grão. Essa redução corresponde a 13 % para grãos com tamanhos entre 14 e 7 nm; sendo que em nanofilmes com grãos menores que 7 nm de Pb, o filme perde abruptamente sua propriedade supercondutora. Dois mecanismos que podem explicar essa relação entre os valores de T_C e o tamanho de grão são o acoplamento elétron-fônon e o efeito quântico devido ao tamanho (QSE) [93]. Segundo Bose e colaboradores [94], supercondutores com fraco acoplamento elétron-fônon (tais como: In, Al e Sn) têm sua temperatura de transição T_C aumentada quando diminui o tamanho de grão. Para supercondutores com um acoplamento intermediário, como o caso do Nb, o efeito da dimensionalidade dos grãos tende a diminuir o valor de T_C . No caso dos supercondutores com forte acoplamento, como o Pb, quase não apresenta mudanças nos valores de T_C . Assim, assumindo que a interação elétron-fônon é modificada pela relação superfície/volume em sistemas com redução do tamanho, pode-se afirmar que os átomos da superfície têm um número de coordenação menor do que os átomos do material volumétrico, e que fônons superficiais são menos intensos do que fônons do material volumétrico. Por um lado, esse efeito leva a uma redução global nas frequências de fônons, resultando em um aumento no acoplamento elétron-fônon e uma maior temperatura crítica T_C . Por outro lado, o efeito quântico devido ao tamanho (QSE) aumenta a partir da discretização dos níveis de energia eletrônica, levando a uma diminuição da densidade de estados efetivos no nível de Fermi. O QSE leva a uma redução da temperatura crítica. Então, as modificações nos valores da temperatura crítica com a variação da espessura podem se explicadas ou por meio do QSE e/ou da interação elétron-fônon. Adicionalmente, em alguns casos particulares, a dependência da temperatura crítica T_C com a espessura do filme é oscilatória, conforme mostraram Orr e colaboradores [96] ao estudaram filmes de Sn; E Guo e colaboradores [88] que analisaram filmes ultrafinos de Pb e descreveram esse comportamento baseado no QSE. No caso do Nb, Il'in e colaboradores [97] e/ou Gubin e colaboradores [12] mostraram recentemente que a temperatura crítica aumenta com o aumento da espessura, conforme apresentado na Figura 2.13. É possível notar que a partir de 20 nm de espessura de Nb, o filme já apresenta um T_C semelhante a do material volumétrico ($T_C = 9,27\text{K}$). Para este trabalho, filmes de Nb com espessuras entre 20 e 100 nm foram crescidos sobre um substrato de Si (100) com temperatura de substrato da ordem de 373 K, pela técnica de *Magnetron Sputtering*. Observou-se através das medidas magnéticas e de resistividade, que mesmo nos filmes mais espessos de 100 nm de Nb, os T_C 's não foram superiores a 7. Tal T_C

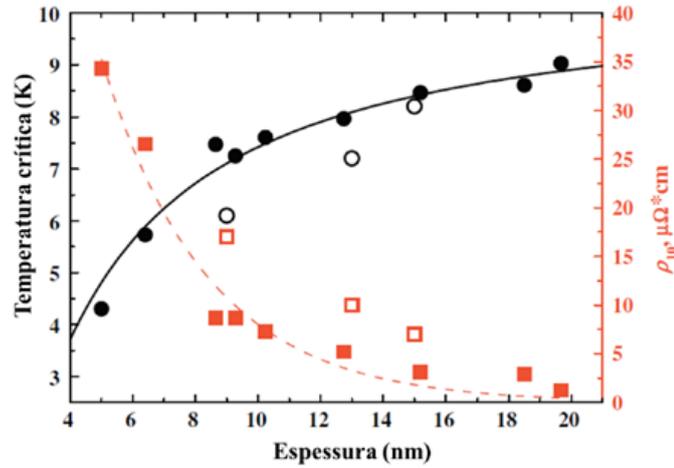


Figura 2.13: Dependência da temperatura crítica (círculos) e da resistividade em 10 K (quadrados) em função da espessura de filmes de Nb [97].

reduzido em relação ao *bulk* pode estar relacionando a interdifusão do Nb no substrato de Si e/ou processo de oxidação que ocorre na superfície do filme, o qual reduz a espessura efetiva do material supercondutor puro.

2.0.10 Campo crítico superior

Outra propriedade do supercondutor, que é afetada com a redução do tamanho do material, é o campo crítico superior. Quando o campo magnético é aplicado perpendicular à superfície de um filme, ele penetra no material formando o estado misto. Assim, a transição do estado N-S acontece em um determinado campo, chamado campo crítico H_C^\perp , dado por [98]:

$$H_C^\perp = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (2.22)$$

Essa expressão é idêntica à expressão do campo crítico H_{C2} para supercondutores volumétricos. Para filmes muito finos, a equação vale tanto para supercondutores do tipo I quanto do tipo II [98]. A dependência angular do campo crítico pode ser obtida pela seguinte relação [98]:

$$\left| \frac{H_C(\theta)\sin\theta}{H_C^\perp} \right| + \left(\frac{H_C(\theta)\cos\theta}{H_C^\parallel} \right)^2 = 1 \quad (2.23)$$

Na qual H_C^\parallel representa o campo crítico paralelo à superfície do filme. Por outro lado, a dependência angular do campo crítico superior H_{C2} pode ser obtida a partir da solução da equação de GL bidimensional, que é dada por [75]:

$$\left| \frac{H_C(\theta)\sin\theta}{H_{C2}^\perp} \right| + \left(\frac{H_C(\theta)\cos\theta}{H_{C2}^\parallel} \right)^2 = 1 \quad (2.24)$$

onde

$$H_{C2}^{\perp} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi^2} \quad (2.25)$$

$$H_{C2}^{\parallel} = \frac{\sqrt{12}\phi_0}{2\pi d\xi^{\parallel}} \quad (2.26)$$

na qual d é a espessura do filme. Para a orientação paralela do campo magnético relativa ao plano dos filmes, vórtices podem não aparecer no filme se $d \ll \xi$. Portanto, o parâmetro de ordem é considerado constante sobre todo o filme [100]. A Equação (2.24) possui a mesma forma dos supercondutores volumétricos que têm dependência linear em $(1 - \frac{T}{T_C})$, pois $\xi \propto (1 - \frac{T}{T_C})^{1/2}$. A Equação (2.25), por outro lado, tem dependência em $(1 - \frac{T}{T_C})^{1/2}$, que é uma característica de supercondutores bidimensionais (2D) [101]. Em particular, é citado aqui o trabalho de Kozuca e colaboradores [102], que mostraram as dependências acima (variação de T_C com a temperatura e a variação do campo crítico superior H_{C2} em função da direção de aplicação do campo relativo ao plano do filme) para filmes de $SrTiO_3$ dopado com Nb, (NSTO), entre duas camadas isolantes de $SrTiO_3$. Na Figura 2.14(a) é mostrada a dependência do campo crítico superior com a temperatura para campos aplicados paralelos e perpendiculares ao plano da amostra de NSTO. Já na Figura 2.14(b) é apresentada a dependência angular completa do campo crítico superior. Como esperado, há um máximo na direção paralela, $\theta = 0^\circ$.

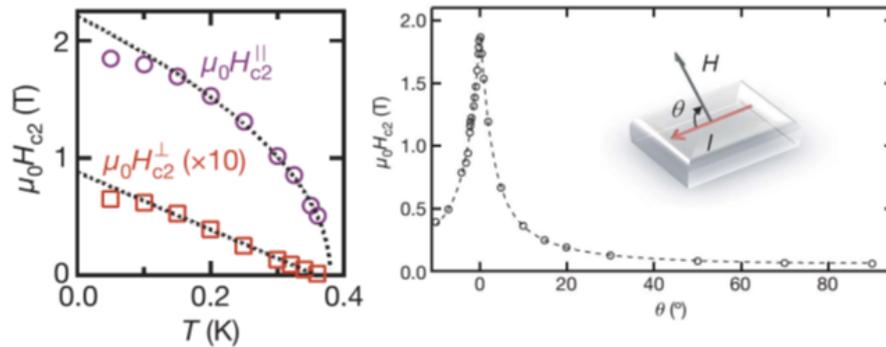


Figura 2.14: a) Campo crítico superior em função da temperatura para a amostra de NSTO, para campo magnético aplicado perpendicular ao plano da amostra (quadrados, os dados foram multiplicados por 10 para melhor visualização) e paralelo ao plano (círculos). As linhas pontilhadas são os ajustes com a teoria de Ginzburg-Landau linearizada. b) Dependência angular do campo crítico superior (θ é o ângulo entre o campo aplicado e o plano do filme), a linha pontilhada é o ajuste com a equação de dependência angular [102].

Resultado semelhante foi apresentado por Ueno e colaboradores [103] para um monocristal de $SrTiO_3$ no qual a supercondutividade, induzida por campo elétrico, é

bidimensional. Alguns trabalhos mostram ainda que o tamanho de grão e a espessura dos filmes influenciam no comportamento de H_{C2} . Bose e colaboradores [90], em um estudo com vários filmes de Nb com diferentes tamanhos de grão, observaram um aumento de 2,5 vezes no valor de H_{C2} para filmes com tamanhos de grãos variando de 60 nm a 20 nm. Observaram também que para grãos menores que 20 nm, o valor de H_{C2} diminui. Dobrovolskiy e colaboradores [104] observaram um aumento em H_{C2} para filmes de Nb no limite sujo quando comparados com filmes de Nb no limite limpo. Em outro trabalho, Bose e colaboradores [94] mostram o aumento de H_{C2} com a redução do tamanho de partículas, de 60 nm para 7 nm, para filmes de Pb nanocristalino de 200 nm de espessura.

2.0.11 Supercondutores Granulares

Supercondutores granulares, em particular, filmes granulares bidimensionais, são sistemas nos quais os efeitos de localização desempenham um papel crítico nas propriedades físicas. Um filme fino granular S pode ser considerado como formada por um conjunto de ilhas ou grãos supercondutores que podem ser acoplados através de um mecanismo de Josephson. Os grãos são supercondutores enquanto a sua distância média entre os níveis de energia (δ) seja inferior ao *gap* supercondutor do *bulk*, $\delta = (D(E_F)V)^{-1} \ll \Delta(0)$ [81]. O estado supercondutor macroscópico coerente é obtido se o acoplamento Josephson ($E_J \sim \Delta$) entre grãos S, evita destruição da coerência de fase pelas flutuações térmicas. Nesse caso, os pares Cooper são deslocalizados e uma supercorrente flui ao longo da amostra inteira. Por outro lado, se o acoplamento de Josephson (E_J) for fraco, então as correlações de Coulomb (E_C) podem localizar os pares de Cooper nos grãos que, por sua vez, destroem o estado supercondutor macroscópico [105, 106]. Como E_J é proporcional à condutância (normalizada pela condutância quântica) $g = G/(2e^2/h)$, então amostras com $g = E_C/\Delta$ devem ser supercondutores, caso contrário, haverá um comportamento do tipo isolante para o material logo após a transição do estado S [105, 107]. Assim, o cenário granular (descrito acima) é experimentalmente apoiado por resultados recentes relatados na literatura [28, 29, 35, 107, 108, 110, 111]. As medidas de resistividade-temperatura em amostras granulares de Al-Ge sugeriram um comportamento de tipo semiconductor acima de T_c para algumas concentrações específicas de Al [28].

Valores da resistência elétrica laminar (Resistência dividido pela espessura do filme) servem como parâmetro para sintonizar o comportamento de filmes ultrafinos supercondutores no limite de $T = 0$ K. De fato, supercondutores com valores das resistências

laminares maiores do que a resistência quântica ($R_Q = h/(2e)^2$) tornam-se isolantes a $T = 0$ K, enquanto que aqueles com $R < R_Q$, são supercondutores [29, 107]. Para explicar este comportamento, Chakravarty sugeriu que a interação de Coulomb pode ser reduzida devido ao tunelamento dos elétrons entre os grãos S [108]. Uma vez que (E_J) seja proporcional à condutância elétrica, amostras com grandes condutâncias ($E_J > E_C$) devem ser supercondutoras a temperaturas suficientemente baixas [110]. Em outro trabalho [35], filmes granulares de Pb (tamanho de cerca de 20 x 5 nm), depositados diretamente sobre SiO, mostraram uma transição supercondutora-isolante (SIT do inglês, *superconductor-insulator transition*), que dependia da espessura de Pb (t_{Pb}) dos filmes. Finalmente, no que se refere aos sistemas granulares, é importante citar o trabalho reportado na Ref. [111], no qual medidas realizadas em um filme de Pb granular indicam propriedades supercondutoras de grãos de Pb, mas macroscopicamente o material se comportava como um isolante elétrico [111]. Portanto, o fenômeno SIT incomum para a maioria dos materiais BCS convencionais em *bulk* pode ser encontrado em seus correspondentes materiais granulados [2D]. Todavia, a origem física desse fenômeno de transição de fase ainda precisa de mais investigações.

Outra propriedade interessante (em supercondutores granulares) está relacionada à possibilidade de atingir o efeito de SIT usando um campo magnético aplicado como parâmetro de controle [40, 107, 112]. A coerência de fase global entre grãos S, nesse caso, podem ser quebrada pelo campo aplicado, deixando os pares de Cooper localizados dentro dos grãos S. Ou melhor, uma característica interessante nesse contexto é a possível existência de uma região de magnetorresistência negativa (RMN), além de um pico na resistividade em campos magnéticos relativamente altos [112]. Assim, se o campo aplicado é aumentado, as flutuações do par de Cooper, dentro dos grãos S, diminuem e um aumento em suas densidades de estados deve ser esperado. Em princípio, esse efeito diminui a resistividade da amostra global, levando a uma magnetorresistência negativa, como relatado recentemente na literatura [36, 112, 113].

Do ponto de vista experimental, as medições realizadas por Gerber em amostras granulares mostraram uma região com magnetorresistência negativa (RMN), na qual somente para campos bem acima de H_C a resistividade era quase independente do campo [112, 113]. Uma região de RMN foi também observada em filmes de $\alpha - In_2O_x$, onde os autores sugeriram a existência de grãos supercondutores incorporados numa matriz isolante elétrica [114]. Em outro trabalho [115], um pico na magnetoresistividade foi observado em filmes de TiN bastante desordenados, no qual um sistema mesoscópico do tipo

granular (ilhas S imersas em uma matriz isolante elétrico) foi sugerido para explicar os dados experimentais. É necessário ressaltar que muitas abordagens, comumente usadas para explicar o efeito de RMN, sugerem que o efeito de desordem topológica em sistemas granulares pode ser a origem da transição SIT. Portanto, a supercondutividade deve situar-se no interior dos grãos S e à temperaturas mais baixas (ou campos magnéticos relativamente baixos) desenvolve-se uma coerência de fase com resistência elétrica zero ao longo de toda a amostra [36].

2.0.12 Sistemas Supercondutores/Ferromagnéticos (S/F)

Quando uma camada supercondutora S está em contato com uma camada ferromagnética F pode existir um efeito de proximidade, que provoca a “interdifusão” dos pares de Cooper na região da interface S/F, o que pode determinar a supressão dos efeitos supercondutores [116]. Além disso, existe o efeito adicional devido ao campo de troca do material F, que tende a alinhar os spins dos elétrons dos pares de Cooper, fazendo com que o efeito de quebra dos pares seja intensificado. Um aspecto físico interessante nas heteroestruturas híbridas S/F é a dependência da T_C supercondutora com os parâmetros da estrutura, particularmente da espessura da camada magnética, homogeneidade da mesma e número de camadas F do sistema. Para sistemas como filmes finos, a T_C supercondutora mostra forte dependência com parâmetros da estrutura cristalina e sua morfologia. Por exemplo, quando se aumenta a espessura da camada ferromagnética (d_F) mantendo a espessura da camada supercondutora (d_S) fixa, o valor de T_C sofre uma redução rápida para um certo valor da espessura d_F [117, 118]. Para valores maiores de d_F , o valor de T_C apresenta um caráter oscilatório (Fig. 2.15) [118, 119].

Por outro lado, quando d_F é fixado e d_S é aumentada, T_C apresenta um valor crescente que tende ao valor do T_C do material *bulk*, ou seja, a forma da curva de $T_C \times d_S$ indica que à medida que há uma diminuição do valor de d_S , o valor de T_C tende a zero, em um valor crítico da espessura da camada supercondutora (d_S^{crit}). Para valores superiores de d_S^{crit} ($d_S \gg d_S^{crit}$), o valor de T_C aproxima-se do valor esperado para o material *bulk* [118, 119]. Exemplos dos comportamentos da T_C em relação à espessura das camadas T_C (d_F) e T_C (d_S) são mostrados na Figura 2.15, retirado da Ref. [120]. Para uma tricamada de CuNi/Nb/CuNi a saturação de T_C ocorre para valores grandes de d_S (espessura da camada de Nb) apresentando um valor de 8 K para o T_C do filmes de Nb com grande parte das propriedades encontradas no material *bulk* (exceto T_C). Nesse caso particular,

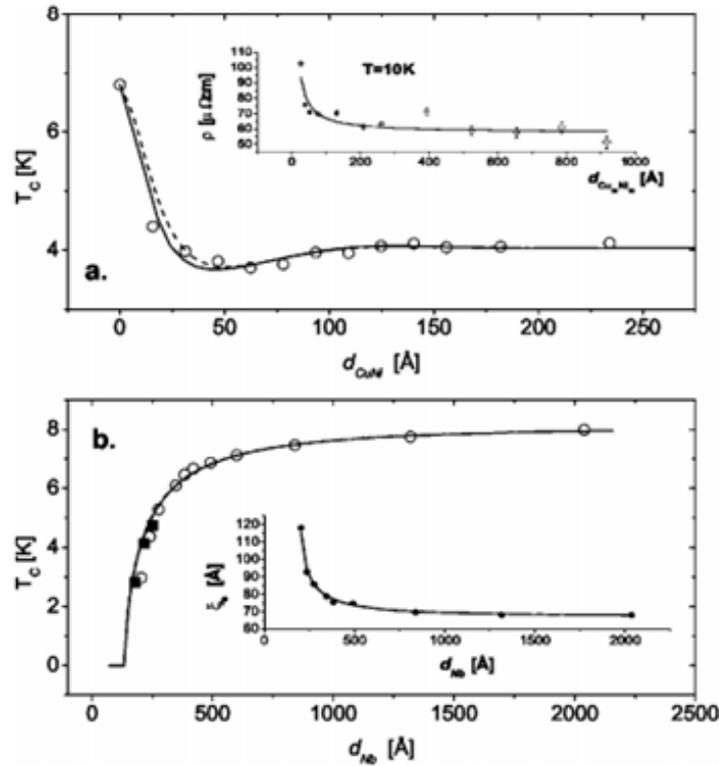


Figura 2.15: (a) Diagrama de T_C versus a espessura da camada de CuNi (d_{CuNi}). No inset é plotado a resistividade no regime de baixas temperaturas para a monocamada de CuNi em função de d_{CuNi} . (b) Diagrama de T_C versus a espessura da camada supercondutora (d_{Nb}). No inset é plotado o comprimento de coerência supercondutor em função de d_{Nb} [120].

a diferença entre o T_C do filme 3D e do material *bulk* (9,27 K) é atribuída às impurezas residuais e outros defeitos encontrados nas camadas [120]. Um dos primeiros estudos do comportamento do T_C em sistemas híbridos foi realizado por Strunk e colaboradores em tricamadas de Nb/Gd/Nb e sistemas de multicamadas de Nb/Gd, crescidas pela técnica de MBE (molecular beam epitaxy), no ano de 1993 [51]. Observou-se que a curva de T_C em função da espessura do material F (d_F) apresentava uma queda abrupta com o aumento da espessura de d_F , depois um platô no intervalo de 10 a 20 Å, e, em seguida, novamente outra queda abrupta, conforme representado na Fig. 2.16 retirada da Ref. [51]. Não foram observadas oscilações nos valores de T_C que, por sua vez, mostrou-se menos sensível à variação da camada F quando ocorreu um aumento da espessura da camada S de Nb (vide Fig. 2.16).

Os autores explicaram esse comportamento de T_C em função da espessura do Gd pela mudança no mecanismo de quebra dos pares de Cooper devido a uma transição paramagnética/ferromagnética das camadas de gadolínio com o aumento da espessura da camada de Gd (d_{Gd}). Com o crescimento inicial das ilhas de gadolínio, a ordem

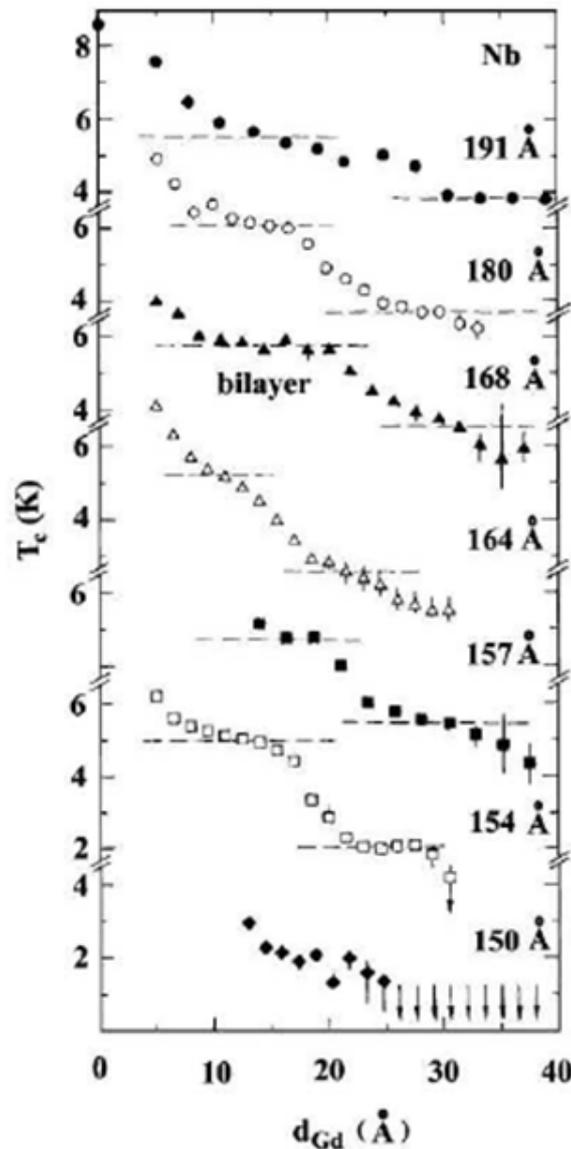


Figura 2.16: Comportamento da temperatura de transição supercondutora em função da espessura da camada de gadolínio para várias tricamadas de Nb/Gd/Nb preparadas por MBE (MBE do inglês, Molecular Beam Epitaxy). É claro desta figura que a temperatura de transição vai tornando-se “insensível” à variação de d_{Gd} à medida que se aumenta a espessura da camada de Nb [118].

ferromagnética de longo alcance estabeleceu-se somente para $d_{Gd} > 20$ Å. No entanto, o grupo de Jiang e colaboradores [121, 122] cresceu amostras de Nb/Gd, usando *magnetron sputtering*, e observou um comportamento oscilatório de T_C com a espessura da camada de gadolínio (Fig. 2.17).

Posteriormente, Müge e colaboradores [123] observaram que a temperatura crítica T_C de um sistema de tricamadas Fe/Nb/Fe apresentava uma dependência não monotônica de T_C com a espessura da camada F. Essa dependência é muito semelhante a observada no trabalho de Jiang e colaboradores, conforme indicado na Figura 2.18. No entanto, o efeito

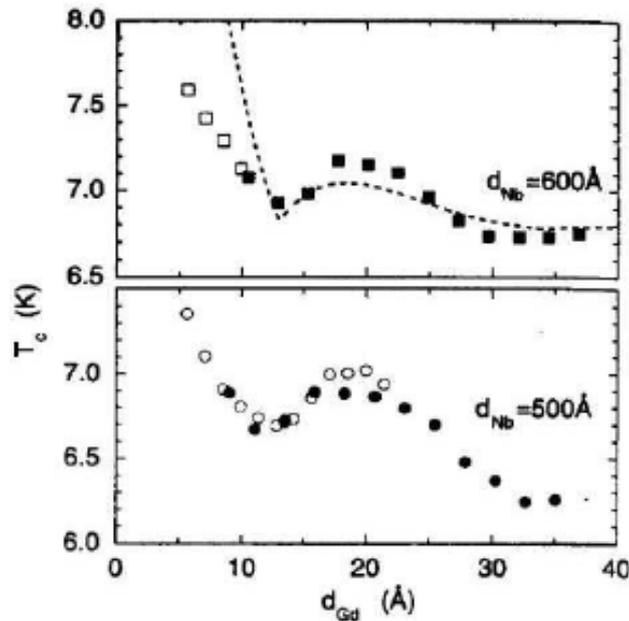


Figura 2.17: Dependência oscilatória de T_C em função da espessura da camada de Gd obtida por Jiang e colaboradores [121, 122].

foi explicado pela existência de uma camada intermediária não magnética formada na interface pela interdifusão entre os átomos de Nb e Fe (na interface, os íons do Fe seriam dissolvidos em parte da camada de Nb, perdendo suas propriedades magnéticas devido à mistura dos elétrons d do Fe com os elétrons de condução do material supercondutor). Como resultado, a interação repulsiva dos elétrons acaba enfraquecendo a supercondutividade. O mecanismo de enfraquecimento da interação de pareamento é diferente do usual spin-flip observado com a introdução de impurezas magnéticas, no qual os elétrons, que formam os pares de Cooper (singleto), alinham seus spins com a direção do campo de troca local. Reportou-se também nessa obra de Mügler e colaboradores [123] que o mecanismo de interdifusão predomina quando a espessura do material F é muito pequena. Com o aumento da espessura da camada de Fe, a camada intermediária pode ser magnetizada, reduzindo a hibridização dos elétrons d provenientes dos íons dissolvidos com os elétrons de condução do Nb. Assim, ocorre uma redução dos efeitos de enfraquecimento da interação de pareamento e um conseqüente aumento do valor da quantidade T_C . Ao aumentar mais a espessura da camada F (neste caso Fe), o fenômeno de ferromagnetismo pode ser nucleado na camada F dando origem a uma forte interação de troca, reduzindo novamente o valor de T_C da fase S. Os três comportamentos apresentados pelas camadas intermediárias podem dar origem ao comportamento observado na Figura 2.18.

Adicionalmente, dados reportados na literatura científica revelam que o compor-

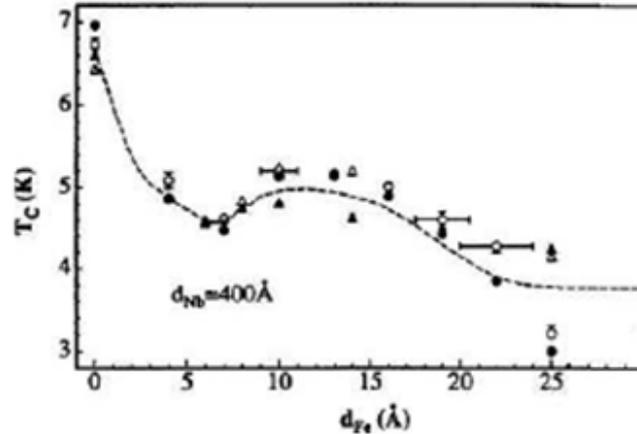


Figura 2.18: Dependência de T_C vs. espessura da camada de Fe obtida por Müghe e colaboradores [123].

tamento da temperatura crítica T_C depende do processo de fabricação dos filmes (MBE ou por *magnetron sputtering*). Isso se deve à peculiaridade do comportamento de T_C estar ligada à existência da camada intermediária, devido a interdifusão dos átomos na interface entre as camadas.

Finalizando este capítulo, nesta tese de doutorado serão investigadas as propriedades supercondutoras de filmes de Nb crescidos diretamente sobre substrato de Si (100) por *Sputtering* (pulverização catódica), buscando entender o efeito dos tamanhos de grãos sobre a densidade de corrente crítica J_C calculada usando o modelo de Bean descrito acima. Em um passo posterior, será tema de investigação o estudo das propriedades magnéticas de superestruturas de Co/Pd com anisotropia magnética perpendicular (Apêndice B). Em seguida, sistemas híbridos Nb/[Co/Pd] serão preparados sobre substratos de Si(100) por *Sputtering* e as caracterizações estruturais (estrutura cristalina e morfologia), magnéticas e transporte elétrico serão realizadas para a construção do modelo físico que contribua para entender melhor os efeitos de supercondutividade em sistemas granulares S e em híbridos S/F. Portanto, este estudo busca trazer uma discussão e elucidação do entendimento dos mecanismos de interações no sistema híbrido Nb/[Co/Pd] e aplicar, quando possível, um modelo de campo crítico (ex: modelo de Bean) para calcular propriedades da fase S (densidades de correntes críticas e outras propriedades do filme S de Nb), já que são assuntos relativamente recentes e que ainda não foram tratados na literatura científica.

Capítulo III

3.1 Técnicas de Preparação e Caracterização

3.1.1 Técnica de Deposição por *Magnetron Sputtering*

Todos os métodos de produção de filmes finos ocorrem em atmosfera de baixa pressão (vácuo) para propiciar o deslocamento do feixe de vapor que se deseja depositar e/ou reduzir reação química com o gás residual [124]. Em particular, no processo de *Sputtering*, partículas/moléculas de um material sólido (alvo) são ejetadas devido ao bombardeamento por íons de gases inertes (neste trabalho, usamos íons de argônio - Ar+). Nesse processo, através da aplicação de um campo elétrico entre o catodo (alvo) e o anodo (chaminé do *Magnetron*), os íons gerados pela injeção do gás inerte são acelerados produzindo uma descarga luminescente, formando uma região eletricamente neutra, contendo íons de argônio (Ar+) e elétrons, denominada plasma (um estado de alta densidade de íons e elétrons “livres”). De uma forma geral, plasmas de gases inertes não reagem quimicamente com o material do alvo. Porém, há várias interações entre os íons que formam o plasma e a superfície do alvo decorrentes da energia cinética adquirida pelos íons de gases inertes até o momento da colisão com o alvo. Todavia, entre a interação dos íons positivos de Ar+ com o material do alvo pode haver: (i) a ejeção de elétrons secundários dos átomos do alvo, (ii) a implantação dos íons no material do alvo ou (iii) a ejeção de átomos/moléculas (partículas) do material do alvo (*Sputtering* = cuspir); de forma que o último processo corresponde ao de maior interesse para o caso do processo de deposição de filmes. É relevante dizer que é sabido existir uma condição ideal para que a energia cinética dos íons de Ar+ produza a máxima taxa de emissão de partículas do alvo. Essa condição, em primeira aproximação, é satisfeita quando a energia cinética adquirida pelos íons de Ar+ for da ordem de quatro vezes a entalpia de formação do material do alvo [125]. Se um “substrato”, tal como uma lâmina de silício, é colocado no caminho/trajetória dessas

partículas ejetadas do alvo, há um processo de desaceleração das partículas, produzindo um revestimento sobre o substrato (o modo de crescimento da camada/filme depende de vários fatores, entre eles: a energia livre de superfície entre o substrato e o filme, o tipo de substrato, a taxa de deposição entre outros). Entretanto, como a taxa de partículas (partículas por unidade de tempo) pode ser variada e controlada, é possível “revestir” o substrato com diferentes espessuras. Se a espessura estiver abaixo de 100 nm (nm = nanômetro), o material do revestimento é chamado de filmes finos. Para valores de espessura superiores aos 100 nm, é definido o material como sendo filmes espessos. O valor de 100 nm de espessura é tomado como sendo o limite no qual os efeitos de volume dominam as propriedades físicas e químicas dos materiais (um valor assumido como padrão, mas que pode variar de material para material). Neste trabalho, é usado o termo filmes finos, pois as espessuras dos materiais aqui trabalhados variam entre 15 até 100 nm para os filmes de Nb e da ordem de décimos de nanômetros no caso dos filmes de Co. Cabe ainda salientar que diferentemente dos processos de deposição por evaporação térmica ou por feixes moleculares (MBE – Molecular beam epitaxy), o método por *Sputtering*, em geral, opera com altas taxas de deposição (nm/s) e energias cinéticas da ordem de elétron-volts (eV), enquanto nos processos térmicos de deposição, em regime molecular, as taxas são nm/min e as energias térmicas dos feixes são da ordem de mili-elétron-volts (meV). Para concluir esse breve enunciado sobre o processo de deposição por *Sputtering*, vale salientar seus dois métodos usuais: o Convencional e o *Magnetron*. No sistema convencional (*Sputtering* diodo) existe a necessidade de se trabalhar em altas pressões do gás inerte (~ 30 mTorr), o que provoca um aumento da rugosidade e a não homogeneidade durante o crescimento das camadas, além da grande degradação dos eletrodos. Nesta tese, usou-se o sistema *Magnetron Sputtering*, por propiciar o trabalho com baixas pressões de gás (~ 2 mTorr), melhorar o controle da taxa de deposição e auxiliar no crescimento de filmes mais homogêneos e menos rugosos. Assim sendo, tal sistema será melhor descrito abaixo.

Magnetron Sputtering

A ideia de usar um campo magnético para aumentar e/ou concentrar os processos de ionização foi sugerida por F. M. Penning [126] em 1935. No entanto, somente em 1960, introduziu-se o *Magnetron* no sistema *Sputtering*, o que originou a pulverização catódica com *Magnetron*, tornou-se uma das técnicas de pulverização mais importantes na indústria e na pesquisa [126]. Essa configuração permitiu maior controle no processo

de deposição, favorecendo a formação de filmes com rugosidade e homogeneidade “controladas”. O sistema *Magnetron Sputtering* consiste no estabelecimento de uma região de campos eletromagnéticos nas proximidades da superfície do alvo (Figura 3.1). O campo elétrico pode ser produzido por fontes DC ou RF na direção perpendicular ao plano do alvo, enquanto que o campo magnético é produzido por ímãs permanentes. Na configuração cilíndrica transversal, onde os magnetos (ímãs) são distribuídos em forma de circunferência com um magneto adicional no centro da circunferência formada pelos outros ímãs, o magneto central possui polarização inversa, de forma que as linhas de campo fazem trajetórias curvilíneas da borda do *Magnetron* para o centro, conforme representado na Figura 3.1. Assim, campos elétrico e magnético transversais serão produzidos em uma

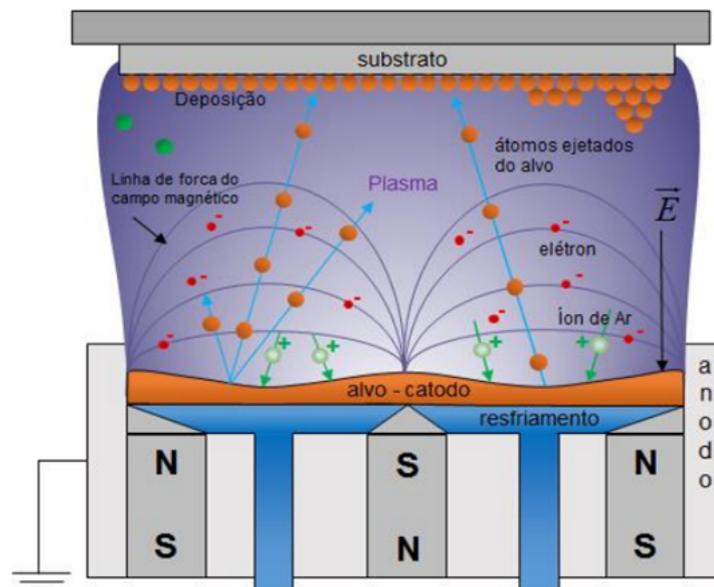


Figura 3.1: Esquema de uma fonte *Magnetron Sputtering*, onde se destacam o alvo do material do qual se deseja formar o filme, o sistema de refrigeração do alvo, o substrato, átomos iniciando a deposição, e os ímãs permanentes que colimam o feixe de íons responsáveis pelo *Sputtering* do alvo [124].

região próxima ao alvo. Dessa forma, no *Magnetron*, com um campo magnético praticamente paralelo à superfície do alvo, os elétrons secundários, ejetados do alvo durante as colisões, são forçados a percorrerem as linhas de campo numa trajetória helicoidal, o que aumenta substancialmente a probabilidade de ionização dos átomos do gás, resultando em um plasma mais denso na região do alvo. Este, por sua vez, conduz a um aumento do bombardeamento iônico do alvo, obtendo taxas de deposição mais elevadas para baixas pressões de gás de trabalho. Ou seja, o papel do campo magnético é equivalente a um aumento da pressão do gás de trabalho. Em resumo, devido ao confinamento do plasma, o sistema *Magnetron Sputtering* cilíndrico trabalha com baixas pressões de Ar (em torno

de 2 m Torr), o que favorece a produção de filmes bem estruturados e de baixas rugosidades [124]. Outro parâmetro importante que pode ser controlado durante a fabricação dos filmes é o tipo do gás de trabalho. Assim, como o sistema *Magnetron Sputtering* trabalha em baixas pressões, é possível fazer uso de mistura de gases, que produzirão o plasma, para produção de filmes dos tipos (i) nitretos (mistura argônio + nitrogênio), (ii) com excesso ou falta de oxigênio para estudo do processo de oxidação de metais, entre outras versatilidades. Esses processos nos quais se usa mistura de gases denominam-se de *Sputtering* reativo e não foram usados neste trabalho. Aliás, utilizou-se o dispositivo RGA (Residual Gas Analyzer) para controlar e garantir o tipo de atmosfera constituinte durante as preparações dos diferentes filmes desse trabalho, como será mencionado adiante.

Sendo assim, dentre as várias vantagens do *Magnetron Sputtering* (filmes grandes e uniformes, espessura controlada, “baixas” taxas de deposição, redução da emissão de radiação, entre outras), há também algumas desvantagens que devem ser mencionados, pelo menos. A maior delas é a grande “perda” de material do alvo. Como o plasma está concentrado sobre uma porção limitada da área total da superfície do alvo, essa concentração do plasma conduz a formação de uma pista/vale circular no alvo, conseqüentemente grande parte do material do alvo não é consumido durante os processos cíclicos de preparação de amostras. Tipicamente, no processo por *Magnetron* estima-se que apenas 25-30% do material total do alvo seja efetivamente usado na preparação de amostras [127].

***Magnetron Sputtering* por DC**

Quando o processo de deposição ocorre para materiais metálicos e suas ligas, que apresentam boa condutividade elétrica, geralmente é utilizada uma diferença de potencial, entre o alvo e a chaminé do *Magnetron*, fornecida por uma fonte de corrente elétrica DC (do inglês, Direct Current). Através dessa diferença de potencial, os íons de Ar⁺ são acelerados em direção oposta aos elétrons, e bombardeiam o alvo (mantido em um potencial negativo). Através de colisões elásticas, os íons de Ar⁺ ejetam átomos/partículas do alvo ainda com alta energia e que, por sua vez, migram em direção ao substrato para a formação do filme desejado. O substrato, através de um processo de refrigeração, é mantido a uma temperatura constante previamente definida e controlada durante a formação do filme. O processo de ejeção de átomos do alvo só ocorre se houver condições satisfatórias de densidade de gás e tensão aplicada, em geral, com energias da ordem de keV.

***Magnetron Sputtering* por RF**

Por outro lado, tratando de alvos compostos por materiais isolantes, os íons de Ar^+ que chegam ao alvo, para o desbaste, são concentrados na sua superfície do alvo, criando assim, um potencial de blindagem que impede a aceleração de outros íons e a emissão de elétrons secundários, necessários para auto sustentação do plasma. Para contornar esta situação, utiliza-se uma fonte de corrente elétrica do tipo RF (do inglês, Radio Frequency), criando o processo de *Magnetron Sputtering* por RF, que induz uma inversão de polarização na superfície do alvo, forçando os elétrons a oscilarem, “impedindo” a blindagem que impede a sustentação do plasma [128]. Essa técnica também pode ser aplicada para alvos condutores, entretanto o *Magnetron Sputtering* DC é o frequentemente mais usado para metais.

3.1.2 Equipamento *Magnetron Sputtering* instalado no LEMAG

Foi utilizado o sistema *Magnetron Sputtering*, modelo *ATC-Orion-8* da empresa AJA International (Figura 3.2), instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) para a produção de todos os filmes desta tese. Este sistema é bastante versátil por ser completamente automatizado, possuir facilidade de operação e rapidez na preparação dos filmes.

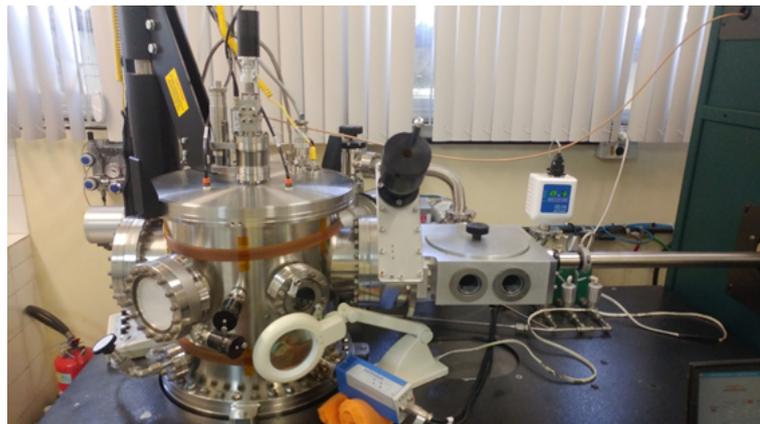


Figura 3.2: Equipamento *Magnetron Sputtering*, da empresa AJA International modelo ATC ORION-8 instalado no LEMAG.

Câmara Principal

A câmara principal, também chamada de câmara de deposição, corresponde à região onde estão dispostos os magnétons (canhões), que são envoltos por cascas cilíndricas

de proteção, que por sua vez, concentram os plasmas individuais nas regiões de cada alvo. Sobre os canhões estão dispostos os materiais que serão depositados, chamados de alvos, que possuem diâmetro de 2" e espessura de 0,25", conforme estabelecido pelo fabricante. Os *Magnetrons* são ligados em fontes de potencial DC ou RF de acordo com a propriedade condutora elétrica do material do alvo (metal ou isolante). Para alvos magnéticos é colocada uma fina "chapa" de cobre para evitar o contato direto com os imãs. No *Sputtering/LEMAG* estão instalados 7 canhões, que possibilitam a deposição de 7 materiais diferentes simultaneamente, pois a configuração é do tipo confocal. Os alvos/*Magnetrons* são alimentados por três fontes de alimentação de corrente contínua (DC) e por três fontes de alimentação de rádio frequência (RF). As fontes DC são da Série DCXS-750-4 Multiple Sputter Source DC Power Supply da AJA International e possuem 4 saídas não simultâneas cada uma. A voltagem entre o substrato e o alvo determina a energia com que os íons de Ar⁺ chegam ao alvo, de modo que e tal voltagem está intimamente ligada à taxa de deposição [127]. Duas das três fontes RF, instaladas no *Sputtering/LEMAG*, são da Série MC2-Automatic Matching Network Controller também do fabricante AJA International. A terceira fonte RF é manual da Série MM3X e é usada tanto para a deposição de filmes como para gerar uma tensão de bias (polarização) no substrato. Por exemplo, para remoção de camadas de óxido/limpeza da superfície do substrato. Além das *Magnetrons*, o *Sputtering/LEMAG* possui instalada também uma célula resistiva no centro do flange, onde os *Magnetrons* estão fixados. A célula de evaporação térmica serve para a deposição de materiais em forma de ligas metálicas não comerciais e metais enriquecidos como isótopos do tipo ⁵⁷Fe. Nesse processo de evaporação térmica, as energias envolvidas (~ meV) são bem inferiores àquelas do processo de *Sputtering* (keV); fato que pode levar a mudanças de morfologias nas camadas/interfaces do material, quando se deseja combinar esses dois métodos (evaporação e *Sputtering*) para produção de filmes finos. Neste trabalho só foi usado o sistema *Magnetron Sputtering* para preparação das amostras/filmes, pois para tal processo a necessidade de obtermos algumas condições que serão descritas posteriormente. Então, a câmara de deposição tem uma bomba turbo-molecular de ultra alto vácuo (UHV, do inglês Ultra-High Vacuum) da marca Pfeiffer Vacuum TMU521P, que está conectada a uma bomba mecânica (Adixen Série ACP,15); A qual é responsável pelo pré-vácuo da câmara de deposição para depois ser acionada a bomba turbo-molecular (todo processo é feito automaticamente, ou seja, autorreconhecimento das pressões para acionamento das diferentes bombas após o circuito elétrico ser acionado). O vácuo da câmara atinge valores de pressão da ordem de 2×10^{-8} Torr (chamada de pressão de

base) após 1-2 dias de bombeamento e aquecimento da parede externa da câmara com a cinta resistiva (quando a câmara necessita de ser aberta). O conhecimento e a qualidade da pressão de base, que é a pressão interna da câmara antes da deposição, são de grande importância para a obtenção de filmes de boa qualidade e com propriedades físicas reprodutíveis. Como substâncias da atmosfera residual (tais como: N_2 , H_2O , CO_2 , entre outras) podem influenciar diretamente nas propriedades dos filmes produzidos [128], suas existências na atmosfera residual do equipamento *Sputtering*/LEMAG foram analisadas pelo dispositivo RGA (do inglês, Residual Gas Analyzer), da marca HORIBASTEC, que se encontra instalado na câmara principal. Todos os dias, antes da preparação dos filmes, verificou-se os gases constituintes da atmosfera residual e a quantidade de cada um deles, para garantir que os filmes tenham sido preparados sob condições experimentais de ambiente similares. Como dito acima, o sistema *Sputtering*/LEMAG possui uma cinta resistiva (do inglês, Heating Tape & Percentage Control), da marca OMEGALUX, que ajuda a “melhorar” a rapidez na obtenção e no valor do vácuo da câmara, principalmente quando a câmara principal tenha sido aberta. É importante informar que a fita resistiva, em geral, fica energizada durante aberturas rápidas da câmara de deposição. Além disso, há uma linha de gás inerte que ajuda a manter a atmosfera positiva desse gás, quando há necessidade da quebra de vácuo da câmara de evaporação. Ou seja, a câmara é sempre aberta com gás inerte e mantida em fluxo positivo para evitar alta condensação de gases da atmosfera do laboratório sob as paredes internas da câmara de deposição (aberturas mais rápidas). O gás de trabalho do *Sputtering*/LEMAG é injetado na câmara de deposição, sobre os *Magnetrons*, por controladores de fluxo de gás. Atualmente, temos dois controladores de fluxos acoplados à linha de argônio e outro ligado ao cilindro de oxigênio. Cada controlador opera na faixa de 0 a 100 sccm (sccm do inglês, standard cubic centimeters per minute). Como existe um aquecimento considerável durante o processo de *Sputtering* no porta-substrato e nos alvos, causado pelo choque contínuo de elétrons e íons energéticos, o equipamento ATC ORION-8 possui um sistema de refrigeração por água gelada, conforme mencionado acima. O equipamento *Sputtering*/LEMAG (ATC ORION-8), como dito acima, mantém os canhões (gun, em inglês) na configuração confocal, apontado ao centro do porta-substrato; este, por sua vez, encontra-se disposto na parte superior da câmara principal. O porta-substrato pode girar com diferentes velocidades (0-40 rpm); neste trabalho usou-se o valor de 30 rpm. Esse procedimento de rotação, durante o processo de deposição, garante maior homogeneidade lateral na espessura no filme e reduz o efeito de Self-Shadowing, que leva filmes com morfologias do tipo agulhas/bastonetes

inclinados, comuns nessa geometria [129]. A distância do alvo ao substrato, sugerido pelo fabricante do *Sputtering*, foi de 38 cm para todas as deposições. Outro parâmetro importante, que foi utilizado na preparação dos filmes, é a temperatura do porta-substrato (T_S). A variação de T_S se faz com uso de duas lâmpadas halogênicas alimentadas por uma fonte de alimentação denominada de SHQ-15A da empresa AJA (fonte com PID - Proportional Integral Differential Heater Controller previamente determinados). As duas lâmpadas de aquecimento permitem que o substrato atinja temperaturas de até 850°C . A medida da temperatura T_S é realizada com um termopar acoplado dentro da caixa que contém as lâmpadas (base de quartzo) e onde se acopla o disco do porta-substrato que tem diâmetro de 4" (essa caixa é refrigerada a água gelada com temperatura de 10°C). Para a inserção e remoção do porta-amostra (consequentemente dos filmes), é usado uma antecâmara, também chamada câmara de pré-vácuo (Load Lock Chamber - LLC, em inglês), que está acoplada à câmara principal por uma válvula manual de UHV. Tal válvula permite colocar e retirar o porta-substrato na câmara principal, sem quebra do vácuo da última, por meio de um manipulador magneto-mecânico longo que funciona em UHV. A antecâmara tem bombeamento independente da câmara principal, e o seu vácuo atinge valor da ordem de 2×10^{-6} Torr em poucos minutos. Todos os sistemas de acionamentos das bombas de vácuo e outros dispositivos eletrônicos são realizados com uso de um computador, através do *software* de controle denominado de Phase II-J o qual permite ao usuário operar manualmente ou, no modo de processo automático. Neste último, o usuário consegue detalhar os parâmetros a serem utilizados durante a deposição, permitindo variar o tempo da deposição de cada camada, o acionamento da abertura e fechamento dos obturadores (do inglês *shutters*), o controle da pressão de trabalho através da inserção constante do gás, o controle do motor de passo, a temperatura do substrato T_S e o acionamento do plasma por meio dos *Magnetrons*, bastando para isso montar uma sequência de operação que será executada pelo computador via o *software* Phase II-J. As sequências podem ser modificadas de acordo com as espessuras, o número de repetições das multicamadas, entre outras características que se deseja durante a preparação dos filmes. O processo é abortado se o plasma não é detectado; E o controle de posicionamento do porta-substrato é feito manualmente.

3.2 Detalhes da preparação e deposição das amostras por *Magnetron Sputtering*

3.2.1 Limpeza dos substratos

Uma etapa fundamental para o crescimento dos filmes é o cuidado com a limpeza dos substratos. A contaminação da superfície dos filmes pode provocar diversas consequências durante seu processo de produção. Entre elas: (i) uma baixa adesão da camada sobre o substrato, (ii) a difusão de impurezas pela superfície e pelo interior da amostra, (iii) e outros problemas que prejudicam a qualidade e a reprodução das propriedades dos filmes crescidos.

Utilizou-se, nesta tese, um procedimento já estabelecido no LEMAG e em outros laboratórios de pesquisa para a limpeza dos substratos, o qual consiste na limpeza do substrato de silício orientado [Si(100)] com solventes orgânicos na seguinte sequência:

- Os substratos de Si (100) são cortados com uma ferramenta de ponta de diamante de tamanho de $1 \times 1 \text{ cm}^2$;
- Após, são inseridos num Becker contendo detergente neutro e água destilada e são submetidos ao processo de ultrassom por 10 minutos, com o intuito de retirar eventuais gorduras ou óleos superficiais no substrato. Depois desse tempo, os pedaços dos substratos de Si são enxaguados com água destilada até a retirada máxima do detergente;
- Em seguida, são submergidos em acetona P.A. e novamente são submetidos ao processo de ultrassom por mais 10 minutos;
- A acetona é também removida cuidadosamente dos substratos e os mesmos são imersos em álcool Isopropílico P.A. nas mesmas condições por mais 10 minutos [130].
- Finalmente, o álcool Isopropílico P.A. do Becker é trocado e os pedaços de Si são deixados imersos com álcool. O Becker é coberto com papel alumínio para reduzir a evaporação do álcool. Quando necessário, um pedaço de Si (substrato), para preparação do filme, é retirado do Becker e secado fazendo uso de um bico de nitrogênio ionizado da marca Ion Tech, com a tecnologia sem choque (do inglês, *shockless*). Esse bico tem quatro pontos de ionização (agulhas), para neutralização e limpeza de cargas simultaneamente (usamos a pressão de trabalho de 100 Psi). Tal procedimento é utilizado para reduzir a contaminação por poeira do ambiente sobre o substrato de Si que poderia prejudicar o filme a ser preparado.

3.2.2 Preparação para deposição

Os alvos utilizados para a preparação das amostras têm purezas melhores ou iguais a 99,95% (veja maiores detalhes na Tabela 3.1). Esses alvos são instalados nos *Magnetrons* da câmara principal, com o cuidado de instalar alvos magnéticos em *Magnetrons* com configuração para alvos magnéticos. Os substratos, por sua vez, são inseridos ou retirados pela antecâmara, sem quebrar o vácuo da câmara principal, conforme discutido acima. Antes de iniciar a deposição, é feita uma limpeza na superfície do alvo, para remoção de suas primeiras camadas atômicas, que estão contaminadas por impurezas nelas absorvidas ou óxidos. Como os óxidos diminuem a condutividade do material, a limpeza dos alvos é geralmente efetuada utilizando a fonte RF [125]. Esse procedimento é conhecido como pré-*Sputtering* (o tempo do processo varia entre 1-10 minutos, dependendo do alvo e sua reatividade química com os gases residuais). Durante a limpeza dos alvos (pré-*Sputtering*), o substrato deve estar protegido para evitar que partículas contaminantes, como óxidos, se depositem em sua superfície (ou é usado os obturadores dos *Magnetrons*, ou os substratos são mantidos na antecâmara). O obturador (shutter) é uma placa delgada de aço inox com a forma de um setor de circunferência, que se interpõe entre o alvo e o substrato. Ele possibilita que as partículas ejetadas do alvo não cheguem a se depositar sobre o substrato. Com ambiente de UHV na ordem de 2×10^{-8} Torr, a câmara principal é preenchida com gás de Argônio (Ar) ultrapuro (99,999% - 5N) a uma pressão de 2×10^{-3} Torr, chamada pressão de trabalho; pressão esta obtida com os controladores de fluxo de Ar e usando a abertura da válvula gaveta semiautomática acoplada na bomba turbo molecular na parte de trás da câmara principal. Cabe ainda dizer que a pressão de trabalho do gás de Ar é controlada de acordo com a taxa de deposição desejada; que também depende do material do alvo. Com o aumento da pressão, em geral, a taxa de deposição, até certo limite, é aumentada; depois há uma queda abrupta devido ao espalhamento do material ejetado de volta ao alvo e outros fatores [127]. Neste trabalho, usou-se a pressão de gás de Ar em 2 m Torr, já que nesta pressão a Inter-difusão atômica (nas interfaces) pode ser considerada baixa para a maioria dos materiais [125].

3.2.3 Alvos e cálculo das taxas de deposição

Para se determinar com precisão a espessura do filme, o conhecimento “exato” da taxa de deposição é de crucial importância. Para um dado material, a taxa de deposição e a homogeneidade são influenciados pelos seguintes fatores:

- A geometria: a distância do alvo ao substrato, ou tamanho do alvo para um sistema de geometria fixa;
- O gás de *Sputtering*: influencia nas taxas de deposição da mesma maneira em que afeta o rendimento do *Sputtering*;
- A potência: as taxas são linearmente proporcionais à potência e, diminui com o aumento da separação alvo-substrato;
- A pressão de trabalho do gás: em geral, baixas pressões (~ 2 mTorr) filmes mais homogêneos e com interfaces, no caso de multicamadas, mais definidas. Altas pressões (~ 10 mTorr) multicamadas com interfaces mais rugosas;
- A voltagem, entre outros fatores.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X a ângulos rasantes, tipicamente $2\theta \leq 15^\circ$ (também chamada Refletividade de Raios-X) para estimar as espessuras das camadas depositadas por cada um dos *Magnetrons*. As medidas foram obtidas no difratômetro RIGAKU, utilizando a geometria de feixe paralelo (Parallel Beam) para $\lambda=0,15418$ nm. As espessuras dos filmes foram calculadas através da análise dos espaçamentos das franjas de Kiessig das curvas de refletividade. Ou melhor, as curvas de refletividade foram ajustadas para obter as espessuras dos filmes, usando o programa WINGIXA da Phillips versão V1.102 (1998) baseado no formalismo de Parratt [131]. Uma vantagem particular do equipamento *Sputtering*/LEMAG é possuir um cristal de quartzo móvel na câmara principal; que pode ser colocado próximo ao centro do porta-amostra e serve para o controle da taxa de deposição durante o processo de formação dos filmes. Após a determinação da taxa de deposição pelas medidas de refletividade, utilizou-se o monitor do cristal de quartzo McVac modelo MCM-160 que, por sua vez, mede espessuras de cerca de uma monocamada atômica, com uma precisão relativamente alta. O programa do McVac precisa dos seguintes parâmetros do material: densidade, razão-Z e o tooling factor. A vida útil do cristal de quartzo depende da quantidade total de material depositado sobre ele. Portanto, deve ser substituído de tempo em tempo. As taxas de deposição e as condições de ignição DC para a preparação dos filmes desta tese são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela III.1: Parâmetros relevantes dos alvos e das condições utilizadas na preparação dos filmes deste trabalho.

Alvos	Pureza (%)	Corrente (mA)	Tensão (V)	Potência (W)	Taxa ($\text{\AA}/\text{s}$)
Nb	99,95	406	321	130	0,65
Co	99,95	49	262	13	0,07
Pd	99,95	49	310	15	0,32

3.2.4 Preparação das Amostras

Quatro séries de amostras foram preparadas e intituladas: Série-A:Nb- T_S , Série-B:Nb- t_{Nb} , Série-A:híbrido- t_{Nb} e Série-B:híbrido- t_{Pd} . Na Série-A:Nb- T_S , foram preparados filmes de Nb com 100 nm de espessura em T_S iguais a 293, 323, 373, 393 e 423 K, de forma que não usamos nenhum *buffer* e cobertura de outros materiais; o que significa que depositamos diretamente os filmes Nb sobre o substrato de Si (100) monocristalino e não houve cobertura dos filmes para evitar oxidação. Na Série-B:Nb- t_{Nb} , foram produzidos filmes de Nb com espessuras iguais a 20, 50, 100 nm com o substrato de Si (100) mantido a temperatura fixa de 373 K (definida T_S como ótima na Série-A:Nb- T_S). Na Série-A:híbrido- t_{Nb} , foram produzidos os sistemas híbridos compostos por filmes de Nb com espessuras iguais a 15, 20, 50 e 100 nm, crescidos sobre o Si (100) e a multicamada magnética $[Co(0, 3nm)/Pd(1, 1nm)]_{12}$, que é separada do filme de Nb por um *buffer* de Pd (1,1nm). Já na Série-B:híbrido- t_{Pd} , foi crescido um *buffer* de Nb (100 nm) sobre o Si (100), e posteriormente variou-se a espessura da camada espaçadora de Pd em 1, 2, 3, 5 e 10 nm, para possibilitar o crescimento da multicamada magnética de $[Co(0, 3nm)/Pd(1, 1nm)]_{12}$ com magnetização do Co perpendicular ao plano do filme. Assim, as configurações resultantes para os filmes das diferentes séries são:

- Série-A:Nb- T_S = Si(100)/Nb(100nm) com $T_S = 293, 323, 373, 393$ e 423 K.
- Série-B:Nb- t_{Nb} = Si(100)/Nb(t_{Nb} nm) com $T_S = 373$ K e $t_{Nb} = 20, 50, 100$ nm.
- Série-A:híbrido- t_{Nb} = Si (100) /Nb (t_{Nb} nm) /Pd (1,1 nm) / $[Co(0, 3nm)/Pd(1, 1nm)]_{12}$ com $T_S = 373$ K para a camadas $t_{Nb} = 15, 20, 50, 100$ nm e $T_S = 300$ K para o crescimento das multicamadas magnéticas de Co(0,3nm)/Pd(1,1nm).
- Série-B:híbrido- t_{Pd} = Si (100) /Nb (100 nm) /Pd (t_{Pd} nm) / $[Co(0, 3nm)/Pd(1, 1nm)]_{12}$ com $T_S = 373$ K para a camadas $t_{Pd} = 1, 3, 5$ e 10 nm e $T_S = 300$ K para o crescimento das multicamadas magnéticas de Co(0,3nm)/Pd(1,1nm).

Tabela III.2: Parâmetros utilizados durante a deposição dos filmes das Series A, B, C e D.

Pressão de Trabalho	$P_T = 2$ m Torr
Pressão Base	$P_B = 5 \times 10^{-8}$ Torr
Tipo de Ignição	DC
Rotação	30 rpm
Distância Alvo-substrato	38 mm

3.3 Caracterização Estrutural

3.3.1 Difração de Raios-X

Foram realizadas medidas de difração de raios – X para se obter informações da estrutura cristalina, identificação das fases de cada amostra e sua textura cristalina. O foco foi a determinação do caráter estrutural das camadas por medidas de difração de Raios-X convencional e com incidência de ângulo rasante (GIXRD - Grazing Incidence X-ray Diffraction). Para isso, foram feitas caracterização estrutural dos filmes pela técnica de difração de Raios-X (XRD: do inglês X-Ray Diffraction), em um difratômetro da marca RIGAKU modelo Ultima IV. O Ultima IV inclui a tecnologia CBO (Cross Beam Optics), patenteada pela RIGAKU, que utiliza uma montagem de componentes óticos alinhados simultaneamente para geometrias de feixe divergente (Bragg-Brentano) e de feixe paralelo (Parallel Beam), como ilustramos na Fig. 3.3. Esse acessório permite mudar de geometria,

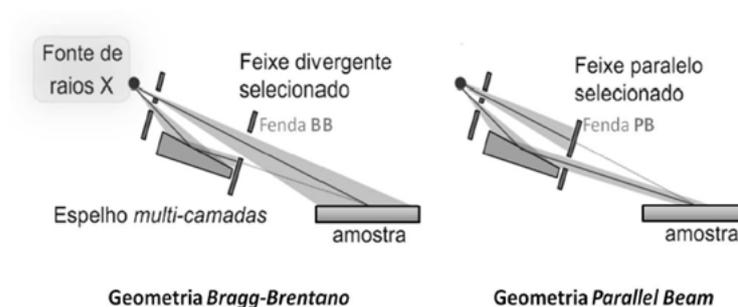


Figura 3.3: Geometrias disponíveis no Difratômetro RIGAKU, Bragg Brentano e Parallel Beam instalado no LEMAG/UFES.

variando os tipos de fendas e fazendo um alinhamento simples. Além disso, o equipamento possui um goniômetro horizontal, um detector para medida da intensidade dos Raios-X, um tubo de Raios-X, que possui um anodo de cobre (Cu), que opera com a linha K_{α} de λ igual 0,15418 nm (a radiação K_{β} do tubo de cobre é absorvida usando um filtro de níquel). Foi feita uma varredura angular na faixa de $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 162^{\circ}$. Geometrias disponíveis no Difratômetro RIGAKU, Bragg Brentano e Parallel Beam instalado no LEMAG/UFES.

Difração Convencional

Foi utilizada a técnica de difração convencional ($2\theta > 20^{\circ}$) para determinação da estrutura cristalográfica dos filmes. Essa medida é baseada na geometria de Bragg-Brentano, no qual o tubo e o detector foram movidos acoplados no intervalo de ângulos

$\theta - 2\theta$ desejados. Na Fig. 3.4, é mostrado o difratômetro RIGAKU e os componentes usados para as medidas convencionais

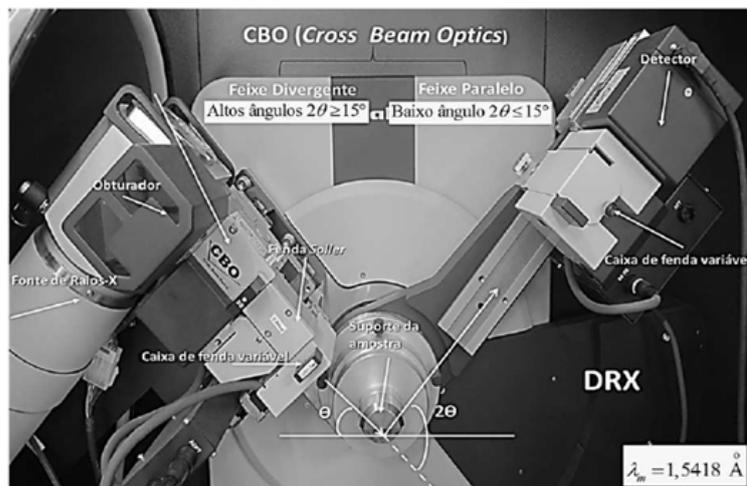


Figura 3.4: Difratômetro RIGAKU; sistema usado para medidas de Raios-X em filmes.

Nesse tipo de experimento, para a determinação de propriedades estruturais, foi usada a Lei de Bragg (satisfeita para a condição $\lambda \leq 2d$) dada por:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

sendo θ o ângulo entre a direção do feixe incidente e o plano da amostra, d a distância interplanar entre os planos cristalinos paralelos, que depende da orientação dos planos cristalinos da amostra identificada pelos índices (hkl) relativos ao ângulo do feixe de raios-X, λ o comprimento de onda da radiação e n a ordem da difração (em nosso caso, $n=1$). Somente os planos cristalinos paralelos ao plano da amostra são observados no caso dos filmes. Descrições detalhadas da técnica de difração de Raios-X são encontradas na literatura [132–135].

Incidência de ângulo rasante (GIXRD - Grazing Incidence X-ray Diffraction)

Nesse caso, foi usada uma incidência do feixe de raios-X em baixos ângulos (Figura 3.5), reduzindo a profundidade de penetração do feixe na amostra (filme + substrato), consequentemente, o sinal de difração do substrato é reduzido. Ou seja, com esse procedimento é possível maximizar o sinal do filme e reduzir o do substrato relativamente. O ângulo α formado entre o feixe incidente e a superfície é mantido fixo e o ângulo de varredura pode variar no intervalo de 2θ . Foram realizadas medidas usando o método GIXRD (Grazing Incidence X-ray Diffraction) com um ângulo de incidência α mantido fixo em 10

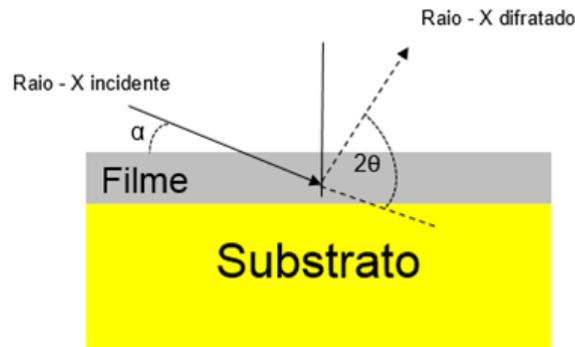


Figura 3.5: Esquemática do processo de difração de raios-X com incidência rasante.

(amostra fixa), enquanto o detector realizava a varredura angular da superfície do filme ($2\theta - 20^\circ$ até 90°) em passos de $0,05^\circ$ com uma taxa de 3 s/passos. Após a varredura angular completa, foram realizadas medidas, com tempo maior por passo angular, somente na região angular de maior interesse, ou seja, em um intervalo angular onde apareciam os picos de difração correspondentes aos cristais dos filmes específicos.

3.3.2 Microscopia de Força Atômica

A invenção do microscópio de força atômica está contribuindo de forma significativa para a área de nanociência/nanotecnologia [136]. Sua operação é baseada em leis elementares da física e conta com a moderna tecnologia de semicondutores para processos de detecção de sinais. O princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica pode ser visualizado tomando como base o esquema mostrado na Fig. 3.6. A ponta de

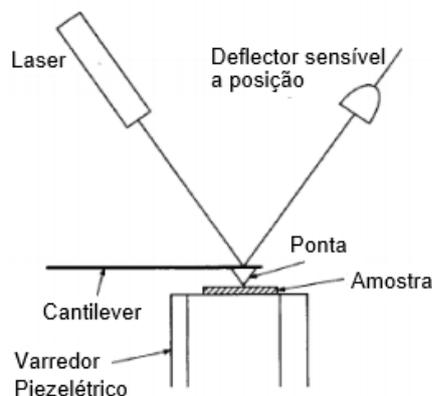


Figura 3.6: Representação esquemática do princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica [137].

prova é montada em uma haste móvel de forma que, na parte superior da haste, um espelho reflete a luz de um feixe de laser. Após a reflexão, a luz do laser passa por uma lente

e incide sobre um fotodetector. A incidência do feixe do laser no fotodetector provoca o aparecimento de uma diferença de potencial (ddp) em suas extremidades. A ddp depende da área iluminada pelo feixe que, por sua vez, depende da altura da ponta de prova. Assim, a posição da ponta de prova varia conforme o relevo da superfície em estudo. Dessa forma, a ddp gerada pelo fotodetector, determina os deslocamentos da ponta durante a varredura da amostra. As medidas dos deslocamentos desenvolvidos pela ponta são realizadas através da amplificação da tensão gerada no fotodetector. Um microscópio de força atômica é capaz de medir deslocamentos menores que um 1 nm (nanômetro) e também realizar medidas de forças provenientes da interação dos átomos da ponta exploratória com os átomos da superfície da amostra [138], como apresentado na Figura 3.7. O MFA

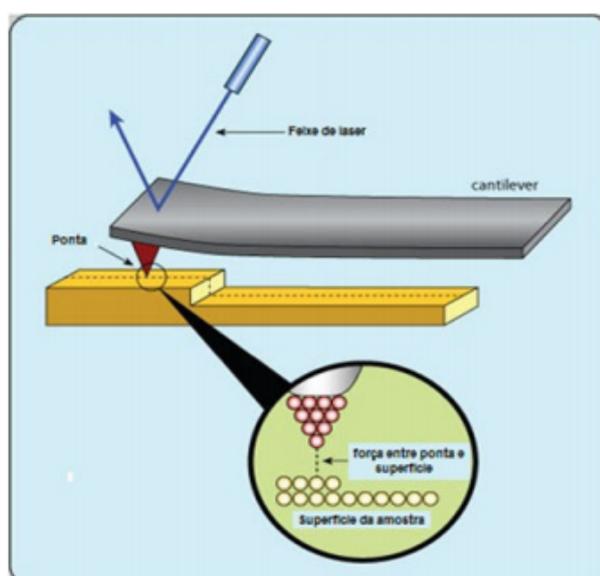


Figura 3.7: Representação esquemática da interação entre a ponteira do microscópio de força atômica com os átomos da superfície da amostra [139].

pode ser operado de diversos modos, os quais fornecem grande variedade de opções para a construção de imagens de diferentes tipos de amostras, gerando diferentes tipos de informação. Dessa forma, os modos de fazer imagens podem ser classificados em dois tipos: modo contato e não contato, dependendo das forças líquidas entre a ponteira e a amostra. Quando o aparelho é operado na região atrativa, o método é denominado de modo de não-contato. Nessa região, o suporte se enverga na direção da amostra. A operação na região repulsiva é chamada de modo de contato e o suporte se dobra, afastando-se da amostra. No modo de não-contato a ponta é atraída pelas forças de capilaridade da camada de contaminação e/ou pelas forças de Van Der Waals, quando a amostra está limpa de forma que o braço oscila em torno de sua frequência de ressonância, com baixa amplitude, em geral de 2 até 100 Å. Na Figura 3.8, estão representadas as duas regiões que determinam

os modos de operação do MFA. Com esse tipo de microscópio, foi estudada a topografia e

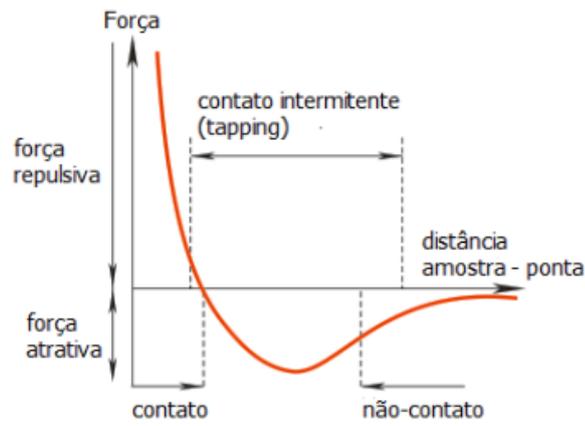


Figura 3.8: Gráfico da força de interação entre dois átomos em função da distância e sua correlação com os modos de operação do AFM [137].

algumas de suas propriedades intrínsecas. Na Figura 3.9, como ilustração, é mostrada a topologia do filme de Nb de 100 nm de espessura crescido a 323 K. Os diferentes contrastes de cores representam as diferentes alturas, nas quais os pontos mais escuros denotam os vales e os pontos mais claros os picos da superfície do filme de Nb. A imagem foi obtida em uma área de $1 \times 1 \mu m^2$.

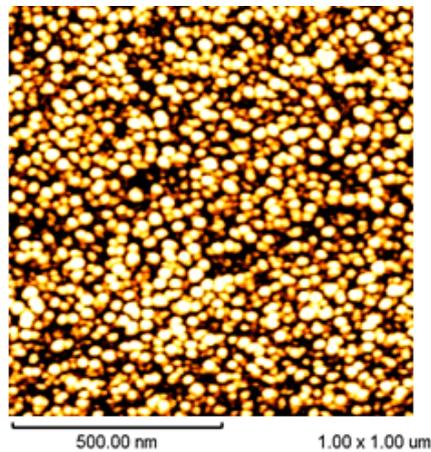


Figura 3.9: Medida de MFA para amostra de Nb (100 nm).

Nesta tese, a morfologia dos filmes foi estudada em temperatura ambiente usando um microscópio de força atômica (SPM 9600 Shimadzu) instalado no LEMAG e operando no modo de não-contato. Parâmetros como rugosidade quadrática média (σ), comprimento de correlação lateral (ξ), dimensão fractal (δ) da superfície e a área efetiva A das partículas foram medidos em áreas típicas de $1 \times 1 \mu m^2$, ou seja, em imagens tipo a mostrada na Fig. 3.9. Na próxima seção, serão discutidos os procedimentos das medidas magnéticas com este equipamento (MFM – Magnetic Force Microscope).

3.4 Caracterização Magnética

Das curvas de histerese em função do campo magnético [laços $M(H)$] dos filmes é possível obter informações como: o campo coercivo (H_C); a magnetização de saturação (M_S), a magnetização remanente (M_R), campos magnéticos críticos H_{C1} e H_{C2} no caso de supercondutores, entre outras propriedades magnéticas/supercondutoras. Para obter essas propriedades, usou-se o Magnetômetro de Amostra Vibrante acoplado no PPMS Evercool-II (PPMS do inglês Physical Properties Measurements System) instalado no LEMAG. Para caracterização dos domínios magnéticos utilizou-se o microscópio de força magnética (MFA) instalado no LEMAG da marca (SPM 9600 Shimadzu), no qual se obteve informações a respeito da estrutura de domínios das amostras em estudo.

3.4.1 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

O Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM do inglês Vibrating-Sample Magnetometer) foi desenvolvido por Simon Foner [140–142] em 1955. O seu princípio de funcionamento baseia-se na lei de indução de Faraday, que relaciona a variação temporal do fluxo magnético em uma dada superfície com a produção de um sinal elétrico numa bobina captadora. Em outras palavras, ao colocar a amostra a ser medida presa em uma haste (não magnética e não condutora) vibrando a uma frequência (geralmente entre 40-80 Hz) e sob a influência de um campo magnético constante, a variação (vibração) da posição da amostra magnética produz um sinal elétrico, em bobinas sensoras posicionadas em torno da amostra, proporcional à magnetização da amostra. Esse método possui sua boa sensibilidade $\sim 10^{-5}$ emu e devido a sua montagem e ao custo benefício é um dos mais usados nos laboratórios de pesquisa ao redor do mundo. Foram realizadas medidas de magnetização dos filmes no equipamento PPMS-Evercool-II, fabricado pela empresa Quantum Design (QD). Tal equipamento tem acoplado um ciclo fechado de hélio, que proporciona a produção de hélio líquido, o qual serve para manter a bobina no estado supercondutor (campo magnético máximo de 9 T) e para resfriar a amostra, proporcionando medidas em um amplo intervalo de temperatura de 1,8 até 400 K. Há ainda a possibilidade de instalação de um forno no VSM para medidas entre 300 e 1000 K. O equipamento PPMS-evercool-II, instalado no LEMAG, é capaz de realizar medidas de diferentes propriedades físicas da matéria, tais como: magnetização, susceptibilidade magnética AC, resistividade elétrica, calor específico na presença de campos magnéticos de até 9 T e em um amplo

intervalo de temperatura, em geral, de 1,8 K – 400 K. A aquisição de dados é feita por um *software* MultiVu (fornecido pelo fabricante) via interface GPIB. Na Fig. 3.10, são apresentados os principais componentes do PPMS-evercool-II instalado no LEMAG, com a opção de medidas de magnetização por VSM.



Figura 3.10: Fotos e diagramas esquemáticos do sistema PPMS-evercool-II instalado no LEMAG, contendo a opção VSM. Lado direito superior, esquema detalhado do motor do VSM, onde se acopla uma vareta que, por sua vez, tem na outra extremidade a amostra inserida no conjunto de bobinas de detecção (direito inferior).

Neste trabalho, foram realizadas medidas em baixas temperaturas (2-10 K) nos filmes da Série-A:Nb- T_S , Série-B:Nb- t_{Nb} , Série-A:híbrido- t_{Nb} e Série-B:híbrido- t_{Pd} . Todas as medidas foram executadas em protocolo (Zero-Field Cooling-ZFC) de resfriamento da amostra em campo magnético nulo (o campo remanente da bobina foi desprezado, pois após cada laço de histerese e uma nova medida, a bobina supercondutora tinha seu campo zerado no processo de oscillating mode). Dois tipos de curvas foram obtidas:

- Curvas $M(H)$: Fixou-se a temperatura da amostra entre 2 e 7 K (intervalo onde os filmes apresentavam propriedades supercondutoras) e foi variado o campo magnético aplicado. As medidas para Série-A:Nb- T_S , Série-B:Nb- t_{Nb} , Série-A:híbrido- t_{Nb} e Série-B:híbrido- t_{Pd} foram realizadas com campo magnético aplicado perpendicular ao plano do filme, partindo de um campo zero e fazendo um ciclo de histerese entre valores de ± 2 T, em geral. Cabe salientar que para laço $M(H)$ obtido em uma dada temperatura, a amostra era levada a temperatura de 10 K (T_C do Nb bulk 9,27 K) e resfriada na presença de campo nulo até a outra temperatura desejada, evitando assim efeitos de aprisionamento de vórtices no caso das amostras supercondutoras.

- Curvas $M(T)$: Determinou-se um dado valor de campo magnético e a temperatura da amostra foi variada. Obtiveram-se curvas $M(T)$ para a Série-A:Nb- T_S , Série-B:Nb- t_{Nb} , Série-A:híbrido- t_{Nb} e Série-B:híbrido- t_{Pd} fixando um campo magnético em 3×10^{-3} T perpendicular ao plano da amostra e variando a temperatura entre 2 e 10 K.

3.4.2 Microscopia de Força Magnética (MFM)

A microscopia de força magnética é uma técnica que permite a observação dos domínios magnéticos superficiais das amostras em análise. A técnica é derivada do MFA, no entanto, as pontas de um MFM são geralmente pontas padrões de Si revestidas com um filme de material magnético, geralmente de Co (ou ligas), que permite correlacionar a distribuição de domínios magnéticos com a morfologia da amostra em estudo. A ponta deve ser magnetizada antes de iniciar a medida (modo de remanência), bastando para isso aproximá-la de um magneto duro durante alguns segundos antes do procedimento de medida. Assim, existindo gradientes de campo magnético perto da superfície da amostra, a ponta fica sujeita a uma força que se traduz numa variação da fase da sua oscilação. Essa força é manifestada quando o conjunto ponta +cantilever e a superfície da amostra são magnéticas e há uma interação de longo alcance. Pode ser atrativa ou repulsiva e é detectável no modo de funcionamento não-contato do AFM, no qual a ponta oscila afastada da superfície da amostra por uma distância d . A força magnética entre a ponta e a superfície da amostra é dada por [143]:

$$\mathbf{F} = (\mathbf{m} \cdot \nabla)\mathbf{H} \quad (3.2)$$

onde \mathbf{m} é o momento magnético do cantilever e \mathbf{H} é o campo magnético da amostra. A presença da força magnética durante o escaneamento da ponta sobre a superfície induz uma diferença de fase na oscilação do cantilever. Como a direção da magnetização da ponta é normal à superfície, segundo z , apenas a componente da força magnética é detectada, F_z . Assim, a diferença de fase, devido à força magnética, é dada pela expressão [144]:

$$\Delta\varphi = \frac{-Q}{k} \frac{\partial F_z}{\partial z} \quad (3.3)$$

onde Q é o fator de qualidade e k é a constante elástica do cantilever.

As imagens de MFM são, portanto, mapas da variação de fase da oscilação do

sistema ponta+cantilever. Os gradientes de campo, que podem afetar de forma mensurável a oscilação do sistema ponta-cantilever, estão associados à existência de linhas de campo perpendiculares à superfície da amostra (stray-fields). Na Figura 3.11, estão ilustradas as linhas de campo assim como a intensidade do campo para um sistema em que a magnetização se encontra na direção do plano da amostra. Como é possível notar, é na região de fronteira entre os domínios que as linhas de campo são perpendiculares à superfície da amostra, originando assim gradientes de campo mais intensos (Fig. 3.11c). A imagem de MFM é obtida em paralelo com a imagem topográfica. A topografia é obtida

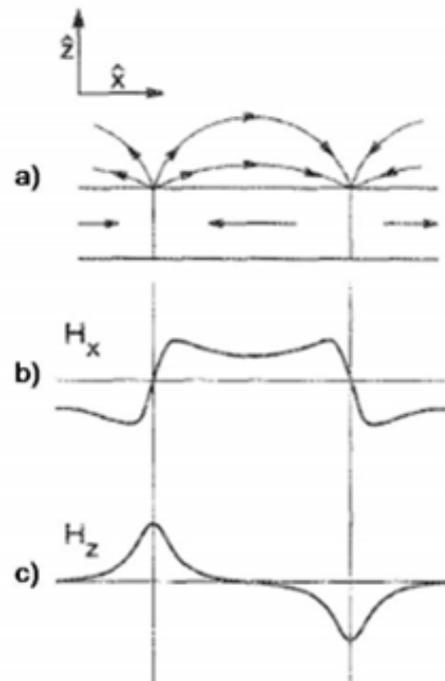


Figura 3.11: (a) Configuração do stray-field num meio com magnetização longitudinal (no plano da amostra) e geometria de transição. (b) e (c) Comportamento típico de H_x e H_z imediatamente acima da superfície [143].

em modo tapping varrendo a superfície da amostra num sentido e voltando no sentido oposto. Então, a ponta é afastada da superfície de uma determinada distância e, ainda em oscilação, é feito um escaneamento sobre a amostra, sem tocar a superfície, na presença apenas da força magnética de longo alcance [145]. Desse modo, é possível mapear as diferenças de fase com origem na interação entre a ponta e o campo magnético da amostra e comparar as imagens com a topografia observada. Um esquema de funcionamento do MFM é ilustrado na Figura 3.12. A ponta usada tem as características típicas de uma ponta de modo AC com cantilever retangular de $225 \mu\text{m}$ de comprimento, constante elástica igual a $2,8 \text{ N/m}$ e frequência de ressonância de 75 KHz , aproximadamente. Além disso, é também necessário introduzir nos parâmetros de medida o escaneamento em modo

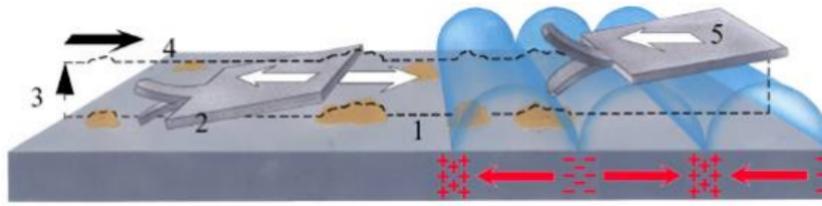


Figura 3.12: Esquema ilustrativo do funcionamento do MFM. 1 e 2 – o cantilever varre a superfície da amostra nos dois sentidos em modo tapping para obter informação topográfica; 3 – o cantilever é elevado a uma determinada distância da superfície; 4 e 5 – o cantilever efetua o escaneamento sem contato com a superfície sofrendo a influência do campo magnético da amostra [146].

não-contato, assim como a distância d que efetua o mesmo escaneamento. A distância d é crucial na resolução da imagem magnética e sua determinação experimental é feita pelo método de tentativa e erro. Para distâncias demasiadamente elevadas há o risco de não se detectar a variação de fase da oscilação do sistema ponta+cantilever, enquanto para distâncias demasiadamente pequenas as características topográficas podem se sobrepor à imagem de fase, logo não permitindo uma separação clara das várias forças em jogo e prejudicando o processo de tomada de imagem. Foi assim que as imagens de MFM deste trabalho foram tomadas e serão apresentadas nos capítulos seguintes.

3.5 Análise de Resistividade em Sólidos

Uma das importantes características dos materiais são as propriedades de transportes, por exemplo, sua resistência elétrica (R), que caracteriza a dificuldade sofrida pelos portadores de carga ao percorrerem um material devido à aplicação de campo elétrico (\mathbf{E}). A resistência elétrica R é uma característica que depende do tipo do material e de suas dimensões [147]. Associada à resistência R , existe a propriedade da resistividade elétrica (ρ), que independe da geometria do material [148]. No caso dos materiais supercondutores, o comportamento de sua resistividade elétrica com a temperatura é bastante marcante abaixo e acima da temperatura crítica T_C de transição dos estados supercondutor-normal, e vice-versa. Enquanto nos metais a resistividade é linear com a temperatura, no estado supercondutor a resistividade é nula abaixo da temperatura crítica T_C . Para medir essa propriedade o método mais utilizado, principalmente no caso dos filmes finos, é o das quatro pontas.

3.5.1 Método das Quatro Pontas

O método das quatro pontas foi proposto por F. Wenner em 1915, para a medida da resistividade elétrica do globo terrestre. Entretanto, somente em 1954, foi que L. B. Valdes adotou essa ideia para medir a resistividade elétrica em pastilhas de materiais semicondutores [148]. O método consiste na utilização de terminais (contatos) pontuais dispostos em linha sobre a amostra e que monitoram a tensão criada, quando uma corrente elétrica é aplicada na amostra. Na Figura 3.13, está ilustrado o arranjo utilizado no método das quatro pontas.

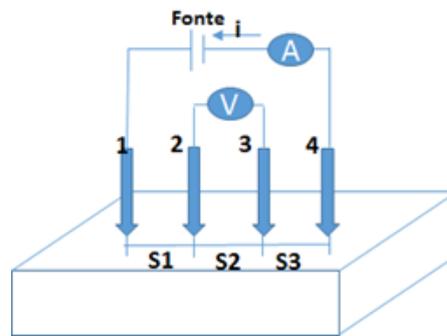


Figura 3.13: Esquema do método das quatro pontas.

Os terminais externos (1 e 4) são ligados a uma fonte de tensão DC que, por sua vez, é conectada a um amperímetro que é responsável por medir a corrente elétrica entre os terminais 1 e 4. Os terminais internos (2 e 3) estão ligados a um voltmímetro, que mede a tensão entre os dois terminais, tensão esta originada pelo campo elétrico formado pela aplicação da tensão entre os terminais externos 1 e 4, quando a fonte DC está ligada. Para efeito de cálculos, o valor do potencial utilizado é monitorado nos terminais internos e a corrente utilizada é a monitorada pelo amperímetro ligado em série com a fonte de tensão DC [148]. O valor do potencial elétrico, aplicado pela fonte DC, depende das características da amostra. Quanto maior for a resistividade da amostra, maior deverá ser a tensão aplicada. É preferível o menor valor possível da tensão aplicada para que os gradientes de potencial se estabilizem rapidamente e não haja muito aquecimento da amostra por efeito Joule. A tensão V a uma distância s de um eletrodo de resistividade ρ e que transporta uma corrente elétrica i é dada por [148]:

$$V = \frac{\rho i}{2\pi s} \quad (3.4)$$

Considerando que o filme da figura 3.14 possui dimensões semi-infinitas, com a corrente

elétrica entrando pelo terminal 1 e saindo pelo terminal 4, a tensão é dada por [142]:

$$V = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 - s_2} \right) \quad (3.5)$$

Considerando que s_1 e s_3 correspondem às distâncias dos terminais 1 e 4, respectivamente, em relação aos terminais 2 e 3, as tensões nos terminais 2 e 3 são dadas por

$$V_2 = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + S_3} \right) \quad (3.6)$$

$$V_3 = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + S_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (3.7)$$

E a diferença de potencial $V = V_2 - V_3$ é dada por:

$$V = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} \right) \quad (3.8)$$

Considerando que $s_1 = s_2 = s_3 = s$, é obtida a seguinte expressão:

$$V = \frac{\rho i}{2\pi} \left(\frac{1}{s} \right) \quad (3.9)$$

O que fornece a equação da resistividade dada por [141]:

$$\rho = \frac{2\pi V s}{i} \quad (3.10)$$

No equipamento PPMS-evercool II, medidas $R(T,H)$ podem ser feitas em uma ampla faixa de temperatura $1,8 \leq T \leq 400K$ e sob campos magnéticos aplicados de $-9 \leq H \leq 9T$. As medidas de resistividade $\rho(T,H)$ foram realizadas em pequenos pedaços de material na forma de paralelepípedos retangulares (filmes finos de dimensões $\sim 13 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$), utilizando o método de quadro pontas descrito acima. As quatro pontas metálicas foram fixadas no puck, montado no LEMAG, separadas por uma distância s de 2,3 mm, como descrita na Figura 3.14. Essas pontas foram pressionadas contra o plano do filme, para que o contato fosse estabelecido. A base fixadora das pontas foi presa por dois parafusos diametralmente opostos como indicados pelas setas amarelas da Figura 3.14. As pontas especiais, banhadas de ouro, (liga metálica de cobre níquel banhadas a ouro) possuem uma mola para ajustar possíveis desníveis e ao mesmo tempo pressionar de forma homogênea a superfície da amostra. A pressão, em geral, é suficiente para atravessar todo o filme depositado sobre o Si. Medidas típicas de resistividade elétrica $\rho(T,H)$ foram

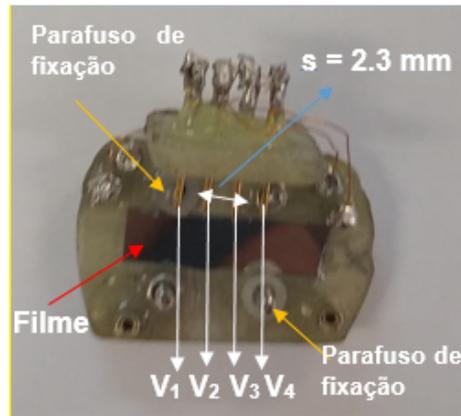


Figura 3.14: Puck para medidas de quatro pontas. Os contatos elétricos são indicados pelas setas brancas e diferenciados pelos potenciais (V_1, V_2, V_3, V_4). O filme é indicado pela seta vermelha e a distância entre as pontas é indicada pela seta azul ($s = 2,3$ mm). As pontas mais externas, V_1 e V_4 , conduzem a corrente elétrica de excitação. A resposta da amostra é medida através da diferença de potencial entre as pontas V_2 e V_3 .

tomadas com este porta-amostras que se acopla a outro puck fêmea no interior da câmara do PPMS. Então, foram obtidas curvas de $\rho(T, H)$ em uma faixa de temperatura entre 2 e 10 K sob campos magnéticos de até 2 T e utilizando uma corrente de excitação DC de 1 mA (potência de 0,1 mW). Em geral, foram realizadas dois tipos de curvas $\rho(T, H)$ para a Série:B-Nb- t_{Nb} e Série-B:híbrido- t_{Pd} . Em primeiro lugar, foram tomadas curvas $\rho(T)$ fixando diferentes valores de campo magnético e variando a temperatura entre 2 e 10 K (amostra resfriada em ZFC), o que nos possibilitou determinar a temperatura de transição supercondutora (T_C) em cada campo magnético aplicado e para os diferentes filmes. Em todas as medidas, o campo foi aplicado perpendicular ao plano dos filmes. As curvas $\rho(H)$ foram obtidas fixando a temperatura e variando o campo magnético entre ± 2 T. Cada medida $\rho(H)$ foi feita em temperaturas em torno de T_C determinado das curvas $\rho(T)$ para campo nulo.

Capítulo IV

Filmes Finos de Nb

Neste capítulo, serão apresentados os resultados estruturais e as propriedades diamagnéticas dos filmes de nióbio (Nb). Esta seção busca relacionar o papel da temperatura do substrato (T_S) sobre o tamanho de grão do Nb (para uma taxa de deposição fixa de 0,65 Å/s) e suas consequências sobre a densidade de corrente (J_C) e as propriedades supercondutoras de filmes de Nb crescidos diretamente sobre o substrato de Si (100) pelo método de *Magnetron Sputtering* DC. Conforme discutido na introdução deste trabalho, filmes de Nb, com propriedades supercondutoras, podem ser obtidos com diferentes processos de preparação [14–25, 90]. De acordo com os resultados reportados na literatura [14–25, 90], é possível inferir que o *Sputtering* é o método mais adequado para produzir filmes supercondutores de Nb. Isto é, filmes com temperatura de transição crítica supercondutora (T_C) próxima a do material no estado *bulk* e outras propriedades físicas apropriadas. Durante o processo de deposição por *Sputtering*, vários parâmetros podem definir as propriedades dos filmes de Nb, entre eles: o tipo do substrato, a temperatura do substrato (T_S), a pressão de gás residual na câmara de deposição e obviamente a taxa de deposição. Neste estudo, a máxima taxa de deposição alcançada em nosso sistema *Sputtering* foi de 0,65 Å/s, que proporcionou propriedades específicas para os filmes de Nb depositados sobre Si, conforme será apresentado abaixo. Como regra geral, descobrir esses parâmetros ideais é uma tarefa árdua, uma vez que dependerá das particularidades da configuração experimental utilizada no processo de preparação dos filmes e das propriedades intrínsecas entre o filme e o substrato propriamente dito. Os conhecimentos necessários, para obter bons filmes de Nb, vêm de uma compreensão robusta e clara sobre a correlação entre as propriedades supercondutoras (T_C , densidade de corrente crítica J_C , etc) e as estruturais (parâmetro de rede, tamanho de grão, rugosidade etc). Por exemplo, foi demonstrado

que o valor de T_C de filmes de Nb depositados por *Sputtering* não depende apenas do parâmetro de rede [5, 21] e tamanho de grão [21, 90], mas pode também depender do substrato [21, 27]. Adicionalmente, foi experimentalmente constatado que, por um lado, o valor de T_C pode ser reduzido quando um tratamento térmico é feito próximo de 573 K [22], por outro lado, pode ser aumentado quando uma pressão hidrostática for aplicada [17]. Além disso, foi também reportado que os filmes Nb, depositados em substrato de Si, mostraram um aumento do parâmetro de rede com a redução tanto do tamanho de grão quanto da espessura do filme [24]. Esses dois efeitos foram discutidos em termos do teor de O_2 nas fronteiras do grão de Nb [24]. Cabe também enfatizar que em filmes, o valor do T_C também pode ser afetado por outros mecanismos como, por exemplo, o efeito de proximidade [12, 22, 104]. Em resumo, as referências acima apresentadas [14–26, 104] sugerem que a deposição por *Magnetron Sputtering* DC permite preparar filmes de Nb com diferentes parâmetros estruturais, nos quais as propriedades supercondutoras podem ser claramente correlacionadas com o efeito de desordem estrutural [104]. Apesar dos esforços dedicados a compreender tal problema, algumas questões particulares ainda estão abertas, merecendo uma atenção particular da comunidade científica. Nesse sentido, um ponto que ainda não foi explorado extensivamente na literatura é a forma como a temperatura do substrato T_S modifica as propriedades supercondutoras de filmes de Nb crescidos por *Magnetron Sputtering* diretamente sobre o substrato de Si (100) quando se fixa a taxa de deposição em valores inferiores a 1 Å/s. Então, neste capítulo, será tratado o estudo sistemático que foi realizado para descrever a influência de T_S sobre a qualidade das propriedades supercondutoras de filmes Nb crescidos em substratos de Si (100) por *Magnetron Sputtering* DC para uma taxa de deposição fixa em 0,65 Å/s. Para alcançar esse objetivo, diversas deposições foram realizadas com diferentes T_S , enquanto os outros parâmetros [taxa de deposição, pressão de gás, atmosfera de gás residual (medida e "controlada" por analisador de gás residual - RGA), substrato de Si, etc.] foram fixados durante o processo. Como será apresentado abaixo, os nossos resultados demonstram claramente uma dependência das propriedades supercondutoras de filmes de Nb com suas morfologias; sendo governado pelo valor de T_S . Além disso, estes resultados são muito bem reproduzíveis, uma vez que foram preparados três lotes de amostras similares, mostrando valores de T_C e J_C bastante similares entre amostras com mesma espessura nominal. Por exemplo, a variação no valor de T_C é de aproximadamente 0,1 K de uma amostra para outra de mesma espessura e preparada em tempos diferentes. Os resultados serão apresentados para a Série-A:Nb- T_S e para a Série-B:Nb- t_{Nb} , onde Série-A:Nb- T_S

corresponde a amostras com espessura fixa (100 nm) e com T_S variado entre 293 e 423 K. Na Série:B-Nb- t_{Nb} , as amostras, com T_S fixo de 373 K, foram crescidas com espessuras de Nb de 20, 50 e 100 nm. Ou seja, este capítulo trata somente dos filmes de Nb puros crescidos em diferentes T_S e com espessuras variadas.

4.1 Série-A:Nb- T_S

4.1.1 Caracterização Estrutural

Filmes de Nb com 100 nm de espessura foram preparadas com valores de T_S iguais a 293, 323, 373, 393 e 423 K. Como dito anteriormente, nenhum *buffer* e/ou cobertura de outros materiais foi utilizada; o que significa que os filmes Nb foram diretamente depositados sobre o substrato de Si (100) e como as medidas foram realizadas *ex-situ* uma camada de óxido possivelmente se formou sobre as últimas camadas de Nb, como será discutido adiante. Os detalhes e condições de preparação das amostras estão especificados no Capítulo 3. Entretanto vale ressaltar que, medidas de *grazing incidence X-ray diffraction* (GIXRD) foram realizadas utilizando radiação K_α do Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) em um difratômetro *Rigaku ultima IV* e os padrões de difração foram ajustados por um *software* Maud [149], que já considera os pequenos deslocamentos 2θ que ocorrem devido aos efeitos de refração [150]. Os parâmetros relevantes extraídos foram: o parâmetro de rede (a) e o tamanho de grão cristalino (τ). A morfologia da superfície foi estudada utilizando um microscópio de força atômica (MFA) (SPM 9600 Shimadzu). Os dados foram adquiridos no método de não-contato, e os principais parâmetros foram: rugosidade quadrática média (σ), o comprimento de correlação lateral (ξ), a dimensão fractal (δ) da superfície e a área efetiva S das partículas; valores medidos em áreas típicas de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Os padrões de GIXRD, obtidos em temperatura ambiente, são mostrados na Figura 4.1.

Os picos mais relevantes desses perfis GIXRD (aqueles claramente observáveis) foram indexados à estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) do Nb *bulk* (grupo espacial: Im-3m, 229). Além disso, três picos de Bragg, com intensidades mais baixas que os picos principais de Bragg do Nb [100 vezes menores do que o pico mais intenso (110)], estão localizados entre $2\theta = 40^\circ$ e 52° . De fato, os picos de baixas intensidades estão praticamente dispersos na linha de base dos padrões de GIXRD, e não são identificados em dois filmes investigados aqui. Cabe ainda informar que numa nova análise estrutural realizada algumas semanas depois das primeiras análises, (os filmes foram mantidos em desecadores

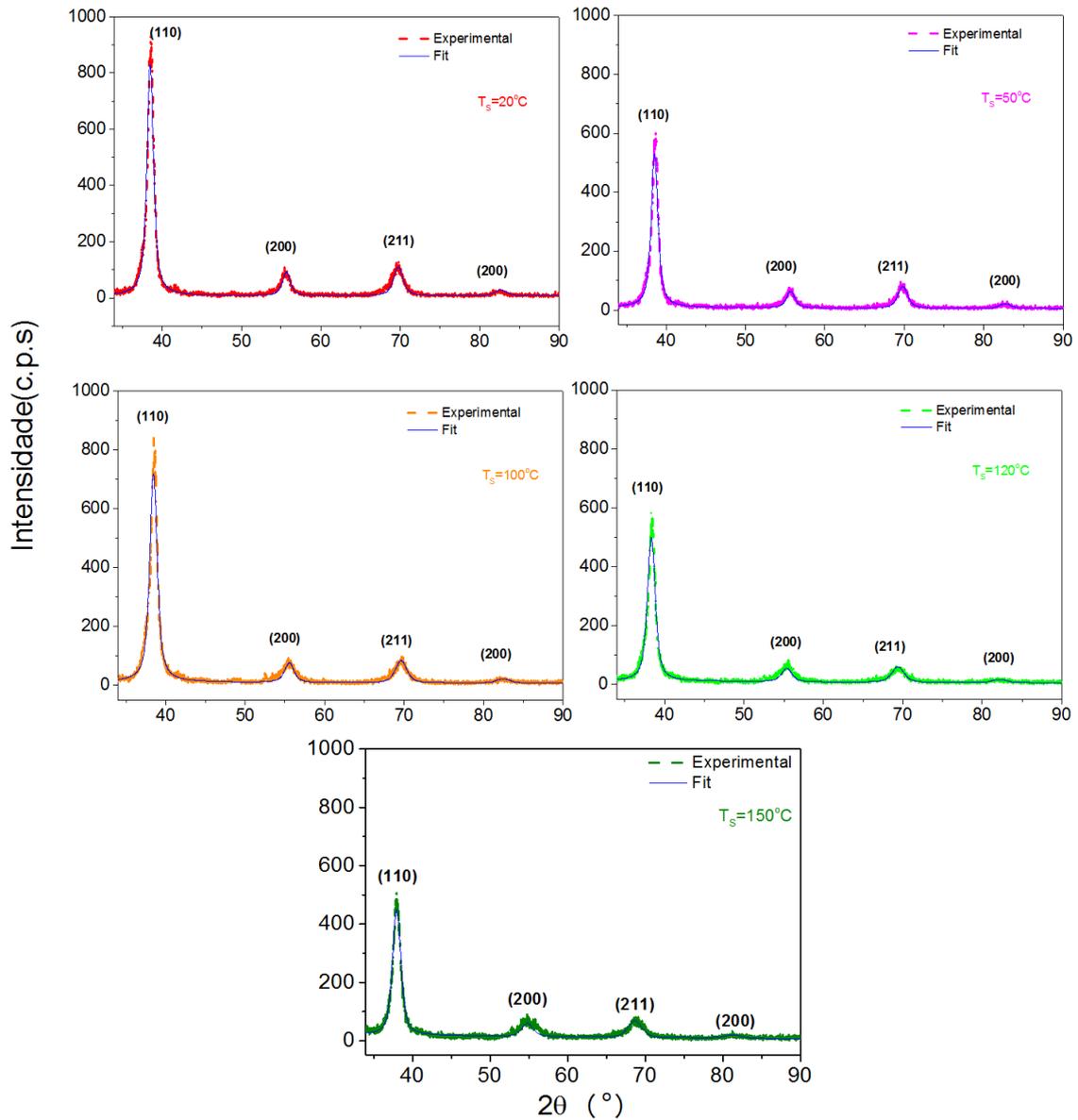


Figura 4.1: Padrões de GIXRD de filmes de Nb depositados em diferentes T_S . Os pontos coloridos correspondem aos dados experimentais de cada amostra, enquanto que as linhas são produtos dos ajustes dos padrões.

durante esse período) e os resultados mostraram as características acima mencionadas, inclusive as intensidades relativas dos picos de Bragg de dois conjuntos previamente observados foram mantidas. Do ajuste dos difratograma, foi possível atribuir que os picos adicionais (de baixas intensidades) estão relacionados com finas camadas de óxido de Nb, as quais se formam naturalmente na superfície dos filmes de Nb durante as caracterizações *ex-situ* das amostras. As intensidades muito baixas dessas linhas (relativamente aos principais picos do metal Nb) informam que apenas algumas monocamadas foram naturalmente oxidadas. O conjunto de dados acima discutidos sugere que o processo de oxidação passou boa parte do volume do filme (ou seja, manteve o caráter metálico de

grande parte dos filmes de Nb). Conseqüentemente, o processo de oxidação de algumas monocamadas de Nb na superfície foi fundamental para prevenir a oxidação do restante do filme, que será responsável pela as propriedades supercondutoras dos filmes.

Outro aspecto a ser destacado é o fato de que no método GIXRD, que usa um suporte de amostra fixo, as várias linhas de difração (hkl diferentes) só podem aparecer se o filme não for texturizado e os grãos cristalográficos tiverem orientações aleatórias, como na forma de um pó policristalino [132]. Em outras palavras, do ponto de vista estrutural, todos esses filmes Nb são policristalinos, têm uma estrutura CCC e mantêm suas propriedades metálicas já que uma pequena quantidade de óxido se formou na superfície externa do filme e não deixou a oxidação crescer gradualmente com o tempo.

Os valores dos parâmetros a e τ dos filmes preparados em diferentes T_S foram obtidos através do ajuste dos padrões GIXRD utilizando o *software* Maud. As quantidades estão dispostas na Tabela 4.1 e representadas graficamente na Figura 4.2. As incertezas calculadas, do processo de ajuste, para as quantidades a e τ foram 0,002 Å e 2 nm, respectivamente.

Tabela IV.1: Parâmetros morfológicos (área efetiva S e tamanho de grão D) obtidos das medidas de MFA e as quantidades estruturais parâmetro de rede a e tamanho de grão cristalino τ obtidos dos ajustes dos padrões de raios-X dos filmes Nb preparados a diferentes T_S .

$T_S(K)$	(a) (Å)	(τ) (Å)	S (nm^2)	(D) (Å)
293	3,303	136	2023	420
323	3,303	133	1503	380
373	3,307	124	2709	480
393	3,317	125	3209	560
443	3,347	127	-	-

Da Figura 4.2, é possível notar que a quantidade a permanece constante para $T_S \leq 373K$. Um aumento adicional no valor de T_S muda marcadamente o valor do parâmetro de rede dos filmes, ou seja, o valor desta quantidade tende a valores superiores ao encontrado na fase em bulk (3,303 Å) [12]. De acordo com a literatura [150, 151], esse aumento no parâmetro de rede, por exemplo, provoca uma degradação considerável no valor de T_C . Em nosso caso, este aumento no valor do parâmetro a para filmes preparados a $T_S > 373K$ pode ser atribuído principalmente a existência de dois efeitos: Um aumento adicional no valor de T_S muda marcadamente o valor do parâmetro de rede dos filmes, ou seja, o valor dessa quantidade tende a valores superiores ao encontrado na fase e/ou um aumento da tensão interna causada pela diferença de temperatura $\Delta T = T - T_S$, onde T = temperatura do experimento. Esses dois efeitos certamente degradam as propriedades

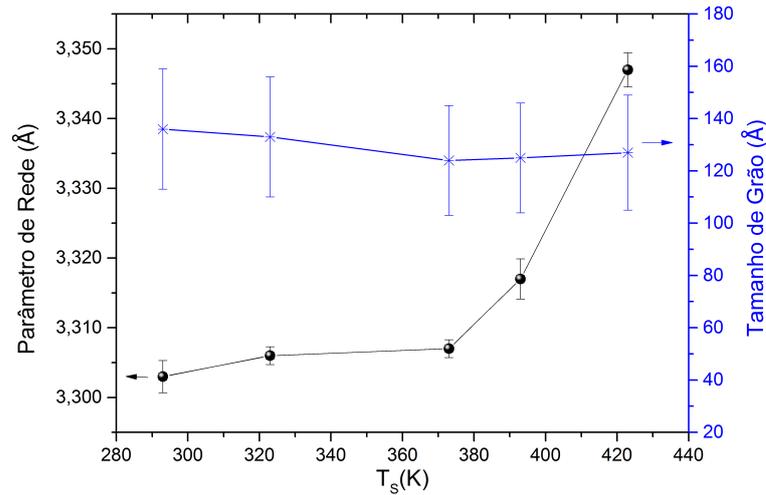


Figura 4.2: O comportamento do parâmetro de rede a e do tamanho de grão τ , obtidos das medidas de difração de raios-X, em função da temperatura do substrato T_S para os filmes de Nb com 100 nm de espessura.

supercondutoras, conforme constatado na literatura. O primeiro, a interdifusão, provoca uma redução adicional na espessura do filme metálico de Nb, que já foi previamente reduzida pela oxidação de sua superfície (T_C é função da espessura do filme de Nb). O segundo aumento da tensão já foi também discutido na literatura [12, 14]. O efeito de tensão poderá ser constatado quando forem apresentados os resultados dos filmes de Nb com espessuras variadas para um T_S fixo (Série: B-Nb- t_{Nb}), pois para o filme mais fino (20 nm) há uma grande mudança na posição angular dos picos de Bragg, sugerindo um aumento do seu parâmetro de rede. Essa constatação adicionada aos valores distintos de módulo de *Young* entre o filme e o substrato favorece um aumento da tensão interna em filmes depositados em altos T_S (373 K). Do ponto de vista da morfologia dos filmes, foram realizadas medidas de MFA e as imagens de MFA dos filmes de Nb crescidos em diferentes T_S são mostradas na Figura 4.3

Os parâmetros σ [1,4(2) - 1,6(2) nm] e δ [2,03(2) - 2,05(2)] são mais ou menos constantes para todos os filmes, quando as incertezas são consideradas. O parâmetro δ descreve (por um único parâmetro) uma escala de medida independente da rugosidade da superfície, para comprimentos menores do que ξ . Isto é, ele representa as irregularidades da rugosidade tomadas em escalas de comprimento $< \xi$. Aqui, o valor de aproximadamente duas (2) unidades para a quantidade δ informa que a textura da rugosidade está relativamente lisa (ξ), o que poderia ser representado, por semelhança, as dunas de areia. Por outro lado, deve ser mencionado que a quantidade ξ é um parâmetro estatístico que dá uma medida da escala de comprimento lateral da rugosidade (que pode ser mais ou

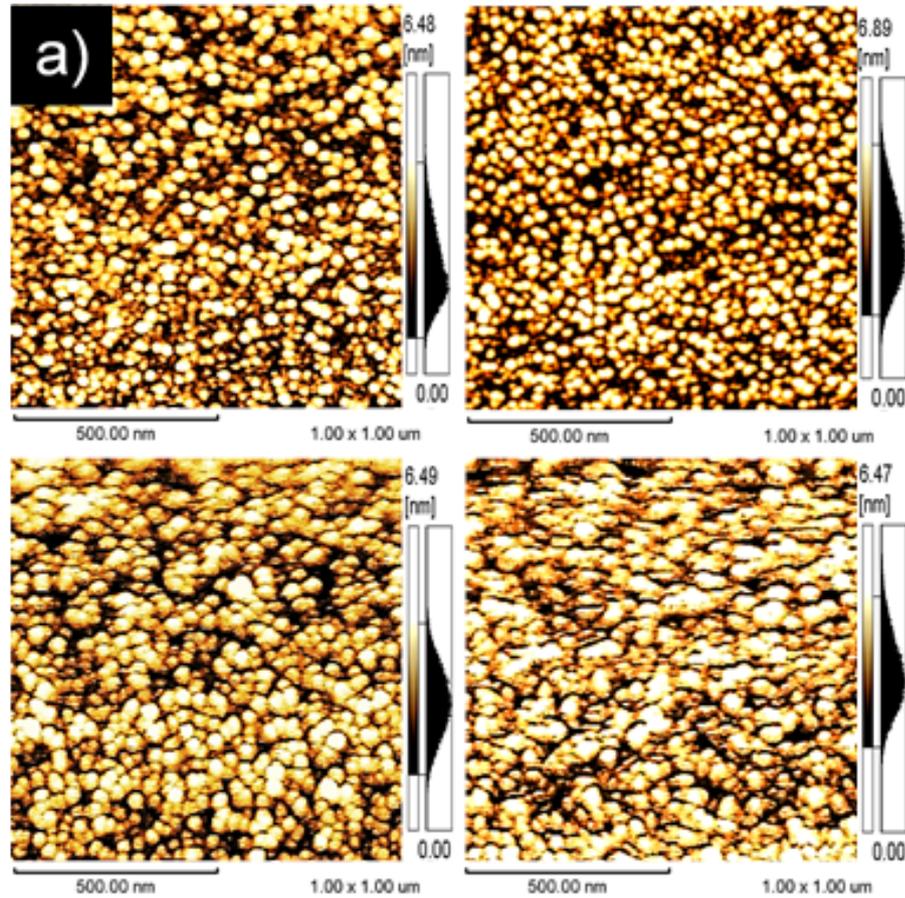


Figura 4.3: Imagens de MFA 2D para filmes de Nb depositados em diferentes T_S . (a) 293 K, (b) 323 K, (c) 373 K, (d) 393 K. Do lado direito de cada imagem é plotado o perfil z da superfície dos filmes.

menos entendido como uma média dos comprimentos de onda da rugosidade realizada sobre todas as direções). Portanto, o parâmetro ξ funciona como um comprimento de corte eficaz, em que as correlações de altura desaparecem. Ou seja, se a distância entre dois pontos está dentro do valor da quantidade ξ , as suas alturas estão correlacionadas e a rugosidade pode ser descrita pelo parâmetro δ [151, 152]. Assim, os resultados acima sugerem que o parâmetro ξ varia de 2(1) nm ($T_S = 293$ K, 323 K) para 3(1) nm ($T_S = 373$ K, 393 K), indicando que as oscilações de rugosidade têm comprimentos de ondas predominantemente curtos. Por conseguinte, é possível dizer que as rugosidades dos filmes são muito semelhantes e não são dependentes do valor de T_S , pelo menos, no intervalo utilizado neste trabalho.

É importante dizer, conforme resultados reportados na literatura [153], que a pressão de argônio parece ser um dos parâmetros mais importantes na determinação da rugosidade da superfície dos filmes de Nb produzidos por *Sputtering*. Assim, a afirmação de que a rugosidade da superfície dos filmes não é dependente do valor de T_S também está em concordância com o fato de que uma pressão semelhante de 3×10^{-1} Pa foi usada em

todos os filmes. A investigação da rugosidade também forneceu a seguinte chave relevante para o presente estudo: o pequeno aumento aparente do parâmetro ξ para altos valores de T_S parece ter como origem física a pressão de trabalho. As imagens de MFA mostram superfícies características de filmes do tipo “particulados” policristalinos, corroborando com os resultados GIXRD. Para $T_S > 323K$, existe um aumento de tamanho das partículas no plano de 420 Å para 580 Å (Tabela 4.1). Além disto, a área efetiva S 2D (definida como a área no plano das partículas vezes o número de “partículas”) aumenta abruptamente (60%), quando o valor de T_S aumenta para temperaturas elevadas. Nesse sentido, Thornton e colaboradores [154] relataram que as microestruturas de filmes produzidos por *Sputtering* são fortemente determinadas por parâmetros externos, tais como: pressão de trabalho e T_S . Adicionalmente, a microestrutura é significativamente dependente de efeitos de tensão, que, no nosso caso, podem ser causadas pelas tensões intrínsecas devido à incompatibilidade da estrutura entre a interface do filme e o substrato, amplificada pelo efeito da tensão térmica originada por $\Delta T = T - T_S$ [155]. Considerando que os filmes foram preparados em pressão de 3×10^{-1} Pa, a única fonte de mudança nas propriedades estruturais e que afeta a morfologia dos filmes, de acordo com a Thornton e colaboradores [154], é a quantidade T_S . Como eles também demonstraram, um aumento no valor de T_S fornece filmes (camada mais plana) mais compactos e menos granulares; como foi observado experimentalmente com os dados apresentados na Figura 4.3. Para finalizar, há também de se levar em conta a questão do valor da taxa de deposição, que para os filmes de Nb deveriam ser maiores do que 1,0 Å/s para se produzir filmes não granulares (nosso sistema não permitiu taxas dessa ordem) [156].

4.1.2 Caracterização Magnética

As propriedades magnéticas dos filmes de Nb foram obtidas usando o sistema de medição de propriedades físicas (PPMS) da Quantum Design, que opera com um sistema *Evercool* tipo-II. A temperatura crítica T_C dos filmes supercondutores de Nb foi obtida a partir das curvas $M(T)$, tomadas com um campo de prova de 3 mT [o valor de T_C foi definido como a temperatura que corresponde ao início do sinal diamagnético nas medidas $M(T)$]. As curvas magnéticas $M(H)$ também foram medidas em diferentes temperaturas seguindo os protocolos descritos no Capítulo 3, ou seja, a amostra é resfriada em campo nulo até uma temperatura T chamado *Zero-Field Cooling-ZFC*) e, em seguida um campo de prova é aplicado e a curva $M(H)$ é tomada no processo de aquecimento da amostra (o

campo magnético da bobina é zerado no modo oscilante de campo, objetivando reduzir, ao máximo, o campo residual na bobina devido aos aprisionamentos de vórtices). Cabe ainda informar que: (i) para cada campo de prova, a amostra era levada, em campo nulo, acima da temperatura T_C supercondutora e só depois as propriedades magnéticas eram determinadas, (ii) os laços $M(H)$ foram obtidos com o campo aplicado perpendicular ao plano da amostra, e (iii) os resultados de todas as medidas foram normalizados pelo volume dos filmes (assumindo a espessura nominal definida a partir de uma taxa de deposição previamente calibrada).

As medidas de magnetização em função da temperatura $[M(T)]$ são apresentadas na Figura 4.4. Inicialmente estabeleceu-se obter todas as medidas no intervalo de temperaturas de 2 K até 10 K. No entanto, devido a flutuações na temperatura do PPMS, que ocorreram em temperaturas mais baixas (~ 2 K), não foi possível estabilizar a temperatura em valores menores que 3 K. O objetivo de se medir em temperaturas tão baixas para esse conjunto de amostras foi obter a saturação do efeito diamagnético [temperatura na qual a resposta magnética permanece constante, produzindo um platô na curva $M(T)$]. Assim será possível obter a largura da transição supercondutor-normal (S-N) de todos os filmes aqui preparados.

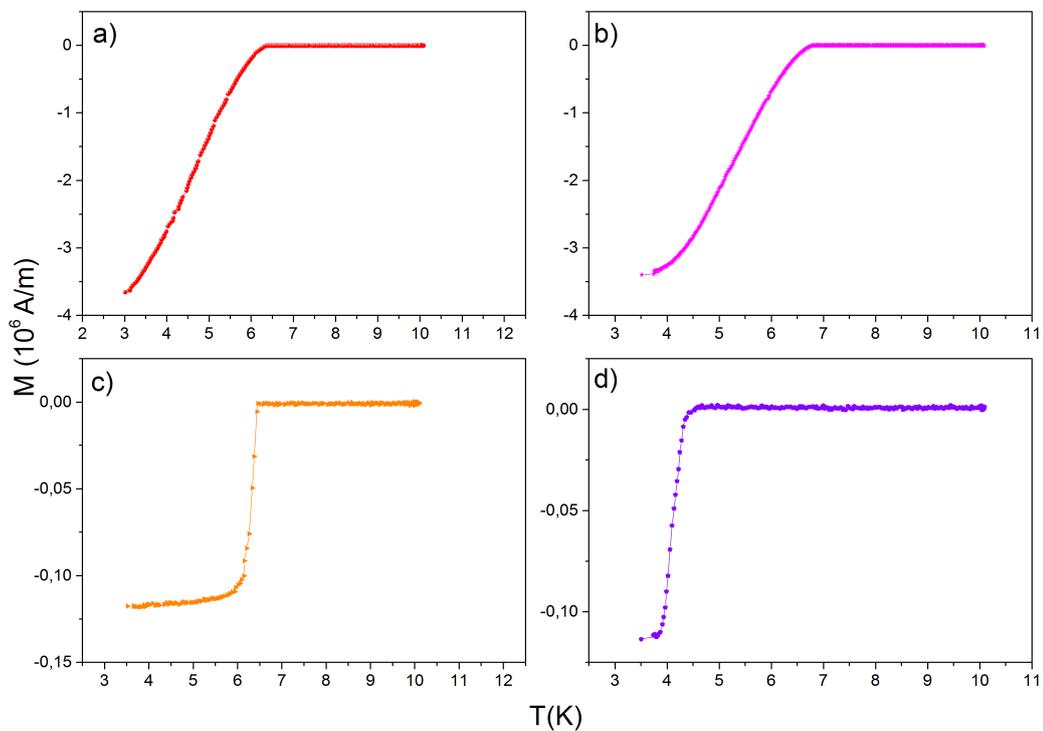


Figura 4.4: Curvas $M(T)$ para as amostras da Série-A: Nb- T_S produzidas com temperatura de substrato T_S de a) 293 K, b) 323 K, c) 373 K e d) 393 K. Foi aplicado um campo magnético de prova de 3×10^{-3} T, perpendicular ao plano dos filmes.

Então, foi definida a largura de transição S-N como sendo a diferença entre o ponto onde a curva começa a apresentar o efeito diamagnético e o ponto em que atinge a saturação diarmagnética [curva $M(T)$ apresenta um platô]. Dessa forma, observou-se que filmes preparados com T_S igual a 293 K e 323 K apresentaram uma largura de transição S-N da ordem de $\Delta T=3,3$ K, enquanto que os produzidos com T_S igual a 373 e 423 K tiveram $\Delta T=0,7$ K. A largura de transição S-N está indiretamente correlacionada com a distribuição de temperaturas críticas (T_C) sentidas pelo filme que tem relação direta com o caráter granular da amostra. Dessa forma, supercondutores granulares podem ser interpretados como um conjunto de grãos supercondutores dispersos em uma matriz normal ou fracamente supercondutora. Assim, existe uma superposição de duas contribuições para a supercondutividade: uma intra e outra intergranular. A contribuição intragranular está associada com as propriedades supercondutoras intrínsecas do material. Já a contribuição intergranular, é decorrente de uma região entre grãos vizinhos que, por sua vez, são denominadas de *weak-links* ($W-L$). Essa região $W - L$ apresenta propriedades que são essencialmente decorrentes das características das ligações entre os grãos vizinhos, ou melhor, características extrínsecas do material que dependem muito das condições de preparação da amostra.

Então, os resultados apresentados acima sugerem que os filmes preparados em T_S baixos (~ 373 K) têm uma transição S-N significativamente alargada, conseqüentemente possui uma distribuição maior na granulometria dos grãos supercondutores (frações do material supercondutor que apresentam diferentes T_C 's). No caso dos filmes depositados com temperaturas mais elevadas, 373 K e 423 K, a largura da transição S-N é relativamente mais estreita, com o efeito de saturação sendo mais explicitado. Com isto, é inferido que esses filmes são mais homogêneos do ponto de vista da uniformidade e percolação dos grãos, logo com uma distribuição de grãos menor. Em suma, como discutido na caracterização morfológica por MFA, os filmes preparados com T_S menores apresentaram grãos menores e uma região intergranular maior. Entretanto, à medida que se aumentou o valor T_S , observou-se um aumento do tamanho do grão que, por sua vez, favoreceu redução da região intergranular, levando a filmes mais homogêneos. Todavia, devido ao efeito de tensão ter sido ampliado, houve uma degradação maior no valor de T_C , conforme se discutirá abaixo.

A dependência de T_C com a quantidade T_S é mostrada na Figura 4.5. Como é possível notar, o valor de T_C é praticamente constante para $T_S < 373K$, mas cai abruptamente para valores maiores de T_S (os filmes preparados em 423 K não apresentam

transição supercondutora dentro do intervalo de temperatura na qual as medidas foram realizadas). Assim, considerando as observações experimentais de que o parâmetro de rede dos filmes de Nb aumenta substancialmente para $T_S > 373K$ e que T_C reduz significativamente, parece que a escala de T_C é inversa com o parâmetro a , é possível inferir que a redução de T_C ocorre devido a um aumento da tensão interna da camada de Nb, como foi reportado na literatura [21, 23]. A Figura 4.2 mostra também que os tamanhos dos grãos cristalinos (de acordo com dados de DRX) permanecem quase constantes, e conseqüentemente, não provocariam uma influência significativa na variação do T_C .

No entanto, cabe salientar, mais uma vez, que existem três possíveis fontes principais para o comportamento de $T_C \times T_S$: (i) a tensão interna causada por uma temperatura de substrato elevada durante o processo de deposição das camadas de Nb ($\Delta T = T - T_S$, onde T = temperatura do experimento); (ii) um possível efeito de interdifusão na interface Nb/Si, que é dominado para $T_S > 373K$ e a (iii) morfologia dos grãos vistos pelas medidas de MFA (este efeito ficará mais evidente nas amostras da Série:B-Nb- t_{Nb}). Todavia, ainda não foi possível de determinar, neste trabalho, a fonte dominante do efeito de redução de T_C , mas certamente o efeito de tensão é significativo.

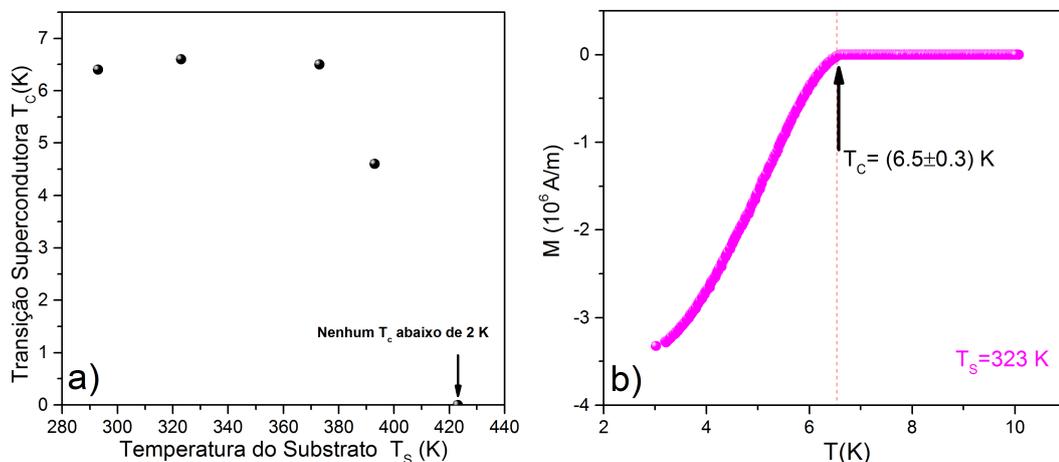


Figura 4.5: (a) Comportamento da temperatura crítica supercondutora T_C como uma função da temperatura do substrato T_S para os filmes Nb crescidos sobre Si com espessura de 100 nm. (b) Curva $M(T)$ obtida para o filme de Nb preparado em $T_S = 323$ K (a definição no valor da temperatura crítica T_C é indicada pela linha vertical tracejada ou pela seta).

As curvas $M(H)$ obtidas no processo ZFC em diferentes temperaturas ($T \leq T_C$) foram tomadas para os filmes de Nb preparados com $T_S = 293, 323, 373$ e 393 K e os resultados são mostrados na Figura 4.6. Em geral, as curvas $M(H)$ reproduzem uma resposta de um material diamagnético supercondutor, com características do tipo-II. Em outras palavras, como os laços são obtidos a partir de campo nulo (após a amostra ter sido

resfriada de 10 K até a temperatura T desejada), com aumento gradual da corrente da bobina (logo, o campo magnético) é observado um aumento linear na resposta negativa da magnetização proporcional ao campo aplicado até o valor de H_{C1} . No caso das amostras preparadas em 293, 323, 373 K, os valores de H_{C1} foram de aproximadamente 7×10^{-3} T para 3,5 K. Para o filme depositado em 393 K, o valor de H_{C1} foi reduzido para 4×10^{-3} T, na mesma temperatura de medida. A partir de H_{C1} , para valores maiores de corrente na bobina, o sinal magnético das amostras fica menos negativo até praticamente zerar em altos valores de campos magnéticos (~ 2 T).

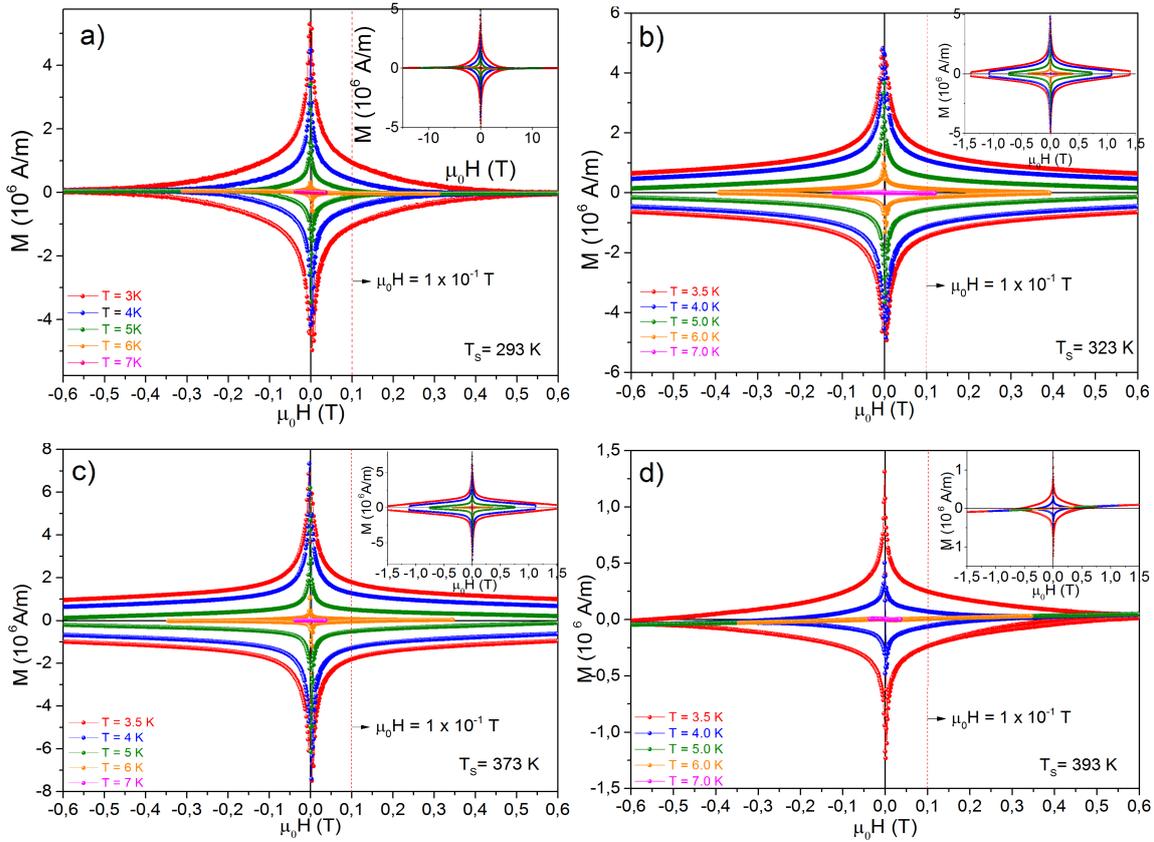


Figura 4.6: Curvas $M(H)$ medidas em diferentes temperaturas para os filmes de Nb preparados em a) $T_S = 293$ K, b) $T_S = 323$ K, c) $T_S = 373$ K e d) $T_S = 393$ K (a linha vertical tracejada corresponde ao campo (0,1 T) usado para calcular J_C de acordo com o modelo de Bean). O inset da figura mostra toda a faixa de campo na qual foram realizadas as medidas $M(H)$.

Essa redução no valor da magnetização diamagnética é devido à penetração do campo no interior do material (fluxoides de campo/vórtices). Ao reduzir o valor da corrente na bobina (redução do campo magnético), há aprisionamentos de campos no material supercondutor e o sinal da magnetização agora é invertido, fazendo com que a magnetização aumente (tipo exponencial) à medida que o campo magnético é reduzido.

Tal efeito ocorre também para corrente elétrica circulando no sentido contrário na bobina, formando assim um laço de histerese do tipo estrela, que é característico de um supercondutor tipo-II como mencionado acima. Ainda na Figura 4.6, observou-se que, ao passo que a temperatura de medida aumentava, a histerese tipo estrela reduzia sua área efetiva. Assim, para temperaturas próximas do T_C a resposta supercondutora foi suprimida consideravelmente até o material sofrer a transição para o estado normal (S-N).

Um fenômeno adicional que também foi observado nas curvas $M(H)$ dos filmes de Nb é o da reentrância (*Flux Jump*); efeito observado para temperaturas mais baixas e no intervalo de campo magnético entre $\pm 0,02$ T (Figura 4.7). Os *Flux Jump* representam entradas abruptas de fluxo magnético no material e é, às vezes, chamado de avalanches de vórtices pela penetração repentina de um grande número de fluxo magnético. É também comumente observado em supercondutores do tipo-II, onde sua ocorrência está atrelada às instabilidades termomagnéticas. A origem das instabilidades termomagnéticas está na movimentação dos vórtices no estado supercondutor. Ou seja, qualquer alteração no campo aplicado é acompanhada por uma redistribuição de fluxos no interior do supercondutor a partir do campo crítico H_{C1} , conseqüentemente o deslocamento dissipativo das linhas de fluxo aumenta a temperatura local, suprimindo a supercondutividade nessa região, facilitando, assim, a penetração adicional de fluxos. A cada etapa de entrada adicional de vórtices, uma nova dissipação e aquecimento realimenta o processo. Então, esse ciclo pode causar um grande aumento da temperatura e resultar numa penetração catastrófica de campo magnético em todo o estado supercondutor, causando o fenômeno chamado de *Flux Jump*. Esse efeito foi experimentalmente observado nos filmes preparados em $T_S \leq 373K$, quando suas temperaturas eram inferiores a 4 K (Figura 4.7). Além disso, ficou evidente que na amostra depositada em 373 K a reentrância se torna mais pronunciada, uma vez que é observada uma redução maior do efeito diamagnético para a região de baixos campos entre 6×10^{-3} até 3×10^{-3} T; regiões representadas pelas curvas $M(H)$ em vermelho e azul (Fig. 4.7 c). Já para a amostra depositada em 393 K (Fig. 4.7 d), não foi observado o efeito de *Flux Jump*, pois, como dito anteriormente, a tensão e/ou interdifusão entre Nb e Si resultaram em uma redução do T_C . No entanto, foi observado que o efeito de reentrância do campo no interior do material ocorre em temperaturas cerca de 3 K abaixo da temperatura crítica T_C de cada filme. Adicionalmente, constatou-se ao passo que a temperatura de medida aumenta, o efeito de flux jump desaparece acompanhado por uma redução da área da curva $M(H)$. Finalmente, como o T_C da amostra de 393 K é da ordem de 4,5 K, e a medida ocorre próximo do T_C , não foi possível observar

o efeito de flux jump nesse filme, conforme Fig. 4.7(d).

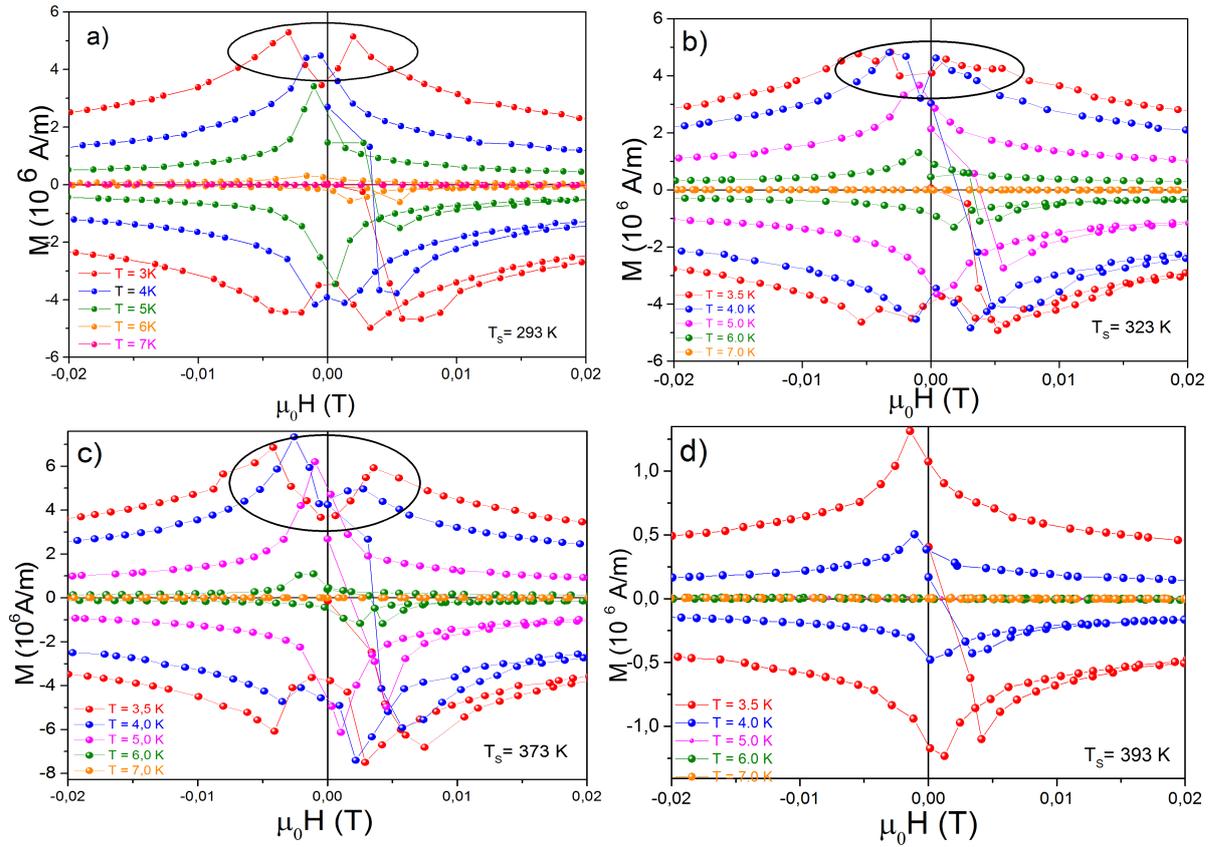


Figura 4.7: Ampliação das curvas $M(H)$ no intervalo de campo de $\pm 0,02$ T, medidas em diferentes temperaturas para os filmes de Nb preparados em a) $T_S = 293$ K, b) $T_S = 323$ K, c) $T_S = 373$ K e d) $T_S = 393$ K .

O procedimento adotado nesse trabalho para se definir o campo crítico H_{C2} foi aquele tomando a intersecção dos laços inferior com o superior de uma dada curva $M(H)$, conforme indicado pela linha tracejada vertical, em azul, na Figura 4.8.

Os gráficos dos campos críticos H_{C2} em função da temperatura reduzida (T/T_C), para os filmes de Nb da Série-A:Nb- T_S , são mostrados na Figura 4.9. As linhas vermelhas representam os ajustes das curvas para a obtenção do campo crítico em $T = 0$ K. Os ajustes foram obtidos com a expressão empírica [157, 158] $\mu_0 H_{C2}(T) = \mu_0 H_{C2}(0)(1 - T/T_C)^\alpha$, na qual $H_{C2}(0)$ e α são os parâmetros de ajuste. Observou-se uma dependência linear de $\mu_0 H_{C2}(T)$ com (T/T_C) . Esse fato, segundo a literatura [157, 158], sugere um comportamento do tipo tridimensional (3D) para os filmes de Nb com espessura de 100 nm. Verificou-se uma dependência linear de $\mu_0 H_{C2}(T)$ sugerindo um comportamento 3D devido à alta espessura dos filmes de Nb (100 nm) [157, 158]. Além disso, os valores de α próximos de 1 implicam que as amostras estão no limite sujo [159]. Assim, foi possível estimar o comprimento de coerência através da expressão $\mu_0 H_{C2}(0) = \Phi_0/2\pi\xi_0^2$, a partir

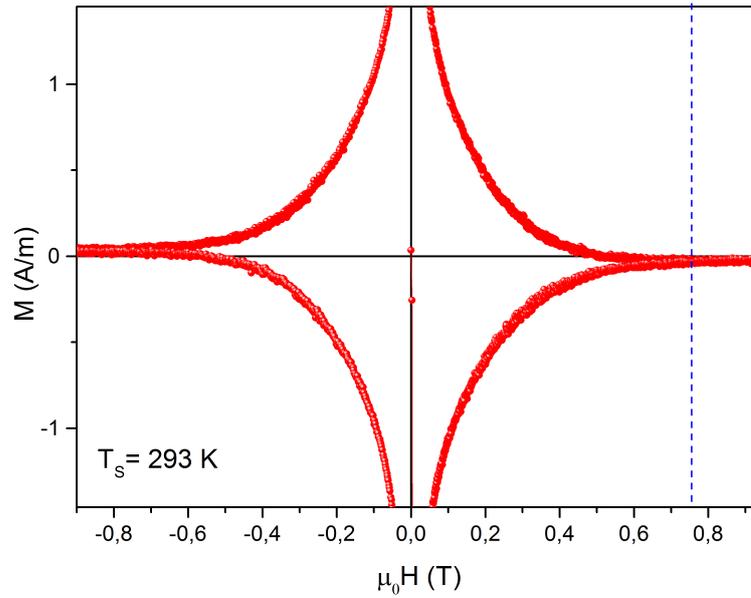


Figura 4.8: Critério de obtenção de $\mu_0 H_{C2}$ a partir da intersecção do laço inferior com o laço superior da curva $M(H)$ (linha tracejada em azul) para o filme de Nb (100nm) depositado na temperatura de 293 K.

de $H_{C2}(0)$, para o comportamento volumétrico do material [160].

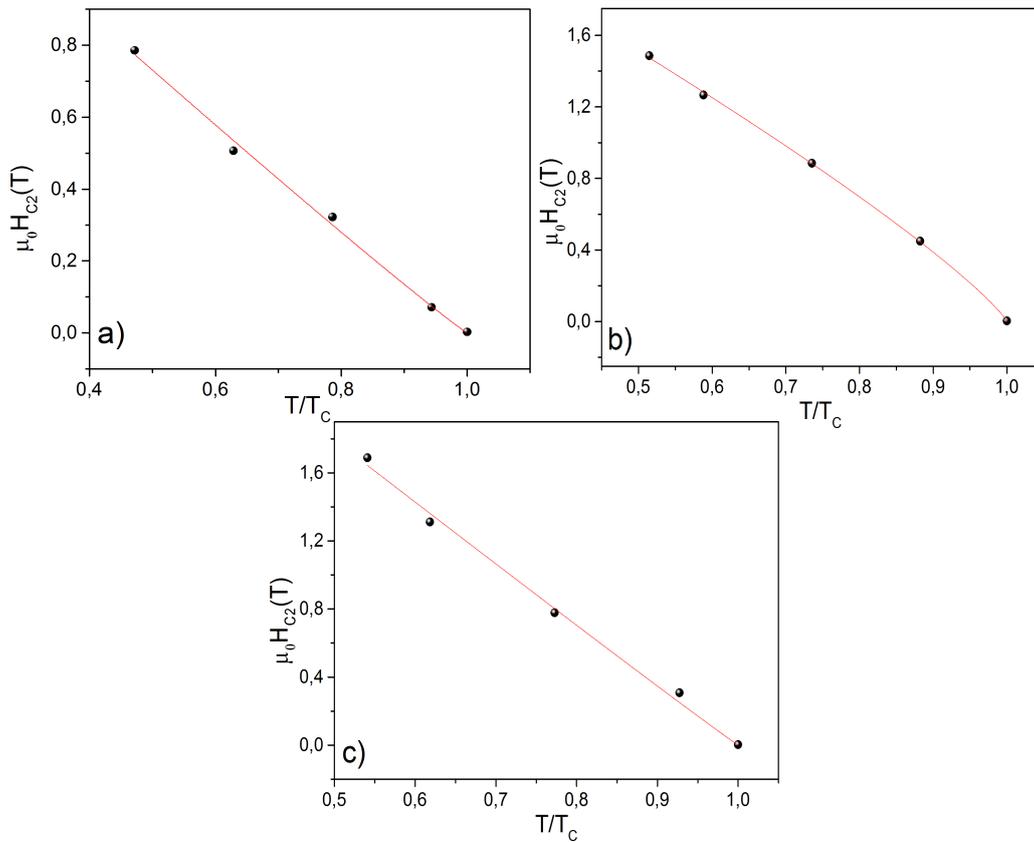


Figura 4.9: Curvas $\mu_0 H_{C2}(T)$ para campo perpendicular dos filmes os filmes de Nb(100nm) da Série-A: Nb- T_S depositados com temperatura de substrato de a) 293 K, b) 323 K e c) 373 K.

Particularmente, o valor do livre caminho médio l e do comprimento de penetração

λ foram estimados através das expressões para supercondutores no limite sujo ($l \ll \xi_0$) [160], dadas por:

$$\xi(T) = 0,855\sqrt{\xi_0 l} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{-1/2} \quad (4.1)$$

$$\lambda(T) = \lambda_L(0) \sqrt{\frac{\xi_0}{1,33l}} \left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^{-1/2} \quad (4.2)$$

onde, $\xi_0=180$ nm e $\lambda_L(0)=42$ nm [161].

Os dados obtidos para os parâmetros críticos estão listados na Tabela 4.2. A partir desses dados, o parâmetro de Ginzburg-Landau, para todos os filmes de Nb da Série-A:Nb- T_S foi calculado e seus valores sugerem que os filmes de Nb são supercondutores do tipo-II, conforme experimentalmente sugerem os dados de $M(H)$ discutidos acima.

É possível também constatar que como a temperatura crítica T_C dos filmes está abaixo do valor ideal para o Nb (9,27 K), as propriedades supercondutoras dos filmes (campos críticos e comprimento de coerência) também não correspondem aos valores tabelados para o Nb bulk. O valor de $\mu_0 H_{C2}(0)$, por exemplo, é significativamente maior que o valor volumétrico (198 mT), provavelmente devido à baixa magnitude do livre caminho médio l .

Tabela IV.2: Parâmetros supercondutores obtidos dos ajustes das curvas $\mu_0 H_{C2}(T)$ em campo perpendicular, para os filmes de Nb.

T_S (K)	T_C (K)	$\mu_0 H_{C2}(0)$	α	ξ_{\parallel}^{\perp} (nm)	l (nm)	λ (nm)	$\kappa = \frac{\lambda}{\xi_{\parallel}^{\perp}}$
293	6,4	1,5	1,0	14,2	1,5	400	28
323	6,8	2,7	0,9	11,0	0,9	515	47
373	6,5	3,4	1,0	10,0	0,8	546	55

Os valores dos campos críticos $\mu_0 H_{C1}(T)$ foram determinados a partir das curvas $M(H)$ pelo ponto em que a curva se afasta da linha Meissner [comportamento linear indicado pela linha tracejada (Figura Fig. 4.10 (a))]. Na Figura 4.10 (b-d), são apresentados os campos críticos $\mu_0 H_{C1}(T)$ para os filmes de Nb da Série-A:Nb- T_S . As curvas de $\mu_0 H_{C1}(T)$ apresentam um aumento abrupto de $\mu_0 H_{C1}$ em $T/T_C = 0,6$ (o que corresponde à temperatura de 4 K). Essa mudança na tendência das curvas de $\mu_0 H_{C1}(T)$ é provocada possivelmente pela presença de *Flux Jump* nas medidas que ocorrem nessa faixa de temperatura (como foi mostrado nas curvas $M(H)$). Em função do comportamento das curvas não foi possível obter os valores de $\mu_0 H_{C1}(0)$.

Finalmente, considerando que as amostras possuem caráter granular conforme mostrado pelas medidas de MFA (Figura 4.3) e, portanto levando em conta o modelo de Bean

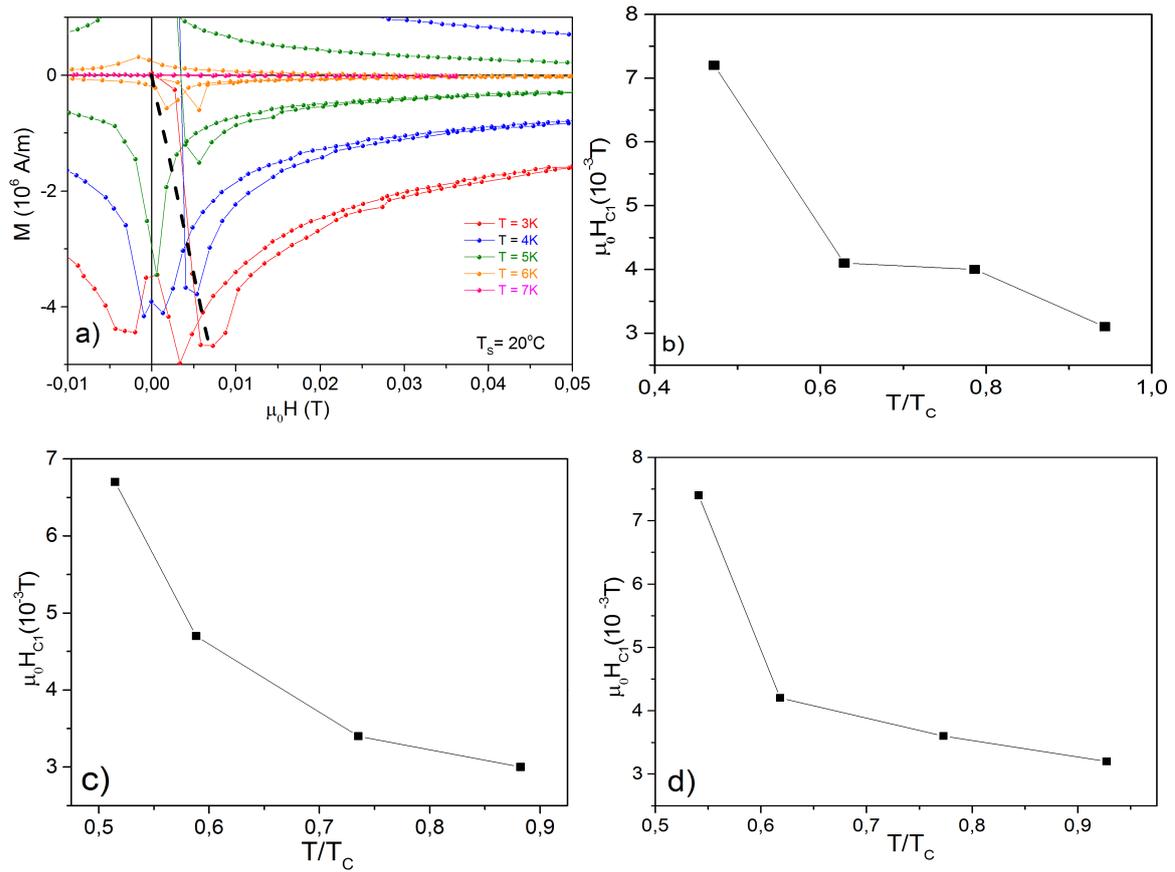


Figura 4.10: a) Ampliação da curva $M(H)$ indicando o comportamento linear de $\mu_0 H_{C1}$ (linha tracejada em preto). As curvas $\mu_0 H_{C1}(T)$ da Série-A:Nb-TS depositadas com temperatura de substrato de b) 293 K, c) 323 K e d) 373 K.

[82], as densidades de correntes críticas intergranulares J_C foram estimadas a partir destas curvas $M(H)$ mostradas na Fig. 4.6, seguindo o procedimento descrito no Capítulo 2. Esse modelo sugere que a relação entre J_C e a variação da magnetização ΔM em um campo específico é dada por $J_C = \Delta M/D$, em que a quantidade ΔM , dada em A/m , foi tomada como sendo a diferença entre as curvas de magnetização para o ramo superior e inferior no campo $H = 0,1$ T [linha vermelha tracejada no laço $M(H)$ da Fig. 4.6] e a quantidade D foi assumida como sendo a largura dos filmes (D), dada em centímetros. Os valores de J_C são, portanto, dados em A/m^2 . Seguindo o critério definido pelo modelo Bean para ΔM , a dependência com temperatura da quantidade J_C foi calculada para todos os filmes com propriedades supercondutoras e os resultados são apresentados na Figura 4.11. Deve ser dito primeiramente que: (i) os valores calculados de J_C possuem a mesma magnitude de alguns valores desta grandeza relatados na literatura para outros materiais supercondutores [162]; (ii) J_C (T) diminui à medida que a temperatura se aproxima de T_C e (iii) o maior valor de J_C é observado para os filmes preparados em $T_s = 373$ K (acima dessa temperatura a tensão e/ou a interdifusão degradam as propriedades

supercondutoras dos filmes de Nb e as propriedades supercondutoras não são observadas no intervalo de temperatura estudado, 2-10 K).

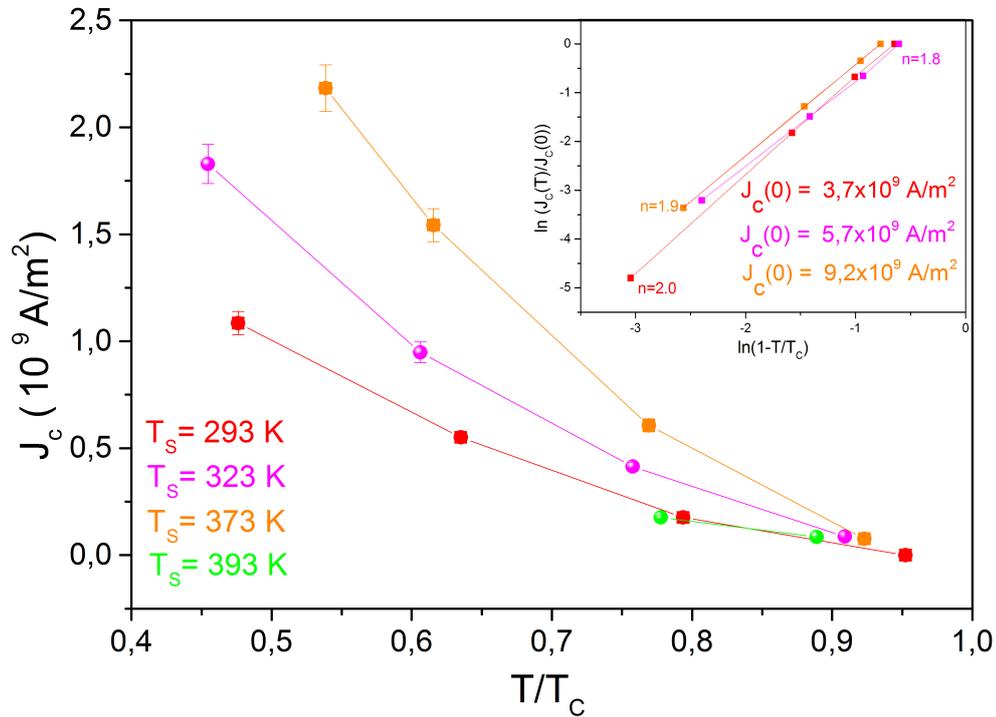


Figura 4.11: Densidade de corrente crítica J_C versus a temperatura para filmes de Nb. O inset da figura mostra os dados que foram fitados com $J(T) = J(0)(1 - t)^n$ sendo n o parâmetro de ajuste e $t = T/T_C$ a temperatura reduzida.

Assim, considerando a natureza granular dos filmes Nb, o modelo granular descrito na Ref. [163] foi usado para analisar nossos dados de J_C . Contudo para essa análise foi necessário seguir os procedimentos descritos Ref. [164] para os cálculos dos valores J_C dos filmes Nb, com T_C diferente de zero, ajustados com a expressão empírica $J_C(T) = J(0)(1 - T/T_C)^n$. A figura inserida na Fig. 4.11 corresponde ao ajuste dos dados experimentais, se obtiveram os valores dos expoentes n em torno do valor de 2. Tal valor sinaliza que as barreiras, não-supercondutoras entre os grãos, são do tipo metais normais para os filmes de Nb com espessura de 100 nm (isto muda quando tratamos de filmes de Nb mais finos, como será discutido a seguir). O valor de $J_C(0)$, obtido do ajuste (também mostrado na figura inserida), pode ser interpretado, de acordo com a teoria granular para supercondutores sujos, como sendo de junções do tipo supercondutor-normal-supercondutor (S-N-S) (junções com efeito de proximidade), onde $J(0) \propto l/L$ [165]. Assim, o parâmetro l é definido como sendo o livre caminho médio dos elétrons no metal normal, e L é o comprimento da junção [165]. É importante notar que $J_C(0)$ aumenta com T_S e, em princípio, este comportamento pode ser associado com um possível aumento da razão

l/L . Em outras palavras, um aumento sistemático de T_S reforça o carácter metálico das regiões inter-granulares durante o processo de *Sputtering*, uma vez que o parâmetro l/L também aumenta.

Uma das principais informações dos resultados das amostras da Série-A:Nb- T_S é que a temperatura ótima para preparação dos filmes de Nb (nas condições do *Sputtering* do LEMAG/UFES relatadas neste trabalho) é a deposição em 373 K, onde se tem a maior área efetiva planar S dos grãos que, por sua vez, propiciam os maiores valores de J_C . Assim, filmes de Nb com espessuras variadas podem ser preparados com $T_S = 373$ K, conforme se discutirá abaixo.

4.2 Série:B-Nb- t_{Nb}

Para a Série:B-Nb- t_{Nb} , foram crescidos filmes de Nb com diferentes espessuras (20, 50 e 100 nm) sobre substratos de Si (100) mantidos $T_S = 373$ K, e as caracterizações principais foram: difração de raios-X e MFA para determinação das propriedades estruturais e VSM e resistividade elétrica com (ou sem) campo magnético para as caracterizações magnética e de transporte, respectivamente. Particularmente, serão mostrados resultados de duas amostras com 50 nm de espessura de Nb, pois foram as duas que não apresentaram resultados reprodutíveis de todas as amostras deste trabalho. Em geral, duas ou mais amostras similares foram preparadas, sob as mesmas condições, a fim de averiguar a reprodução dos resultados/comportamentos.

4.2.1 Caracterização Estrutural

Na Figura 4.12, são apresentados os difratogramas de raios-X, para os filmes de Nb da Série:B-Nb- t_{Nb} , tomados num intervalo angular de 2θ entre 35° e 45° que corresponde à região onde se encontra o pico principal de Bragg da estrutura CCC do Nb com orientação (110). Através do método de Debye-Scherrer e da lei de Bragg, os tamanhos de grãos τ e o parâmetro de rede (a) para os filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} foram calculados e os resultados estão dispostos na Tabela 4.3. Cabe, em primeiro lugar, mencionar que, da mesma forma que foi discutido para a Série-A:Nb- T_S , estruturalmente todos os filmes de Nb da Série:B-Nb- t_{Nb} também são policristalinos com estrutura CCC.

Tomando o caso do filme com 100 nm de espessura como sendo o padrão/referência (posição angular do pico de Bragg do Nb CCC *bulk*), é possível dizer que o filme de 20 nm

Tabela IV.3: Valores dos parâmetros de rede a e dos tamanhos de grão τ obtidos de ajustes dos difratogramas de raios-X da Série:B-Nb- t_{Nb} (filmes de Nb com diferentes espessuras).

Amostra	Parâmetro de Rede (a) (Å)	Tamanho de Grão (τ) (Å)
Si(100)/Nb(20nm)	$3,347 \pm 0,002$	86 ± 3
Si(100)/Nb(50nm)	$3,336 \pm 0,002$	85 ± 3
Si(100)/Nb(100nm)	$3,307 \pm 0,002$	101 ± 2

tem o pico principal de Bragg deslocado para valores angulares menores do que o de 100 nm, indicando um aumento no parâmetro de rede. No caso dos filmes de 50 nm, um deles segue a tendência de aumento do parâmetro de rede, enquanto o outro tem sua posição angular semelhante ao de um filme de 100 nm. Como discutido acima, esse deslocamento angular pode estar associado ou a tensão intrínseca na interface Si/Nb devido ao *misfit* dos parâmetros de rede e amplificado pelo fato de que grande valor de $\Delta T (= T - T_S)$ ou simplesmente por uma interdifusão entre Si e Nb; sendo a tensão intrínseca da interface a principal fonte. Como era de se esperar, da Figura 4.12, é possível também notar que há um aumento da intensidade relativa dos picos de Bragg à medida que a espessura do filme cresce (aumento no número de planos difratadores). No caso dos filmes de 50 nm, a intensidade relativa do pico é menor para o filme que mostrou o maior efeito de tensão (representado na Fig. 4.12 pela DRX na cor laranja). O pico de difração desse filme também é mais alargado, sugerindo assim um tamanho de grão (perpendicular ao plano do filme) menor do que o tamanho de grão do outro filme de 50 nm de Nb que apresenta intensidade relativa e posição angular similares as do filme de 100 nm. Dessa forma, infere-se que a espessura de 50 nm pode estar no limite de relaxação estrutural, no qual a tensão intrínseca para de ser dominante, ou seja, é uma espessura a partir da qual a estrutura CCC do Nb encontra-se totalmente relaxada para o valor de parâmetro de rede encontrado para a fase de Nb *bulk*. O efeito de tensão também governa o tamanho de grão fora do plano e no plano como será demonstrado com medidas de MFA mais adiante.

Em outras palavras, considerando o efeito de tensão isoladamente, é possível associar que a estrutura cristalina do Nb tende a um estado de menor energia à medida que a espessura cresce, reduzindo assim a tensão intrínseca ocasionada pelo *mismatch* dos parâmetros de redes do filme e do substrato. Adicionalmente é relevante destacar, mais uma vez, que medidas realizadas após alguns dias da produção dos filmes são semelhantes àquelas obtidas logo após os mesmos serem retirados da câmara de deposição do *Sputtering*, indicando que a oxidação ocorre superficialmente de maneira a passivar o filme como um todo (a espessura do filme agora é reduzida, ou seja, a fração de Nb metálico é

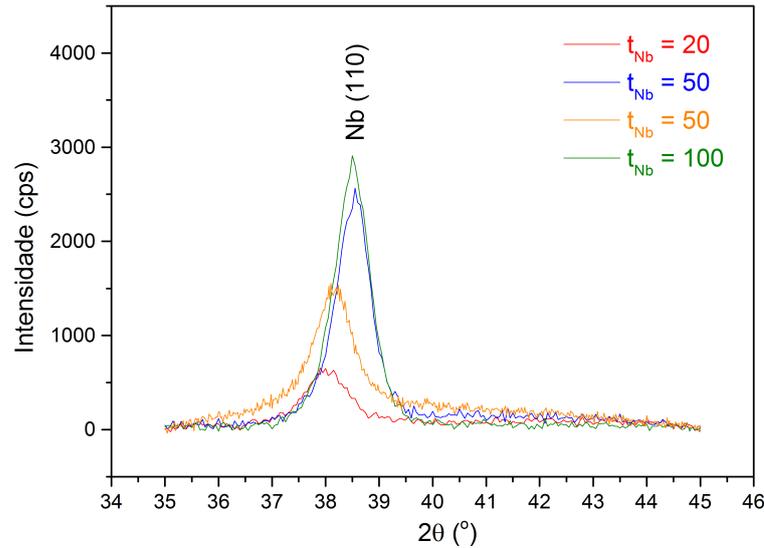


Figura 4.12: Difratomogramas convencionais de raios-X extraídos à temperatura ambiente para os filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} [Si/Nb(t_{Nb} nm), onde $t_{Nb} = 20, 50$ e 100]. Dois filmes distintos de Nb de 50 nm são apresentados.

reduzida). Em alguns estudos reportados na literatura, tem sido sugerida uma espessura para a camada superficial de óxido de Nb da ordem de 10 nm [166].

Imagens de MFA 2D e 3D dos filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} são apresentadas na Figura 4.13 (a varredura foi realizada em uma área $0,425\mu m \times 0,425\mu m$ e a altura das escalas foi fixada em $\sim 1,64$ nm, com intuito da obtenção do padrão com melhor resolução).

Dessa figura é possível observar que os filmes são bastante homogêneos (grãos uniformemente distribuídos) e com caráter também granular, como já discutido para os filmes da Série-A:Nb- T_S . O tamanho médio D dos grãos planares (ou “partículas”) aumenta com a espessura do filme de Nb, ou seja, de um valor D de 30 nm para o filme de 20 nm para D de 52 nm no caso do filme de 100 nm de espessura. As rugosidades (melhores visualizadas nas imagens 3D) aumentam à medida que a espessura dos filmes aumenta; especificamente seus valores médios são: 0,3 nm, 0,8 nm e 1,7 nm para os filmes de Nb (20nm), Nb (50nm) e Nb (100nm), respectivamente. Portanto, considerando os resultados de difração de raios-X (tamanhos de grãos τ fora do plano) e os de MFA (tamanhos de grãos D no plano) e assumindo uma camada de 10 nm de óxido de Nb [159], é sugerido que os filmes podem ser pensados como discos [largura D maior do que altura τ] empilhados aleatoriamente produzindo as imagens medidas por MFA.

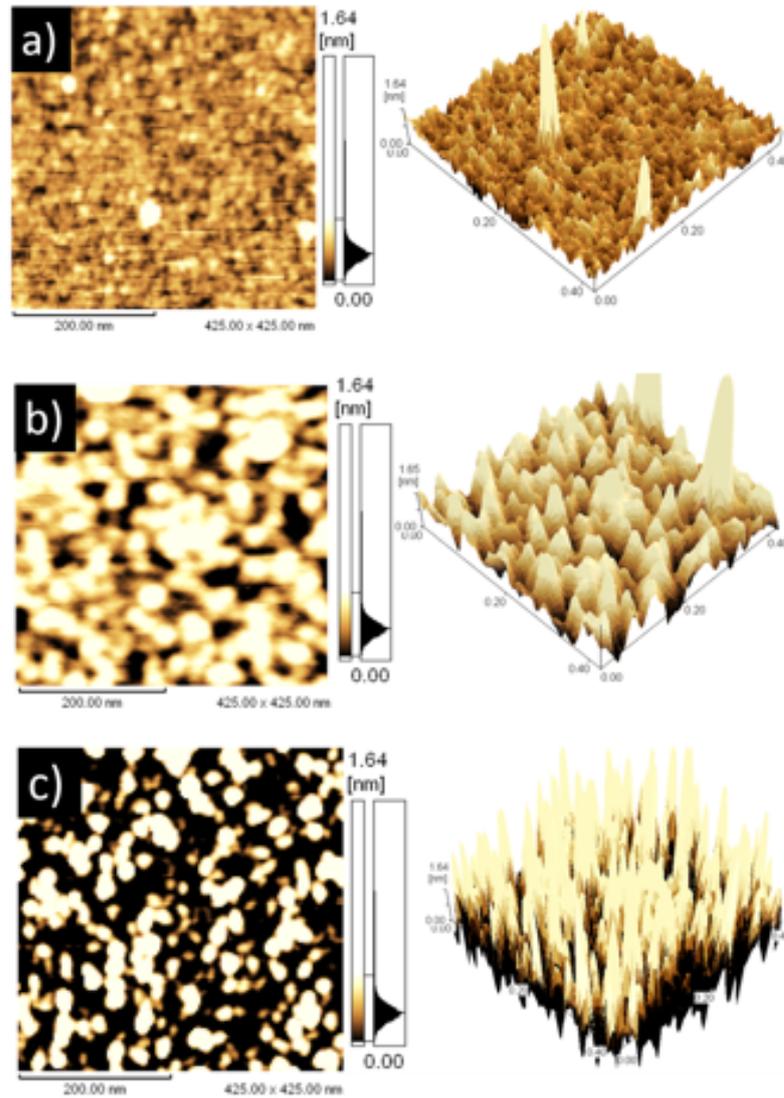


Figura 4.13: Imagens de MFA 2D para filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} (filmes de Nb com diferentes espessuras t_{Nb}). (a) $t_{Nb} = 20$ nm, (b) $t_{Nb} = 50$ nm, (c) $t_{Nb} = 100$ nm. Do lado direito de cada imagem, é plotado o perfil z da superfície dos filmes (3D).

4.2.2 Caracterização Magnética

Na Figura 4.14, são apresentados os resultados das medidas de magnetização em função da temperatura $[M(T)]$ para os filmes de Nb com diferentes espessuras (t_{Nb}), realizadas no modo ZFC. As duas curvas de $M(T)$ para as amostras de 50 nm são também mostradas, nas cores laranja e azul. Todas as amostras foram levadas até à temperatura de 2 K na ausência de campo magnético e as curvas $M(T)$ foram obtidas no aquecimento com um campo de prova de 3 mT. Em primeiro lugar, deve ser enfatizado os diferentes valores de T_C para os dois filmes de 50 nm de Nb, sendo o filme que apresentou maior tensão interna e menor tamanho de grão, aquele com menor valor de T_C (curva laranja). Por outro lado, é possível verificar um aumento sistemático do valor de T_C com o aumento

da espessura dos filmes supercondutores de Nb. Como reportado na literatura, esse aumento de T_C com aumento da espessura pode estar ligado aos seguintes fatores: (i) a variação de T_C com a variação da espessura [12, 91, 167], (ii) a modificação no tamanho de grão [90, 168, 169], (iii) a variação do parâmetro de rede, consequentemente da tensão intrínseca [169] e (iv) aos efeitos de superfície, que são significativos para filmes mais finos [170]. Considerando que: (i) a resposta diamagnética dos filmes supercondutores se manifesta fundamentalmente no interior dos grãos supercondutores, através de uma corrente intragranular [171], (ii) das medidas de difração de raios-X e MFA foi observado que o filme com $t_{Nb} = 20$ nm está tensionado (ou com maior interdifusão entre Nb e Si na interface) e (iii) há uma redução do tamanho de grão quando comparado com esses parâmetros para o filme com $t_{Nb} = 100$ nm, é possível dizer que a redução no valor de T_C (~ 4 K) do filme de 20 nm é devido basicamente ao efeito de tensão e/ou a maior fração relativa da desordem estrutural da superfície (efeito de tamanho de partículas/grãos), que se tornam mais relevantes para o caso dos filmes mais finos. Entretanto, era de se esperar que o valor de T_C para o filme de 100 nm (mesmo considerando uma redução devido à oxidação superficial) deveria ser próximo do valor encontrado no Nb metálico em *bulk*, que é de 9,27 K. A diferença de T_C dos filmes relativamente ao valor de *bulk* do Nb pode ser atribuída basicamente devido ao efeito de tamanho de grão, visto que para o filme de 100 nm de Nb (mesmo considerando a redução de 10 nm de óxido) apresenta o parâmetro de rede encontrado para a fase *bulk* devendo ser atribuída ou ao tamanho reduzido de grãos dos filmes aqui preparados ou ainda devido a um possível efeito de interdifusão na interface Si/Nb, que não pode ser descartada devido a deposição estar ocorrendo em altas temperaturas (a deposição foi realizada em 373 K para maximizar o valor da corrente crítica conforme discutido para os filmes da Série-A:Nb- T_S). Do ponto de vista da interdifusão, se, por um lado, o aumento da temperatura T_S favorece um aumento significativo no valor de J_C (conforme demonstrado para a Série-A:Nb- T_S), por outro lado, o crescimento no valor de T_S favorece uma maior interdifusão na interface Nb/Si, provocando a formação de uma liga rica em Nb que, por sua vez, tem um T_C reduzido quando comparado com o valor de *bulk* do Nb metálico.

Dos laços de histereses $M(H)$ dos filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} Fig.4.15, é possível constatar (i) características marcantes de supercondutores tipo-II, (ii) diferentes valores de H_{C1} para os filmes e (iii) diferentes graus de penetração das linhas de campo no interior das amostras. Vale então frisar que o estado misto, que domina algumas das propriedades supercondutoras [160], deve ser caracterizado, principalmente pela determinação dos

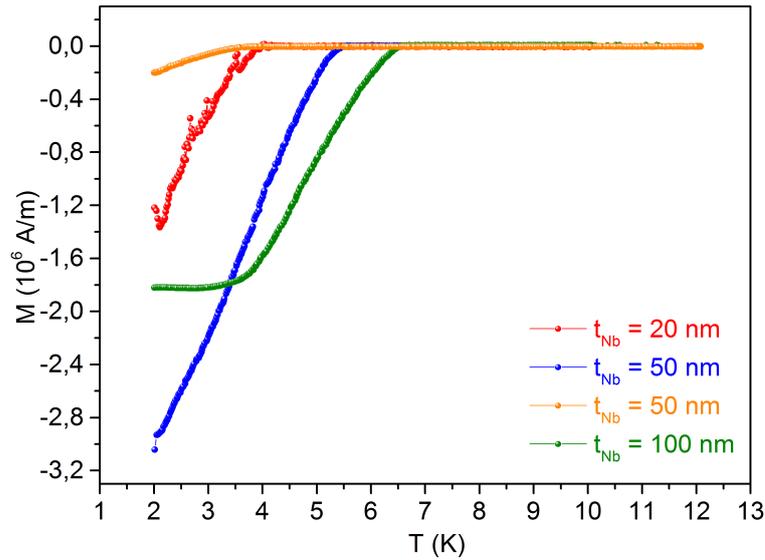


Figura 4.14: Curvas $M(T)$ dos filmes de Nb da Série:B-Nb- t_{Nb} [Si/Nb (t_{Nb}) com $t_{Nb} = 20, 50$ e 100] preparados em $T_S = 373$ K. Campo de prova aplicado perpendicular ao plano do filme e com um valor de 3 mT.

valores de H_{C2} ; parâmetro que indiretamente traz informações a respeito do comportamento dos vórtices. Como nas amostras da Série-A:Nb- T_S , os filmes de Nb com diferentes espessuras também apresentaram o fenômeno de reentrância (*Flux Jump*) para a temperatura de medida de 2 K (Fig. 4.15). Como já dito acima, as regiões de *Flux Jump* são experimentalmente detectadas por uma redução repentina nos valores de magnetização das amostras e é explicada por entradas repentinas de fluxos magnéticos no interior dos filmes devido às instabilidades termomagnéticas [166]. No filme de 20 nm (Fig. 4.15 a), os *Flux Jump* ocorrem na região de campo magnético entre 50 mT e 150 mT, enquanto que nos filmes de 50 e 100 nm (Fig 4.15 b e c), esse efeito ocorre em campos inferiores a 10 mT.

Portanto, considerando também para os filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} o mesmo caráter granular encontrado nos filmes da Série-A:Nb- T_S , a metodologia aplicada para calcular as densidades de corrente crítica J_C , utilizando o modelo de Bean (Eq. 2.22), foi novamente usada. Em vez de calcular para os dois filmes de 50 nm de Nb, os cálculos aqui apresentando serão somente para aquele que apresentou o maior valor de T_C . Na Figura 4.16, é mostrada a variação da densidade de corrente crítica em função do campo magnético aplicado $J_C(B = \mu_o H)$. É interessante notar os efeitos provocados pelo aumento da espessura t_{Nb} , que além de aumentar a corrente crítica, modificou a forma como essa corrente varia com o campo. Para os filmes com t_{Nb} iguais a 20 nm e 50 nm, os J_C 's além de ter valores menores, também apresentaram comportamentos com decréscimos

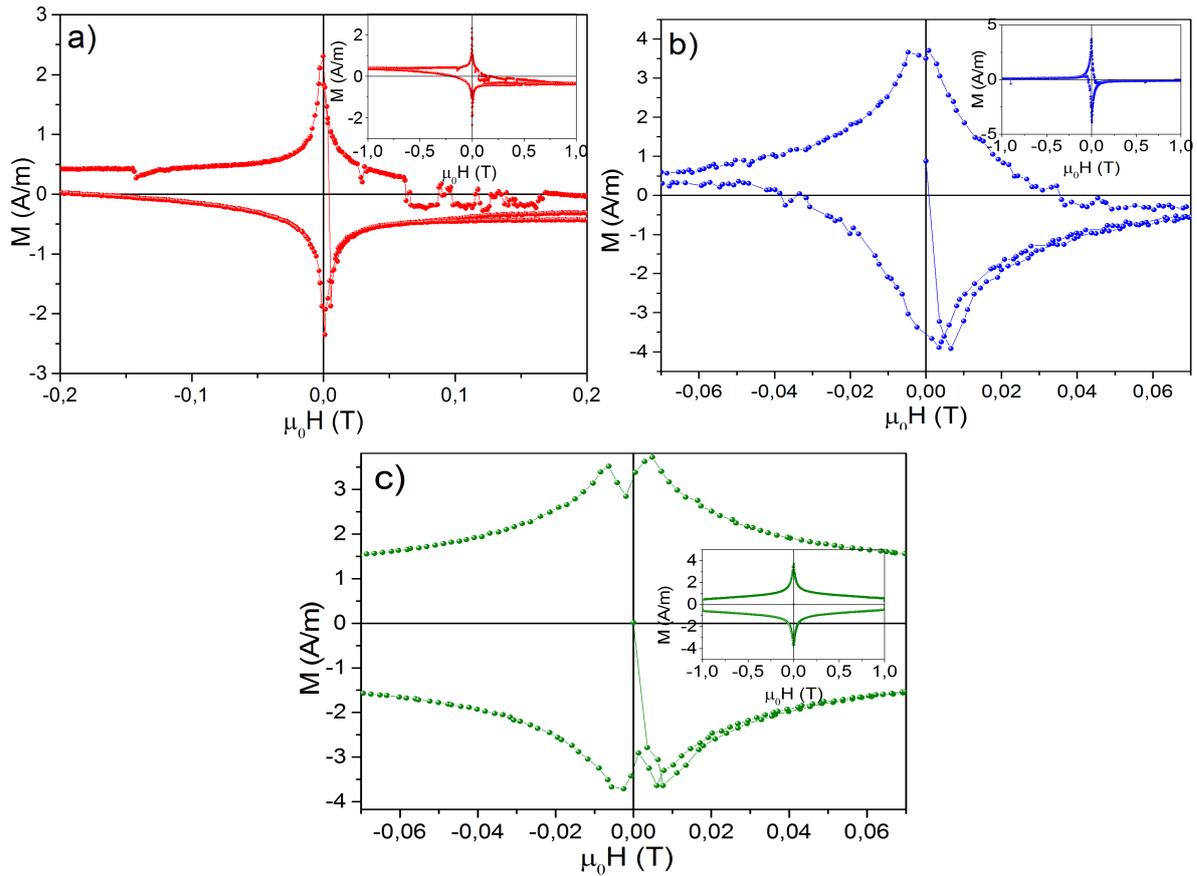


Figura 4.15: Curvas $M(H)$ tomadas em 2 K com campo magnético perpendicular aos planos dos filmes de Nb para a Série: B-Nb- t_{Nb} , ou seja, filmes do tipo Si/Nb (t_{Nb} nm) com t_{Nb} a) 20 nm, b) 50 nm e c) 100 nm

mais rápidos em campos de baixa intensidade do que o observado para o filme de 100 nm de Nb. Especificamente, para o filme de 20 nm de Nb, J_C em campos nulos é o menor de todos, no entanto, para campos entre os valores 0,01 e 0,9 T, J_C dessa amostra é superior ao encontrado para o filme de 50 nm, por exemplo. Tal “anomalia pode ser entendida se levarmos em conta o aumento de centros de aprisionamento de vórtices e não-homogeneidades nanométricas provocadas pelos efeitos de superfície no filme.

4.2.3 Medidas de Transporte Elétrico

Serão discutidas aqui as propriedades de transporte elétrico dos filmes de Nb através das medidas $R(T)$ e $R(H)$. As medidas $R(T)$ foram realizadas entre 2 e 10 K, a temperatura crítica T_C foi definida como sendo o ponto onde o sistema inicia a supercondutividade (redução abrupta da resistividade). Na Figura 4.17, são mostradas as curvas normalizadas de $R(T)/R_N$ (R_N : resistência do estado normal) tomadas em campo magnético nulo (um possível campo magnético remanente, devido ao aprisionamento de

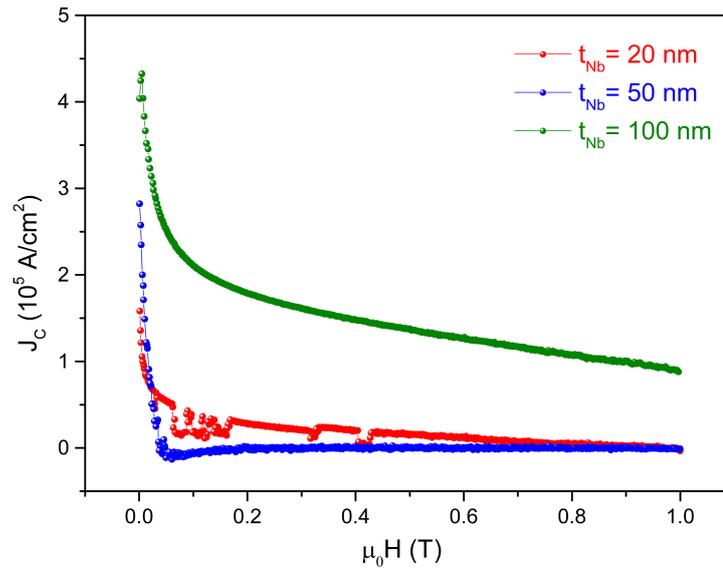


Figura 4.16: Densidade de corrente crítica J_C versus a campo magnético para filmes de Nb da Série: B-Nb- t_{Nb} .

vórtices na bobina supercondutora do PPMS, é desprezado). Como já apresentado com os dados de $M(T)$, das curvas de $R(T)/R_N$ é visível o aumento no valor de T_C com a espessura t_{Nb} [167]; efeito que está correlacionado com o aumento do tamanho de grão e/ou redução da tensão intrínseca acima discutidos. Para os dois filmes de 50 nm de Nb os valores de T_C também são distintos, como anteriormente já discutidos (morforlogias dos grãos e tensões diferentes). Agora, será sugerido que a mudança do T_C (associada ou ao efeito de redução tamanho de grão e/ou a tensão intrínseca) é ocasionada pelas desordens topológicas nas monocamadas de Nb tensionadas e/ou das superfícies das partículas. Essa desordem topológica provoca redução da densidade dos estados de partícula única N_0 no nível de Fermi da camada de Nb, conforme reportado na literatura para outro sistema à base de Nb [172]. Por último, deve ser salientado que comportamento similar de T_C em filmes de Nb depositados sobre Si já foi anteriormente verificada experimentalmente [173]. O interessante a se observar na Fig. 4.17, principalmente para o filme de 20 nm de Nb, é o aumento e consecutivo decréscimo rápido da resistência elétrica (tipo um pico), em campo nulo, em um pequeno intervalo de temperatura logo acima do T_C . Esse efeito também é observado, embora com menos intensidade, nos dois outros filmes com espessura de 50 nm de Nb [Fig. 4.17(b)], mas encontra-se ausente no filme de 100 nm de Nb [Fig. 4.17(c)]. Cabe frisar que o intervalo de temperatura no qual esse pico da resistência ocorre é muito pequeno, impossibilitando ajustar os dados de maneira confiável com qualquer modelo fenomenológico reportado na literatura. Dentro do cenário da supercondutividade em sistemas granulares, tal comportamento é assumido ser devido

à transição do estado supercondutor para um estado tipo isolante, formando assim um material com múltiplas junções tipo Josephson [107]. Portanto, em nossos dados $R(T)$, esse efeito (que ocorre logo acima T_C) sugere que os filmes de 20 e 50 nm são formados por grãos supercondutores fracamente acoplados; onde a condutância de tunelamento normalizada é definida como sendo $g = G/(h^2/2e)$, [107]). Para grãos supercondutores fracamente acoplados, o parâmetro g deve ser muito menor do que a unidade ($g \ll 1$). Essa condição ($g \ll 1$) é suportada pelo fato de que em nossos filmes os valores da temperatura crítica T_C são bastante reduzidos quando comparados com o valor de *bulk* do Nb, ou seja, dentro dessa aproximação é assumida a seguinte relação matemática entre as grandezas físicas T_C (temperatura crítica) $\sim E_J$ (energia Josephson da barreira isolante) $\sim g$ (condutância) [107]. Além disso, a supercondutividade global, em filmes com $g \ll 1$, em baixas temperaturas pode ser explicada tomando a seguinte condição $g^* < g \ll 1$, tal que $g^* \sim E_0/E_J$, onde E_0 representa a energia de carregamento [108]. Nesse cenário físico, acima de T_C , os pares de Cooper podem ficar localizados dentro dos grãos, enquanto que os estados isolantes são definidos em todo o filme, uma vez que $g \ll 1$. Para verificar o caráter da transição supercondutor-semicondutor/isolante, acima de T_C (no estado normal), dos filmes e mostrar que a transição pode ser ativada por outro parâmetro de controle, por exemplo, o campo magnético, medidas de resistência elétrica em função do campo magnético devem ser realizadas [$R(H)$]. Com isto, o estado normal emergente da degradação do estado supercondutor pelo campo seria um isolante/semicondutor em condições físicas semelhantes aquele definido em campo nulo variando somente a temperatura dos filmes. Esse fenômeno aqui proposto ainda não foi reportado na literatura e será uma das grandes contribuições deste trabalho de tese de doutorado relativo aos filmes de Nb puros crescidos por *Sputtering*.

Assim, foram realizados vários experimentos de magnetorresistência [$R(H)$] nos filmes para o estudo da transição supercondutor-isolante (ou supercondutor-semicondutor) controlada pela aplicação de campo magnético externo e os resultados das medidas de $R(H)$ são mostrados na Fig. 4.18 (a-c) para os filmes com espessuras de 20 nm ($T_C = 4,55$ K), 50 nm ($T_C = 4,55$ K) e 100 nm ($T_C = 6,75$ K). Essas medidas foram tomadas com o campo magnético aplicado perpendicular ao plano do filme e variando entre ± 2 T com uma temperatura fixa para cada medida. Para o filme com 20 nm de espessura, as curvas $R(H)$ foram obtidas em temperaturas em torno do $T_C \sim 4,55$ K [Fig. 4.18(a)]. Os dados sugerem uma região de magnetorresistência negativa (derivada da resistência com relação ao campo à medida que o campo aumenta), que persiste para campos de cerca

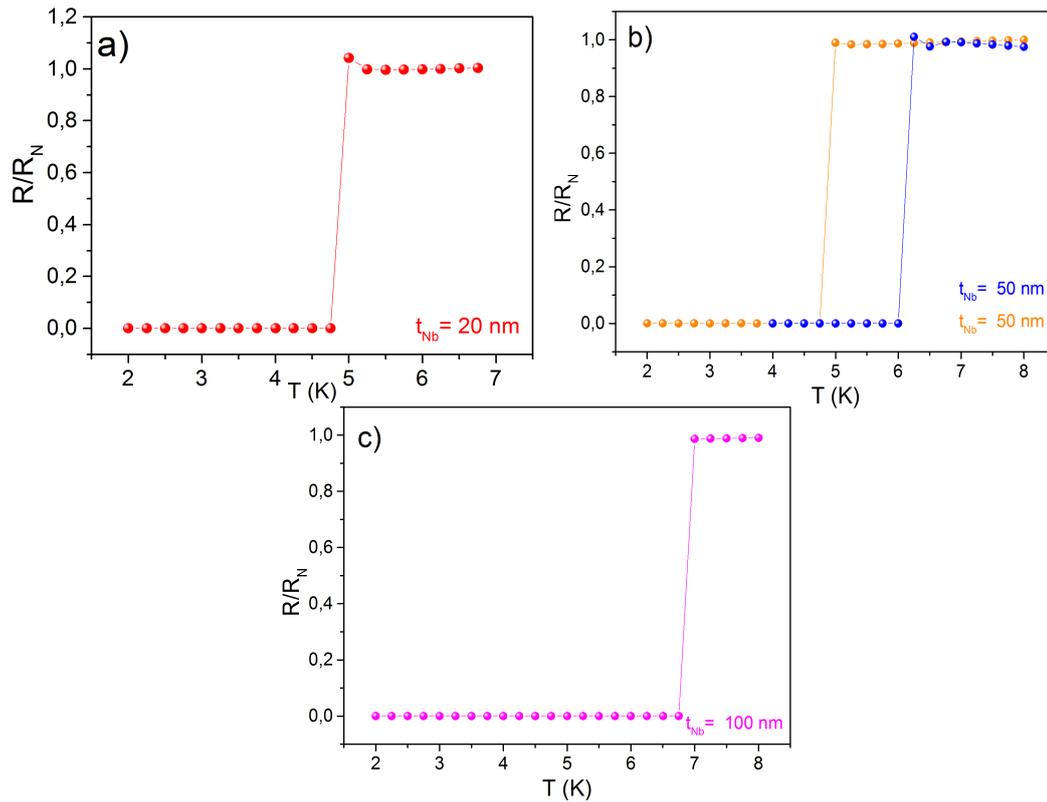


Figura 4.17: Gráfico R/R_N filmes de Nb com espessuras distintas: a) 20, b) 50 e c) 100 nm. As medidas foram realizadas com campo nulo.

de 1 T. Para a curva $R(H)$ medida em $T = 4,5 K < T_C$, observou-se que o pico é o mais intenso, sendo deslocado simetricamente em $\mu_0 H_{C2} = \pm 0,2 T$. Presumiu-se estar esse fato associado à proximidade com o campo crítico superior $\mu_0 H_{C2}$ para esta temperatura. Para as medidas de $R(H)$ em $T \geq T_C$, os picos estão sempre localizados em campos próximos ao valor nulo, enquanto a intensidade do efeito diminui à medida que a temperatura é deslocada para longe de T_C . Além disso, as curvas $R(H)$ possuem mínimos localizados no intervalo de campo de $0,9 T < H < 1,3 T$ [mínimo indicado pela seta na figura inserida na Fig. 4.18 (a)].

Um conjunto semelhante de curvas de $R(H)$ para o filme com espessura de 50 nm é mostrado na Fig. 4.18(b). Similar ao observado para a amostra de 20 nm, é possível observar que o pico na curva $R(H)$ é intensificado à medida que a temperatura se distancia de T_C , enquanto que acima de T_C um pico menos intenso está localizado em campo zero. Há também a presença do mínimo na curva de $R(H)$. Na Figura 4.18 (b), tomada em 4,55 K, o pico ocorre para $B_{Max} = 0,20 T$. Considerando esta informação, curvas de $R(T)$ num campo ligeiramente acima do H_{Max} , $H = 0,22 T$ foram tomadas e estão apresentadas também na Figura 4.18 (b). Especificamente, verificou-se um comportamento do tipo semiconductor (ou tipo isolante) em um pequeno intervalo de temperatura (entre

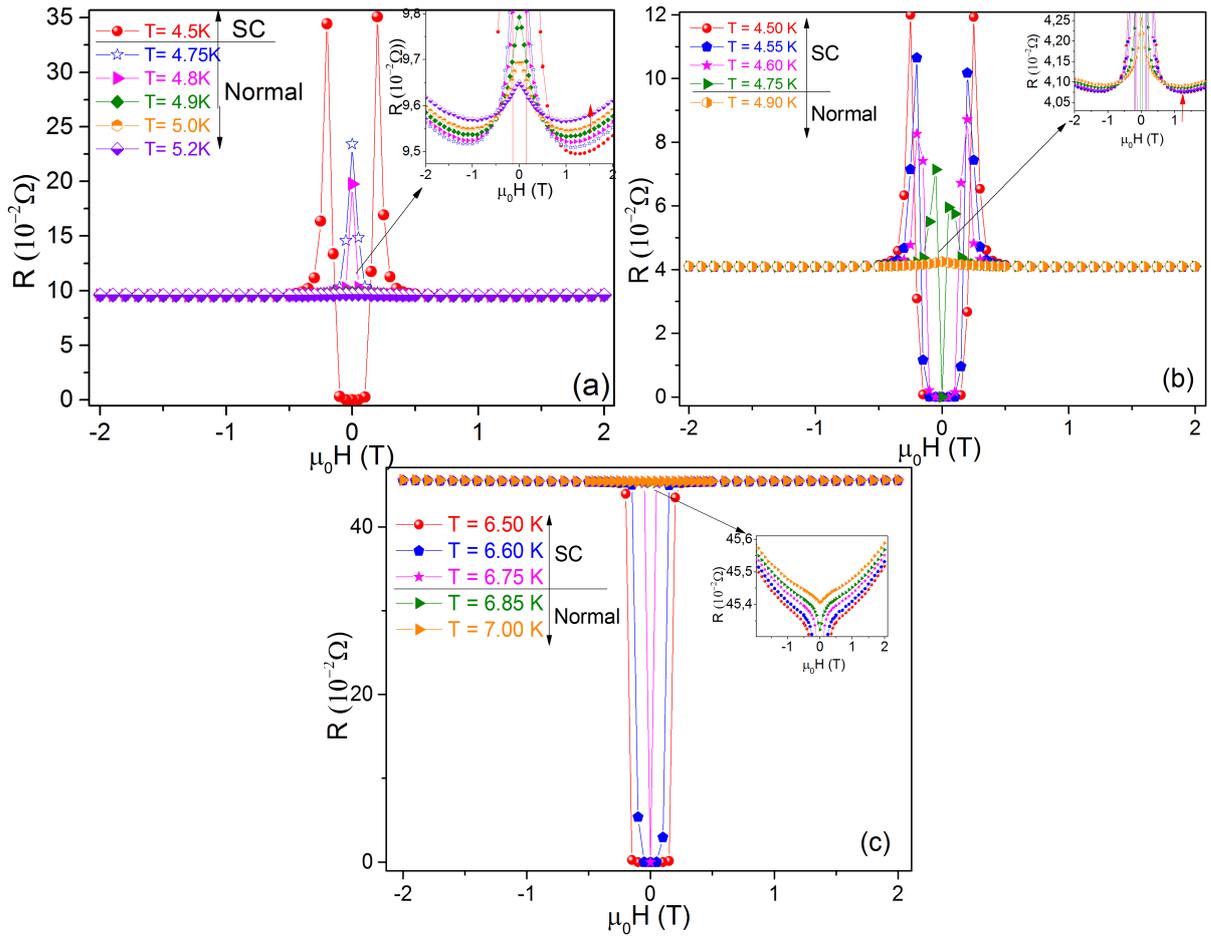


Figura 4.18: Medidas $R(H)$, com campo aplicado perpendicular ao plano do filme, tomadas em várias temperaturas em torno dos T_C dos filmes de Nb de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm.

4,5 K e 5,2 K). Mais uma vez, cabe dizer que essa região é muito pequena, conseqüentemente torna-se difícil ajustar, com modelos fenomenológicos disponíveis na literatura, os dados e definir, com segurança, o estado físico (isolante ou semicondutor) do material nessa região em torno de H_{Max} . Por outro lado, para o filme com espessura de cerca de 100 nm o pico gigante na magnetorresistência desaparece [Figura 4.18 (c)] e as curvas $R(H)$ transformam-se em comportamentos esperados para todas as temperaturas, abaixo e acima de T_C . Também não há nem o mínimo nas curvas e nem o pico associado a uma transição supercondutora-isolante/semicondutora encontrada nos filmes menos espessos ($t_{Nb} = 20$ e 50 nm). Conseqüentemente, esse efeito está intimamente ligado aos fatos discutidos acima, ou seja, devido ao efeito de tamanho de grãos e/ou tensão interna que, por sua vez, provocam desordens topológicas nas camadas interfaciais/superficiais do Nb. Essa fase desordenada topologicamente terá então propriedades de transportes diferentes daquela do interior do filme, onde os átomos de Nb encontram-se sem tensão e apresentam propriedades de *bulk*. Assim, considerando o caráter granular dos filmes, o

primeiro passo é calcular o tamanho mínimo que deve ter o grão, segundo o critério de Anderson [81], para que a supercondutividade possa existir no interior do grão de Nb. O valor usando a densidade de estado do Nb *bulk* foi o reportado na literatura [109] e o T_C dos filmes considerado foram os aqui reportados, produzindo assim um tamanho de grão supercondutor de aproximadamente 31 Å. Por outro lado, os valores de tamanhos médios grãos, determinados pela análise de Debye-Scherrer dos difratogramas de raios-X, foram de (86 ± 3) Å, (85 ± 3) Å e (101 ± 2) Å para os filmes com espessura 20 nm, 50 nm e 100 nm, respectivamente, conseqüentemente bem superiores ao valor do tamanho sugerido pelo critério de Anderson. Assim, os resultados aqui apresentados podem ser explicados assumindo dois modelos distintos para os materiais produzidos: A e B (Figura 4.19). No Modelo A, o material deve ser pensado como sendo grãos metálicos de Nb acoplados com uma fina camada de Nb_2O_5 . Dessa forma, as várias junções Josephson supercondutor-isolante-supercondutor se dariam através das finas camadas de óxido de Nb (1-2 monocamadas). No Modelo B, o material é assumido ser formado de grãos metálicos de Nb acoplados fisicamente entre si. Estes grãos teriam duas fases: uma parte interna com ordem topológica dando origem a estrutura CCC do Nb e uma contribuição superficial topologicamente desordenada que, por sua vez, deveria ter um comportamento semiconductor/isolante em temperatura acima de T_C . Ambos modelos podem ser pensados como sistemas tipo *core-shell*.

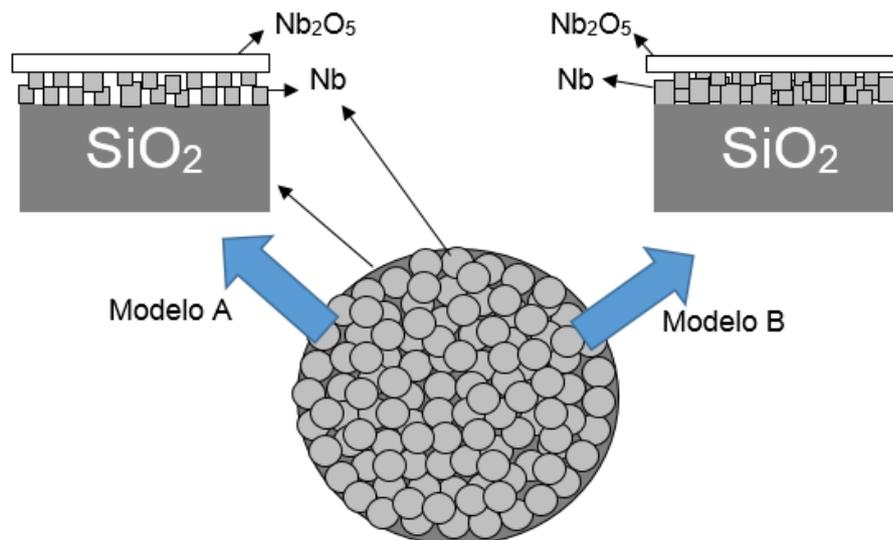


Figura 4.19: Representação esquemática do Modelo A para grãos de Nb fortemente acoplados com uma fina camada de Nb_2O_5 , e do Modelo B para grãos de Nb acoplados entre si, com alto grau de desordem para os átomos superficiais.

Portanto, ambos modelos estão relacionados com algumas propostas da literatura

para explicar a transição supercondutor-isolante induzida pela temperatura em sistemas supercondutores bidimensionais desordenados. Nessas situações, o sistema (material) que é composto de grãos supercondutores dispersos em uma matriz isolante ($g \ll 1$), seria um isolante em $T = 0$ K [40]. Uma vez que a supercondutividade global é quebrada pelo campo aplicado, os pares Cooper ficam, em primeiro momento, localizados no interior dos grãos, isto é, os pares de Cooper não contribuem para o transporte elétrico como um todo. Nesta abordagem, a coerência de fase global é quebrada por flutuações térmicas, mas o módulo do parâmetro de ordem dentro dos grãos é diferente de zero [40]. Com o aumento do campo aplicado, o *gap* supercondutor nos grãos é destruído, o que, por sua vez, aumenta o número de quasipartículas no nível de Fermi dentro dos bancos supercondutores. Isto reduz a resistência elétrica das regiões intergranulares levando a uma magnetoresistência negativa em toda a amostra. Em relação às curvas $R(H)$, foi ainda observado que, em baixas temperaturas e campos magnéticos elevados, as correções negativas à condutividade (magnetoresistência positiva), tais como as contribuições Aslamazov-Larkin e Maki-Thompson, diminuem com T^2 [107]. Assim, nesse regime, a modificação principal da condutividade provém de correções positivas na densidade de estados no nível de Fermi (N_0) dentro dos grãos à medida que o *gap* supercondutor é destruído com o aumento do campo [107]. Nesse sentido, é verificado que os dados $R(H)$ na região de magnetorresistência negativa exibem um decaimento exponencial, que pode ser descrito por um campo magnético característico H^* definido a partir da expressão empírica $R(H) = R_{Sat} + \beta(T)e^{-H/H^*}$ [115]. Os dados do filme com espessura de 50 nm (tomados a temperaturas em torno de T_C) foram ajustados com esta expressão, que forneceram um campo $H^* \sim 0,01 - 0,1$ T (H^* representa uma constante que aumenta com o grau de desordem), e uma resistência de saturação $R_{Sat} \sim 4 \times 10^{-2} \Omega$ (valor independente da temperatura). É importante notar que o valor de R_{Sat} (em torno de $4 \times 10^{-2} \Omega$) está bem abaixo da resistência quântica $R_Q = h/2e^2 \sim 13k\Omega$. Com relação ao comportamento da magnetoresistência negativa observou-se que seu decaimento exponencial corresponde uma ampla distribuição dos *gaps* (lacunas) supercondutoras dentro dos grãos supercondutores.

Capítulo V

Sistemas

Supercondutores/Ferromagnéticos

(S/F)

Neste capítulo, apresentamos os resultados estruturais, magnéticos e de transporte para o sistema híbrido (S/F) formado pelos filmes de Nb (S) e pelas multicamadas de Co/Pd (F) depositadas por *Magnetron Sputtering* DC (LEMAG). Embora supercondutividade e ferromagnetismo sejam fenômenos antagônicos, é possível obtê-los espacialmente separados em uma escala nanométrica através de sistemas de multicamadas. O processo de fabricação desses sistemas possibilita o controle da sequência e da espessura das camadas depositadas de Nb e Co/Pd, proporcionando assim a produção de sistemas distintos. Como já foi discutido, quando uma camada S está em contato com uma camada F, existe um efeito de proximidade que provoca a interdifusão dos pares de Cooper pela interface, o que determina a supressão dos efeitos supercondutores [116]. Além disso, existe o efeito adicional devido ao campo de troca do material F, que tende a alinhar os spins dos elétrons em um par de Cooper, fazendo com que o efeito de quebra dos pares seja mais intenso. Equivalentemente, o ferromagnetismo das camadas F também pode ser reduzido devido a difusão dos elétrons do material supercondutor, que deprimem a interação de troca entre os elétrons F. Os ordenamentos supercondutor e ferromagnético apresentam escalas de comprimento muito distintas. A supercondutividade apresenta um comprimento de correlação da ordem de centenas de Angstroms para supercondutores convencionais, enquanto que o ferromagnetismo manifesta-se em escalas de comprimento muito menores ($> 20\text{Å}$). Devido aos efeitos de proximidade, não podemos trabalhar com filmes muito espessos,

pois nesse caso, tanto a supercondutividade quanto o ferromagnetismo são fortemente suprimidos. Sendo assim, torna-se necessário que as espessuras das camadas estejam no limite de um filme fino.

5.1 Série-A:híbrido - t_{Nb}

5.1.1 Caracterização Estrutural

Na Figura 5.1, são apresentados os difratogramas de raios-X, tomados a 300 K entre os ângulos de 35° e 45° , para os filmes $\text{Si}(100)/\text{Nb}(t_{Nb} \text{ nm})/\text{Pd}(1,1 \text{ nm})/[\text{Co}(0,3 \text{ nm})\text{Pd}(1,1 \text{ nm})]_{12}$ (Série-A:híbrido- t_{Nb}). Os padrões de difração mostram picos de Bragg bem definidos tanto para o Nb (110) com estrutura CCC, quanto para a multicamada de Co/Pd(111) com estrutura CFC. Devido à reprodutibilidade dos filmes de Nb discutidas no Capítulo 4, é assumido que os filmes de Nb apresentam as mesmas características encontradas anteriormente, mesmo sendo cobertos com uma camada de Pd. Ajustando, com uma linha gaussiana, os picos de Bragg foram obtidos o tamanho de grão (τ), usando a fórmula de Scherrer e o parâmetro de rede a , através da lei de Bragg e os resultados estão dispostos na Tabela 5.1.

De forma análoga aos filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} : Nb-puro, é indiretamente encontrado o efeito de tensão intrínseca nos filmes dessa série de baixas espessuras (15 e 20 nm), que é refletido pelo aumento do parâmetro de rede em relação ao Nb bulk (3,303 Å) decorrente do *mismatch* entre os parâmetros de rede do filme e do substrato de Si. Outra equivalência observada é o aumento da textura [aumento da intensidade do pico de Bragg (110)] à medida que a espessura de Nb aumenta.

Na multicamada de Co/Pd, observou-se que a qualidade cristalina das amostras não se altera significativamente quando a espessura do *buffer* de Nb é aumentada, uma vez que as intensidades dos picos são aproximadamente as mesmas. Além disso, o parâmetro de rede e o tamanho de grão (Tabela 5.1) não mudam, sugerindo que as propriedades estruturais da multicamada de Co/Pd se mantêm inalteradas com o aumento da espessura do Nb.

Na Figura 5.2, são apresentados os resultados das imagens de MFA (2D e 3D) para o sistema $\text{Si}(100)/\text{Nb}(t_{Nb} \text{ nm})/\text{Pd}(1,1 \text{ nm})/[\text{Co}(0,3 \text{ nm})\text{Pd}(1,1 \text{ nm})]_{12}$; imagens estas que foram tomadas à temperatura ambiente pelo método de não contato em uma área de $0,425 \times 0,425 \mu\text{m}^2$. A informação topológica que traz essas imagens corresponde a

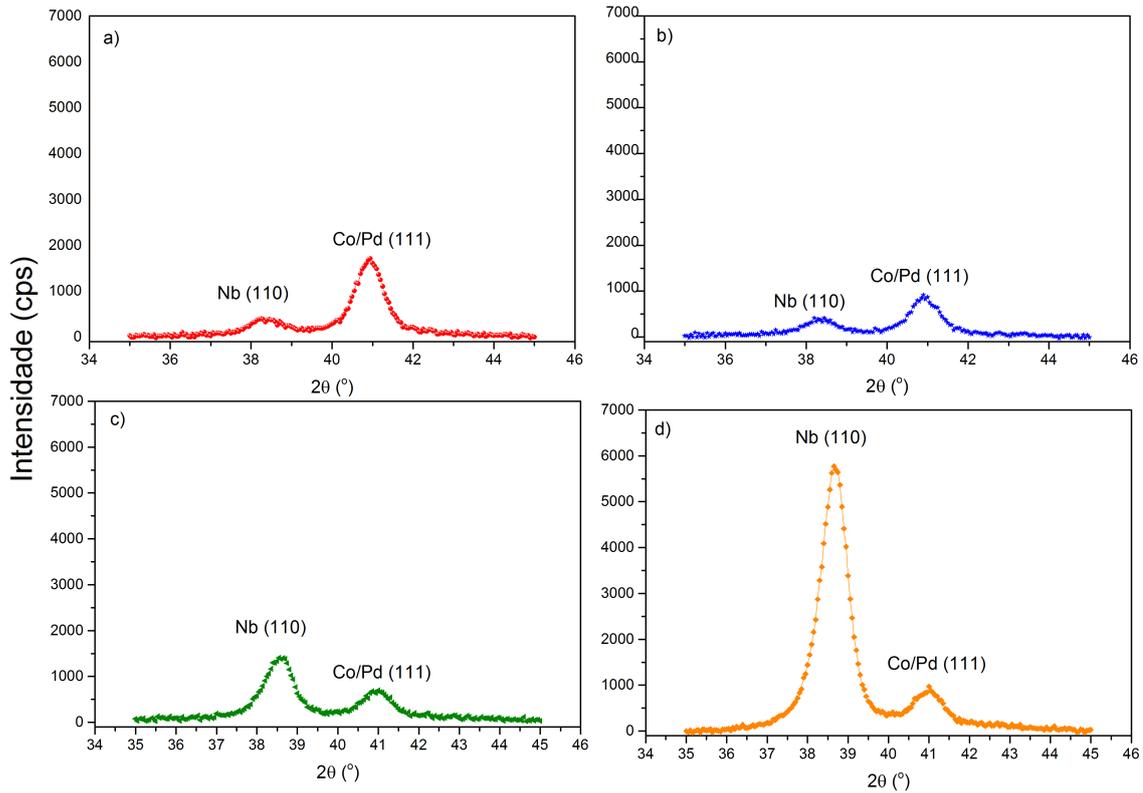


Figura 5.1: Difratomogramas de raios-X para o sistema $\text{Si}(100)/\text{Nb}(t_{\text{Nb}} \text{ nm})/\text{Pd}(1,1 \text{ nm})/[\text{Co}(0,3\text{nm})/\text{Pd}(1,1\text{nm})]_{12}$ realizados à temperatura ambiente com (a) $t_{\text{Nb}} = 15 \text{ nm}$, (b) $t_{\text{Nb}} = 20 \text{ nm}$, (c) $t_{\text{Nb}} = 50 \text{ nm}$ e (d) $t_{\text{Nb}} = 100 \text{ nm}$.

Tabela V.1: Valores dos parâmetros de rede a e do tamanho de grão τ obtidos de ajustes dos difratogramas de raios-X dos filmes $\text{Si}(100)/\text{Nb}(t_{\text{Nb}} \text{ nm})/\text{Pd}(1,1 \text{ nm})/[\text{Co}(0,3\text{nm})/\text{Pd}(1,1\text{nm})]_{12}$ da Série-A:híbrido- t_{Nb} .

t_{Nb} (nm)	$a(\text{Å})$ (Nb)	τ (Å) (Nb)	a (Å) (Co/Pd)	τ (Å) (Co/Pd)
15	$3,314 \pm 0,003$	63 ± 4	$3,819 \pm 0,002$	86 ± 2
20	$3,316 \pm 0,003$	70 ± 4	$3,820 \pm 0,002$	87 ± 3
50	$3,303 \pm 0,002$	90 ± 3	$3,818 \pm 0,002$	82 ± 3
100	$3,300 \pm 0,002$	97 ± 2	$3,818 \pm 0,003$	88 ± 3

uma sobreposição da informação do filme de Nb com o filme de Co/Pd, sendo que a última domina as informações das imagens. De imediato, nota-se dessas imagens que os tamanhos dos grãos, para os diferentes filmes, não apresentam grandes variações. No entanto, existe uma coalescência dos grãos menores (formando grãos maiores) à medida que a espessura do Nb aumenta, similarmente ao observado nos filmes de Nb puro crescidos sobre Si. Portanto, considerando que o filme de Co/Pd de todas as amostras possui a mesma espessura nominal, o crescimento da rugosidade média é decorrente principalmente do aumento da espessura do Nb (vide imagens 3D da Fig. 5.2). Quantitativamente, as rugosidades são de 0,4 nm; 0,6 nm; 0,7 nm e 1,5 nm, para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} com Nb(15nm), Nb (20 nm), Nb(50 nm) e Nb(100 nm), respectivamente.

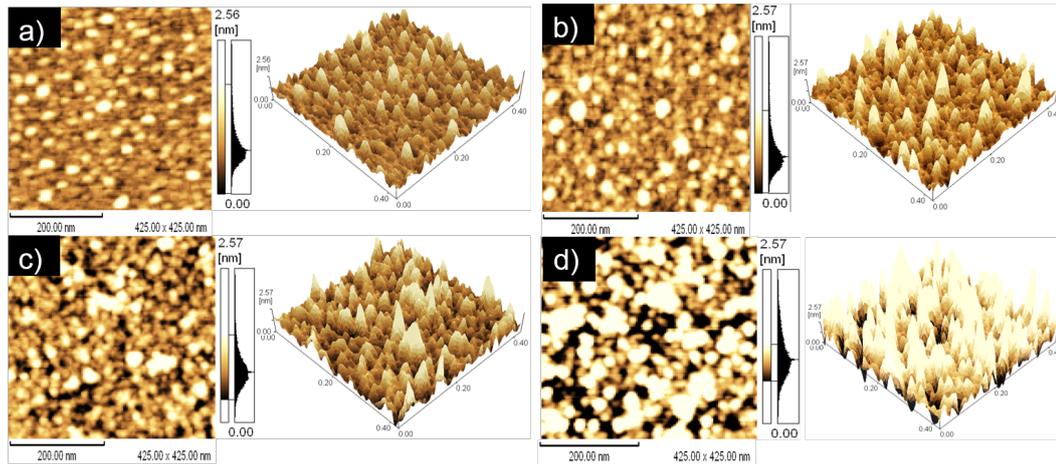


Figura 5.2: Imagens de MFA, tomadas a 300 K, para sistema $\text{Si}(100)/\text{Nb}(t_{\text{Nb}} \text{ nm})/\text{Pd}(1.1 \text{ nm})/[\text{Co}(0.3 \text{ nm})/\text{Pd}(1.1 \text{ nm})]_{12}$ realizados à temperatura ambiente com (a) $t_{\text{Nb}} = 15 \text{ nm}$, (b) $t_{\text{Nb}} = 20 \text{ nm}$, (c) $t_{\text{Nb}} = 50 \text{ nm}$ e (d) $t_{\text{Nb}} = 100 \text{ nm}$. As imagens à esquerda mostram a morfologia superficial, 2D, enquanto que as imagens à direita apresentam a morfologia 3D.

5.1.2 Caracterização Magnética

Na Figura 5.3, são apresentados os resultados das medidas $M(T)$, realizadas em um processo ZFC, com campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano dos filmes, para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} $\text{Si}(100)/\text{Nb}(t_{\text{Nb}} \text{ nm})/\text{Pd}(1,1 \text{ nm})/[\text{Co}(0,3 \text{ nm})\text{Pd}(1,1 \text{ nm})]_{12}$. Essas curvas $M(T)$ apresentam valores praticamente constantes de magnetização acima de T_C e uma queda acentuada, para valores negativos de magnetização (estado diamagnético) à medida que $T < T_C$. Como dito anteriormente, o valor de T_C é definido como sendo o ponto inicial onde a resposta diamagnética começa a prevalecer [onset da curva $M(T)$]. Portanto, para $T < T_C$, o comportamento global dos filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} também é supercondutor que, por sua vez, é dominado pela resposta da camada de Nb. É importante lembrar que os filmes de Nb crescidos sobre o Si apresentam-se como supercondutores do tipo-II e que praticamente todo intervalo de temperatura, abaixo de T_C , o material praticamente encontra-se dentro do estado misto. Como foi discutido para a Série-B-Nb- t_{Nb} , o filme de Nb com espessura de 20 nm (há um de 50 nm também tensionado) encontra-se tensionado e tem o seu valor de T_C bastante afetado quando comparado com o filmes de Nb não tensionado (100 nm). Além disto, as propriedades superficiais passam a prevalecer sobre as propriedades de *bulk* do material. A dimensionalidade dos filmes supercondutores pode ser determinada de acordo com seu número de camadas individuais (d_S) empilhadas relativamente ao seu valor de comprimento de coerência $\xi(T)$. Ou seja, se a espessura da camada de múltiplos empilhamentos satisfizer a condição de $d_S > \xi(T)$, o material terá

propriedades do *bulk* (materiais tridimensionais). Nesse caso, $d_S > \xi(T)$, os defeitos que podem aparecer são os planares que, são responsáveis pela ancoragem de vórtices e modifica os valores de corrente crítica, quando há formação da rede de vórtices. Se a espessura da camada satisfizer a condição $d_S < \xi(T)$, então as camadas individuais são do tipo bidimensionais [174] e as propriedades supercondutoras são fortemente modificadas pela dimensionalidade do sistema, ou seja, além dos defeitos planares, há também de se levar em conta desordens de superfícies/interfaces. O efeito da dimensionalidade foi observado nos filmes da Série-B-Nb- t_{Nb} , nos quais o caráter granular dos filmes fez com que houvesse uma redução significativa do T_C relativamente ao seu valor de *bulk*. Adicionalmente, também discutiu-se a questão da desordem atômica provocada pela tensão na interface Si/Nb. O último efeito é novamente aqui evidenciado nos filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} , onde da Fig. 5.3 é possível extrair que o valor do T_C é drasticamente reduzido, saindo de 6,8 K para o Nb (100 nm) para 3,3 K para o Nb (20 nm). O filme de Nb de 15 nm não apresentou transição completa, no entanto, pode se ver no inset, que na temperatura de 2 K existe uma tendência de aumento do sinal diamagnético para a curva M (T). Além disso, o filme de Nb mais espesso possui um efeito diamagnético mais abrupto e atinge a saturação da magnetização com a temperatura; fatos que são decorrentes da homogeneidade e grãos maiores da amostra de 100 nm, por exemplo (resultados de MFA e DRX do filme de Nb com 100 nm no sistema Série-A:híbrido- t_{Nb} tem uma distribuição de grão mais homogênea e seu parâmetro de rede se aproxima do valor do *bulk*).

Nesse momento, é importante salientar que a configuração do sistema Co/Pd, fabricado com o *Sputtering* do LEMAG, foi previamente determinada através de um estudo sistemático fazendo variação do número de empilhamentos das camadas Co/Pd, variando a espessura do espaçador Pd, etc, a fim de buscar compreender o processo de fabricação das multicamadas de Co/Pd que tivesse a máxima anisotropia magnética perpendicular (AMP). Alguns dos resultados obtidos ao longo deste trabalho estão apresentados no Apêndice B desta tese. Nesse estudo prévio (Apêndice B), foi definida a espessura de Co, para se ter a AMP máxima [laço M(H) mais quadrado, quando o campo aplicado é perpendicular ao plano do filme], deveria ser menor do que 0,5 nm. O objetivo principal na escolha da AMP deve-se ao tamanho dos domínios magnéticos serem menores e consequentemente seu efeito sobre o material supercondutor ser melhor controlado/estimado. Ou seja, como um dos objetivos deste trabalho no sistema híbrido S/F é o estudo do efeito de proximidade do material ferromagnético no supercondutor, controlar a anisotropia perpendicular tornou-se uma ferramenta importante, uma vez que, na interação S/F os spins

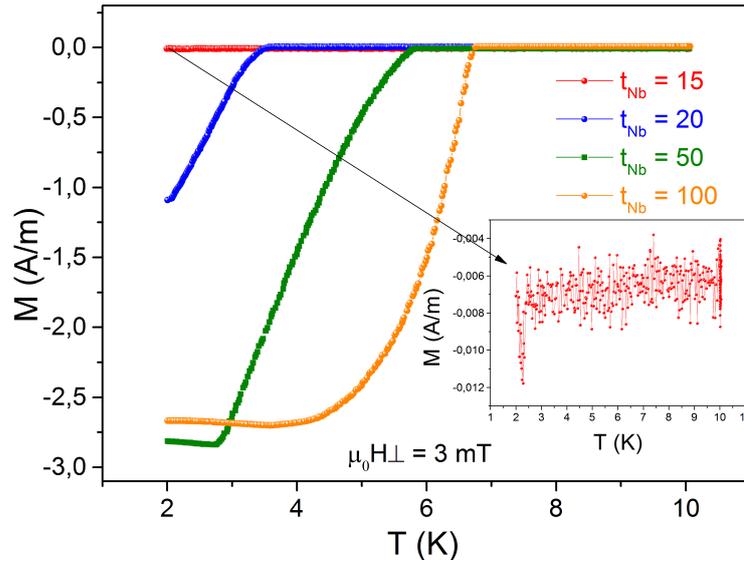


Figura 5.3: Curvas $M(T)$, obtidas com um campo de prova (aplicado perpendicular ao plano do filme) de 3 mT, para os filmes de $\text{Si}(100)/\text{Nb}(t_{Nb}nm)/\text{Pd}(1,1nm)/[\text{Co}(0,3nm)\text{Pd}(1,1nm)]_{12}$ com $t_{Nb} = 15 \text{ nm}$, $t_{Nb} = 20 \text{ nm}$, $t_{Nb} = 50 \text{ nm}$ e $t_{Nb} = 100 \text{ nm}$. O inset é uma ampliação da curva $M(T)$ para $t_{Nb}=15 \text{ nm}$.

dos elétrons dos pares de Copper no supercondutor são orientadas pelo campo de troca do material ferromagnético (os elétrons com spin-up diminuem sua energia em um valor, enquanto que a energia dos elétrons com spin-down aumentam no mesmo valor). Com isto, é possível, por exemplo, explicar o decaimento oscilatório do parâmetro de ordem supercondutor na presença do material ferromagnético. As curvas $M(H)$, mostradas na Figura 5.4, para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} foram obtidas seguindo o seguinte protocolo: o campo foi inicialmente zerado no modo oscilante e então, a amostra foi resfriada até a temperatura de 7 K. O laço foi medido partindo do campo zero até o campo de +1 T, posteriormente levando ao campo de -1 T e finalmente ao campo de +1 T. Em 7 K para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} , a resposta supercondutora é inexistente, tendo em vista que o maior valor de T_C é do filme de 100 nm e que está situada em torno de 6,8 K (Fig. 5.3).

Por essa razão, a multicamada de Co/Pd domina a resposta magnética das curvas $M(H)$ da Figura 5.4. Todos os laços de histereses apresentam forma bastante similar, mas com suas quantidades (magnetização máxima, M_S ; magnetização remanente M_R , campos coercivos, etc) muito diferentes. Seus formatos sugerem, devido terem sido obtidos com campo perpendicular ao plano do filme, a formação de AMP. Além disso, é possível notar que à medida que a espessura de Nb cresce, os laços aumentam suas histereses (áreas), reduzindo M_R e aumentando os campos coercivos. Tal fato sugere que a estrutura de

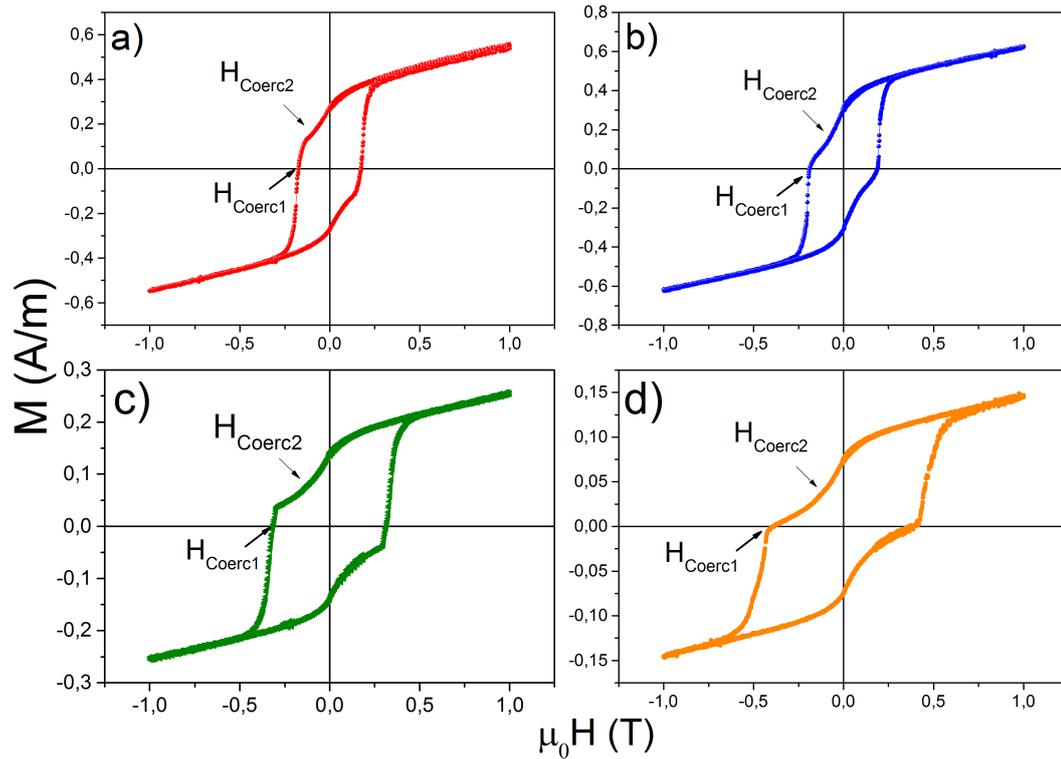


Figura 5.4: Medidas de magnetização em função do campo magnético realizadas em temperatura de 7 K para a amostra de $Si(100)/Nb(t_{Nb}nm)/Pd(1,1nm)/[Co(0,3nm)Pd(1,1nm)]_{12}$ com a) $t_{Nb} = 15$ nm, b) $t_{Nb} = 20$ nm, c) $t_{Nb} = 50$ nm e d) $t_{Nb} = 100$ nm.

domínios magnéticos está se modificando com a espessura do *bulk* de Nb.

Então, é notável a mudança na forma dos laços de histereses à medida que a espessura do *buffer* de Nb aumenta. O campo coercivo (H_{Coerc}), por exemplo, fica maior à medida que o *buffer* de Nb se torna mais espesso. Paralelamente, há uma redução mensurável no valor da magnetização de máxima, aqui chamada de magnetização M_S . Além disso, os laços apresentaram dois campos coercivos, que foram denominados como $\mu_0 H_{coerc2}$ (campo coercivo maior) e $\mu_0 H_{coerc1}$ (campo coercivo menor) e seus valores estão colocados na Tabela 5.2.

Tabela V.2: Valores para os campos coercivos obtidos para as amostras da Série-A:híbrido- t_{Nb} , medidas em 7 K com campo magnético perpendicular.

t_{Nb} (nm)	$\mu_0 H_{coerc1}(T)$	$\mu_0 H_{coerc2}(T)$
15	0,10	0,19
20	0,10	0,20
50	0,16	0,34
100	0,24	0,47

O campo $\mu_0 H_{coerc2}$ foi definido como o ponto médio entre $\mu_0 H_{coerc1}$ e o ponto onde a magnetização começa a cair significativamente [onset das curvas $M(H)$]. Isso su-

gere a presença de duas contribuições anisotrópicas que foram associadas: a anisotropia perpendicular do Co ($\mu_0 H_{coerc1}$), enquanto que o termo $\mu_0 H_{coerc2}$ tem como origem a polarização do filme de Pd, que é conhecido por ser um paramagneto de Pauli (Pd é um paramagneto forte que está muito perto do critério de Stoner para o ferromagnetismo [175]). Portanto, em Pd metálico, uma ordem ferromagnética pode ser induzida por pequenas perturbações, tais como:

- Crescimento de camadas finas de Pd, que reduzem a dimensionalidade gerando um aumento na densidade de estados [176].
- Expansão do parâmetro de rede do Pd em 5% [177].
- Presença de impurezas magnéticas 3d no Pd que originam um grande momento magnético por átomo no entorno dos átomos de Pd até o valor de $9\mu_B$ [178, 179].

Conseqüentemente a atribuição do estado ferromagnético do Pd, na interface das multicamadas de Co/Pd, deve-se principalmente, aos átomos de Co, logo, o Pd teria momentos magnéticos acoplados com os de Co, na “mesma” direção, resultando no termo $\mu_0 H_{coerc2}$. Para constatar a existência da AMP dos filmes de Co/Pd, foram tomadas imagens de *magnetic force microscopy* (MFM) com o escaneamento em uma área de $10 \times 10 \mu m^2$ à temperatura ambiente e os resultados são apresentados na Figura 5.5 (imagens obtidas no modo de remanência da magnetização). Para ficar registrado nesta tese, que foi a primeira que usou este método no LEMAG, aqui será descrito o procedimento de obtenção das imagens em remanência: A amostra e a ponta são imantadas por um imã magneto duro. Em seguida, um escaneamento do perfil topológico da superfície dos filmes, utilizando um modo de não-contato, foi realizado usando a agulha magnética da marca Nano *World* modelo MFMR-10. Depois, a agulha foi elevada a uma distância z constante do plano do filme, para um novo escaneamento sobre a mesma região da amostra. Dessa forma, a interação amostra-agulha será detectada possibilitando obter informações (topologia magnética) a respeito dos domínios magnéticos da multicamada de Co/Pd. As imagens, que são apresentadas na Figura 5.5 para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} , foram obtidas com duas alturas z distintas. As imagens 5.5a, 5.5b e 5.5c, à esquerda, foram obtidas em distâncias menores da agulha relativamente à superfície da amostra e, neste caso, a estrutura de domínios magnéticos tem duas configurações (cores distintas) e com dimensões de $2 \mu m$. Quando a agulha é afastada da superfície da amostra (imagens 5.5a, 5.5b e 5.5c à direita) a configuração magnética é típica de filmes de Co/Pt, onde os

domínios apresentam-se com formato padrão de labirintos [144, 145]. Esta figura sugere que os domínios magnéticos crescem de tamanho à medida que a espessura do *buffer* de Nb aumenta, consequentemente levando a um material mais duro magneticamente (redução dos multidomínios perpendiculares observados nos filmes com espessura menores de Nb). Esta observação é corroborada com os resultados de $M(H)$ desse sistema, que mostrou uma curva mais quadrada para o sistema com 100 nm de Nb.

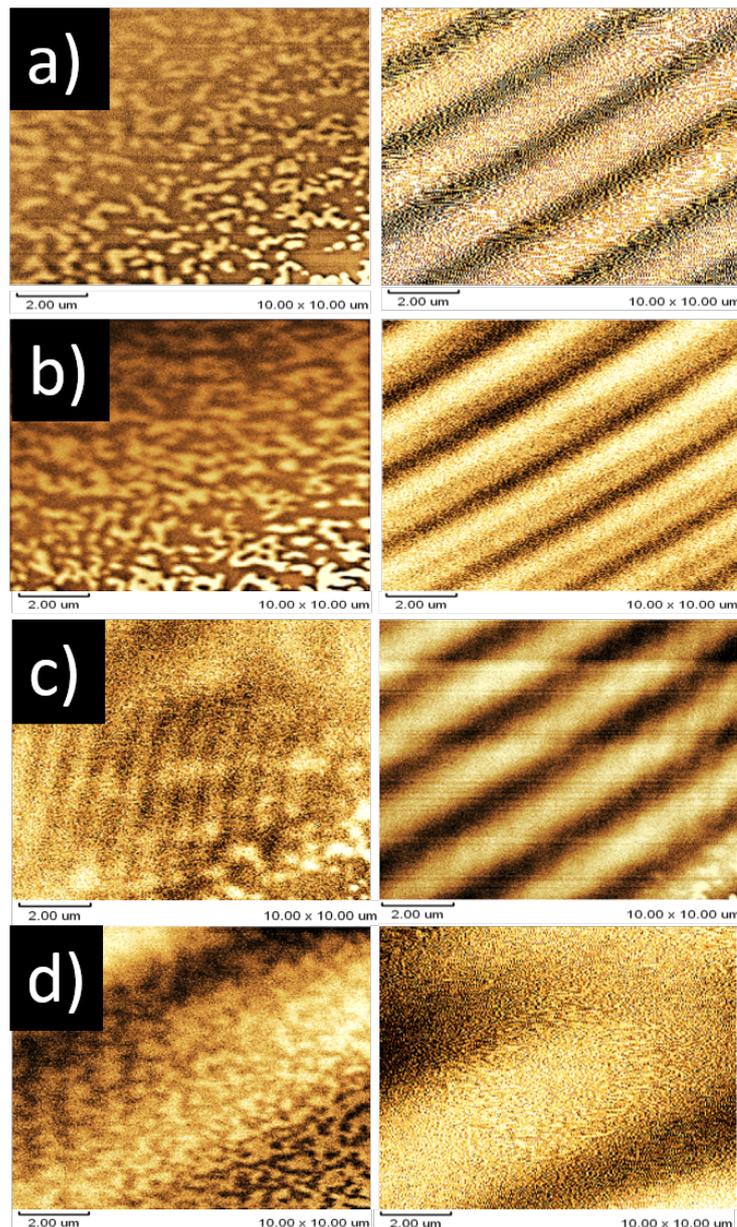


Figura 5.5: Imagens de MFM para a amostra de $Si(100)/Nb(t_{Nb}nm)/Pd(1, 1nm)/[Co(0, 3nm)Pd(1, 1nm)]_{12}$ com a) $t_{Nb} = 15$ nm, b) $t_{Nb} = 20$ nm, c) $t_{Nb} = 50$ nm e d) $t_{Nb} = 100$ nm. À esquerda, a imagem magnética com a ponta mais próxima da amostra e, à direita, a imagem magnética da mesma área de varredura, porém, com a ponta afastada do plano da amostra.

Com intuito de entender o efeito do material ferromagnético sobre os filmes de Nb

supercondutores, curvas de $M(H)$ foram obtidas em 2 K, onde todos os filmes deveriam ter a camada de Nb no estado supercondutor, segundo dados de $M(T)$ anteriormente discutidos. Os resultados das curvas de $M(H)$ obtidos em 2 K são mostrados na Figura 5.6 (procedimento de medida similar ao descrito no Capítulo 4). Os laços de histereses são relativamente complexos, pois agora além do efeito de temperatura sobre os domínios magnéticos do filme de Co/Pd (altamente dependente da T), há também o estado supercondutor do Nb aparecendo, ou seja, as curvas $M(H)$ realmente refletem a sobreposição do efeito supercondutor do Nb aqui apresentadas, com a resposta magnética do Co/Pd. Novamente, o sinal supercondutor aumenta relativamente ao sinal ferromagnético do Co/Pd à medida que a espessura do Nb cresce e o formato tipo estrela esperado para um supercondutor tipo-II só é medido para as amostras com 50 e 100 nm de espessura de Nb. Além disso, o fenômeno de reentrância anteriormente discutido em todas as amostras da Série:B-Nb- t_{Nb} , agora só encontra-se presente no filme da Série-A:híbrido- t_{Nb} com espessura de 100 nm de Nb para um intervalo de campo entre ± 5 mT. Infelizmente, devido ao efeito conjugado do material ferromagnético não é possível obter os valores das densidades de correntes críticas J_C através do método de Bean usado no Capítulo 4. Entretanto, é possível usar medidas de transporte elétrico para obter informações adicionais sobre as propriedades desse sistema.

5.1.3 Medidas de Transporte Elétrico

Medidas $R(T)/R_N$ (R_N resistência do estado normal) e $R(H)$ dos filmes da Série:B-Nb- t_{Nb} [Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1 nm)/[Co(0,3nm)/Pd(1,1nm)]₁₂ são apresentadas nas Figuras 5.7 e 5.8, respectivamente. As curvas $R(T)/R_N$ (Fig. 5.7) foram realizadas entre 2 e 10 K para diferentes campos magnéticos aplicados (perpendicular ao plano do filme), e a temperatura crítica T_C definida da mesma forma descrita no Capítulo 4 (Série:B-Nb- t_{Nb}), ou seja, como sendo o ponto em que o sistema inicia a redução abrupta da resistividade (entra no estado supercondutor). Da mesma forma que na Série:B-Nb- t_{Nb} :Nb-puro, o valor de T_C cresce com o aumento da espessura do filme de Nb que, por sua vez, é explicado pela redução da tensão intrínseca da interface Si/Nb e aumento dos grãos de Nb. Especificamente, observou-se que o T_C varia de 2,6 K para a amostra de 15 nm de Nb até 6,5 K na amostra de 100 nm de Nb. No entanto, de forma similar, notou-se que a amostra de 100 nm, apesar de apresentar um parâmetro de rede aproximadamente igual ao valor do Nb *bulk* apresenta, o seu valor de T_C encontra-se abaixo do valor do

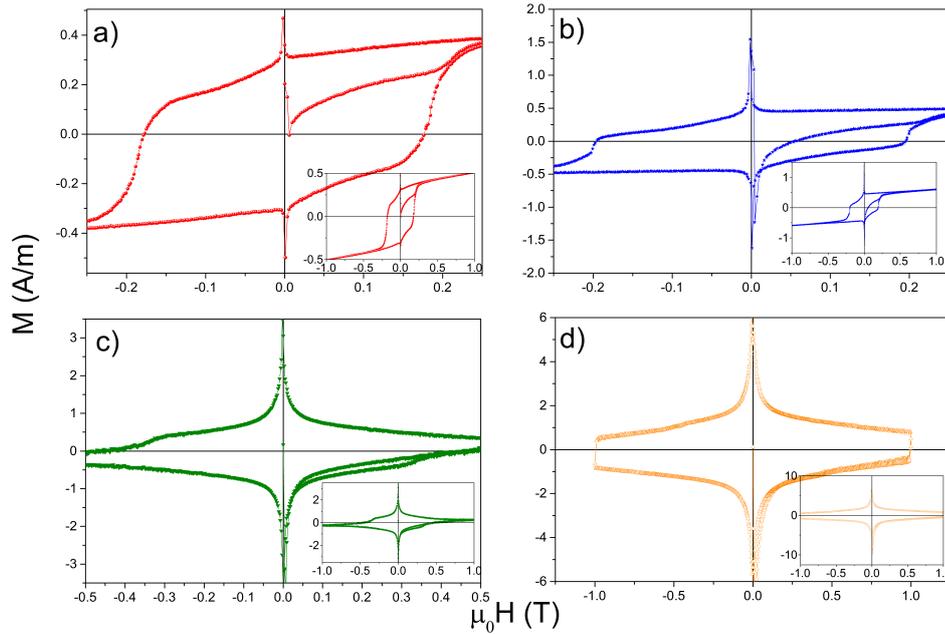


Figura 5.6: Curvas de magnetização em função do campo magnético realizadas em temperatura de 2 K para a amostra de $Si(100)/Nb(t_{Nb}nm)/Pd(1, 1nm)/[Co(0, 3nm)Pd(1, 1nm)]_{12}$ com a) $t_{Nb} = 15$ nm, b) $t_{Nb} = 20$ nm, c) $t_{Nb} = 50$ nm e d) $t_{Nb} = 100$ nm. O inset das figuras corresponde à medida completa realizada em ± 1 T.

material bulk (9,27 K). Como dito anteriormente, a redução de T_C deve, no caso em que a tensão intrínseca seja nula (parâmetro de rede do Nb seja o valor de referência do *bulk*), principalmente ao tamanho de grão do Nb, mas que ainda seja pequeno o suficiente para que a desordem topológica das superfícies dos grãos possa modificar/reduzir a densidade dos estados de partícula única N_0 no nível de Fermi da camada de Nb. Novamente, como no caso dos filmes mais finos de Nb puro (Série: B-Nb- t_{Nb}), as curvas de $R(T)/R_N$ apresentam, em um pequeno intervalo de temperaturas logo acima do T_C , um aumento da resistência à medida que a temperatura diminui. Então, pode ser aplicado o modelo B anterior, levando-se em conta o caráter granular do filme de Nb. Nessa condição, os grãos S de Nb estão fracamente acoplados com condutância de tunelamento normalizada $g \ll 1$. Assim, acima T_C os pares de Cooper estão localizados nos grãos supercondutores. Adicionalmente, à medida que o campo magnético aumente, há um deslocamento do onset de resistência nula para temperaturas mais baixas (efeito do campo magnético sobre o estado supercondutor). De um modo geral, não há histerese nas curvas $R(T)/R_N$ quando o sentido do campo magnético é mudado, ou seja, curvas obtidas com campo de ± 0.1 T [Figura 5.7(a)] se superpõem.

Aqui vamos discutir as propriedades de transporte do sistema híbrido da Série-

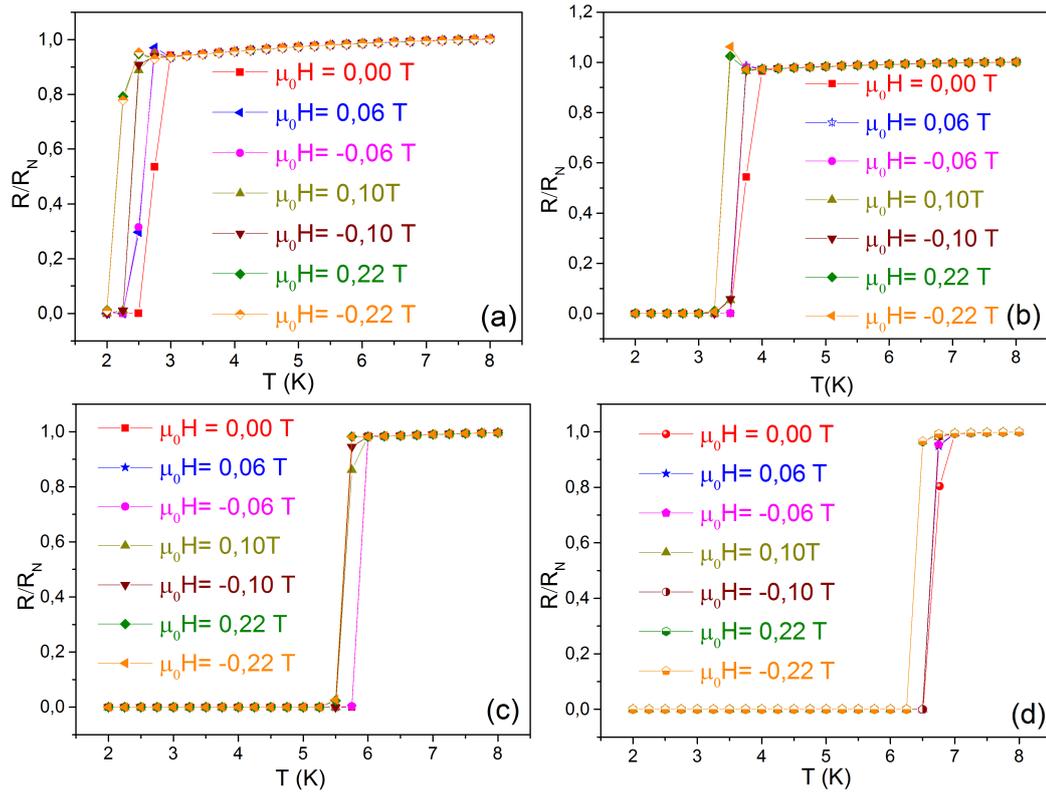


Figura 5.7: Gráfico R/R_N com campo perpendicular, para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} com *buffer* de Nb de (a) 15 nm, (b) 20 nm, (c) 50 nm e d) 100 nm.

A:híbrido- t_{Nb} através das medidas $R(T)$ e $R(H)$, variando a espessura do *buffer* de Nb. As medidas $R(T)$ foram realizadas entre 2 e 10 K, e a temperatura crítica T_C foi definida, da mesma forma que foi discutida para Série:B-Nb- t_{Nb} , como sendo o ponto onde o sistema inicia a supercondutividade (redução abrupta da resistividade). Na figura 5.7, observamos as curvas normalizadas de $R(T)$ em função da resistência no estado normal R_N para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} feitas com diferentes campos aplicados. Da mesma forma que na Série:B-Nb- t_{Nb} , o T_C aumenta com o aumento da espessura do filme de Nb [167]. Esse efeito, como já foi discutido, está relacionado a tensão na rede e/ou pelos defeitos provenientes da interface entre o substrato e o material do filme. No nosso caso, podemos ver, pelas medidas de DRX, que o efeito de tensão é evidente uma vez que, nos filmes com espessuras mais finas de Nb o parâmetro sofre um aumento significativo com relação ao parâmetro de rede do Nb bulk (Tabela 5.1). Assim, observou-se que o T_C varia de 2,6 K para a amostra de 15 nm de Nb até 6,5 K na amostra de 100 nm de Nb. No entanto, de forma similar, notou-se que a amostra de 100 nm, apesar de apresentar um parâmetro de rede aproximadamente igual ao valor do Nb *bulk*, apresenta o T_C abaixo do valor do material volumétrico (9,27 K). Essa redução do T_C foi associada a uma pequena difusão

de silício na camada de Nb que pode levar a uma redução da densidade dos estados de partícula única N_0 no nível de Fermi da camada de Nb adicionalmente ao efeito de tensão interna que foi discutido anteriormente. Pode ser observado que os filmes de 15 e 20 nm apresentam um pequeno intervalo de temperaturas logo acima do T_C onde a resistência aumenta à medida que a temperatura diminui. Esse comportamento pode ser explicado usando o mesmo argumento utilizado para os filmes de Nb puro, onde adotou-se um modelo granular que define o filme como um conjunto de grãos que S que são fracamente acoplados com condutância de tunelamento normalizada $g \ll 1$. Assim, acima T_C os pares de Cooper seriam localizados nos grãos supercondutores dispersos em uma matriz isolante.

Considerando que os filmes de Nb têm propriedades supercondutoras semelhantes (condição suportada pela reprodutibilidade dos resultados dos filmes de Nb puro), outro efeito que deve ser destacado no sistema híbrido é a modificação de T_C para a amostra de 20 nm de Nb (Fig. 5.8 a), ou seja, de 3,50 K do Nb puro (Série:B-Nb- t_{Nb}) para 4,75 K para o sistema híbrido (Série-A:híbrido- t_{Nb}). O efeito sobre T_C não pode ser medido no filme com 15 nm de espessura de Nb. Para os demais filmes (mais espessos – Fig. 5.8b e c), a redução do T_C , pelo efeito de proximidade com o filme F, é menos significativa para o filme de 100 nm (imperceptível); fato que pode ser explicado tomando em conta o aumento do parâmetro de ordem supercondutor com a espessura que, por sua vez, mascara o efeito de proximidade com o filme ferromagnético. Em filmes mais finos de Nb (20 e 50 nm) do sistema híbrido, a modificação do valor de T_C relativo ao filme similar puro (Nb de 20 nm e 50 nm) está relacionada aos efeitos de proximidades inerentes no sistema híbrido S/F, ou seja, decorrentes da coexistência das duas fases ordenadas concorrentes, e que faz com que a fase F possa induzir um maior espalhamento dos elétrons dos pares de Cooper que tunelam no material F [117]. Mais especificamente, é importante mencionar os trabalhos de Gu e colaboradores [180], ao observarem que o efeito de proximidade pode levar ao fenômeno da orientação do spin (dependente da supercondutividade), onde a dependência da orientação da magnetização das camadas F é afetada pelo T_C da camada S. Por causa do efeito de proximidade, quando o par de Cooper penetra no material F, os elétrons experimentam o campo de troca da camada F, gerando o chamado estado de Fulde-Ferrel-Larkin-Ovchinnikov (FFLO) [117, 181], onde se tem uma ordem de penetração correspondente ao comprimento de coerência ferromagnético ξ_F . Então, quando os pares de Cooper penetram nas camadas F, eles começam a decair até uma determinada distância e oscila devido à defasagem ocasionada pela energia

de troca do material F [181]. No limite de camadas finas de Nb, o efeito de proximidade torna-se maior, o que resulta em uma redução do T_C até uma espessura crítica S $d_{crit} \approx 160 \text{ \AA}$, abaixo da qual a supercondutividade está totalmente suprimida [120]. Ya e colaboradores [182] observaram que em sistemas S/F o T_C apresentava um decaimento não monotônico com a espessura de F. Qualitativamente, esse comportamento não monotônico de T_C com a espessura de F é explicado pela interferência de quasipartículas na camada F, que pode ser construtiva ou destrutiva dependendo do valor da espessura de F [182]. É possível então usar os mecanismos descritos nas referências [113, 174, 175] para explicar a redução de T_C dos filmes de Nb do sistema híbrido Série-A:híbrido- t_{Nb} $Si(100)/Nb(t_{Nb}nm)/Pd(1,1nm)/[Co(0,3nm)Pd(1,1nm)]_{12}$ deste trabalho.

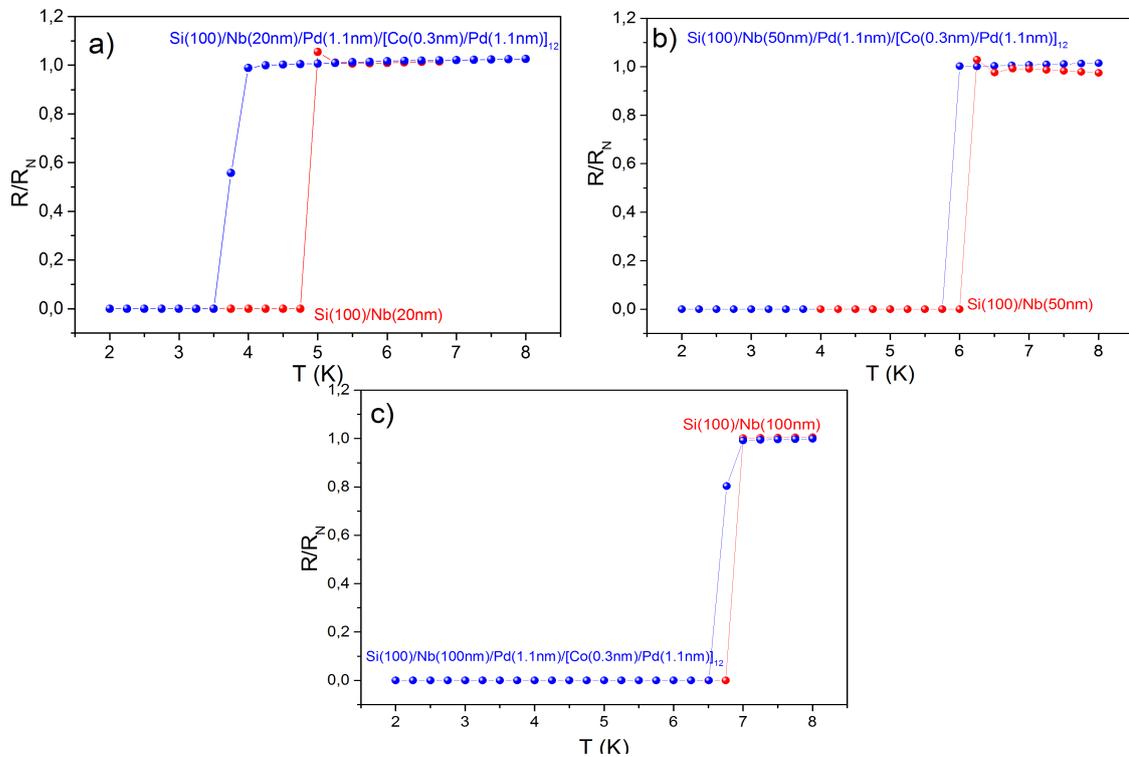


Figura 5.8: Comparação entre as curvas de R/R_N em campo nulo para os filmes de Nb puro da Série:B-Nb- t_{Nb} com os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} . A espessura do Nb em ambas as séries é de (a) 20 nm, (b) 50 nm e (c) 100 nm.

Objetivando estudar o efeito da transição supercondutor-isolante (ou semicondutor) induzida pelo campo magnético externo, medidas de magnetorresistência $R(H)$ foram realizadas com um campo magnético de $\pm 2 \text{ T}$, que leva à saturação em um intervalo de temperatura próximo ao valor de T_C das amostras do sistema híbrido e os resultados são mostrados na Figura 5.9. Para o filme com *buffer* de Nb de 15, 20 e 50 nm, as curvas $R(H)$ foram respectivamente tomadas em torno dos T_C obtidos pelas medidas $R(T)$, ou seja, $T_C = 2,60 \text{ K}$; $3,50 \text{ K}$ e $5,75 \text{ K}$, (Fig. 5.9 a, b e c). Novamente, as curvas $R(H)$ apre-

sentam uma região de magnetorresistência negativa, que tem seu valor reduzido à medida que a temperatura aumenta. Esse fenômeno também não é observado no sistema híbrido com a camada de Nb de 100 nm, indicando que tal fenômeno é proveniente do termo de interface e/ou do tamanho reduzido dos grãos de Nb que são menores no caso de espessuras mais finas (conclusão tomada dos resultados apresentados no Capítulo 4 e levando em consideração a reprodução dos resultados de amostras similares preparadas em tempos diferentes). Além disso, os picos nas medidas $R(H)$ se deslocam de forma simetricamente com os campos $\pm\mu_0 H$, onde foi presumido estar próximo do campo crítico superior $\mu_0 H_{C2}$ para essa temperatura. Além disso, cabe frisar que similarmente aos resultados da Série-B:Nb puro, as medidas para $R(H)$ em $T \geq T_C$ apresentam picos localizados em campo zero, de modo que a intensidade dos picos diminui à medida que a temperatura se desloca para valores muito maiores de T_C . Por outro lado, há um comportamento diferente da resistência dos filmes com 15 e 20 nm de Nb do sistema híbrido (Série-A:híbrido- t_{Nb}) quando comparados com o aumento da resistência do sistema da Série-B:Nb- t_{Nb} . Havia sido demonstrado experimentalmente para o sistema puro que o aumento da temperatura promoveria um crescimento da resistência do material. No entanto, os filmes mais finos da Série-A:híbrido- t_{Nb} (Fig. 5.9 a e b) apresentaram um comportamento anômalo em baixas temperaturas para a resistência, representado por um aumento abrupto da resistência em baixas temperaturas. Esse comportamento desaparece para os filmes com espessura de 50 e 100 nm (Fig. 5.9 c e d) do sistema híbrido. Todavia, como ocorreu nos filmes da Série-B:Nb- t_{Nb} , a magnetorresistência negativa gigante, que pode ser controlada pela aplicação do campo magnético, deve estar associada a desordem proveniente da tensão na interface Si/Nb e/ou dos átomos da superfícies dos grãos de Nb, que se tornam relevantes para grãos pequenos (filmes mais finos). Por fim, para o filme com espessura de cerca de 100 nm do sistema híbrido, o pico gigante na magnetorresistência desaparece (Figura 5.9 d) para todas as temperaturas, abaixo e acima de T_C . Também não há um mínimo nas curvas, e a transição supercondutora é claramente observada apenas para $T < T_C$. Em geral, para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} (espessura variável de Nb para a multicamada Co/Pd fixa), podem ser explicados pelos mesmos argumentos usados para discutir todos os resultados das amostras da Série-B:Nb- t_{Nb} , pois o Nb apresenta caráter granular e seus tamanhos de grãos, definidos por DRX e/ou MFA, são superiores ao valor determinado pelo critério de Anderson (Tabela 5.1) [76]. Portanto, a transição supercondutor-isolante (ou semicondutor) do sistema também pode ser pensada como sendo grãos fracamente conectados por uma fase desordenada de tal modo que a aplicação do campo magnético

primeiramente quebra a supercondutividade global do material, localizando os pares de Cooper no interior dos grãos. Um aumento adicional de campo magnético vai então destruir o *gap* supercondutor, provocando um aumento o número de quasipartículas no nível de Fermi que, por sua vez, reduz a resistência elétrica nas regiões intergranulares promovendo uma magnetoresistência negativa à medida que o campo magnético cresce em módulo.

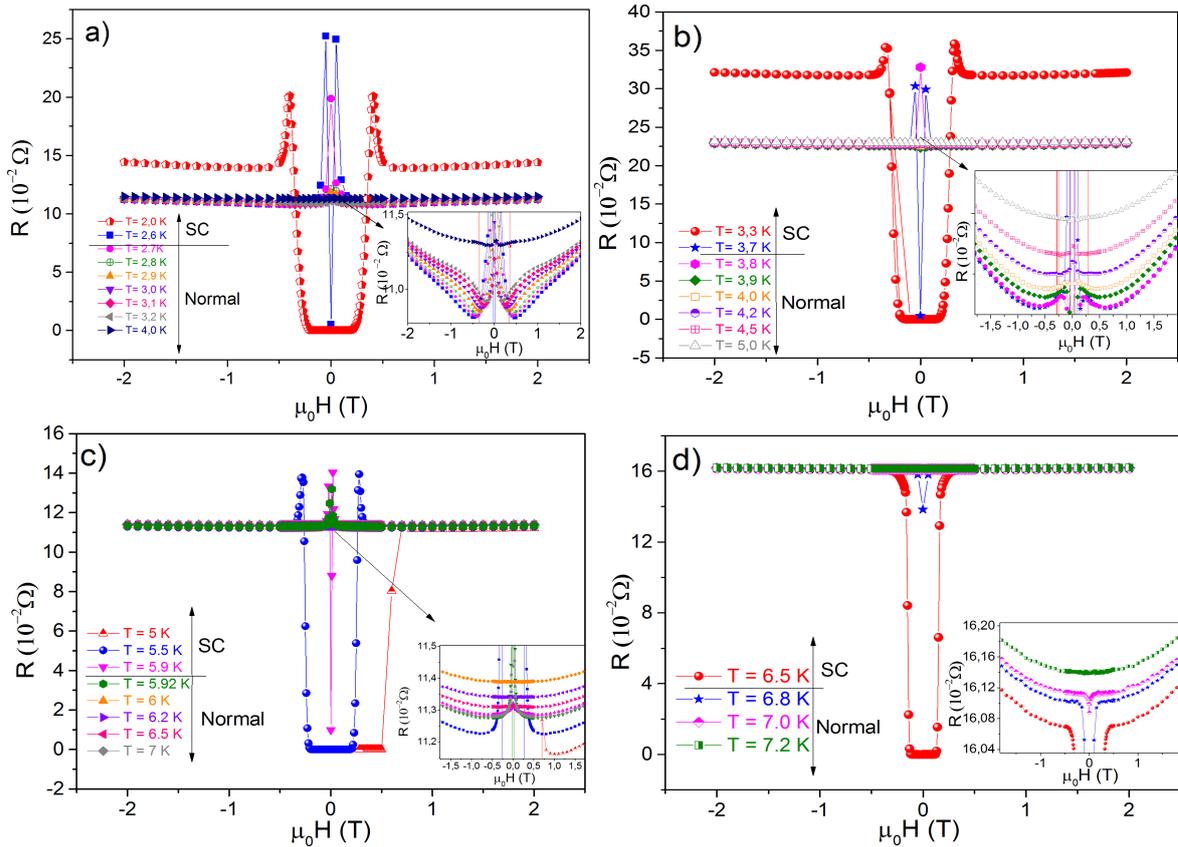


Figura 5.9: Curvas $R(H)$ obtidas em várias temperaturas próximas ao T_C dos filmes de $Si(100)/Nb(t_{Nb}nm)/Pd(1,1nm)/[Co(0,3nm)Pd(1,1nm)]_{12}$ com a) $t_{Nb} = 15$ nm, b) $t_{Nb} = 20$ nm, c) $t_{Nb} = 50$ nm e d) $t_{Nb} = 100$ nm. As figuras inseridas são ampliações das curvas em baixos campos magnéticos.

5.2 Série-B:híbrido- t_{Pd}

5.2.1 Caracterização Estrutural

Buscando reduzir o número de variáveis do sistema híbrido S/F e objetivando entender o efeito do campo magnético da camada F sobre a camada supercondutora, definiu-se preparar filmes do sistema híbrido S/F, mantendo a espessura de Nb em 100 nm (máximo valor de T_C e J_C – Série-A: Nb- T_S) e variou-se a espessura do espaçador Pd

(t_{Pd}) entre o filme de Nb (S) e o de Co/Pd (F). Na Figura 5.10, estão apresentados os DRX obtidos a 300 K entre os ângulos de 35° e 45° , para os filmes da Série-B:híbrido- t_{Pd} [$Si(100)/Nb(100nm)/Pd(t_{Pd}nm)/[Co(0,3nm)Pd(3nm)]_{12}$].

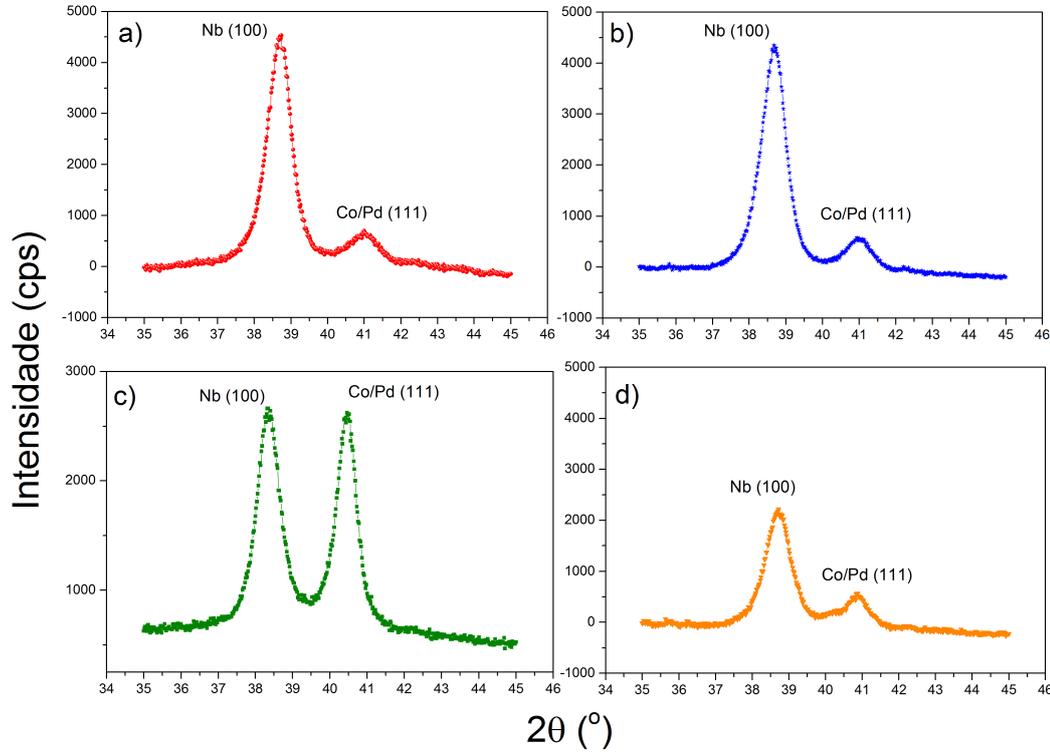


Figura 5.10: Difratoformas de raios-X tomados a 300 K para os filmes de $Si(100)/Nb(100nm)/Pd(t_{Pd}nm)/[Co(0.3nm)/Pd(3nm)]_{12}$ com (a) $t_{Pd} = 1$ nm, (b) $t_{Pd} = 3$ nm, (c) $t_{Pd} = 5$ nm e (d) $t_{Pd} = 10$ nm.

Os difratogramas mostraram picos definidos tanto para o Nb (110) com estrutura CCC, quanto para a multicamada de Co/Pd(111) com estrutura CFC, similarmente ao observado para os filmes da Série-B:híbrido- t_{Nb} . Ajustando, com uma curva gaussiana, distintamente os picos de Bragg de cada uma dessas “fases”, foram encontrados seus valores de tamanhos de grãos (τ) e parâmetros de rede (a), usando o método de Debye-Scherrer e a lei de Bragg, respectivamente. Os resultados desses ajustes são colocados na Tabela 5.3. Aqui o efeito do *buffer* de Nb pode ser desconsiderado (vide, por exemplo, o parâmetro de rede disponibilizado na Tabela 5.3), de onde é concluído que o valor de a é praticamente o do Nb *bulk* (3,303 Å). Por outro lado, como o *buffer* de Pd (onde cresceu a multicamada Co/Pd) teve sua espessura variada, foram observadas variações tanto do parâmetro de rede (menores) quanto do tamanho de grão do sistema Co/Pd (Tabela 5.3). Para $t_{Pd} = 5$ nm, particularmente o filme (sistema híbrido Série-B:híbrido- t_{Pd}) possui o pico de Bragg da “fase” Co/Pd mais intenso, sugerindo uma melhor cristalinidade dessa “fase” e conseqüentemente podendo proporcionar melhores propriedades de AMP.

Aparentemente, os dados da Tabela 5.3 parecem indicar que há um caráter “oscilatório” do tamanho de grão; de forma que o grão primeiramente aumenta com o aumento de t_{Pd} e depois reduz novamente para $t_{Pd} = 10$ nm. Tais observações podem ser importantes quando se deseja estudar as propriedades magnéticas da camada de Co/Pd (podem alterar as propriedades magnéticas e consecutivamente a grandeza AMP).

Tabela V.3: Valores dos parâmetros de rede a e do tamanho de grão τ obtidos de ajustes dos difratogramas de raios-X para o sistema $Si(100)/Nb(100nm)/Pd(t_{Pd}nm)/[Co(0.3nm)/Pd(3nm)]_{12}$

t_{Nb} (nm)	$a(\text{Å})$ (Nb)	τ (Å) (Nb)	a (Å) (Co/Pd)	τ (Å) (Co/Pd)
1	$3,292 \pm 0,002$	97 ± 2	$3,820 \pm 0,003$	78 ± 2
3	$3,293 \pm 0,003$	96 ± 2	$3,818 \pm 0,002$	93 ± 3
5	$3,305 \pm 0,002$	97 ± 2	$3,863 \pm 0,002$	114 ± 2
10	$3,290 \pm 0,003$	91 ± 4	$3,826 \pm 0,003$	73 ± 3

5.2.2 Caracterização Magnética

Na Figura 5.11, estão apresentadas as curvas $M(T)$ obtidas em diferentes campos de provas para os filmes da Série-B:híbrido- t_{Pd} , assim como as respectivas curvas $M(H)$ realizadas em 7 K mostradas como figuras inseridas.

A magnetização, de um modo geral, possui um valor praticamente constante para $T > 7K$ nas curvas $M(T)$, onde a camada de Nb é encontrada no estado normal. Abaixo de 7 K, para um campo de prova aplicado nulo ($\mu_0 H = 0T$), os valores de magnetização apresentam um aumento não linear, para praticamente todas as curvas $M(T)$ dos filmes desta série, à medida que T diminui. Do comportamento particular das curvas $M(T)$ para $\mu_0 H = 0$ T, é possível inferir que há um campo magnético remanente na bobina e que seu sentido é contrário ao sentido do campo que lhe deu origem (quando se terminou um laço de uma medida anterior, o campo aprisionado na bobina tem sentido contrário ao seu último valor). Estudos preliminares no LEMAG e na própria Quantun Design (quem projetou o equipamento) sugerem que o valor do campo remanente na bobina é menor do que 0,2 mT. Por outro lado, quando se aplica um campo de prova de 1 mT, é claro das curvas de $M(T)$ que a magnetização das amostras apresenta uma queda abrupta para valores negativos que, por sua vez, é característica do estado diamagnético do Nb. Nessa condição, o comportamento global do filme é o de um material supercondutor (a parte da “fase” Co/Pd é relativamente pequena). À medida que a intensidade do campo de prova é aumentada, há uma redução no módulo da magnetização (o sinal fica menos negativo),

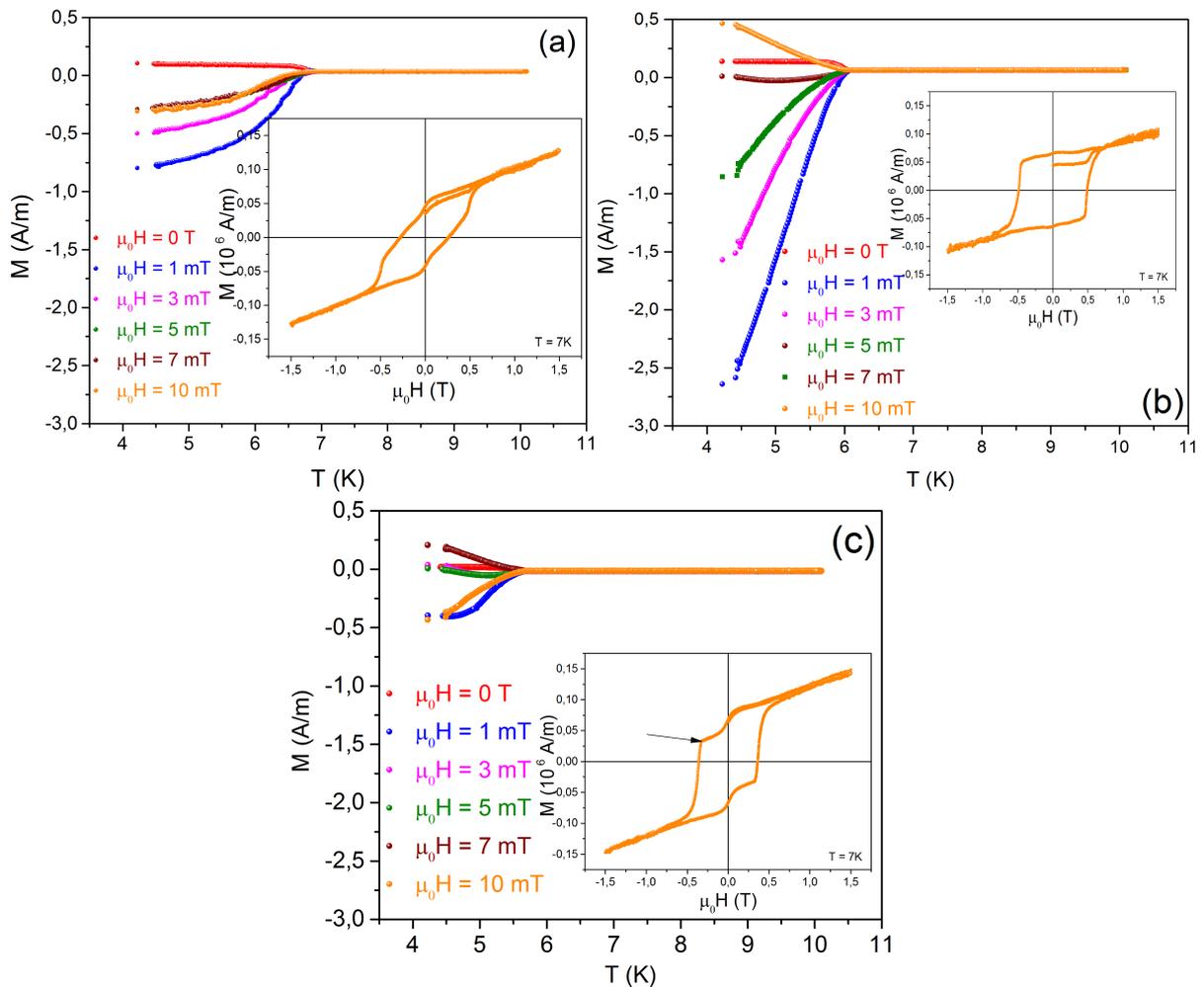


Figura 5.11: Curvas $M(T)$ para o sistema $\text{Si}(100)/\text{Nb}(100 \text{ nm})/\text{Pd}(t_{Pd} \text{ nm})/[\text{Co}(0.3\text{nm})/\text{Pd}(3\text{nm})]_{12}$ com (a) $t_{Pd} = 1 \text{ nm}$, (b) $t_{Pd} = 3 \text{ nm}$, (c) $t_{Pd} = 5 \text{ nm}$. O inset das figuras indica as medidas $M(H)$ realizadas em 7 K (temperatura acima do T_C).

pois ocorre penetração das linhas de campos magnéticos aplicados (além do campo da camada F do Co/Pd) no interior da camada supercondutora de Nb. O fato é que mesmo em campos muito baixos há influência do magnetismo das diferentes contribuições do Co e Pd mais a contribuição supercondutora do Nb, fatos que tornam difíceis a separação dos distintos efeitos acima mencionados [curvas de $M(T)$ bastante complexas para diferentes campos aplicados]. Com intuito de entender as diferentes contribuições, mesmo sendo as mesmas difíceis de serem separadas, medidas com campos baixos de provas distintos foram realizadas [medidas em campos altos serão discutidas adiante quando for apresentadas as curvas $M(H)$ em temperaturas menores do que T_C das camadas de Nb]. Portanto, é possível tentar descrever algumas características das curvas $M(T)$ relacionando com o que se conhece da literatura sobre o magnetismo de Co e Pd, por exemplo. Considerando a observação experimental de que um aumento no valor de campo aplicado produz uma

redução (em módulo) da magnetização do material (filme como um todo), é assumido que este efeito seja caracterizado primeiramente pela penetração de fluxoides no interior do material supercondutor. Em geral, para os campos até 5 mT, a camada Co/Pd ainda não contribui com o magnetismo das curvas $M(T)$. O magnetismo da camada Co/Pd só começa a se tornar importante para valores de campo de prova igual ou superiores a 10 mT para todos os filmes, exceto $t_{Pd} = 5$ nm. Em particular, para este filme ($t_{Pd} = 5$ nm) algumas anomalias foram observadas: (i) em um campo de prova de 7 mT, novamente a magnetização se tornou positiva (similar ao efeito observado em campo zero) e (ii) um sinal diamagnético forte foi medido no caso do campo aplicado de 10 mT, contrariando todo o comportamento até então observado. Assim, considerando que o valor de 10 mT encontra-se acima do primeiro campo crítico do Nb (vide Série-A:Nb- T_S), esta contribuição deve-se a camada de Co/Pd. Então, para explicar tal efeito, assume-se, em primeiro lugar, que o Pd pode ser polarizado pelo Co [intensidade da polarização dependerá da cristalinidade da camada de Co (maior ou menor anisotropia magnética)]. Em segundo lugar, considera-se a configuração atômica para os orbitais-d do Co e do Pd que, por sua vez, estão mais do que meios cheios e segundo o modelo de bandas rígidas, esses orbitais deveriam se acoplar antiparalelamente. Assim, ao aplicar campos maiores, como o momento magnético do Co se orienta com o campo aplicado e o do Pd antiparalelo ao momento do Co, o efeito resultante da polarização magnética total do filme é um campo magnético efetivo menor na camada Co/Pd, conseqüentemente favorecendo o reaparecimento da supercondutividade do Nb (é assumido que o campo remanente da bobina seja sempre de mesma intensidade e mesmo sentido, já que todos os laços são obtidos terminando em campos magnéticos positivos). Essas condições explicariam o ressurgimento da supercondutividade para campo de prova de 10 mT. Adicionalmente, para se discutir o efeito de proximidade no sistema S/F (governado pela camada de Pd) são apresentadas, na Figura 5.12, curvas de $M(T)$ tomadas para um campo de prova de 1 mT para os filmes da Série-B:hibrido-Pd (para este campo de prova a contribuição magnética na curva $M(T)$ do Co/Pd é muito baixa, mas existe o fato de se ter magnetização remanente no próprio filme, como se observa das curvas $M(H)$ inseridas em campo nulo).

O que é possível notar da Figura 5.12 é que o valor de T_C da fase supercondutora de Nb tem seu valor flutuando em magnitude à medida que t_{Pd} aumenta, sendo que seus valores máximos são obtidos para t_{Pd} igual a 1 e 10 nm (o filme com t_{Pd} igual a 1 nm tem maior homogeneidade nos valores de T_C - menor ΔT_C). Dos dados apresentados, até o momento, é possível dizer que existe uma aparente relação entre o tamanho de grão da

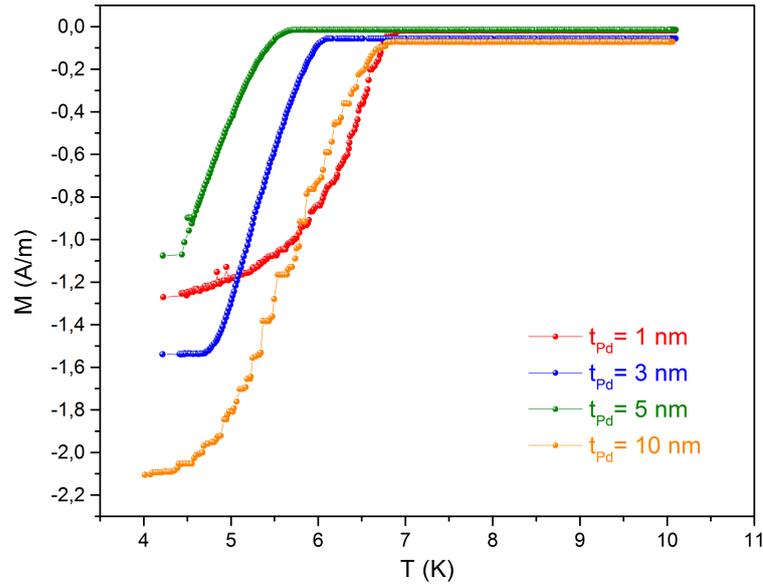


Figura 5.12: Curvas $M(T)$ obtidas para um campo de prova de 1 mT para os filmes $Si(100)/Nb(100nm)/Pd(t_{Pd}nm)/[Co(0.3nm)/Pd(3nm)]_{12}$, onde os valores de t_{Pd} estão indicados na figura.

fase” Co/Pd e o valor de T_C do Nb. Ou seja, à medida que o tamanho de grão da “fase” Co/Pd cresce, o valor de T_C diminui e quando o tamanho de grão diminui, o valor de T_C do Nb aumenta. Esse efeito pode ser explicado assumindo o efeito magnetostático da camada Co/Pd sobre a camada supercondutora de Nb. Para isto, é considerado que à medida que os grãos da “fase” Co/Pd cresçam, maiores e mais uniformes serão seus domínios magnéticos perpendiculares do Co/Pd, conseqüentemente maior e mais homogênea será a energia magnetostática da camada Co/Pd sobre a de Nb. Esse fenômeno provoca uma redução nos valores de T_C , que pode crescer com a redução do tamanho de grão e conseqüentemente dos domínios magnéticos da “fase” Co/Pd, conforme experimentalmente observados com os dados da Tabela 5.3 e da Figura 5.12.

Retornando a Figura 5.11 e analisando qualitativamente as curvas $M(H)$ da Série-B:híbrido-Pd em 7 K (temperatura acima do T_C do Nb) fica evidente o fenômeno de AMP nos filmes, devido ao caráter quadrado dos laços de histereses. Todavia, é importante frisar que as curvas $M(H)$ apresentam formatos diferentes, sugerindo maior (laço mais quadrado) ou menor (laço mais alongado) grau do fenômeno de AMP. Os parâmetros como magnetização máxima em 2 T (M_S) e campos coercivos são distintos e refletem os formatos diferentes das curvas de $M(H)$. Estes, por sua vez, são bastante complexos devido às diferentes contribuições de domínios magnéticos que podem existir não só pela contribuição do Co, mas do Pd também (polarização da camada *buffer* de Pd e das camadas de Pd que intercalam as de Co). Como dito acima, todavia em $T = 7$ K

as curvas $M(H)$ são dominadas pelo sinal da “fase” Co/Pd. O laço de histerese mais quadrado é aquele para $t_{Pd} = 3$ nm, mas esse filme tem o T_C da camada de Nb bastante depreciado. O máximo valor de T_C e a menor dispersão de seu valor ($\Delta T_C =$ associado com a distribuição de grãos supercondutores) é observado para o filme com $t_{Pd} = 1$ nm. Cabe ainda salientar que o filme com $t_{Pd} = 5$ nm que teve o pico de difração de Bragg da fase Co/Pd mais intenso, apresentou, como característica, o laço de histerese em 7 K com dois campos coercivos claros (similares aos observados para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb}). Por fim, considerando (i) a flutuação no valor de T_C com t_{Pd} , (ii) o efeito de polarização da camada de Pd [176] e (iii) resultados da literatura que sugerem que em sistemas híbridos, na interface S/F os pares de Cooper, que penetram na camada F (a quantidade de pares de Copper decai com a profundidade penetrada na camada F), tendem a oscilar devido à defasagem ocasionada pela energia de troca do material F [181], o Pd espaçador funciona como um material F afetando as propriedades supercondutoras do filme de Nb, conforme observado na Fig. 5.12. Retornando as competições entre as diferentes contribuições magnéticas (F do Co/Pd e S do Nb) em altos campos magnéticos, curvas $M(H)$ obtidas em diferentes temperaturas para os filmes Série-B:híbrido- t_{Pd} foram obtidas e seus resultados estão apresentadas na Figura 5.13. Para a menor temperatura de medida de cada filme ($T \leq 3K$), fica clara a sobreposição dos sinais do supercondutor Nb com o magnético de Co/Pd [evidenciado por dentes que aparecem na curva $M(H)$]. Ou seja, como discutido para a Série-A:híbrido- t_{Nb} , as curvas $M(H)$ reproduzem tanto a resposta de um material diamagnético supercondutor (com características do tipo-II) e do Co/Pd (através do “dente”, referente ao campo coercivo desta fase – veja a seta indicativa na figura 5.11 c). Por outro lado, à medida que a temperatura de medida aumenta a histerese, com forma do tipo estrela, reduz sua área efetiva, indicando que ambos os sinais magnéticos estão reduzindo, sendo que a redução da contribuição diamagnética do Nb maior. Adicionalmente, como observado em outros sistemas estudados, é importante mencionar o efeito de reentrância para o filme com $t_{Pd} = 1$ nm (Figura 5.13 a).

Como há interesse nas propriedades supercondutoras do Nb, assim como foi executado para os filmes da série-A:Nb- T_S (Capítulo 4), os campos críticos superiores [H_{C2}] foram estimados a partir das curvas $M(H)$ usando a condição de intersecção dos ramos inferior e superior do laço $M(H)$. Os gráficos dos campos críticos $\mu_0 H_{C2}(T)$ desses filmes estão mostrados na Figura 5.14.

As linhas vermelhas representam os ajustes do comportamento dos dados experimentais nas curvas $\mu_0 H_{C2}(T)$ para a obtenção do campo crítico em $T = 0$ K. A expressão

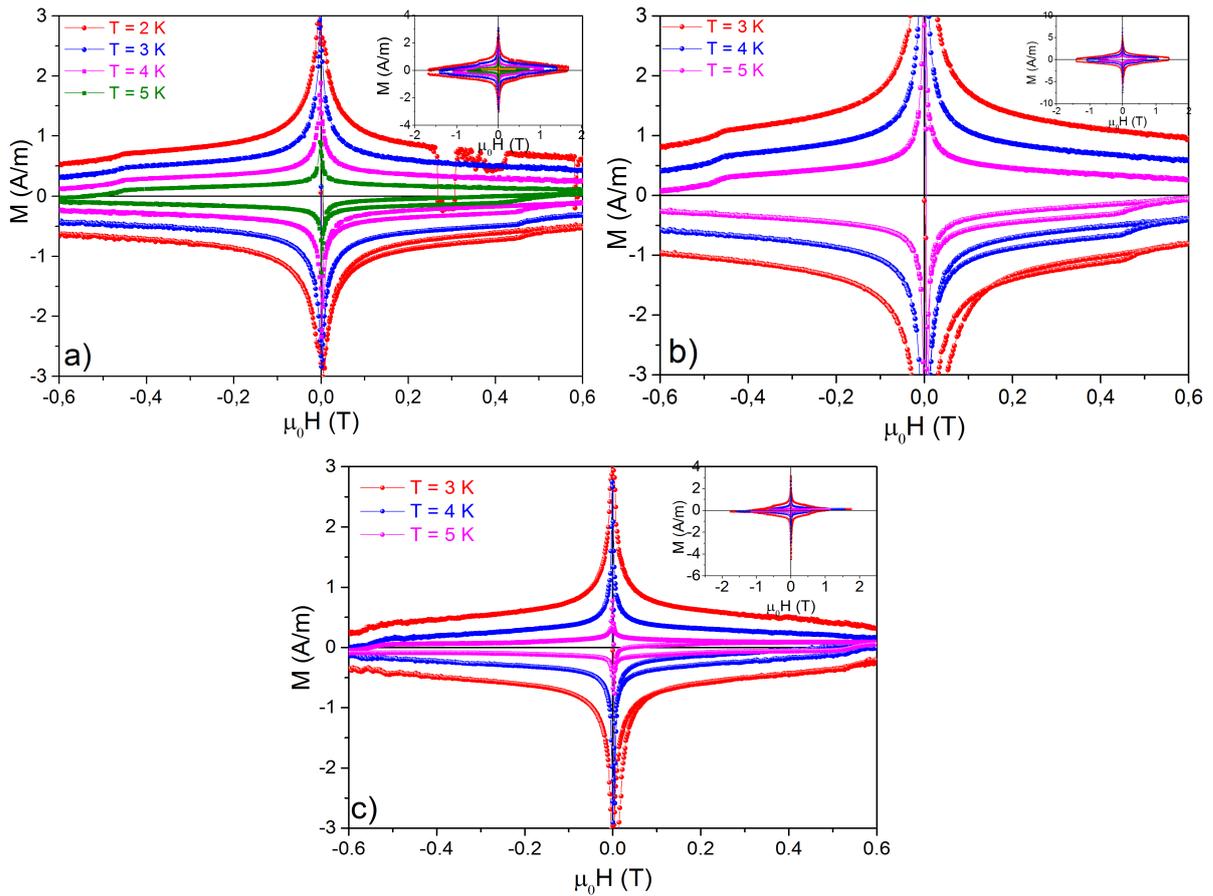


Figura 5.13: Curvas $M(H)$ tomadas para $T \leq T_C$ dos filmes de Si(100)/Nb(100 nm)/Pd(t_{Pd} nm)/[Co(0,3nm)Pd(1,1nm)]₁₂ com a) $t_{Pd} = 1$ nm, b) $t_{Pd} = 3$ nm e c) $t_{Pd} = 5$ nm. As figuras inseridas correspondem aos laços completos tomados entre $\pm 2T$.

empírica utilizada para o ajuste foi: $\mu_0 H_{C2}(T) = \mu_0 H_{C2}(0)(1 - T/T_C)^\alpha$, onde $H_{C2}(0)$ e α são os parâmetros de ajuste. A dependência linear de $\mu_0 H_{C2}(T)$ só foi observada para o sistema com $t_{Pd} = 1$ nm que, por sua vez, sugere um comportamento 3D, conforme discutido para o sistema puro [157, 158]. Além disso, os valores de α próximos de 1 implicam que camadas de Nb nesses filmes também se apresentam no limite de supercondutores sujos (granulares com conexão metálica ou isolante) [170]. Porém, para t_{Pd} iguais a 3 e 5 nm, foi observado um estágio intermediário entre o comportamento 3D onde $\alpha=1$ e 2D onde $\alpha=0,5$. Conseqüentemente, assumindo a expressão $\mu_0 H_{C2}(0) = \Phi/2\pi\xi_{\parallel}^2$ [160] e os dados calculados de $\mu_0 H_{C2}(0)$, foi estimado o comprimento de coerência que se encontra na Tabela 5.4. Os valores de ξ_{\parallel}^{\perp} mostram que as características supercondutoras dos filmes de Nb na estrutura híbrida são equivalentes, no entanto, existe um efeito de interface responsável pela mudança de T_C , que está relacionado com a espessura da camada espaçadora de Pd. O valor do livre caminho médio l e do comprimento de penetração λ foram também estimados através das Eqs. (4.1) e (4.2) para superconduto-

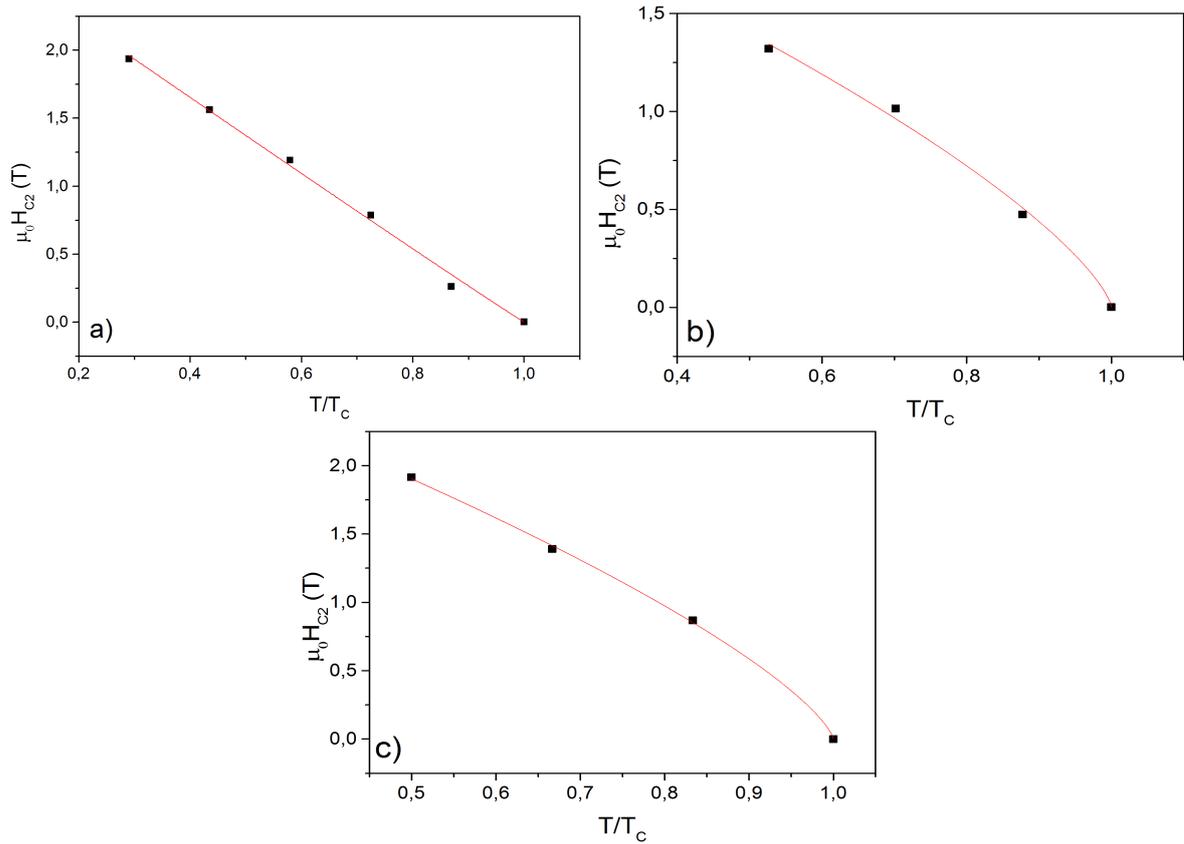


Figura 5.14: Curvas $\mu_0 H_{C2}(T)$ para campo perpendicular dos filmes de Si(100)/Nb(100 nm)/Pd(t_{Pd} nm)/[Co(0, 3nm)Pd(1, 1nm)]₁₂ com a) $t_{Pd} = 1$ nm, b) $t_{Pd} = 3$ nm e c) $t_{Pd} = 5$ nm. As linhas vermelhas correspondem aos ajustes dos dados experimentais, obtidos das curvas M(H) da Figura 5.13, com a expressão empírica $\mu_0 H_{C2}(T) = \mu_0 H_{C2}(0)(1 - T/T_C)^\alpha$.

res no limite sujo ($l \ll \xi_0$) [160] e também se encontram na Tabela 5.4. A partir desses dados, o parâmetro de Ginzburg-Landau para todos os filmes de Nb dessa série foram calculados, indicando que se trata de filmes supercondutores do tipo II, como mostram as curvas de M(H). Os diferentes valores de l e λ desses filmes podem estar relacionados com influências dos tamanhos de grãos diferentes das camadas de Nb assim como o efeito de proximidade ocasionada pela variação de t_{Pd} .

Tabela V.4: Parâmetros supercondutores obtidos dos ajustes das curvas $\mu_0 H_{C2}(T)$ em campo perpendicular, para os filmes da Série-B:híbrido- t_{Pd}

t_{Pd} (K)	T_C (K)	$\mu_0 H_{C2}(0)$	α	ξ_{\parallel}^{\perp} (nm)	l (nm)	λ (nm)	$\kappa = \frac{\lambda}{\xi_{\parallel}^{\perp}}$
1	6,9	2,8	1,0	11,0	0,9	515	47
3	6,0	2,3	0,7	12,0	1,1	466	39
5	5,7	3,2	0,7	10,0	0,8	546	55

5.2.3 Medidas de Transporte Elétrico

As propriedades de transporte para os filmes da Série-B:híbrido- t_{Pd} foram realizadas através das curvas $R(T)$, variando a espessura do espaçador de Pd. O protocolo de medidas foi equivalente ao usado para os filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} . Na figura 5.15, são apresentadas as curvas normalizadas de $R(T)$ em função da resistência no estado normal R_N para os filmes da Série-B:híbrido- t_{Pd} , realizadas com campo nulo. É possível ver que o caráter oscilatório do T_C se mantém da mesma forma que nas medidas $M(T)$. É conhecido que a penetração dos pares de Cooper nas camadas F produzem uma redução do T_C , e posteriormente um comportamento oscilatório devido à energia de troca com a camada ferromagnética [181]. Assim, das medidas $R(T)$ vemos que o T_C varia entre 6,7 e 7,3 K que é um indicativo do caráter oscilatório da temperatura crítica, corroborando com os resultados das curvas $M(T)$.

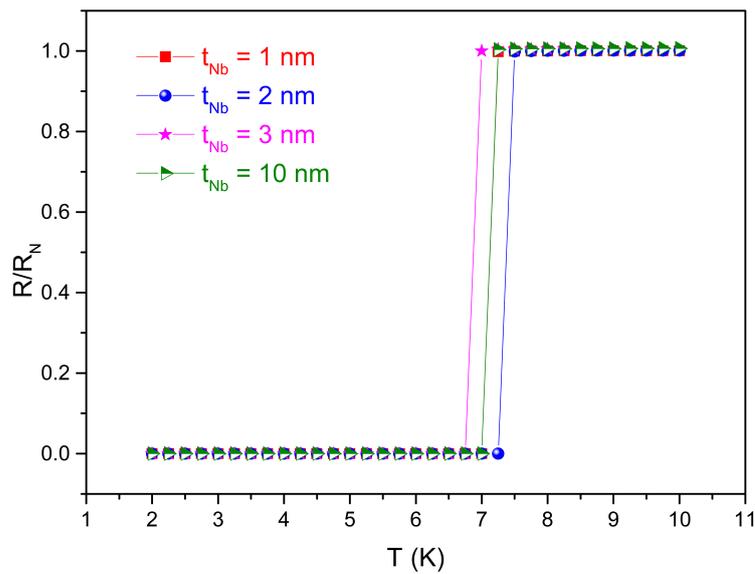


Figura 5.15: Curvas de R/R_N em função da temperatura para os filmes de $\text{Si}(100)/\text{Nb}(100 \text{ nm})/\text{Pd}(t_{Pd} \text{ nm})/[\text{Co}(0, 3 \text{ nm})\text{Pd}(1, 1 \text{ nm})]_{12}$.

Capítulo VI

Conclusão

Filmes de Nb e do sistema híbrido Nb/[Co/Pd] foram preparados por *Magnetron Sputtering* no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG) da UFES, usando o equipamento *Sputtering System ATC-Orion-8* de fabricação da empresa norte-americana AJA Internacional. Uma série de técnicas experimentais [microscopia de força atômica – MFA; microscopia de força magnética – MFM; difração de raios-X, Magnetometria de amostra vibrante – VSM e magnetorresistência medida no método de quatro pontas], conjuntamente com modelos empíricos da literatura para a supercondutividade BCS do Nb, foram empregadas para caracterizar e entender as propriedades físicas (estruturais, magnéticas e de transporte elétrico) dos filmes puros de Nb e dos híbridos preparados nesta tese de doutorado. Quanto aos filmes puros de Nb, foram preparadas duas séries de filmes: Série-A:Nb- T_S e Série-B:Nb- t_{Nb} . Na Série-A:Nb- T_S , a espessura da camada de Nb foi fixada em 100 nm (onde era esperado propriedades supercondutoras de *bulk*) e a temperatura do substrato T_S foi variada, mantendo-se a máxima taxa de deposição do Nb em uma pressão de argônio de $2,6 \times 10^{-1}$ Pa no *Sputtering Orion 8* do LEMAG (0,65 Å/s). Nessas condições experimentais, os filmes de Nb, crescidos diretamente sobre substratos de Si(001), apresentam caráter granular (nanoestruturação), com estrutura cristalina governada pela fase cúbica de corpo centrada do Nb, com os tamanhos de grãos [no plano (definido por microscopia de força atômica) e fora do plano (definido por difração de raios-X)] crescendo à medida que T_S aumenta, sendo que o valor máximo de T_S , na qual se mantém as propriedades supercondutoras do Nb (temperatura crítica supercondutora T_C , por exemplo), é de 373 K. Acima desse valor de T_S , efeitos de tensões na interface Si/Nb (devido a diferentes parâmetros de redes, módulos de Youngs do Si e do Nb e a diferença entre a temperatura de medida T e a de deposição T_S) depreciam o

valor de T_C dos filmes de Nb. Para o valor de $T_S = 373$ K, foi obtido o valor máximo da densidade de corrente elétrica J_C , pois nessa condição, os grãos de Nb são relativamente "grandes" e a tensão interfacial ainda não modifica o valor de T_C dos filmes. Usando o valor T_S de 373 K como temperatura ótima de deposição dos filmes de Nb, ao variar a espessura da camada de Nb (Série:B-Nb-tNb), os efeitos de interface e granular dos filmes de Nb continuam a governar as propriedades supercondutoras, ou seja, quando mais fino o filme de Nb, maior a tensão da interface sobre os átomos de Nb, menor os seus tamanhos de grãos que, por sua vez, reduzem o valor de T_C . Em particular, para os filmes mais finos de Nb, além da influência sobre o valor de T_C já discutida, foi demonstrado a existência de um comportamento anômalo quando da transição do estado supercondutor para o estado normal. Era de se esperar uma transição supercondutora-metálica para o Nb metálico, mas, em um pequeno intervalo de temperatura e/ou de campos magnéticos, a transição de fase foi do estado supercondutor para um estado ou isolante ou semicondutor (não foi possível, com os dados experimentais, determinar qual dos dois estados de condução tinham os filmes). Essa transição supercondutor-isolante foi explicada assumindo duas possibilidades, ambas levando em conta o caráter granular dos filmes de Nb "imersos" em uma "matriz" isolante (os filmes são compostos por grãos conectados dando origem a várias junções do tipo Josephson). No primeiro modelo (A), é assumido que os nanogrãos de Nb são revestidos por uma fina camada de óxido de Nb e acoplados fisicamente entre si. No segundo modelo (B), os nanogrãos de Nb estariam também fortemente ligados, mas, as conexões entre os grãos ocorreriam através de uma fase atômica desordenada superficialmente e que teria um caráter do tipo semicondutor [ou isolante - cálculos de estruturas de bandas podem contribuir para definir o estado condutor (isolante ou semicondutor) desta fase topologicamente desordenada do Nb]. Esses modelos estão baseados em uma configuração do tipo *core-shell*. Enfim, filmes com diferentes temperaturas de substratos T_S e distintas espessuras de Nb t_{Nb} foram crescidos sobre substratos de Si orientados apresentando propriedades nanogranulares, tendo seus valores de T_C reduzidos (máximo valor obtido em nossas condições para o T_C foi de 6,9 K) quando comparados com o valor de *bulk* do Nb (9,3 K), mas que apresentaram transições do tipo supercondutor-isolante (ou supercondutor-semicondutor) para filmes de baixas espessuras (< 50 nm); fenômenos que são governados tanto pela tensão intrínseca da interface, quanto pelos pequenos grãos dos Nb. Modelos teóricos de supercondutores "sujos" ($l \ll \xi_0$) foram aplicados para entender os sistemas [Série-A:Nb- T_S , Série:B-Nb- t_{Nb}] e mostraram que para os filmes de 100 nm de Nb os nanogrãos estão acoplados e comportam-se como sendo

formados por fases do tipo: supercondutor-metal-supercondutor. Para filmes mais finos de Nb ($t_{Nb} \leq 50nm$), o acoplamento é do tipo supercondutor-isolante-supercondutor (ou supercondutor-semicondutor-supercondutor). Além disto, foi também demonstrado que os nanogrãos de Nb se comportam como supercondutores do tipo-II e que alguns filmes apresentaram o fenômeno de *Flux Jump*, atribuído às instabilidades termomagnéticas durante as medidas com campo externo e em baixas temperaturas. Os diagramas dos campos críticos foram estudados, revelando, em geral, o comportamento 3D para os filmes de Nb de 100 nm. Os parâmetros de Ginzburg-Landau calculados (28, 47 e 55, para os filmes de Nb depositados com $T_S = 293, 323$ e 373 K, respectivamente) também sugerem supercondutores do tipo-II. Para esses filmes, os altos valores de $\mu_0 H_{C2}$ e baixos valores de ξ foram calculados e são atribuídas as irregularidades/desordens dos nanogrãos de Nb desses filmes. Para entender a transição supercondutora-isolante dos filmes de Nb com baixos valores de t_{Nb} , tem que ser considerada uma forte desordem atômica (ou devido a tensão ou à topologia superficial do grão) que, por sua vez, modifica a densidade de estado próximo ao nível de Fermi do Nb, influenciando diretamente a estrutura de banda dos átomos de Nb com essa desordem (superficiais). Portanto, devido à grande contribuição do efeito de superfície dos grãos de Nb desordenados, a transição do estado supercondutor se dá para um estado não metálico, como seria esperado para o Nb *bulk*. Esse efeito também dá origem à magnetorresistência gigante negativa logo após a transição supercondutora-normal, que pode ser controlada pelo campo magnético externo. Assim, a supercondutividade nesse sistema é explicada assumindo que o campo aplicado destrói o caráter supercondutor global dos filmes em um primeiro momento (quebra o tunelamento dos elétrons nas junções Josephson), deixando os pares de Cooper localizados dentro dos nanogrãos de Nb. No entanto, um aumento adicional da magnitude do campo aplicada suprime a supercondutividade dentro dos grãos de Nb que, por sua vez, aumenta o transporte elétrico (aumento da condutividade), diminuindo assim a resistência elétrica e dando origem à magnetorresistência negativa. Alguns pontos técnicos relevantes devem ficar explicitados, com relação aos filmes de Nb:

- Todos os filmes foram preparados mais do que uma vez e os resultados são reprodutíveis, mostrando que as propriedades medidas e discutidas neste trabalho não são de uma amostra particular e sim um caráter do sistema de Nb crescido nas condições descritas nesta tese de doutorado. Em particular, três séries de filmes semelhantes, em tempos diferentes, foram preparadas e os resultados são reprodutíveis (o valor

T_C das amostras muda aproximadamente 0,1 K).

- Os filmes mantiveram suas propriedades físicas e estruturais durante, pelo menos, 14 dias, independentemente de serem guardados em vácuo ou não.
- Nosso estudo demonstra que a temperatura T_S do substrato desempenha um papel crucial nas propriedades estruturais, morfológicas e supercondutoras dos filmes finos Nb depositados diretamente sobre substratos Si (100). A taxa de deposição relativamente baixa de 0,65 Å/s, quando comparado com o valor de 1,5 Å/s reportado na literatura, favorece o crescimento nanogranular do Nb.

Com relação à produção e caracterização do sistema híbrido S/F Nb/Pd/[Co/Pd] $_n$, as condições para crescimento do filme de Co/Pd sobre um *buffer* de Pd foram previamente determinadas, com a configuração do equipamento *ATC-Orion-8*. Neste estudo, foi variado o número n de repetições do empilhamento Co/Pd, assim como a espessura da camada do *buffer* de Pd (t_{Pd}) e a de Co crescida sobre o Pd, gerando a máxima anisotropia magnética perpendicular do sistema Co/Pd produzido pelo *ATC-Orion-8*. Como principal resultado dessa investigação, foi demonstrado que a camada de Co teria que ter espessuras menores do que 0,5 nm, para que sua magnetização pudesse ser perpendicular ao plano do filme (AMP explicada ou em função da tensão de crescimento da fase tetragonal de face centrada do Co sobre a fase cúbica de face centrada do Pd e/ou devido ao aumento da contribuição da energia de anisotropia interfacial/superfície do Co causada pela sua dimensionalidade) e que o número de repetições da bicamada Co/Pd teria que ser superior a 10 empilhamentos para otimizar o sinal magnético durante os processos de caracterização. Posteriormente, dois sistemas híbridos, crescidos sobre substrato de Si, foram preparados. Na primeira série dos sistema S/F, definida como, Série-A:híbrido- t_{Nb} , os seguintes filmes foram depositados Si(100)/Nb(t_{Nb} nm)/Pd(1,1 nm)/[Co(0,3nm)Pd(1,1nm)] $_{12}$, onde, nesse caso, a camada de Nb foi preparada com $T_S = 373$ K (maiores nanogrãos e máximos T_C e J_C , conforme estudado no sistema puro) e o crescimento da camada de Co/Pd foi realizado a 300 K (reduzir interdifusão). Especificamente, os valores de t_{Nb} foram: 15 nm, 20 nm, 50 nm e 100 nm. Na segunda série do sistema S/F, definida como Série-B:híbrido- t_{Pd} , os filmes preparados foram Si(100)/Nb(100 nm)/Pd(t_{Pd} nm)/[Co(0,3nm)Pd(3nm)] $_{12}$. Assim, foi escolhido 100 nm como o valor de t_{Nb} , visto que é a espessura na qual se tem os máximos valores de T_C e J_C da fase do Nb nanogranular. Particularmente, t_{Pd} foi escolhido como valor igual a 1 nm; 3 nm; 5 nm e 10 nm para o estudo da influência da camada F (Co/Pd) sobre a camada S de Nb. Em geral, o objetivo

principal foi investigar o efeito de proximidade existente entre os materiais supercondutor e ferromagnético, bem como as mudanças provocadas pelos diferentes valores de t_{Nb} e t_{Pd} sobre os valores de T_C e campos críticos da fase supercondutora de Nb. Novamente, foi constatado que os filmes de Nb, no sistema híbrido S/F, apresentam características similares às encontradas nos filmes puros de Nb (estrutura CCC, nanogrãos que crescem de tamanhos à medida que a espessura da camada de Nb aumenta, maior efeito de tensão interfacial observado nos filmes de mais baixos valores de $t_{Nb} < 50$ nm). Com relação ao filme F, no material híbrido, foi demonstrado que a camada de Co/Pd cresce texturizada com planos (111), diferentemente da camada de Nb crescida sobre Si (policristalina) e com estrutura cristalina do tipo cúbica de face centrada. Com medidas de microscopia de força atômica foi inferido que os sistemas híbridos também são compostos por grãos e apresentam altas rugosidades superficiais para altos t_{Nb} , no caso do sistema da Série-A:híbrido- t_{Nb} . As medidas de magnetização em ambas as séries [Série-A:híbrido- t_{Nb} e Série-B:híbrido- t_{Pd}] sugerem sempre a superposição de dois sinais magnéticos para temperaturas de medidas abaixo de T_C , ou seja, a contribuição diamagnética da camada de Nb e a ferromagnética da camada de Co/Pd, com magnetização na direção perpendicular ao plano do filme (o campo aplicado sempre foi perpendicular ao plano do filme). Acima de T_C do Nb, os laços de histereses são quadrados indicando a contribuição dominante ferromagnética do Co/Pd. Para a Série-A:híbrido- t_{Nb} , foi possível demonstrar: (i) a existência do campo remanente da bobina supercondutora sobre as medidas das curvas de $M(T)$ obtidas em campo aplicado nulo, mostrando um sinal de magnetização positiva (campo intrínseco na bobina, que persiste mesmo retirando o campo no modo oscilante), (ii) a influência do efeito de proximidade de um F sobre um S através da alteração do valor de T_C do Nb no sistema híbrido quando comparado com o similar filme de Nb puro [esse efeito é ampliado em filmes com $t_{Nb} < 50$ nm], (iii) a existência do efeito de magnetorresistência nos filmes de baixas espessuras de Nb (15 e 20 nm), similar à transição supercondutor-isolante observada nos filmes da Série-A:híbrido- t_{Nb} . Adicionalmente, no sistema híbrido, o efeito de proximidade da camada F sobre a S, parece afetar o comportamento da resistência elétrica no estado normal com a variação da temperatura em medidas de magnetorresistência. Como no caso dos filmes de Nb puros, a existência da transição supercondutor-isolante (ou supercondutor-semicondutor) e a alta magnetoresistência negativa, aqui também são explicadas, como sendo devido ao aumento da tensão intrínseca da interface Si/Nb e também pela redução no tamanho de grãos do Nb, que leva a um aumento na desordem topológica e faz com que os filmes de Nb sejam cons-

tituídos por uma variedade de junções Josephson. Para os filmes da Série-B:híbrido- t_{Pd} , devido ao possível efeito de polarização da camada de Pd pela de Co, foi observado que: (i) o valor de T_C do Nb tem uma dependência com o efeito de polarização magnética da camada de Co (o valor de T_C "oscila" com a espessura do textitbuffer de Pd), (ii) o filme com $t_{Pd} = 1$ nm tem comportamento do tipo 3D, enquanto que os filmes com $t_{Pd} = 3$ e 5 nm têm comportamentos intermediários entre 3D ($\alpha=1$) e 2D ($\alpha=0,5$), (iii) o efeito do acoplamento antiparalelo entre o momento magnético induzido do Pd e o do Co favoreceu o reaparecimento da supercondutividade do Nb em 10 mT, depois dos grãos terem sofridos uma transição supercondutora-normal induzida pelo campo externo de 7 mT. Em resumo, para o sistema híbrido foi possível demonstrar (i) uma forte influência da camada Co/Pd (F) sobre os valores de T_C dos filmes de Nb, (ii) que o efeito de polarização da camada textitbuffer de Pd provoca um comportamento não linear os valores de T_C versus espessuras de t_{Nb} e t_{Pd} , (iii) que há uma aumento significativo, relativo ao valor de textitbulk do Nb, dos valores dos campos críticos superiores ($\mu_0 H_{C2}(0)$) e (iv) que o uso do modelo de Ginzburg-Landau gera um valor do parâmetro κ característico de supercondutores do tipo-II, como já havia sido demonstrado com as medidas de $M(H)$.

Apêndice A

1.1 Anisotropia Magnética

A anisotropia magnética é um dos parâmetros fundamentais que deve ser entendido e controlado, quando se deseja melhorar o desempenho de dispositivos que a usam em seu funcionamento básico (exemplo, discos rígidos de gravação magnética). Essa grandeza física (anisotropia) é entendida levando em conta que uma dada propriedade do material é dependente de uma direção específica, ou seja, existe direção privilegiada para que uma dada quantidade física ou tenha um valor máximo ou mínimo. Em particular, a anisotropia magnética é, em geral, uma propriedade que leva em consideração que a magnetização tem uma direção privilegiada dentro do material. Assim, a saturação da magnetização pode ser obtida com diferentes graus de dificuldades dependendo da direção de aplicação do campo magnético relativo ao eixo da magnetização. Essa propriedade é, portanto, estudada através de medidas de magnetização versus campo aplicado $[M(H)]$, tal que seu efeito é uma mudança drástica no valor do campo aplicado para obtenção da saturação magnética. A anisotropia magnética decorre de diversos fatores, entre eles: a estrutura cristalina, a forma da amostra, as tensões internas provocadas pelo processo de fabricação ou externamente provocadas por esforços sobre o material. A seguir, será feito um breve relato dessas contribuições, relacionando-as com grandezas mensuráveis do sistema.

1.2 Anisotropia Cristalina

Como dito acima, quando a propriedade física de um material é função da direção, diz-se que ela apresenta anisotropia. Baseado nessa definição, é conhecido da literatura que as curvas $M(H)$ podem mudar drasticamente quando a direção do campo magnético aplicado H é variada. A magnetização, em média, possui os seguintes eixos de direção de

anisotropia definidos como sendo: fácil, médio e difícil relativamente aos eixos cristalinos em caso de amostras monocristalinas. Para entender esse fenômeno, assume-se que um átomo isolado, na ausência de campo magnético, tem a direção do dipolo magnético total ($\mu \propto J$, onde J é o momento angular total atômico) movendo-se aleatoriamente no espaço. Quando esse átomo de momento μ é colocado em um arranjo atômico (campo cristalino), que tem um campo elétrico não nulo na origem do átomo de momento μ , haverá uma interação entre a distribuição de carga do átomo (responsável pelo momento angular orbital atômico) e o campo elétrico dos íons da rede. Em se tratando de magnetismo, os materiais com órbitas/bandas não completas são os do tipo d (metais de transição – magnetismo itinerante) ou do tipo f (terras raras – magnetismo localizado) os quais têm distribuições não esféricas de cargas que, procuram se acomodar de modo a reduzir a energia eletrostática da interação entre distribuição de carga do íon magnético μ com o campo cristalino dos íons da rede. Além disso, ainda na ausência de campos magnéticos externos, o spin do elétron interage com o campo elétrico gerado pelos íons do cristal via interação spin-órbita, logo em uma mudança na direção da distribuição de carga/orbital, há mudança na direção do momento angular total responsável pelo magnetismo. Conseqüentemente, a busca por minimizar a energia eletrostática quando o íon de momento μ está na rede, provoca uma direção específica para a distribuição de carga e, logo para o momento angular total devido ao acoplamento spin-órbita. Agora, ao aplicar um campo magnético ao longo da direção fácil (direção em que o momento magnético produz a minimização da energia eletrostática), atinge-se a magnetização máxima (ou magnetização de saturação) com valores mais baixos de H , enquanto que ao se aplicar o campo magnético em outra direção, este provocará um torque sobre o momento magnético total, rotacionando-o para a direção do campo e conseqüentemente modificando a direção da distribuição de carga dentro do cristal. Esse processo leva a um estado de mais alta energia do cristal e, portanto, para atingir o estado de saturação da magnetização há um gasto superior de energia do campo, ou seja, o campo necessário para atingir a saturação é muito maior do que no caso em que ele é aplicado na direção de mínima energia eletrostática. Este último é chamado de eixo difícil. Como grande parte dos sólidos monoatômicos se cristaliza nas fases cúbica e hexagonal [como é o caso do cobalto (Co) assunto desta tese] será discutido abaixo as expressões matemáticas que descrevem as anisotropias cúbicas e as uniaxiais. Na Figura 18, são apresentados os comportamentos da magnetização da fase do Co HCP (hexagonal compacta ou *Hexagonal close packed*, em inglês) e da sua fase FCC (cúbica de face centrada ou *Face Centered Cubic*, em inglês) obtido com o campo magnético apli-

cado em distintas direções cristalográficas (fácil e difícil) [183, 184]. Para o Co metálico HCP (Fig. 18b), a direção perpendicular ao plano da base do hexágono corresponde ao eixo fácil magnetização, ou seja, a saturação da magnetização M_S é atingida com maior facilidade quando o campo magnético é aplicado ao longo do eixo-c, enquanto que a saturação para o campo aplicado paralelo ao plano do hexágono só é atingida para valores muito mais altos, definindo-se, assim, o plano do hexágono como sendo a direção de difícil magnetização (Fig. 1.1a). Para o Co metálico com estrutura do tipo FCC, o eixo fácil é o [100] ilustrado na Fig. (1.1-c). Na direção [111], o sistema FCC é magneticamente isotrópico [185].

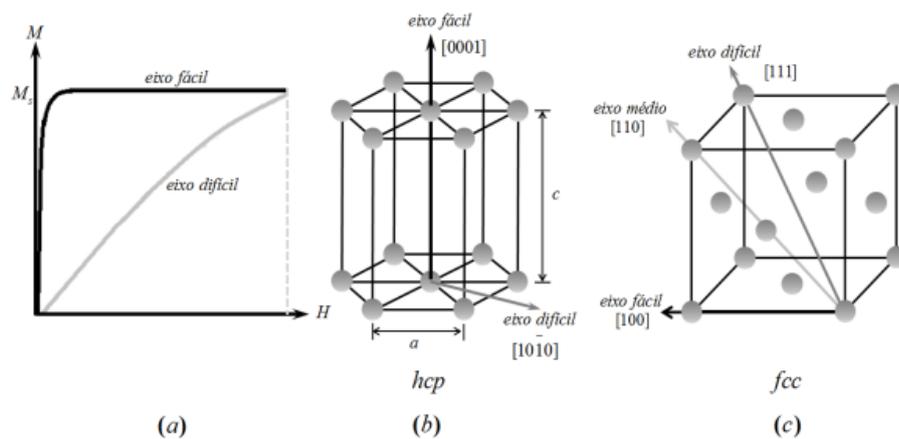


Figura 1.1: Representação da curva de magnetização em função do campo magnético para o Co HCP e FCC (a). Estruturas cristalinas do Co HCP(b) e FCC (c), indicando as direções do eixo fácil e difícil, onde a e c são os parâmetros de rede [185].

Portanto, a anisotropia magnetocristalina cúbica tem origem na simetria dos cristais cúbicos [FCC, BCC (cúbica de corpo centrado ou *Body Centered Cubic*, em inglês) ou SC – cúbica simples ou *Simple Cubic*, em inglês]. A partir dos cossenos diretores do cristal cúbico, expressa-se anisotropia cúbica como uma expansão em série de cossenos diretores dos três eixos principais da magnetização em relação aos eixos de coordenadas cartesianas, tal que [185]:

$$E_K = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1\alpha_2\alpha_3)^2 \quad (1.1)$$

onde $\alpha_1 = \text{sen}(\phi) \cos(\theta)$, $\alpha_2 = \text{sen}(\phi) \text{sen}(\theta)$, $\alpha_3 = \cos(\theta)$, e K_0 , K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia magnetocristalina cúbica por unidade de volume. Enquanto K_0 é independente do ângulo e, em geral, pode ser “ignorado” (só se mede variação de energia, logo esse termo não fica definido), K_1 e K_2 variam com a temperatura e com o material ferromagnético. Quando K_2 é zero, a direção de fácil magnetização é determinada

pelo sinal de K_1 . Para um cristal cúbico BCC, se $K_1 > 0$ a direção $[100]$ é a de fácil magnetização, pois a energia é mínima quando o momento magnético está nessa direção (Figura 1.2) [186]. Por outro lado, se $K_1 < 0$, a direção $[111]$ é a de fácil magnetização correspondente a direção de fácil no caso de um cristal cúbico FCC (Figura 1.2) [186]. Quando K_2 não é zero, a direção de fácil magnetização depende do comportamento e magnitude das duas constantes K_1 e K_2 [185]].

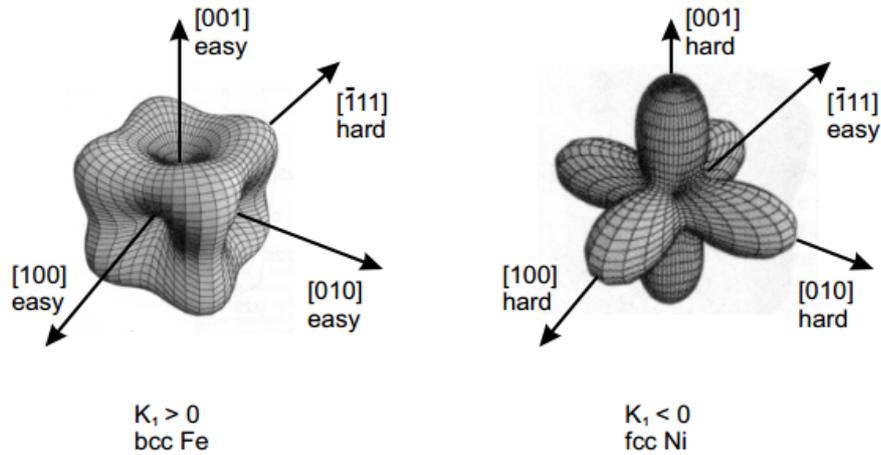


Figura 1.2: Esquerda: Superfícies de energia para simetria cúbica com $K_1 > 0$ apresentando os eixos de fácil e difícil magnetização, por exemplo, para o Fe-CCC. Direita: Superfícies de energia para simetria cúbica com $K_1 < 0$ apresentando os eixos de fácil e difícil magnetização, por exemplo, para o Ni-CFC [185].

Os valores de anisotropia constantes K_i para metais ferromagnéticos Fe, Co, Ni em baixas temperaturas são apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1: Magnitudes das constantes de anisotropias magnetocristalinas K_1 e K_2 do Fe, Ni e Co em $T = 4,2$ K [186].

	CCC- Fe	CFC-Ni	HCP-Co
$K_1(J/m^3)$	$5,48 \times 10^4$	$-12,63 \times 10^4$	$7,66 \times 10^5$
$K_2(J/m^3)$	$1,96 \times 10^2$	$5,78 \times 10^4$	$1,05 \times 10^5$

No caso de cristais com simetria do tipo hexagonal ou tetragonal, a anisotropia magnetocristalina que prevalece é a denominada uniaxial. Sua origem física está relacionada à quebra de simetria da rede em uma determinada direção, por exemplo, no eixo-c (eixo maior do cristal). Consequentemente, o eixo de fácil magnetização é, em geral, paralelo ao eixo-c do cristal. Como em processos de deposição de filmes, existe a possibilidade da quebra de simetria de um cristal cúbico (fase cúbica no equilíbrio) devido às tensões internas causadas pela diferença entre as constantes de rede do substrato e do material depositado, estruturas do tipo tetragonal (cúbica distorcida) são frequentes e, no caso

de materiais magnéticos, é esperada a presença da anisotropia uniaxial. Assim, como no caso cúbico, a energia de anisotropia por unidade de volume é empiricamente escrita como uma série de potências pares (devido à simetria) da função $\sin(\theta)$, onde θ é o ângulo que a direção da magnetização faz com o eixo-c do cristal.

$$E_K = K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + \dots \quad (1.2)$$

Em geral, o primeiro termo anisotrópico da Eq. 1.2 [$K_1 \sin^2(\theta)$] já é suficiente para expressar a energia de anisotropia magnetocristalina de cristais tipo tetragonal ou hexagonal, pois, em geral, $K_1 \gg K_2$ [185]. Valores típicos de energia de anisotropia cúbica e uniaxial para o Co (assunto deste trabalho) são apresentados na Tabela A.2 [187].

Tabela A.2: Tabela de anisotropias de filmes e multicamadas de Co com K_S definido como anisotropia de superfície e K_V anisotropia volumétrica. O Substrato, a camada *buffer* e a técnica de deposição utilizada são também indicados nesta tabela (MBE *molecular beam epitaxy*, E *evaporation*, IBS *ion beam*, DC-S *direct current*, RF-S *radio frequent sputtering*).

Substrato	Interface	$K_S \text{ mJm}^{-2}$	$K_V \text{ mJm}^{-3}$	Técnica de Deposição
Glass/Au(111)	Co(111)/UHV	-0,28		
Glass/Au(111)	Co(0001)/UHV	-0,17		
Cu(100)	Co(100)/UHV	-1,06		MBE
Si(100)	(Co/Al) _n	0,25	-0,76	E
Pd(111)	Co/Pd	0,92	-1,00	MBE
Si/Pd	(Co/Pd(111)) _n	0,26	-0,72	E
Si	(Co/Pt(111)) _n	0,27	-0,70	E
Pt(111)	Co/Pt	1,15	-0,77	MBE

De um modo geral, a anisotropia magnetocristalina (ou anisotropia cristalina) é a principal fonte de anisotropia magnética intrínseca dos materiais ferromagnéticos. Entretanto, há várias outras contribuições extrínsecas para a energia de anisotropia do sistema, que serão apresentadas separadamente a partir de agora, mas a grande maioria tem relação direta com a orientação da distribuição de carga do orbital incompleto do íon magnético quando fatores externos são aplicados no sistema em estudo.

1.3 Anisotropia de Forma

A anisotropia de forma, também conhecida como energia desmagnetizante, está ligada ao surgimento de um campo desmagnetizante H_D , contrário ao campo magnético

externo $\mathbf{B}_{\text{ext}} = \mu_0 \mathbf{H}_{\text{ext}}$ devido à presença de dipolos não compensados na extremidade do material, conforme esquematizado na Figura 1.3. Como a intensidade do campo \mathbf{H}_{D} cai com o quadrado da distância entre as “cargas magnéticas” (pólos livres), esse campo é dependente da geometria e da direção de magnetização do sistema.

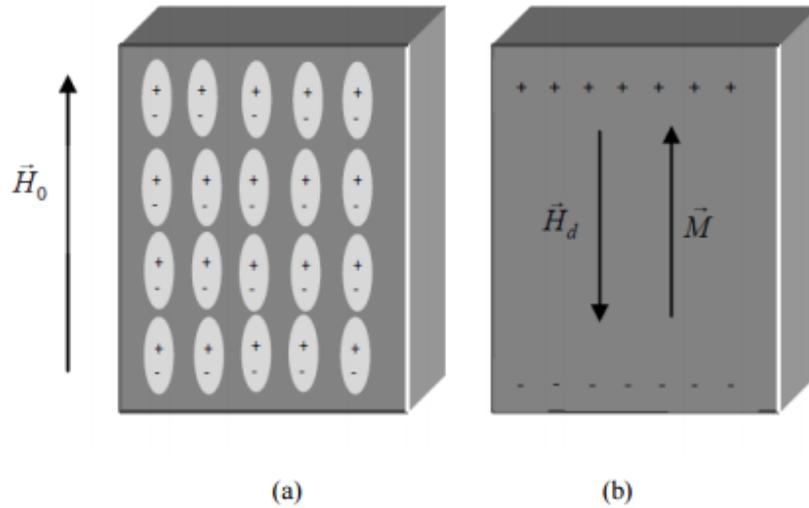


Figura 1.3: Esquematização de dipolos magnéticos não-compensados em um material ferromagnético monodomínio. (a) Dentro do material os polos magnéticos se cancelam. (b) Na superfície não há cancelamento e “surtem as cargas magnéticas” (representação para explicar a presença do campo de desmagnetização).

Em outras palavras, a energia de um campo desmagnetizante depende do número de dipolos não compensados que, por sua vez, estão ligados ao formato da amostra. Uma análise quantitativa das ideias expostas acima, para anisotropia de forma, pode ser obtida através do termo de energia magnetostática (E_{MS}), expressa pela Eq. (1.3) do eletromagnetismo clássico. Essa energia é referente puramente à interação do campo desmagnetizante \mathbf{H}_{D} com a magnetização em de um ferromagneto, sem considerar contribuição magnetocristalina.

$$E_{MS} = -\frac{1}{2} \int \mathbf{M} \cdot \mathbf{H} dV \quad (1.3)$$

O termo $1/2$ na Eq. (1.3) é adicionado para que não se conte em dobro a energia entre mesmos dipolos magnéticos. Portanto, como a energia desmagnetizante depende do formato da amostra, os cálculos podem ser facilitados utilizando as condições de simetria da amostra. De um modo genérico, o cálculo da energia magnetostática será feito considerando uma amostra magnética de formato elipsoide, como a esquematizada na Figura 21.

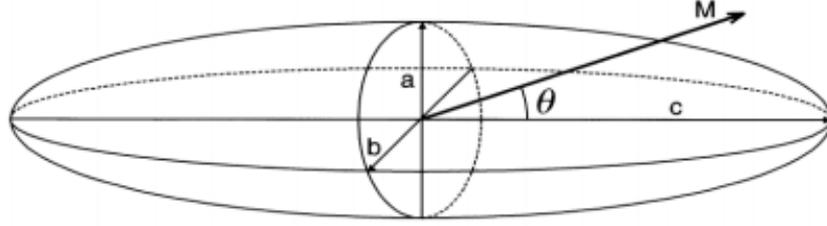


Figura 1.4: Representação de um ferromagneto elipsoidal com magnetização apontando em uma direção qualquer que forma um ângulo θ com o eixo maior c do material[185].

É conhecido da literatura que o campo desmagnetizante deve ser escrito como:

$$\mathbf{H}_D = -\mathbf{N}_d \cdot \mathbf{M} \quad (1.4)$$

onde \mathbf{N}_d é conhecido como tensor de desmagnetização, dependente do formato da amostra e da direção de aplicação do campo \mathbf{H} . Assim, a Eq. (1.3) é reescrita como:

$$E_{MS} = \frac{1}{2} V \mathbf{M} \cdot \mathbf{N}_d \cdot \mathbf{M} \quad (1.5)$$

Adotando uma direção arbitrária com relação aos semieixos do elipsoide, o tensor \mathbf{N}_d é definido em termos dos cossenos diretores \hat{e}_x , \hat{e}_y e \hat{e}_z tal que a Eq. (2.33) pode ser reescrita como:

$$E_{MS} = \frac{1}{2} V M_S^2 (N_{xx} \hat{e}_x^2 + N_{yy} \hat{e}_y^2 + N_{zz} \hat{e}_z^2) \quad (1.6)$$

Agora, reescrevendo a Eq. (1.6) em coordenadas esféricas, de acordo com a Figura 1.5, a seguinte expressão matemática para a energia magnetostática é escrita como:

$$E_{MS} = \frac{1}{2} V M_S^2 (\sin^2 \theta \cos^2 \phi N_{xx} + \sin^2 \theta \sin^2 \phi N_{yy} + \cos^2 \theta N_{zz}) \quad (1.7)$$

Para o caso de filmes, tema desta tese, e assumindo um campo aplicado na direção- z , a única componente não nula do tensor \mathbf{N}_d será justamente a componente perpendicular ao plano do filme, logo o tensor desmagnetização \mathbf{N}_d possui a seguinte forma matemática [186].

$$\mathbf{N}_d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4\pi \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

E, conseqüentemente a energia magnetostática é simplificada para:

$$E_{MS} = 2\pi d M_S^2 \cos^2 \theta \quad (1.9)$$

onde d é a espessura do filme fino.

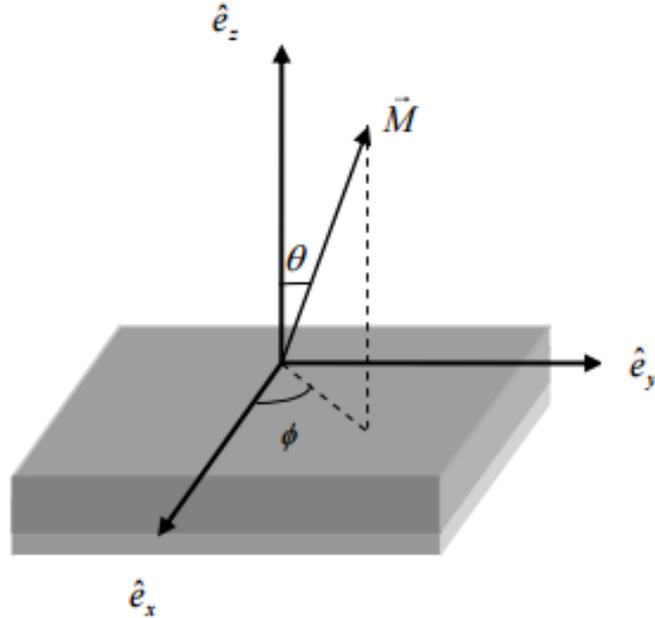


Figura 1.5: Sistema de eixos cartesianos e ângulos das coordenadas esféricas.

Pode-se perceber que a configuração que minimiza a energia E_{MS} implica termos $\theta = \pi/2$ ou $3\pi/2$. Esse resultado mostra que a energia de desmagnetização é responsável por fazer com que a magnetização tenda a se orientar em alguma direção do plano do filme, ou seja, a energia de forma E_{MS} privilegia a magnetização no plano do filme. Além disso, como ela depende do parâmetro d (espessura do filme), ou seja, essa contribuição da energia de anisotropia se torna cada vez mais relevante à medida que a espessura do filme cresce.

1.4 Anisotropia de Superfície

Em 1954, Louis Néel propôs um novo tipo de anisotropia baseada na quebra de simetria local associada à presença da interface [188]. Essa contribuição ficou conhecida como anisotropia magnética de superfície (K_S). Além disto, verificou-se experimentalmente que a anisotropia de superfície provoca uma diminuição da magnetização de saturação em função da espessura do filme [189]. De acordo com a referência [185], a

anisotropia de superfície K_S pode ser descrita empiricamente com a mesma expressão matemática que descreve a contribuição da energia de forma descrita acima. Portanto, a energia de anisotropia total do sistema é descrita em função de um valor efetivo da constante de anisotropia K_{ef} , que deve estar relacionada as contribuições de forma e de superfície, e logo deve ser escrita como [50]:

$$E_S = K_{ef} \cos^2 \theta \quad (1.10)$$

Onde θ é o ângulo de magnetização com a normal ao plano do filme (Fig. 1.5). Como dito acima, a constante de anisotropia efetiva (K_{ef}) pode ser dividida em duas partes. Uma contribuição efetiva que descreve a de volume (K_V) e tem as contribuições das anisotropias de forma/magnetoelástica e magnetocristalina e a outra contribuição para (K_{ef}) que deve estar relacionada com a contribuição de superfície (K_S), responsável pela anisotropia de interface. Segundo a Ref. [186], a expressão matemática empírica que descreve (K_{ef}) é:

$$K_{ef} = K_V + \frac{2K_S}{d}, \quad (1.11)$$

ou de forma equivalente,

$$K_{ef}d = K_Vd + 2K_S. \quad (1.12)$$

O fator multiplicativo 2 na Eq. (1.11) é decorrente da existência de duas interfaces supostamente idênticas na camada ferromagnética e d representa a espessura do filme. O termo $2K_S/d$ representa a diferença entre a anisotropia de superfície e a anisotropia da camada interna do filme. De acordo com a Eq. (1.12) e conforme dados da literatura mostrado na Figura 1.6 [50], a dependência de $K_{ef}d$ com a espessura d é expressa pela reta cujo o coeficiente angular será a constante K_V e o coeficiente linear o termo $2K_S$.

Para ($K_{ef}d$) igual a zero, é possível definir uma espessura crítica dada por:

$$d_c = -\frac{2K_S}{K_V} \quad (1.13)$$

sendo que $d < d_c$ a magnetização tende a direção perpendicular ao plano do filme, enquanto que como $d > d_c$ a magnetização do sistema tende ao plano do filme; este último devido principalmente à contribuição de forma acima descrita. No caso do Co, a espessura crítica é de aproximadamente 16 Å, conforme sugere a Figura 1.6. Em resumo, por um

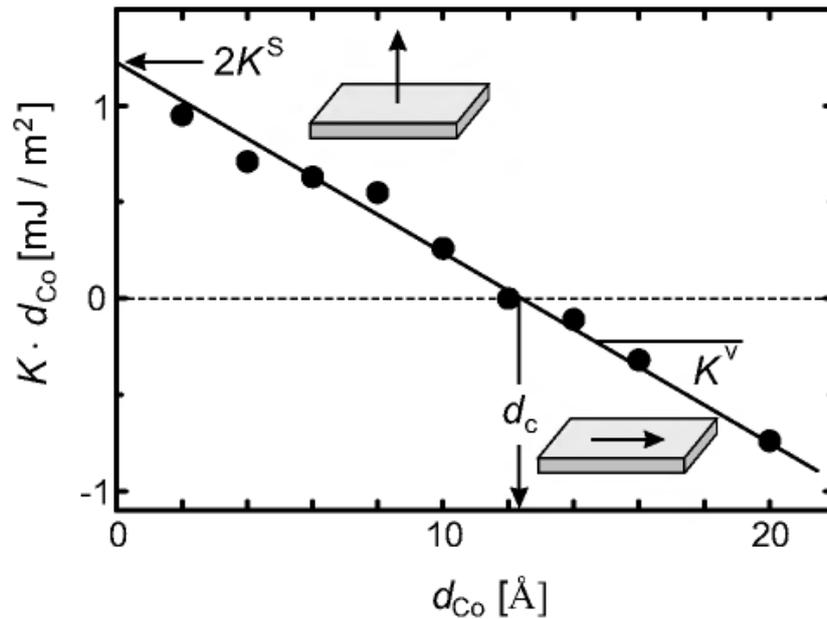


Figura 1.6: Anisotropia magnética de um filme fino de Co em uma multicamada de Co/Pd como função da espessura d_{Co} da camada de Co [50].

lado, a contribuição de volume sempre será dominante para filmes espessos e favorecerá a magnetização no plano do filme. Por outro lado, a contribuição da superfície aumenta com a diminuição da espessura e, portanto favorece uma reorientação da magnetização no sentido normal ao plano do filme, sempre que a espessura do filme for inferior à espessura crítica d_C definida pela Eq. (1.13).

1.5 Anisotropia causada por tensão mecânica ou magnetoelástica

A tensão em um ferromagneto altera, em primeiro lugar, as distâncias interatômicas que, por sua vez, modificam a anisotropia magnetocristalina, conseqüentemente, alterando a direção da magnetização. A energia por unidade de volume associada a este efeito pode, para um meio elasticamente isotrópico com magnetoestricção isotrópica, ser escrita como [50]

$$E_{me} = -K_{me} \cos^2 \theta \quad (1.14)$$

Com

$$K_{me} = -\frac{3}{2}\lambda\sigma = -\frac{3}{2}\lambda E\epsilon. \quad (1.15)$$

Aqui σ é a tensão que está relacionada com a deformação, ϵ , pelo módulo de elasticidade (Young) E , ou seja, $\sigma = E\epsilon$. A constante magnetostrictiva λ depende da orientação e pode ser positiva ou negativa. O ângulo θ mede a direção da magnetização em relação à direção de tensão uniforme. Se a tensão no filme é diferente de zero, o acoplamento magnetoelástico contribui, em princípio, para uma anisotropia efetiva. Tensões em filmes podem ser induzidas por várias fontes. Entre elas, existem as tensões térmicas associadas com diferenças nos distintos coeficientes de expansões térmicas dos materiais que formam as interfaces entre as camadas dos filmes e também entre os filmes e o substrato (tensões intrínsecas provocadas pela natureza do processo de deposição e tensões decorrentes do não casamento do parâmetro de rede das camadas adjacentes). Um destaque especial deve ser dado à última fonte de tensão citada. O *mismatch* η com um material A depositado em um material B é dado por [50]:

$$\eta = (a_A - a_B)/a_B \quad (1.16)$$

Onde a é o parâmetro de rede do material A ou B. Se o *mismatch* não é muito grande entre os parâmetros de redes, a minimização de energia leva para uma situação, pela qual, abaixo de uma espessura crítica t_C , o *mismatch* pode ser acomodado pela introdução de uma tensão de tração em uma camada e uma tensão de compressão na outra, de tal modo que os dois materiais A e B adotam praticamente o mesmo parâmetro de rede no plano. Esse regime é chamado de regime coerente de crescimento das camadas. Para uma multicamada A/B, a minimização da energia elástica $1/2tE\epsilon^2$ produz, em boa aproximação, as seguintes relações para as deformações relativas [50]:

$$\epsilon_A = -\eta/(1 + t_A E_A/t_B E_B) \quad (1.17)$$

$$\epsilon_B = \eta + \epsilon_A \quad (1.18)$$

com E_A e E_B sendo o módulo de Young das camadas A e B. Assumindo a camada A como sendo a camada magnética, a substituição de ϵ_A na Eq. (1.15) fornece a contribuição magnetoelástica da anisotropia como: $K_{me}^{coe} = -\frac{3}{2}\lambda E_A \epsilon_A$ [50]. Para o caso específico de $t_A \ll t_B$ e $t_A/t_B = const$, a anisotropia magnetoelástica é independente de t_A e contribui

apenas para K_V .

$$K_{me,V}^{coe} = \frac{3}{2} \lambda E_A \eta \quad (1.19)$$

A energia elástica associada com a situação coerente é proporcional à tensão volumétrica. Assim, o aumento da espessura da camada A leva a um aumento da energia elástica até uma espessura crítica t_C , tornando-se energeticamente mais favorável introduzir deslocamentos do *misfit* que podem acomodar parcialmente o *misfit* da estrutura. O efeito global é permitir que a tensão uniforme seja reduzida. O registro da rede é então parcialmente perdido e a camada torna-se parcialmente coerente [50]. Sistemas como multicamadas de Co/Pd e Co/Pt apresentam uma tendência idêntica na contribuição da anisotropia volumétrica quando os processos de produção são similares [184]. No entanto, para diferentes orientações de crescimento do Co/Pd uma ampla variação é observada na contribuição volumétrica da anisotropia. Porém, cabe informar que a anisotropia de interface se mantém constante em aproximadamente $0,63 \text{ mJ/m}_2$ para todas as orientações de Co/Pd (Figura 1.7) [190].

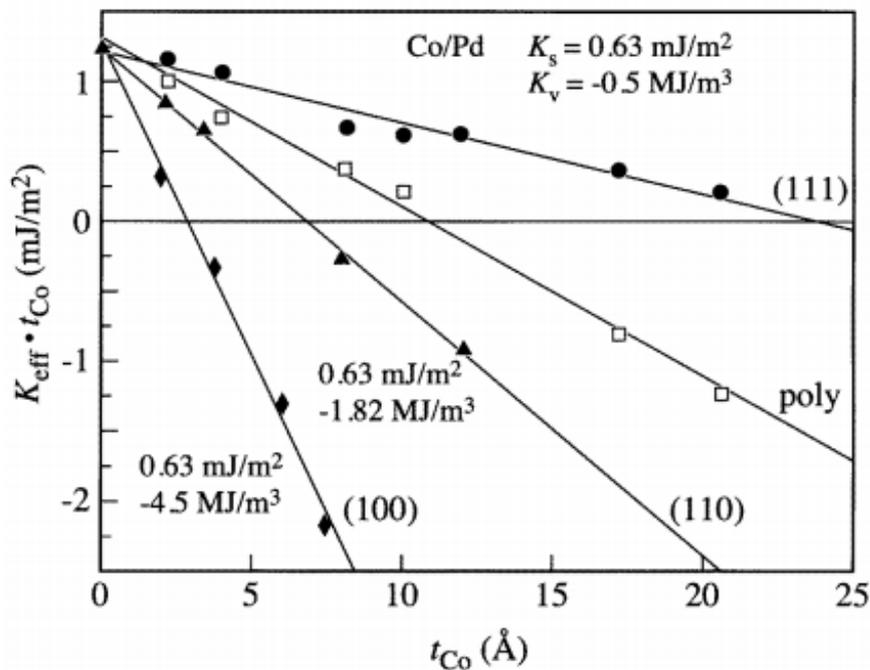


Figura 1.7: Dependência da contribuição de anisotropia volumétrica e de interface com a orientação de crescimento do Co/Pd [190].

Apêndice B

2.1 Curvas $M(H)$ para a multicamada de Co/Pd com diferentes espessuras da camada de Co

Foi realizado um estudo do comportamento da magnetização com o aumento da espessura do filme de Co, na multicamada de Co/Pd, para o campo magnético aplicado perpendicularmente ao plano do filme. As medidas foram tomadas em temperatura ambiente e apresentaram uma anisotropia magnética perpendicular (AMP) que descia para o plano à medida que a espessura do Co aumentava. A multicamada com espessura de 0,5 nm de Co (Figura 2.1) apresentou AMP enquanto que nas amostras com espessura de 1 nm (Figura 2.2) e 2 nm (Figura 2.3) o eixo de fácil se encontrava no plano.

Esse fato pode ser constatado, uma vez que, a energia magnética necessária para saturar os momentos magnéticos dos filmes é menor para amostra com menor espessura de Co, ou seja, o campo magnético aplicado necessário para a saturação da magnetização é menor.

Através da comparação das curvas $M(H)$ medidas no plano e fora do plano das amostras, podemos constatar que o eixo de fácil magnetização encontra-se no plano na amostra com 1 nm de Co.

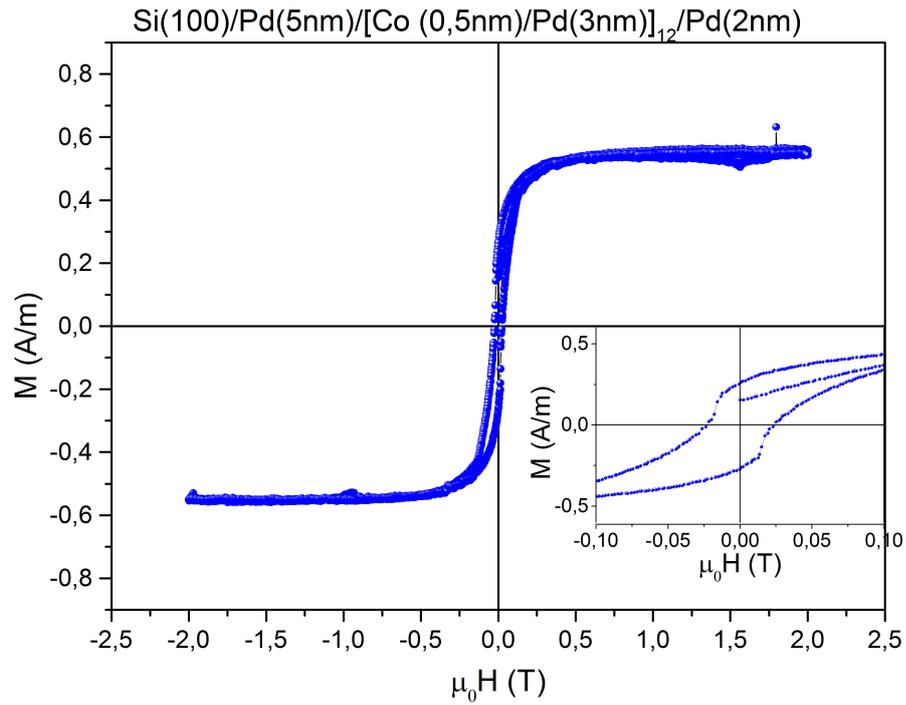


Figura 2.1: Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0,5nm)/Pd(3nm)]₁₂/Pd(2nm)

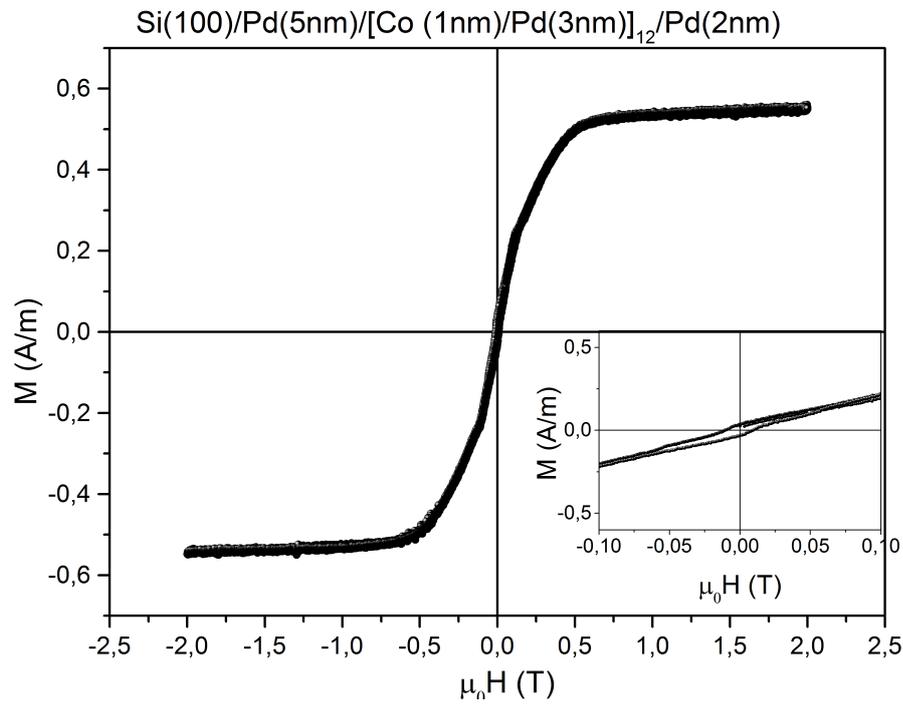


Figura 2.2: Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de Si(100)/Pd(5nm)/[Co(1nm)/Pd(3nm)]₁₂/Pd(2nm)

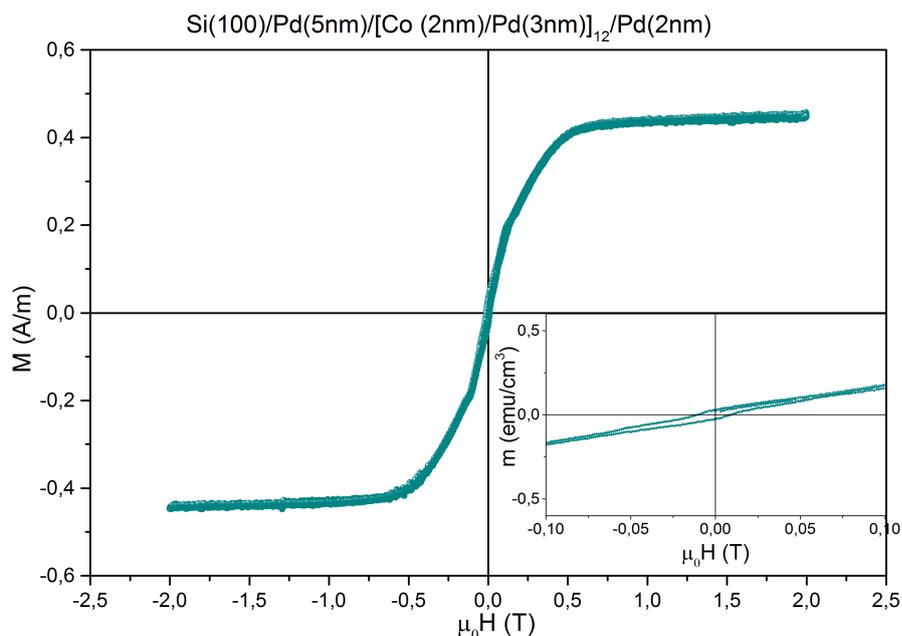


Figura 2.3: Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de $\text{Si}(100)/\text{Pd}(5\text{nm})/[\text{Co}(2\text{nm})/\text{Pd}(3\text{nm})]_{12}/\text{Pd}(2\text{nm})$

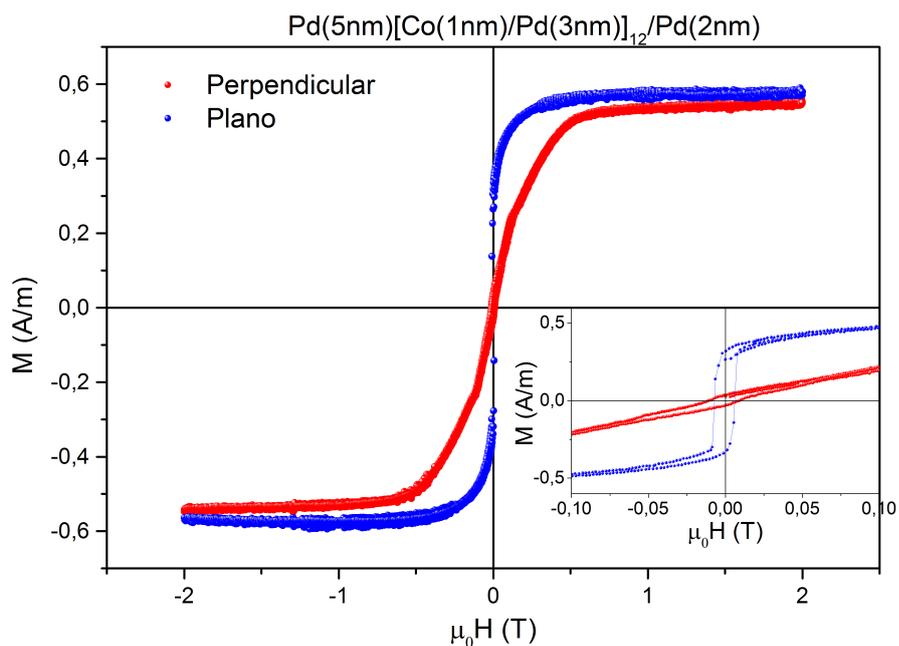


Figura 2.4: Comparação das curvas $M(H)$ com campo no plano e fora do plano da multicamada de $\text{Si}(100)/\text{Pd}(5\text{nm})/[\text{Co}(1\text{nm})/\text{Pd}(3\text{nm})]_{12}/\text{Pd}(2\text{nm})$

2.2 Curvas $M(H)$ para amostras com diferente número de repetições das multicamadas de Co/Pd

Foi feito um estudo do comportamento magnético das curvas $M(H)$ variando o número de repetições da multicamada de Co/Pd. Entre 6 e 12 repetições, o sistema

apresentou-se com AMP. Fora desse intervalo, a magnetização descia para o plano dos filmes.

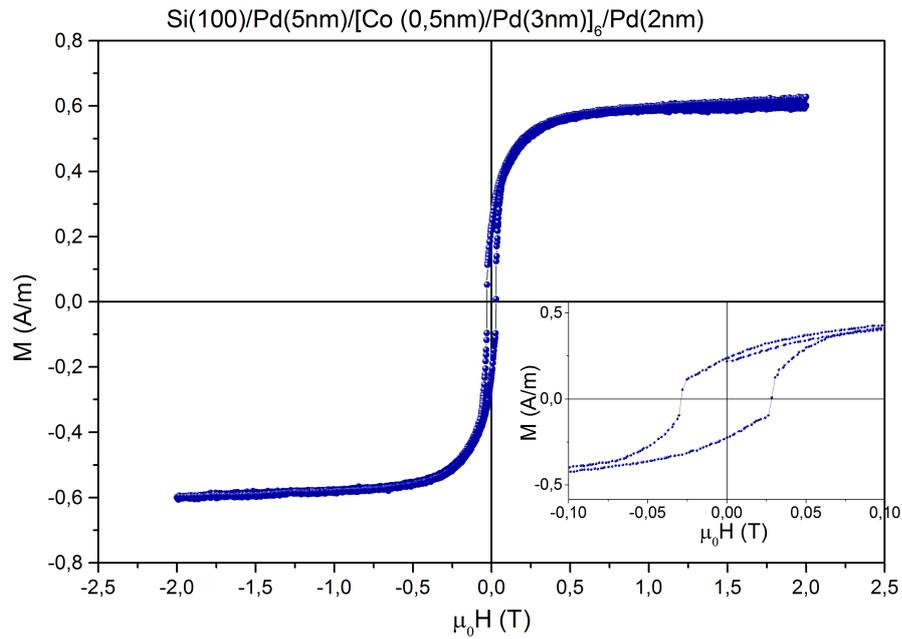


Figura 2.5: Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular a superfície da multicamada de $\text{Si}(100)/\text{Pd}(5\text{nm})/[\text{Co}(0,5\text{nm})/\text{Pd}(3\text{nm})]_6/\text{Pd}(2\text{nm})$

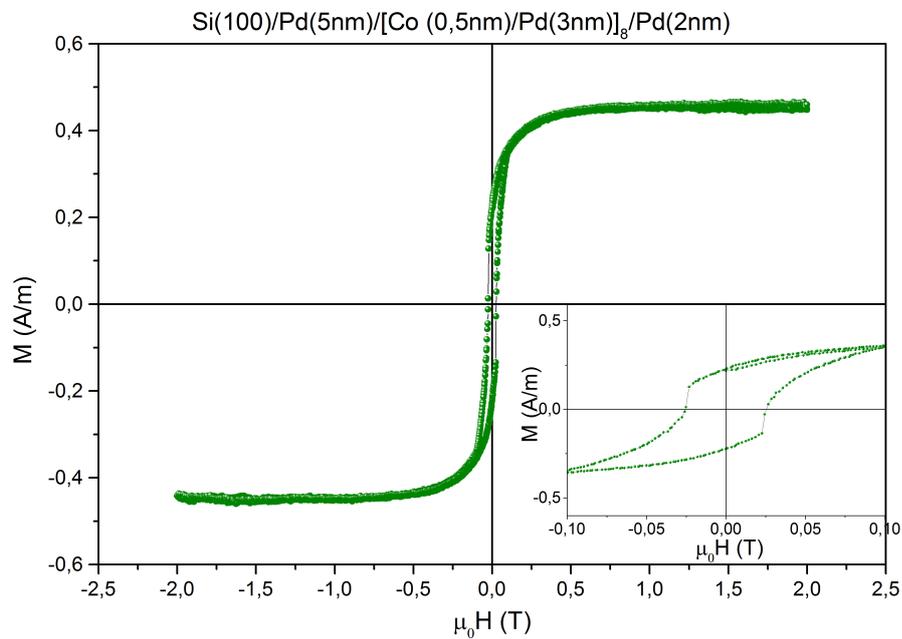


Figura 2.6: Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de $\text{Si}(100)/\text{Pd}(5\text{nm})/[\text{Co}(0,5\text{nm})/\text{Pd}(3\text{nm})]_8/\text{Pd}(2\text{nm})$

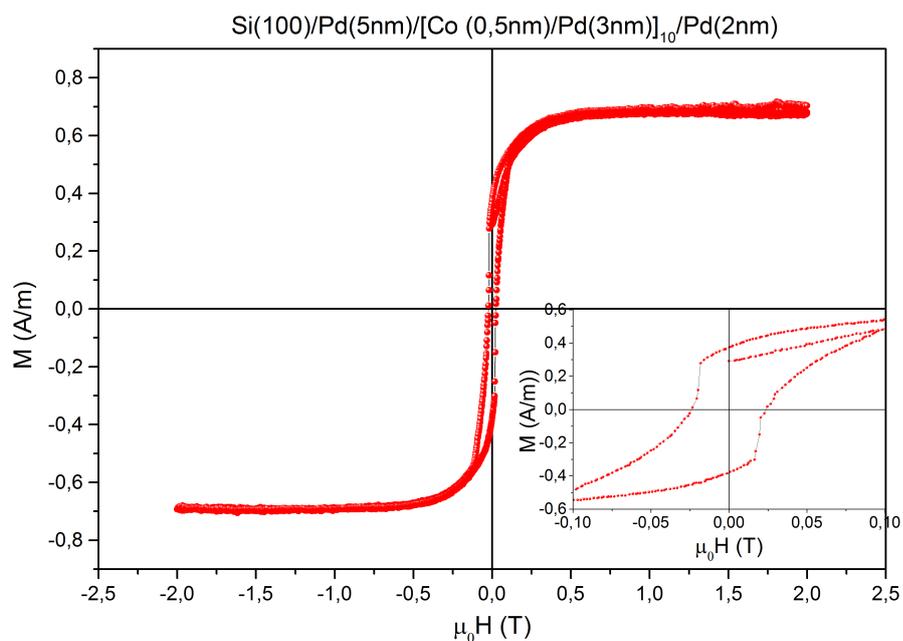


Figura 2.7: Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de $\text{Si}(100)/\text{Pd}(5\text{nm})/[\text{Co}(0,5\text{nm})/\text{Pd}(3\text{nm})]_{10}/\text{Pd}(2\text{nm})$

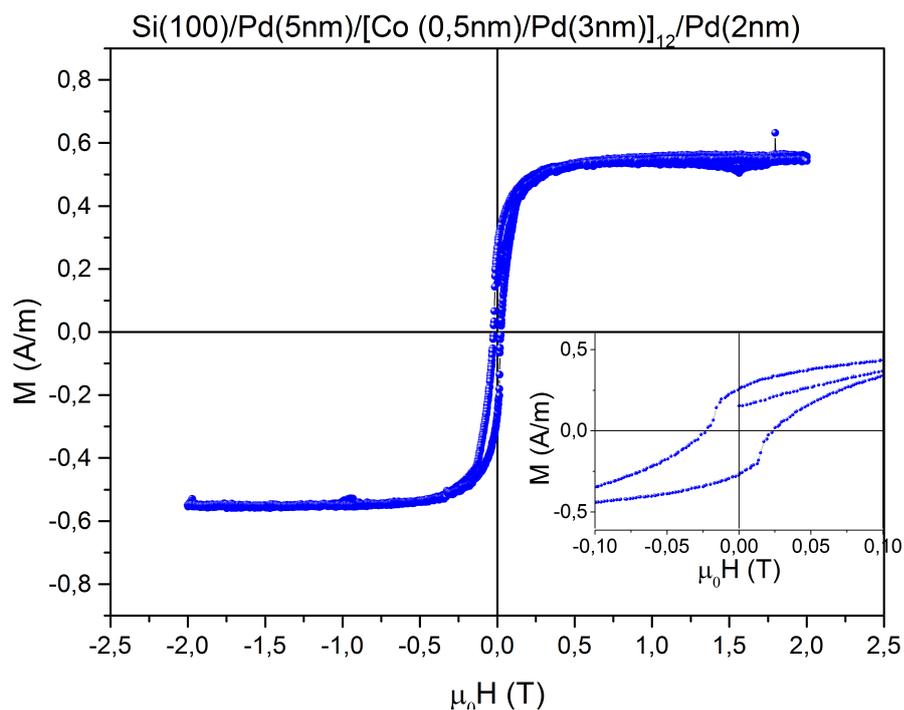


Figura 2.8: Curva $M(H)$ tomada a temperatura ambiente com campo perpendicular à superfície da multicamada de $\text{Si}(100)/\text{Pd}(5\text{nm})/[\text{Co}(0,5\text{nm})/\text{Pd}(3\text{nm})]_{12}/\text{Pd}(2\text{nm})$

Comparando as medidas com campo aplicado no plano e perpendicularmente (Fig. 2.9 e 2.10), fica claro que o eixo de fácil magnetização se encontra perpendicular à superfície do filme.

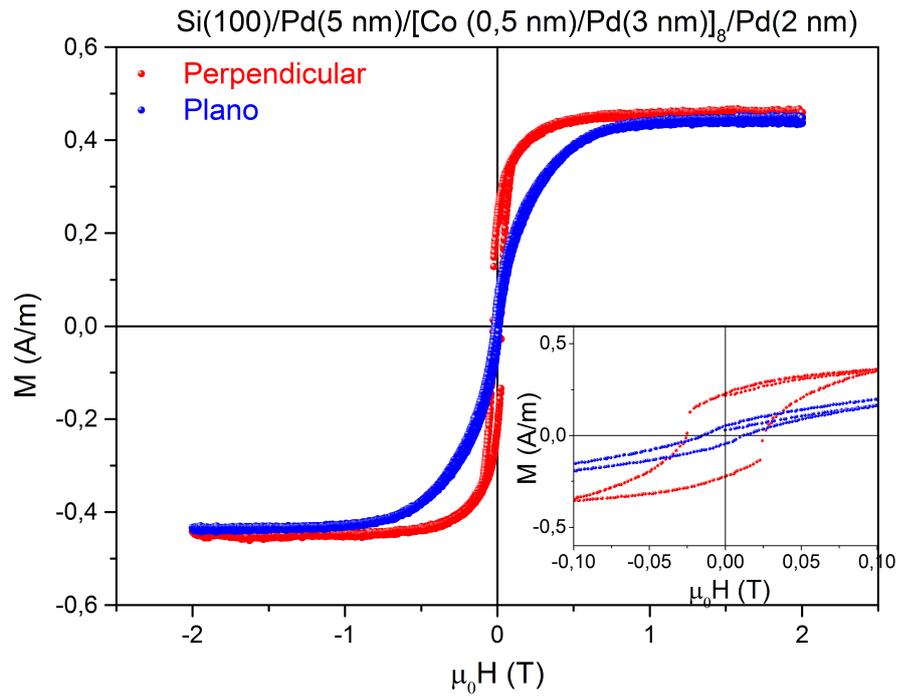


Figura 2.9: Comparação das curvas $M(H)$ com campo no plano e fora do plano da multicamada de Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0,5nm)/Pd(3nm)]₈/Pd(2nm)

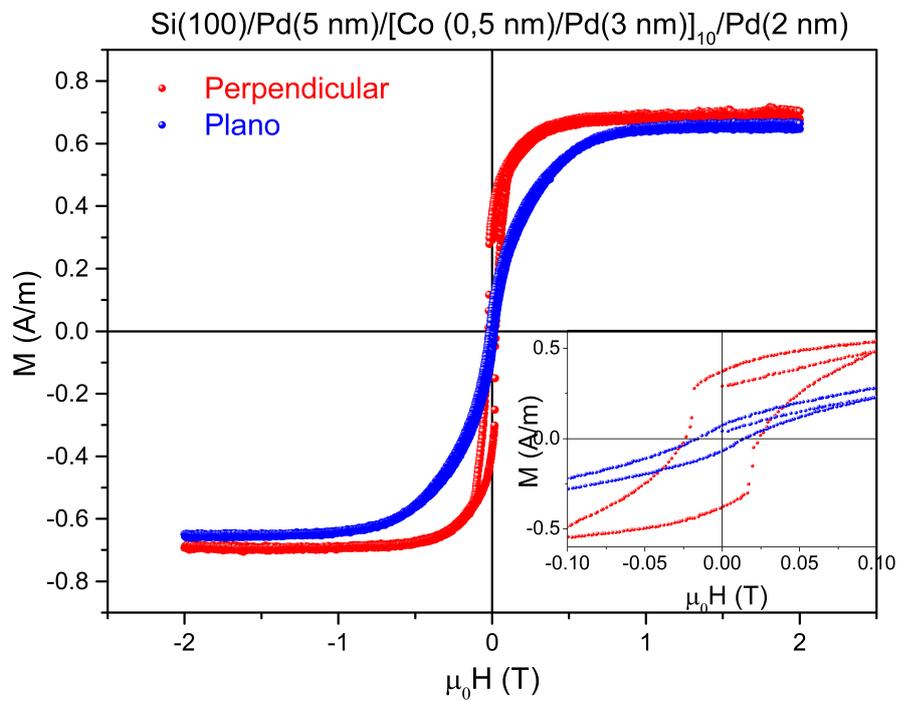


Figura 2.10: Comparação das curvas $M(H)$ com campo no plano e fora do plano da multicamada de Si(100)/Pd(5nm)/[Co(0,5nm)/Pd(3nm)]₁₀/Pd(2nm)

Bibliografia

- [1] V. Moshchalkov, R. Wordenweber, W. Lang, *Nanoscience and Engineering in Superconductivity*, New York, Springer, (2010).
- [2] A. S. Aricò, P. Bruce, B. Scrosati, J. Tarascon, W. Schalkwijk, Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices, *Nature Materials* 4, 366 (2005).
- [3] B. K. Jones, G. P. ZHIGALSKII, *PHYSICAL PROPERTIES OF THIN METAL FILMS*, CRC PRESS, (2004).
- [4] L. Filipponi, D. Sutherland, *NANOTECHNOLOGIES-Principles, Applications, Implications and Hands-on Activities*, EUROPEAN COMMISSION, (2012).
- [5] X. Liu, X. Liu, H. Wang, L. Chen, Z. Wang, The fabrication and characterization of nano-SQUIDS based on Nb thin films, *Phys. C* 515, 36 (2015);
- [6] N. Alcheikh, P. Xavier, J.M. Duchamp, K.F. Schuster, C. Malhaire, B. Remaki, C. Boucher, X. Mescot, Temperature dependence of the electromechanical characteristics of superconducting RF-MEMS switches, *Microsyst. Technol.* 21, 301 (2015).
- [7] A.J. Annunziata, D.F. Santavicca, J.D. Chudow, L. Frunzio, M.J. Rooks, A. Frydman, D.E. Prober, Niobium superconducting nanowire single-photon detectors, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 19, 327 (2009).
- [8] D. Carmo, F. Colauto, A.M.H. De Andrade, A.A.M. Oliveira, W.A. Ortiz, T.H. Johansen, Trapping flux avalanches in Nb films by circular stop-holes of different size, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 25, 7501004 (2015).
- [9] O. Crauste, F. Couëdo, L. Bergé, C.A. Marrache-Kikuchi, L. Dumoulin, Destruction of superconductivity in disordered materials: a dimensional crossover, *Phys. Rev. B* 90, 060203 (2014).

- [10] D. Bothner, R. Seidl, V.R. Misko, R. Kleiner, D. Koelle, M. Kemmler, Unusual commensurability effects in quasiperiodic pinning arrays induced by local inhomogeneities of the pinning site density, *Supercond. Sci. Technol.* 27, 065002 (2014).
- [11] T. Matsuda, K. Harada, H. Kasai, O. Kamimura, A. Tonomura, Observation of dynamic interaction of vortices with pinning centers by Lorentz microscopy, *Science* 271, 1393 (1996).
- [12] A.I. Gubin, K.S. in, S.A. Vitusevich, M. Siegel, N. Klein, Dependence of magnetic penetration depth on the thickness of superconducting Nb thin films, *Phys. Rev. B* 72, 064503 (2005).
- [13] V. Zdravkov, J. Kehrle, G. Obermeier, D. Lenk, H.A. Krug von Nidda, C. Müller, M. Kupriyanov, A. Sidorenko, S. Horn, R. Tidecks, L. Tagirov, Experimental observation of the triplet spin-valve effect in a superconductor-ferromagnet heterostructure, *Phys. Rev. B* 87, 144507 (2013).
- [14] O.V. Dobrovolskiy, M. Huth, V.A. Shklovskij, Anisotropic magnetoresistive response in thin Nb films decorated by an array of Co stripes, *Supercond. Sci. Technol.* 23, 125014 (2010).
- [15] S.F. Lee, Y. Liou, Y.D. Yao, W.T. Shih, C. Yu, Magnetic flux penetration depth study in Nb/Co system, *J. Appl. Phys.* 87, 5564 (2000).
- [16] M. Velez, C. Martinez, A. Cebollada, F. Briones, J. Vicent, Magnetic proximity effect in Fe/Pt/Nb multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 240, 580 (2002).
- [17] G. Pristás, S. Gabáni, E. Gazo, V. Komanický, M. Orendác, H. You, Influence of hydrostatic pressure on superconducting properties of niobium thin film, *Thin Solid Films* 556, 470 (2014).
- [18] M. David Henry, S. Wolfley, T. Monson, B.G. Clark, E. Shaner, R. Jarecki, Stress dependent oxidation of sputtered niobium and effects on superconductivity, *J. Appl. Phys.* 115, 083903 (2014).
- [19] O.V. Dobrovolskiy, M. Huth, Crossover from dirty to clean superconducting limit in dc magnetron-sputtered thin Nb films, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5985.
- [20] Y.W. Kim, S.G. Lee, J.H. Choi, Ex situ annealing effect on Nb thin films prepared by DC magnetron sputtering, *Phys. C* 471, 1193 (2011).

- [21] J. Liu, J. Li, T. Li, T. Li, W. Wu, W. Chen, Study of stress and morphology of superconducting niobium thin films, *IEEE Trans. Appl. Supercond* 19, 245 (2009).
- [22] J.H. Kim, Y.W. Kahng, Y.H. Choi, Critical properties of Submicrometer-patterned Nb thin film, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 19, 2649 (2009).
- [23] D. Hazra, M. Mondal, A.K. Gupta, *Phys. C* 469, 268 (2009).
- [24] D. Hazra, S. Datta, M. Mondal, J. Ghatak, P.V. Satyam, A.K. Gupta, *J. Appl. Phys.* 103, 103535 (2008).
- [25] M. Meepagala, S.J.T. Chen, L.E. Wenger, Thickness dependence on the superconducting properties of thin Nb films, *Phys. Rev. B* 49, 15235 (1994).
- [26] S. Bose, R. Banerjee, A. Genc, P. Raychaudhuri, H.L. Fraser, P. Ayyub, Size induced metal–insulator transition in nanostructured niobium thin films: intra-granular and inter-granular contributions, *J. Phys. Condens. Matter* 18, 4553 (2006).
- [27] U.D. Chacón Hernandez, M.A. Sousa, F.J. Litterst, V.P. Nascimento, E. B. Saitovitch, Effects of Nb buffer layer on superconducting and magnetic behavior of IrMn/NiFe/Nb/NiFe spin-valves, *J. Magn. Magn. Mater.* 390, 114 (2015).
- [28] Y. Shapira and G. Deutscher, Semiconductor-superconductor transition in granular Al-Ge, *Physical Review B* 27, 4463 (1983).
- [29] H. M. Jaeger, D. B. Haviland, B. G. Orr, and A. M. Goldman, Onset of superconductivity in ultrathin granular metal films, *Phys. Rev. B* 40, 182 (1989).
- [30] D. B. Haviland, Y. Liu, and A. M. Goldman, Onset of superconductivity in the two-dimensional limit, *Phys. Rev. Letters* 62, 2180 (1989).
- [31] D. Shadar, Z. Ovadyahu, Superconductivity near the mobility edge, *Phys. Rev. B.* 46, 10917 (1992).
- [32] N. Marcovic, C. Christiansen, A. M. Goldman, Thickness–Magnetic Field Phase Diagram at the Superconductor-Insulator Transition in 2D, *Physical Review Letters* 81, 5217 (1998).
- [33] E. Bielejec, J. Ruan, W. Wu, Anisotropic magnetoconductance in quench-condensed ultrathin beryllium films, *Phys. Rev. B.* 63, 100502 (2001).

-
- [34] V. Yu Butko, P. W. Adams, Quantum metallicity in a two-dimensional insulator, *Nature* 409, 161 (2001).
- [35] A. Frydman, The superconductor insulator transition in systems of ultrasmall grains, *Physica C* 391, 189 (2003).
- [36] Y-H. Lin, J. Nelson and A. M. Goldman, Superconductivity of very thin films: The superconductor–insulator transition, *Physica C* 514, 130 (2015).
- [37] V. J. Emery and S. A. Kivelson, Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density, *Nature* 374, 434 (1995).
- [38] A. M. Finkel'stein, Superconducting transition temperature in amorphous films, *Sov. Phys. JETP Lett.* 45, 46 (1987).
- [39] M. R. Schafroth, Superconductivity of a Charged Ideal Bose Gas, *Physical Review* 100, 463 (1955).
- [40] V.F. Gantmakher, V.T. Dolgoplov, Superconductor-insulator quantum phase transition, *Physics-Uspekhi* 53, 1 (2010).
- [41] J. E. Mattson, R. M. Osgood III, C. D. Potter, C. H. Sowers, and S. D. Bader Properties of Ni/Nb Superconducting Multilayers, *J.Vac. Sci.Technol* 15, 1774 (1997).
- [42] Y. A. Izyumov, Y. N Proshin, M. G Khusainov, Competition between superconductivity and magnetism in ferromagnet/superconductor heterostructures, *Physics-Uspekhi* 45, 109 (2002).
- [43] C.L. Chien, D. H. Reich, Proximity effects in superconducting/magnetic multilayers, *J. Magn. Magn. Mater* 200, 83 (1999).
- [44] B. Y Jin, J. B Ketterson, Artificial Metallic Superlattices, *Adv. Phys.* 38, 189 (1989).
- [45] Garifullin, I. A., Proximity Effects in ferromagnet/superconductor heterostructures, *J. Magn. Magn. Mater* 240, 571 (2002).
- [46] C. L. Chien, J. S. Jiang, John Q. Xiao, D. Davidovic, and Daniel H. Reich, Proximity and coupling effects in superconducting/ferromagnet multilayers, *J. Appl. Phys* 81, 5358 (1997).

- [47] H. v. Löhneysen, D. Beckmann, F. Pérez-Willard, M. Schöck, C. Strunk, C. Sürgers, Proximity effect between superconductors and ferromagnets: from thin films to nanostructures, *Ann. Phys.* 14, 591 (2005).
- [48] P. Koorevaar, Y. Suzuki, R. Coehoorn, and J. Aarts, Decoupling of superconducting V by ultrathin Fe layers in V/Fe multilayers, *Phys. Rev. B* 49, 441 (1994).
- [49] G. Verbanck, C. D. Potter, V. Metlushko, R. Schad, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede, Coupling phenomena in superconducting Nb/Fe multilayers, *Phys. Rev. B* 57, 6029 (1998).
- [50] F.J.A. den Broeder, W. Hoving, P.J.H. Bloemen: Magnetic anisotropy of multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 93, 562 570 (2002).
- [51] C. Strunk, C. Sürgers, U. Paschen, and H. v. Löhneysen, Superconductivity in layered Nb/Gd films, *Phys. Rev. B* 49, 4053 (1994).
- [52] A.S. Sidorenko, V.I. Zdravkov, A.A. Prepelitsa, C. Helbig, Y. Luo, S. Gsell, M. Schreck, S. Klimm, S. Horn, L.R. Tagirov, R. Tidecks, Oscillations of the Critical Temperature in Superconducting Nb/Ni Bilayers., *Ann. Phys.* 12, 37 (2003).
- [53] Y. Obi, M. Ikebe, H. Wakou, H. Fujimori, Superconducting Transition Temperature and Dimensional Crossover in Nb/Co and V/Co Multilayers, *J. Phy. Soc. Jpn.* 68, 2750 (1999).
- [54] H. H. Wen, Y. L. Yang, Z. X. Zhao, Y. M. Ni, , Josephson-Coupling Origin for the Upward Curvature of the Pseudo-Upper-Critical Field in $Bi_2Sr_{2-x}La_xCuO_6 + \delta$ crystals, *Phys. Rev. Lett* 82, 410 (1990).
- [55] O. F. de Lima, V. P. S. Awana, R. A. Ribeiro, M. A. Avila, Josephson Coupling between superconducting clusters in $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8 + \delta$, *Europhys. Lett* 51, 174 (2000).
- [56] L. I. Glazman and A. E. Koshelev, Thermal Fluctuations and Phase-Transitions in the Vortex State of a Layered Superconductor, *Phys. Rev. B* 43, 2835 (1991).
- [57] H. K. ONNES, Investigation Into The Properties of Substances at Low Temperatures, Which Have Led, Amongst Other Things, To The Preparation of Liquid Helium. In: NOBEL LECTURE, (1913).

- [58] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwiss*, 21, 787 (1933).
- [59] F. London and H. London. The electromagnetic equations of the superconductor, *Proc. Roy. Soc.*, A149:71,(1935).
- [60] V. L. Ginzburg e L. D. Landau, *Zh.Eksp. Teor. Fiz.* 20, 1064 (1950).
- [61] A. A Abrikosov, On the Magnetic Properties of Superconductors of the second group. *Soviet Physics JEPT* 5, 1442 (1957).
- [62] A. A. Abrikosov, Type II superconductors and the vortex lattice. Nobel Lecture, p. 59-67, december (2003).
- [63] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.Letters*, 108, 1175 (1957).
- [64] M. Cyrot, *Introduction to superconductivity and high-Tc materials*. Singapore: World Scientific, (1995).
- [65] J. G. Bednorz and K. A. Müller. Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Z. Phys. B* 64, 189 (1986).
- [66] S. N. Putilin, E. V. Antipov, A. M. Abakumov, M. G. Rozova, K. A.Lokshin, D. A. Pavlov, A. M. Balagurov, D. V. Sheptyakov, and M. Marezio. *Phys. C* 338, 52 (2000).
- [67] C. Wang, L. Li, S. Chi, Z. Zhu, Z. Ren, Y. Li, Y. Wang, X. Lin, Y. Luo, S. Jiang, Thorium-doping induced superconductivity up to 56 K in $Gd_{1-x}Th_xFeAsO$. *EPL (Europhysics Letters)*83, 67006 (2008).
- [68] F. Hsu , Y. Luo, K. Yeh, T. Chen, T. Huang, P. Wu, Y. Lee, Y. Huang, Y. Ch, D. Yan, M. Wu, Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe, *PNAS* 105, 38 (2008).
- [69] S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann & C. Felser, Electronic and magnetic phase diagram os $\beta - Fe_{1.01}Se$ with superconductivity at 36.7 K under pressure, *Nature Materials* 8, 630 (2009).
- [70] J. I. Martín, M. Vélez, J. Nogués, and I. K. Schuller. Flux pinning in a superconductor by an array of submicrometer magnetic dots. *Phys. Rev. Lett* 79, 1929 (1997).

- [71] Y. Jaccard, J. I. Martín, M. C. Cyrille, M. Vélez, J. L. Vicent, and I. K. Schuller. Magnetic pinning of the vortex lattice by arrays of submicrometric dots. *Phys. Rev. B* 58, 8232 (1998).
- [72] D. J. Priour Jr and H. A. Fertig. Vortex states of a superconducting film from a magnetic dot array. *Phys. Rev. Lett* 93, 057003 (2004).
- [73] M. V. Milošević and F. M. Peeters. Vortex-antivortex lattices in superconducting films with magnetic pinning arrays. *Phys. Rev. Lett* 93, 267006 (2004).
- [74] M. V. Milošević and F. M. Peeters. Vortex-antivortex nucleation in magnetically nanotextured superconductors: Magnetic-field-driven and thermal scenarios. *Phys. Rev. Lett* 94, 227001 (2005).
- [75] M. Tinkham 2a edição. Nova York, Estados Unidos da América: Mc Graw-Hill Inc., (1975).
- [76] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Microscopic Theory of Superconductivity*. *Physical Review* 106, 162 (1957).
- [77] L. N. Cooper, *Phys. Rev* 104, 1189 (1956).
- [78] I. Giaver, *Phys. Rev. Lett* 5, 147 (1960).
- [79] A. Mourachine, *Mod. Phys. Lett* 19, 743 (2005).
- [80] B. Josephson, *Phys. Lett.* 1, 251 (1962).
- [81] P. W. Anderson , *J. Phys. Chem. Solids* 11, 26 (1959).
- [82] C. P. Bean, *Phys. Rev. Lett* 8, 250 (1962).
- [83] C. P. Bean, *Rev. Mod. Phys* 36, 31 (1964).
- [84] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, A. R. Strnad, *Phys. Rev. Lett* 9, 306 (1962).
- [85] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, A. R. Strnad, *Phys. Rev* 129, 528 (1963).
- [86] W. A. Fietz, M. R. Beasley, J. Silcox, W. W. Webb, *Phys. Rev. A* 136, 335 (1964).
- [87] P. C. Poole Jr., A. F. Horacio , J. C. Richard , P. Ruslan , *Superconductivity*, Academic Press, (2004).

- [88] Y. Guo, Y.F. Zhang, X.-Y. Bao, T.Z. Han, Z. Tang, L.X. Zhang, et al., Superconductivity modulated by quantum size effects, *Science* 306, 1915 (2004).
- [89] R. D. McConnell, S. A. Wolf. *Science and Technology of Thin Film Superconductors*. New York, USA: Plenum Press, (1989).
- [90] S. Bose, P. Raychaudhuri, R. Banerjee, P. Ayyub, Upper critical field in nanostructured Nb: Competing effects of the reduction in density of states and the mean free path, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys* 74, 224502 (2006).
- [91] M. S. M. Minhaj, S. Meepagala, J. T. Chen, and L. E. Wenger, Thickness dependence on the superconducting properties of thin Nb films, *Physical Review B* 49, 15235 (1994).
- [92] S.K. Nath, R. Dhawan, S. Rai, G.S. Lodha, K.J.S. Sokhey, Structural and superconducting properties of ion beam sputtered Nb thin films and Nb/Cu bilayers, *Physica C* 472, 21 (2012).
- [93] C. Sürgers, C. Strunk, H. v. Löhneysen, Effect of substrate temperature on the microstructure of thin niobium films, *Thin Solid Films* 239, 51 (1994).
- [94] S. Bose, C. Galande, S.P. Chockalingam, R. Banerjee, P. Raychaudhuri, P. Ayyub, Competing effects of surface phonon softening and quantum size effects on the superconducting properties of nanostructured Pb, *J. Phys. Condens. Matter* 21, 205702 (2009).
- [95] T. C. Chiang, Superconductivity in thin films, *Science* 306, 1900 (2004).
- [96] B.G. Orr, H.M. Jaeger, A.M. Goldman, Transition-temperature oscillations in thin superconducting films, *Phys. Rev. Lett* 53, 2046 (1984).
- [97] K. Il'in, D. Rall, M. Siegel, A. Engel, A. Schilling, A. Semenov, et al., Influence of thickness, width and temperature on critical current density of Nb thin film structures, *Phys. C Supercond. Its Appl* 470, 953 (2010).
- [98] F.E. Harper, M. Tinkham, The mixed state in superconducting thin films, *Phys. Rev* 172, 441 (1968).
- [99] N. Kopnin, *Vortices in Type II Superconductors. Anisotropic and Layered Superconductors*, (1996).

- [100] M. G. Karkut, V. Matijasevic, L. Antognazza, J. M. Triscone, N. Missert, M. R. Beasley, et al., Anomalous upper critical fields of superconducting multilayers: Verification of the Takahashi-Tachiki effect, *Phys. Rev. Lett* 60, 1751 (1988).
- [101] M.G. Karkut, V. Matijasevic, L. Antognazza, J.M. Triscone, N. Missert, M.R. Beasley, et al., Anomalous upper critical fields of superconducting multilayers: Verification of the Takahashi-Tachiki effect, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1751.
- [102] Y. Kozuka, M. Kim, C. Bell, B.G. Kim, Y. Hikita, H.Y. Hwang, Two-dimensional normal-state quantum oscillations in a superconducting heterostructure, *Nature* 462, 487 (2009).
- [103] K. Ueno, T. Nojima, S. Yonezawa, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Maeno, Effective thickness of two-dimensional superconductivity in a tunable triangular quantum well of SrTiO₃, *Phys. Rev. B* 89, 020508 (2014).
- [104] O. V. Dobrovolskiy, M. Huth, Crossover from dirty to clean superconducting limit in dc magnetron-sputtered thin Nb films, *Thin Solid Films* 520, 5985 (2012).
- [105] B. Abeles, *Physical Review B* 15, 2828 (1977).
- [106] Y. Imry and M. Strongin, *Physical Review B* 24, 6353 (1981).
- [107] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, and K. B. Efetov, *Review of Modern Physics* 79, 469 (2007).
- [108] S. Chakravarty, S. Kivelson, G.T. Zimanyi, and B.I.Halperin, *Phys. Rev. B.* 35, 7256 (1987).
- [109] A. Junot, J. L. Jorda and J. Muller, *Journal of Low Temperature Physics* 62, 301 (1986).
- [110] A. I. Larkin and Yu. N. Ovchinnikov, *Phys. Rev. B.* 28, 6281 (1983).
- [111] R. P. Barber, Jr., L. M. Merchant, A. La Porta, and R. C. Dynes, *Phys. Rev. B* 49, 3409 (1994).
- [112] I. S. Beloborodov and K. B. Efetov, *Physical Review Letters* 82, 3332 (1999).
- [113] A. Gerber, A. Milner, G. Deutscher, M. Karpovsky, and A. Gladkikh, *Physical Review Letters* 78, 4277 (1997).

- [114] V. F. Gantmakher and M. V. Golubkov, JETP 82, 951(1996).
- [115] T. I. Baturina, C. Strunk, M. R. Baklanov and A. Satta, Physical Review Letters 98, 127003 (2007).
- [116] P. G. De Gennes, Superconductivity of Metals and Alloys, ed. Benjamin, New York. (1966).
- [117] A. I. Buzdin, Proximity effects in superconductor-ferromagnet heterostructures. Rev. Mod. Phys 77, 935 (2005).
- [118] T. Zou, Hong-Ye Wu, Zhao-Hua Cheng, and Young Sun. Magnetization modification by superconductivity in $Nb/Ni_{80}Fe_{20}/Nb$ trilayers. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 322, 169 (2010).
- [119] I. A. Garifullin, D. A. Tikhonov, N. N. Garif'yanov, L. Lazar, Yu. V. Goryunov, S. Ya. Khlebnikov, L. R. Tagirov, K. Westerholt, and H. Zabel. Reentrant superconductivity in the superconductor/ferromagnet V/Fe layered system, Phys. Rev. B 66, 020505 (2002).
- [120] A. Potenza and C. H. Marrows. Superconductor-ferromagnet CuNi/Nb/CuNi trilayers as superconducting spin-valve core structures. Phys. Rev. B 71, 180503 (2005).
- [121] J. S. Jiang, D. Davidovic, D. H. Reich, C. L. Chien, Oscillatory superconducting transition temperature in Nb/Gd multilayers, Phys. Rev. Lett 74, 314 (1995).
- [122] J. S. Jiang, D. Davidovic, D. H. Reich, , C. L. Chien, Superconducting transition in Nb/Gd/Nb trilayers, Phys. Rev. B 54, 6119 (1996).
- [123] T. Mühge, K. Theis-Bröhl, K. Westerholt, N. N. Garif'yanov, Y. V. Goryunov, I. A. Garifullin, G. G. Khaliullin, Influence of magnetism on superconductivity in epitaxial Fe/Nb bilayer systems, Phys. Rev. B 57, 5071 (1998).
- [124] J. Sarkar, Sputtering Materials for VLSI and Thin Film Devices, 1st Edition. Engineering Consultant at Praxair Inc., Orangeburg, New York, USA, (2013).
- [125] V. P. Nascimento. Estudo das Interfaces Nas Multicamadas NiFe/FeMn/NiFe. Tese (Doutorado) - Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas. (2005).
- [126] F. M. Penning, Coating by cathode disintegration. United States Patent Office, Decembro, (1935).

- [127] L. I. Maissel e R. Gland. Handbook of Thin Film Technology. McGraw-Hill, New York, USA, (1970).
- [128] R. Hubler. Revestimentos protetores com filmes finos de TiN e multicamadas de Ti/TiN. Tese (Doutorado - Instituto Militar de Engenharia. Porto Alegre. (1994).
- [129] O. P. Karpenko, J. C. Bilello, and S. M. Yalisove. Growth anisotropy and self-shadowing: A model for the development of in-plane texture during polycrystalline thin-film growth J. Appl. Phys 82, 3 (1997).
- [130] A. Mello de Paula Silva. Instrumentação para produção e caracterização de filmes finos nanoestruturados. Dissertacao(Mestrado) – Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas (CBPF). Rio de Janeiro. (2002).
- [131] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. Phys. Rev., 95, 359 (1954).
- [132] B. D. Cullity. Elements of X-ray Diffraction. Addison-Wesley Pub. Co., Inc., United States of America, (1956).
- [133] A. Guinier. X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies. Dover Publication, United States of America, 1994.
- [134] B. E. Warren. X-ray Diffraction. Dover Publication, United States of America, 1990.
- [135] C. Kittel. Physical Theory of Ferromagnetic Domains. Rev. Mod. Phys 21, 541 (1949).
- [136] F. Filho, O. Capelato, M. D. Biossensores: Revisão. Química Nova 15, 28 (1992).
- [137] S.I. Zanette. Introdução à Microscopia de Força Atômica. 1ª edição Rio de Janeiro, Brasil: Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas-CBPF, (2010).
- [138] Karube, I.Em Handbook of Measurement Science; Sydenham, P. H.; Thom, R., eds.; Wiley: Chichester, (1992).
- [139] Entenda a Microscopia de Força Atômica (MFA), olhar Nano. Disponível em <http://www.olharnano.com>.
- [140] A. Y. Takeuchi. Técnicas de Medidas Magnéticas. 1a edicao. Rio de Janeiro, Brasil: Centro Brasileiro de Pesquisas Fisicas-CBPF, (2010).

- [141] S. Foner. Versatile and Sensitive Vibrating Sample Magnetometer. *Rev. Sci. Instrum.*, 30, 548-557 (1959).
- [142] S. Foner. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited). *J. Appl. Phys.*, 79, 4740-4745 (1996).
- [143] D. Rugar, H. J. Mamin, P. Guethner, S.E. Lambert, J. E. Stern, I. McFadyen, T. Yogi. "Magnetic force microscopy: general principles and application to longitudinal recording media". *J. Appl. Phys* 68, 1169 (1990).
- [144] C. T. Hsieh, J. Q. Liu, J. T. Lue. "Magnetic force microscopy studies of domain walls in nickel and cobalt films". *App. Surf. Sci* 252, 1899 (2005).
- [145] R. Prokch, G. D. Skidmore, E. D. Dahlberg, S. Foss, J. J. Schmidt, C. Merton, B. Walsh, M. Dugas. "Quantitative magnetic field measurements with the magnetic force microscope". *Appl. Phys. Lett* 69, 2599 (1996).
- [146] Instruments, Digital. "Magnetic Force Microscopy". Support Note N^o 229, Rev. B. (1996).
- [147] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics 1^a. Ed.*, Cengage Learning, New York, USA, (1976).
- [148] E. M. Giroto, I. A. Santos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente., *Quim. Nova* 25, 639 (2002).
- [149] M. Ferrari and L. Lutterotti, Method for the simultaneous determination of anisotropic residual stresses and texture by x-ray diffraction, *J. Appl. Phys* 76, 7246 (1994).
- [150] E.I. Alessandrini, Morphology of thin superconducting Nb films, *J. Vac. Sci. Technol* 18, 318 (1981).
- [151] S.K. Sinha, E.B. Sirota, and S. Garoff, X-ray and neutron scattering from rough surfaces, *Phys. Rev. B* 38, 2297 (1988).
- [152] V. Holy, J. Kubena, I. Ohlidal, K. Lischka, and W. Plotz, X-ray reflection from rough layered systems, *Phys. Rev. B* 47, 15896 (1993).

- [153] J. Du, A.D. Charles, and K. D. Petersson, Study of the Surface Morphology of Nb Films and the Microstructure of $Nb/AlOx - Al/Nb$ Trilayers, IEEE Trans. Appl. Supercond 17, 3520 (2007).
- [154] J. A. Thornton and D.W. Hoffman, Stress-related effects in thin films, Thin Solid Films 171, 5 (1989).
- [155] T. P. Bertelli, E. C. Passamani, C. Larica, V. P. Nascimento, A. Y. Takeuchi, and M. S. Pessoa, Ferromagnetic properties of fcc Gd thin films, J. Appl. Phys 117, 203904 (2015).
- [156] F. Couëdo, O. Crauste, A.A. Drillien, V. Humbert, L. Bergé, C.A. Marrache-Kikuchi & L. Dumoulin, Scientific Reports 6, 35834 (2016).
- [157] K.H.J. Buschow, Consise Encyclopidia of Magnetic and Superconducting Materials, Elsevier, (2005).
- [158] S.T. Ruggiero, T.W. Barbee, M.R. Beasley, Superconductivity in quasi-two dimensional layered composites, Phys. Rev. Lett 45, 1299 (1980).
- [159] J. Freudenberger, S. Drechsler, G. Fuchs, A. Kreyssig, K. Nenkov, S. V Shulga, et al., Superconductivity and disorder in $Y_xLu_{1-x}Ni_2B_2C$, Phys. C 306, 1 (1998).
- [160] M. Tinkham, Introduction to Superconductivity, 2a ed., McGraw-Hill, (1996).
- [161] C.P. Poole Jr., H.A. Farach, R.J. Creswick, R. Prozorov, Superconductivity, 2a ed., Academic Press, San Diego, (2007).
- [162] H. Wang, H. Chang, and C. Wang, Study on the critical state of high-Tc superconducting junctions, Phys. C 242, 135 (1995).
- [163] V.Y. Irkhin, M.I. Katsnelson, On the reconstruction of the conduction éléctron spectrum in metal-oxide superconductors owing to the intention with coherent atomic displacements Phys. C 160, 397 (1989).
- [164] G.M. Stollman, M.A.M. Gijs, J.W.C. De Vries, Analysis of the critical current density in high-Tc superconducting films, Physica C 157, 406 (1989).
- [165] M.I. Petrov, D.A. Balaev, D.M. Gokhfel'd, K.a. Sha, S.V. Ospishchev, K.S. Aleksandrov, Crossover from the “clean” limit to the “dirty” limit in a network of S–N–S

- weak links in $Y_{3/4}Lu_{1/4}Ba_2Cu_3O_7 + BaPb_{1-x}Sn_xO_3$ ($0 \leq x \leq 0.25$) composites, Phys. Solid State 46, 1792 (2004).
- [166] J. Halbritter, On the Oxidation and on the Superconductivity of Niobium, Appl. Phys. A 43, 1 (1987).
- [167] S L Prischepa et al., Supercond. Sci. Technol 19, 1124 (2006).
- [168] S. Bose, P. Raychaudhuri, R. Banerjee, P. Vasa, and P. Ayyub, Phys. Rev. Lett 95, 147003 (2005).
- [169] A.I. Gusev et al., Nanocrystalline Materials, first ed., Viva Books Private Limited, New Delhi, (2008).
- [170] X.Y. Lang, Q. Jiang, Solid State Commun 134, 797 (2005).
- [171] Confinement effects of the condensate and flux in nanostructured superconductors. PhD thesis, Katholieke Universiteit Leuven, December (2011).
- [172] D. J. Bishop , E. G. Spencer and R. C. Dines, Solid State Electron 28, 73 (1985).
- [173] S. K. Nath, R. Dhawan, S. Rai, G. S. Lodha and K. J. S. Sokhey Physica C 472, 21 (2012).
- [174] K. Ueno, T. Nojima, S. Yonezawa, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Maeno, Effective thickness of two-dimensional superconductivity in a tunable triangular quantum well of $SrTiO_3$, Phys. Rev. B 89, 020508 (2014).
- [175] A. E. García, V. González-Robles, and R. Baquero, Phys. Rev. B 59, 9392 (1999).
- [176] A. M. N. Niklasson, S. Mirbt, H. L. Skriver, and B. Johansson, Phys. Rev. B 56, 3276 (1997).
- [177] V. L. Moruzzi and P. M. Marcus, Phys. Rev. B 39, 471 (1989).
- [178] E. Holmström, L. Nordström, and A. M. N. Niklasson, Phys. Rev. B 67, 184403 (2003).
- [179] G. G. Low and T. M. Holden, Proc. Phys. Soc. London 89, 119 (1966).

- [180] J. Y. Gu, C.-Y. You, J. S. Jiang, J. Pearson, Ya. B. Bazaliy, and S. D. Bader. Magnetization-Orientation Dependence of the Superconducting Transition Temperature in the Ferromagnet-Superconductor-Ferromagnet System: CuNi/Nb/CuNi. *Phys. Rev. Lett* 89, 267001 (2002).
- [181] Peter Fulde and Richard A. Ferrell. Superconductivity in a strong spin-exchange field, *Phys. Rev* 135, A550 (1964).
- [182] Ya. V. Fominov, N. M. Chtchelkatchev and A. A. Golubov, *Phys. Rev B* 66, 014507(2002).
- [183] S. Chikazumi. *Physics of Magnetism*. Robert E. Krieger, New York, USA, 1978.
- [184] G. M. B. Castro. Estudo das propriedades estruturais, magnéticas e magnetorresistivas em multicamadas magnéticas de Co/Pt acopladas a IrMn. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física. 2010.
- [185] B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*. 1a edição. California, Estados Unidos da América: Addison Wesley, 1972.
- [186] M. Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 2008.
- [187] M. T. Johnson, P. J. H. Bloemen, F. J. A. den Broeder e J. J. de Vries. Magnetic anisotropy in metallic multilayers. *Rep. Prog. Phys.*, 59, 1409-1458 (1996).
- [188] L. Néel, *J. Phys. Radium*, v. 15, p. 225 (1954).
- [189] M. Wutting, X. Liu, *Ultrathin Metal Films: Magnetic and Structural Properties*, Springer, Berlim (2004).
- [190] Engel B N, England C D, van Leeuwen R A, Wiedmann M H and Falco C M *Phys. Rev. Lett.* 67 1910–13 (1991).